

GENERALIDADES SÔBRE O FENÔMENO DE DIFUSÃO (1-3)

Dr. Luiz C. Corrêa da Silva (2)

RESUMO

Importância do fenômeno da difusão para a metalurgia. Intervenção do fenômeno em vários processos comuns: nos tratamentos térmicos e na solidificação de ligas. Diversos mecanismos que podem explicar a movimentação de átomos no reticulado cristalino. Leis gerais que são obedecidas pela difusão. Resultados experimentais para diversos sistemas. Observações experimentais de maior significação para a compreensão do fenômeno.

1. INTRODUÇÃO

Os átomos que constituem um metal não estão em repouso. A qualquer temperatura acima do zero absoluto possuem eles um movimento de vibração em torno de sua posição média no reticulado cristalino. Mas além de possuir êsse movimento vibratório os átomos ainda trocam frequentemente de posição no próprio reticulado. O primeiro caso corresponde ao armazenamento de energia térmica. O segundo caso corresponde ao fenômeno da «difusão». O presente trabalho tem como objetivo revêr os progressos realizados no estudo dêsse importante fenômeno.

À primeira vista poderia parecer que a mudança de posição de um átomo no reticulado cristalino de um metal sólido devesse ser um fenômeno relativamente pouco frequente, uma vez que a um corpo sólido se associa geralmente a idéia de rigidez e de ausência de movimento das partículas elementares de que é composto. A realidade é bem diversa: assim, por exemplo, numa austenita (solução de carbono no ferro gama) à temperatura de 1000°C, *cada átomo de carbono muda de posição, em média, cerca de $3(10)^9$ (três bilhões) de vezes por segundo* (1). Mesmo à temperatura ambiente, tais mudanças de posição devem

(1) Trabalho a ser apresentado ao 8.º Congresso Anual da Associação Brasileira de Metais, C.T. n.º 195, São Paulo, SP., Julho de 1952.

(2) Membro ABM; Eng. de Minas e Metalurgia (E.P.U.S.P.); Doutor em Ciências (Carnegie Institute of Technology); Engenheiro da Divisão de Metalurgia do Instituto de Pesquisas Tecnológicas de São Paulo, SP.

(3) A Secretária da Associação Brasileira de Metais deseja receber discussões sôbre êste trabalho. Preferivelmente, a discussão poderá ser apresentada pessoalmente durante o 8.º Congresso Anual, São Paulo, 21 a 26 de julho de 1952. A discussão poderá também ser enviada por escrito (duas vias) à Secretária da A.B.M. O prazo para apresentação das discussões escritas é 15 de agosto de 1952.

dar-se muitas vêzes por segundo, para cada átomo de carbono. É fácil, pois, perceber a importância que o fenômeno deve ter no estudo das reações sólidas em sistema metálicos. Na verdade, a maioria das reações sólidas importantes para o metalurgista (decomposição da austenita, endurecimento por precipitação, etc.) são reações dependentes de difusão. Mas não é somente no caso de reações de transformação de fase que a difusão tem importância: os recozimentos para homogeneização da composição de uma dada liga dependem, também, de difusão. Em suma: a maioria dos tratamentos térmicos de importância só é possível em virtude da ocorrência do fenômeno da difusão.

O estudo dêste fenômeno, visando a compreensão exata de seu mecanismo e características é, pois, essencial para a realização de maiores progressos na ciência dos metais e, em última análise, para servir de base a novos desenvolvimentos na indústria metalúrgica.

2. EXEMPLOS DE FENÔMENOS DEPENDENTES DE DIFUSÃO

I) Tratamento térmico dos aços ao carbono

A reação sólida mais conhecida e de maior importância na metalurgia é a reação:



a qual depende de difusão para se realizar.

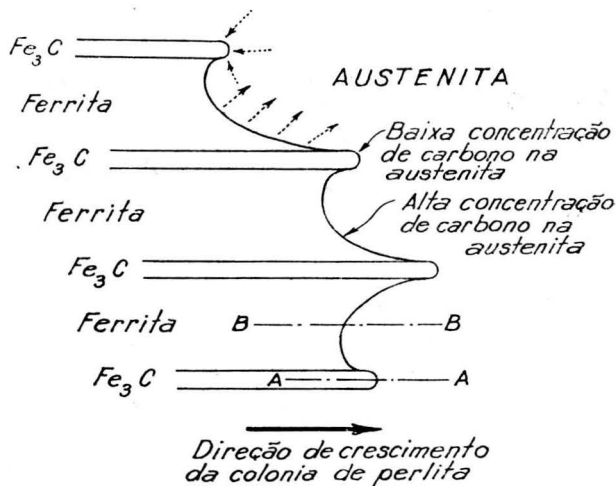


Fig. 1 — «Front» de crescimento de uma colônia de perlita (esquemáticamente). Os gradientes de concentração existentes nas direções A-A e B-B acham-se indicados qualitativamente nas figuras 2b e 2c. As direções de difusão dos átomos de carbono estão indicadas pelas flechas pontilhadas.

Convém considerar, em maior detalhe, a maneira como intervém a difusão na formação da perlita num aço eutóide. Em primeiro lugar, é óbvio que a perlita, sendo um agregado de ferrita e cementita, somente pode surgir e crescer por meio de uma migração (difusão) dos átomos de carbono inicialmente distribuídos uniformemente na austenita. Na fig. n.º 1 acha-se indicado esquematicamente o aspecto do «front» de crescimento de uma colônia de perlita à custa da austenita circundante. Vê-se que os átomos de carbono da austenita devem mover-se no sentido das lamelas de cementita, afastando-se das lamelas de ferrita.

Para frisar idéias, indica-se qualitativamente nas figs. n.º 2a, 2b, e 2c, os gradientes de concentração de carbono existentes em frente às lamelas de cementita e de ferrita. O crescimento de uma lamela de cementita exige, naturalmente, que a austenita limítrofe lhe forneça carbono. O crescimento de uma lamela de ferrita, ao contrário, rejeita carbono, obrigando a austenita limítrofe a enriquecer-se nesse elemento.

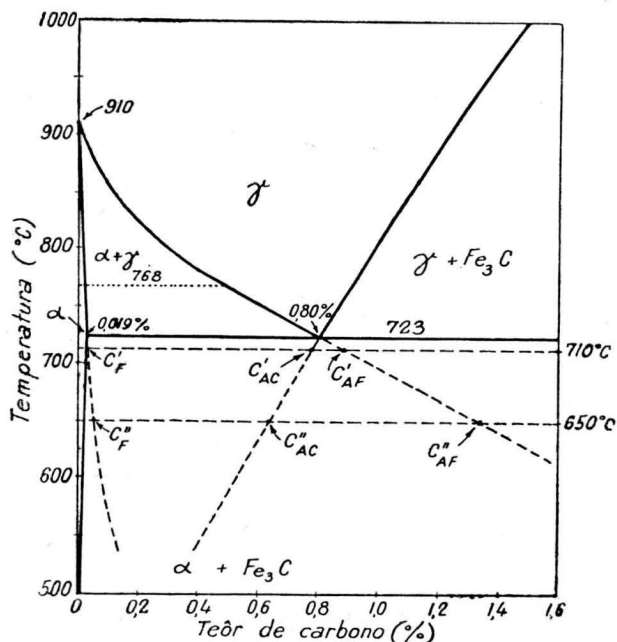


Fig. 2 a — Diagrama de equilíbrio metaestável Fe-Fe₃C, mostrando as concentrações de carbono aproximadas que devem existir nos contatos austenita-Fe₃C e austenita-ferrita, no caso de uma colônia de perlita em crescimento. C'_F = concentração de carbono existente na ferrita em contato com a austenita a 710°C; C'_{AF} = concentração de carbono existente na austenita em contato com a ferrita 710°C; C'_{AC} = concentração de carbono existente na austenita em contato com a cementita, 710°C. C''_F , C''_{AC} e C''_{AF} correspondem às mesmas concentrações, mas a 650°C.

As concentrações de carbono nos contatos da austenita com a ferrita e a cementita são dadas *aproximadamente* pelos prolongamentos das linhas do diagrama de equilíbrio na região abaixo da temperatura eutetóide. Deve-se, pois, esperar que a temperaturas logo abaixo da eutetóide sejam fracos os gradientes de concentração, daí resultando ser muito pequena a velocidade de decomposição da austenita nessas temperaturas. O tempo para completar a reação é correspondentemente longo (fig. n.º 2b). A temperaturas mais baixas são mais fortes os gradientes de concentração, como indicado na fig. n.º 2c.

É evidente, portanto, que a velocidade de crescimento da perlita depende do valor do coeficiente de difusão do carbono na austenita.

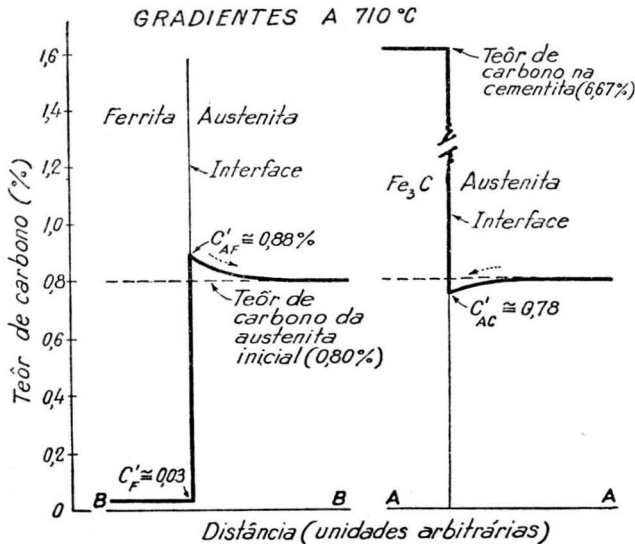


Fig. 2 b — Gradientes de concentração existentes na austenita em contato com a cementita A-A e com a ferrita B-B em crescimento, a 710°C. Diagrama qualitativo. A temperatura indicada os gradientes são fracos e a reação é lenta. O fluxo de carbono está indicado pelas flechas pontilhadas.

II) «Envelhecimento» ou endurecimento por precipitação

Outra classe importantíssima de reações dependentes de difusão é a constituída pelas reações ditas «de envelhecimento» ou de endurecimento por precipitação. Reações deste tipo são responsáveis pelas propriedades das ligas do tipo «Duralumínio», por exemplo.

Quando tais reações se dão a temperaturas relativamente baixas, além da difusão intervêm outros fatores (cristalográficos) que complicam o desenvolvimento do fenômeno. Quando se dão a temperaturas

elevadas, porém, o fenômeno passa a ser quasi que exclusivamente governado pela difusão e pode ser descrito esquematicamente como indicado na fig. n.º 3 para o caso da precipitação da $CuAl_2$ a partir de uma solução sólida de cobre em alumínio. As partículas de precipitado devendo conter, naturalmente, um teor de cobre maior que o da solução inicial, é necessário que haja difusão dos átomos de cobre na direção dessas partículas. A velocidade do fenômeno é, pois, claramente governada pelo valor do coeficiente de difusão do cobre no alumínio.

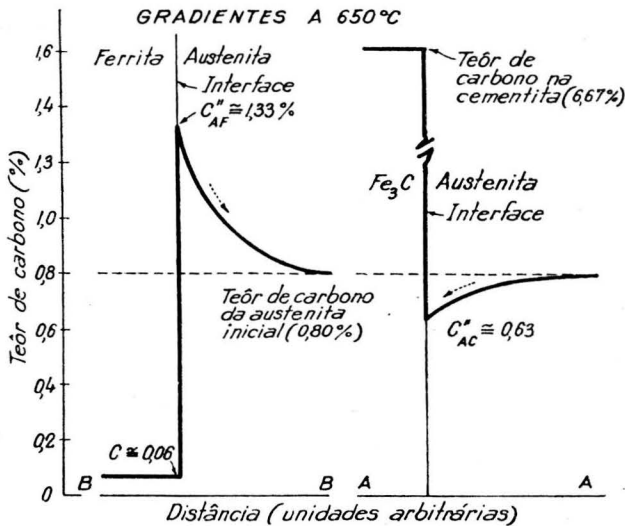


Fig. 2 c — Mesmo que a fig. 2 b, mas a 650°C. Vê-se que os gradientes de concentração são muito mais acentuados do que a 710°C. Tanto nesta figura como na anterior, vê-se que o crescimento da cementita e da ferrita depende da difusão do carbono na austenita.

III) Solidificação de uma solução metálica

Outro caso em que são importantes os fenômenos de difusão é o do processo de solidificação de uma liga. Considere-se o diagrama de equilíbrio da fig. n.º 4 e a solidificação de uma liga de composição C. Quando, pelo resfriamento, for atingido o ponto K, começa a separação de cristais da fase alfa, de composição dada pelo ponto M. Suponhamos agora que, pela continuação do resfriamento, seja atingida uma temperatura T_2 mais baixa. A esta temperatura o equilíbrio corresponde a um líquido de composição N e a uma fase sólida de composição P. Mas, como o sólido inicialmente formado tinha composição dada por M (portanto mais pobre em constituintes B) o cristal vai ter composição variável do centro à periferia. Sua *composição média* variará ao longo da linha MR, e à temperatura T_2 será dada por Q. Para que

o sistema atinja o equilíbrio e o sólido formado tenha composição uniforme, é necessário que haja difusão do constituinte B da superfície para o interior do cristal. Do valor do coeficiente de difusão da B na fase sólida depende, portanto, a obtenção de uma liga homogênea ou de uma liga apresentando «zonamento», isto é, diferenças de composição de ponto para ponto. Nêste último caso os lingotes dessa liga requerem um tratamento de homogeneização, antes de poderem ser utilizados. Êste tratamento poderá ser bastante longo, se o coeficiente de difusão for baixo.

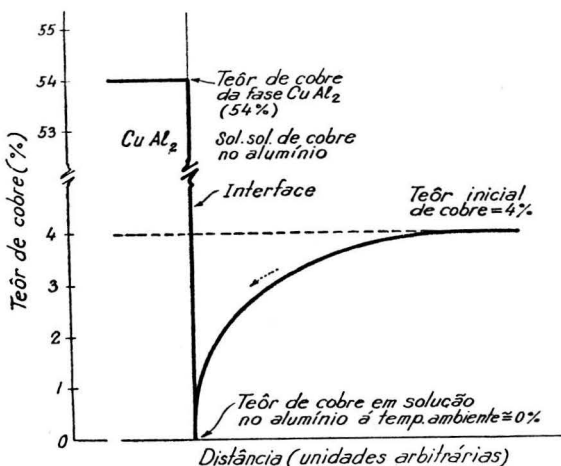


Fig. 3 — Gradientes de concentração que devem existir numa solução sólida de cobre no alumínio (contendo inicialmente 4% de cobre) quando da precipitação da fase CuAl_2 . Diagrama qualitativo. Vê-se que o crescimento do precipitado depende da difusão de cobre no alumínio. A flecha pontilhada indica a direção do fluxo de átomos de cobre.

3. MECANISMOS POSSÍVEIS NO FENÔMENO DA DIFUSÃO

Qual o mecanismo íntimo que permite que os átomos mudem de posição no reticulado? Eis uma questão ainda não respondida satisfatoriamente. Isto se deve ao fato de ser muito difícil, senão impossível, a investigação direta do fenômeno; os dados experimentais obtidos referem-se a efeitos médios; são resultados globais, estatísticos. A observação direta de um átomo no momento de mudar de posição não é, evidentemente, possível. O problema tem que ser investigado por métodos indiretos, do mesmo modo como foi possível, sem observar diretamente o átomo, desenvolver uma completa e satisfatória teoria atômica.

Até o momento, porém, não há resultados experimentais que indiquem conclusivamente qual o mecanismo atômico da difusão. Os resultados experimentais apenas indicam que certos mecanismos são mais

prováveis que outros. Entre os vários mecanismos propostos, as quatro possibilidades que convém mencionar são as seguintes:

- I) dupla troca de átomos;
- II) movimento de vazios existentes no reticulado;
- III) movimento dos átomos nos interstícios entre os outros átomos que constituem o cristal;
- IV) movimento ao logo de defeitos como: discordância (dislocations), soluções ao longo de defeitos como: discordâncias (dislocations), soluções de continuidade existentes no reticulado cristalino, etc.

Estes possíveis mecanismos acham-se ilustrados esquematicamente nas figs. n.º 5, 6, 7 e 8. Convém considerar separadamente cada um deles.

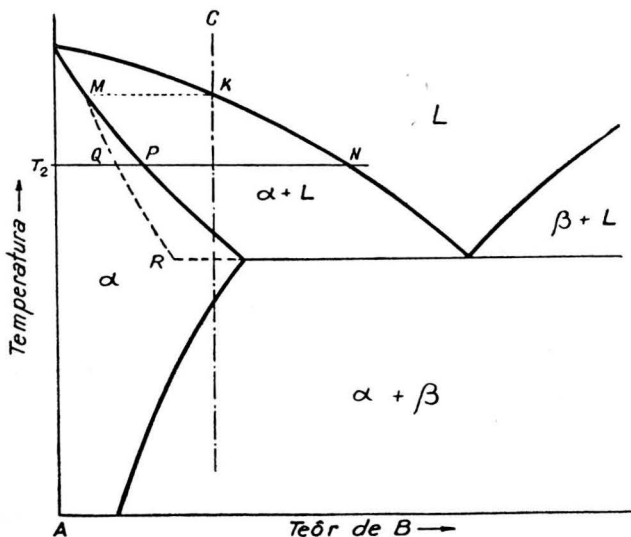


Fig. 4 — Diagrama binário indicando o desvio da composição química média da fase α , durante a solidificação de uma liga de composição C em condições diversas das de equilíbrio. A liga C, que de acordo com a figura deveria solidificar dando uma solução sólida homogênea α , apresentar-se-ia como uma mistura de α de composição média R e de eutético. Sua homogeneização dependeria de difusão.

I) Dupla troca

Como o nome indica, este mecanismo consistiria numa súbita troca de posições entre dois átomos vizinhos no reticulado (fig. n.º 5). Para tal é necessário que, localmente, haja uma acumulação instantâ-

nea de uma enorme quantidade de energia cinética, suficiente para forçar os dois átomos a se «comprimirem» mutuamente no instante em que passam um pelo outro. De acordo com cálculos feitos por Huntington e Seitz (2) a energia necessária seria tão grande que este mecanismo parece ser pouco provável. Além disso, os trabalhos de Smigelskas e Kirkendall (3) bem como os de Mehl e colaboradores (4) parecem provar que esse mecanismo não se dá. Com efeito, aqueles investigadores mostraram que durante a difusão há um fluxo desigual de átomos em sentidos opostos, observação esta inexplicável com base no mecanismo de difusão por dupla troca.

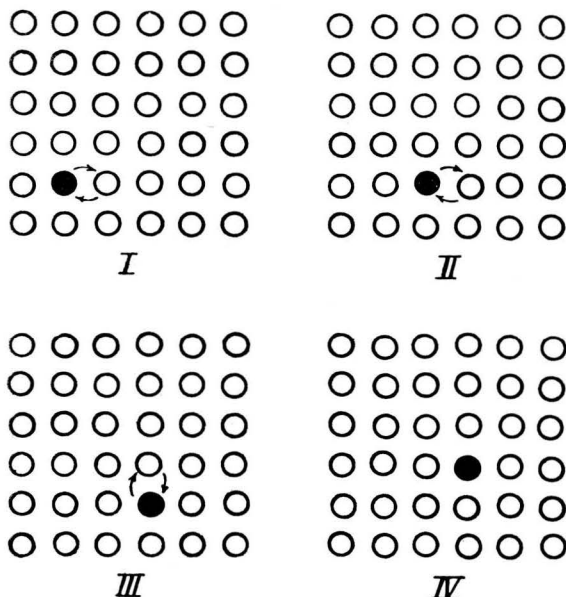


Fig. 5 — Ilustração esquemática do mecanismo de difusão por dupla troca de átomos.

II) Movimento de vazios

Uma outra possibilidade seria a da existência de sitios vagos no reticulado cristalino, os quais se comportariam como uma verdadeira espécie atômica peculiar, de massa nula. Em consequência da agitação térmica esses vazios poderiam mover-se pelo reticulado e, naturalmente, tal movimento acarretaria mudanças na posição dos átomos circundantes (fig. n.º 6).

As observações experimentais mencionadas mais acima seriam então explicáveis: os vazios poderiam ter preferência para trocar de posição com *uma* das duas espécies atômicas presentes, daí resultando um fluxo de vazios num sentido e de átomos daquela espécie no sentido oposto (4). Isto é, resultaria um fluxo desigual de matéria em senti-

dos opostos; se este fenômeno fôsse ainda acompanhado pela «precipitação» dos vazios em discordâncias, acarretaria alterações dimensionais apreciáveis, como as observadas experimentalmente por (3) e (4).

A explicação da difusão pelo movimento de vazios no reticulado é geralmente aceita hoje em dia para o caso das soluções do tipo substitucional.

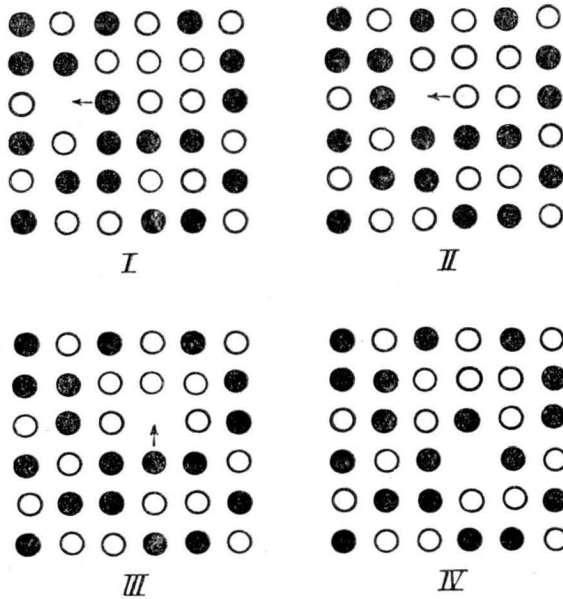


Fig. 6 — Ilustração esquemática do mecanismo de difusão por movimento de «vazios» no reticulado de uma solução sólida ideal concentrada.

III) Movimento nos interstícios deixados por outros átomos

Um outro possível mecanismo de difusão seria o movimento de átomos nos interstícios deixados pelos outros átomos do reticulado (fig. n.º 7). Naturalmente seria de esperar que existissem, então, certas condições a serem satisfeitas pelas espécies atômicas presentes e pelo reticulado da solução sólida considerada. Certamente, para que haja difusão intersticial é necessário que uma das espécies atômicas (aquela que deve difundir intersticialmente) tenha um diâmetro atômico relativamente pequeno em relação à outra, e que o reticulado cristalino possua interstícios suficientemente grandes para permitir o movimento dos átomos daquela espécie. Tais condições são de esperar no caso das soluções intersticiais; por exemplo, no caso das soluções de carbono no ferro α ou γ . Neste caso, observa-se experimentalmente que o valor do coeficiente de difusão do carbono é extremamente elevado. No caso

mente grande possam se mover. Isto poderia permitir a existência de difusão intersticial mesmo em ligas do tipo substitucional (fig. n.º 8). Essa associação de átomos de soluto e discordâncias (fig. n.º 8) foi recentemente estudada por Cottrell (5), que concluiu ser ela possível e frequente.

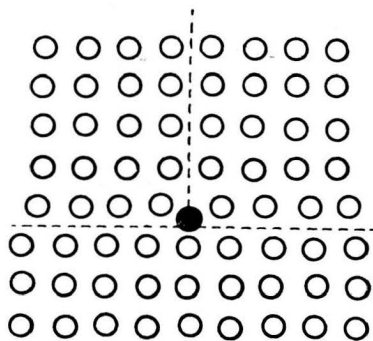


Fig. 8 — Ilustração esquemática indicando a possibilidade de localização de átomos relativamente grandes nos interstícios criados pelas discordâncias (dislocations). As linhas interrompidas indicam os planos determinantes da discordância. A difusão ao longo da linha de encontro dos dois planos (linha essa perpendicular ao plano da figura acima) deve ser possível mesmo para átomos de tamanho relativamente grande e que normalmente formam soluções substitucionais no reticulado.

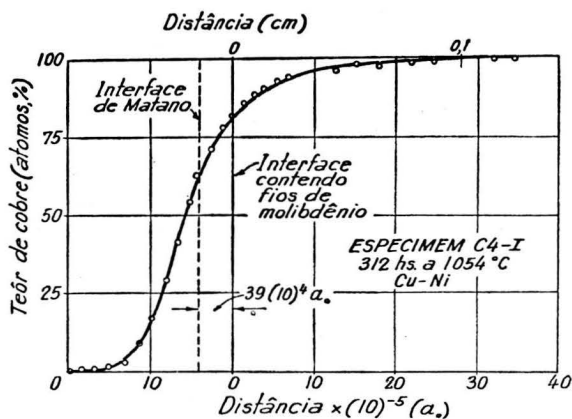


Fig. 9 — Curva de difusão no sistema Cu-Ni, a 1054°C. A assimetria da curva indica claramente que a difusão é mais rápida nas ligas ricas em cobre (4).

4. CURVAS E COEFICIENTES DE DIFUSÃO

Considere-se, para fixar idéias, dois pequenos blocos, um de cobre e outro de níquel, soldados face a face por contato, pressão e aqueci-

mento. Suponha-se que a temperatura seja agora mantida a 1000°C, por exemplo. Ora, a esta temperatura o diagrama binário Cu-Ni mostra que o equilíbrio exige a formação de uma solução sólida homogênea de cobre e níquel. Assim sendo, o par de difusão considerado vai procurar atingir o equilíbrio pela gradual penetração do níquel no bloco de cobre e simultânea penetração de cobre no bloco de níquel.

Dêsde modo, aos pouco vai se formando entre o cobre e o níquel uma região intermediária em que a composição química varia desde 100 % sobre até 100 % níquel. Uma série de análises das camadas encontradas permite a construção de uma *curva de difusão*. Uma curva dêste tipo é mostrada na fig. n.º 9 (4).

Os fenômenos de difusão podem ser tratados matematicamente por métodos análogos, em linhas gerais, aos usados no caso da transmissão do calor. O tratamento matemático é importante porque êle permite conhecer de modo mais rigoroso os fatores que intervêm no processo. Permite determinar, entre outras coisas, o valor da constante D, denominada «coeficiente de difusão», definida do modo seguinte*:

$$\frac{dm}{dt} = - D \cdot A \cdot \frac{\partial c}{\partial x}$$

onde: $\frac{dm}{dt}$ = massa transportada por unidade de tempo através da área A.

A = área da interface.

$\frac{\partial c}{\partial x}$ = gradiente de concentração existente na direção perpendicular à área A.

A relação acima permite determinar D experimentalmente, a partir de curvas de difusão como a da fig. n.º 9. Na fig. n.º 10 mostram-se os valores de D obtidos em ligas Cu-Ni em função da concentração (4). Os resultados obtidos para D em função da temperatura indicam que o coeficiente de difusão para dada concentração varia do seguinte modo:

$$D = D_0 \cdot e^{-Q/RT}$$

onde: D_0 = constante de dimensões $[L]^2 \cdot [T]^{-1}$.

Q = «energia de ativação» (cal/mol).

T = temperatura absoluta.

R = constante dos gases perfeitos (cal/mol/°C).

Na Tabela n.º 1 estão indicados alguns valores de D_0 e Q, com os quais se pode calcular D a qualquer temperatura.

* Nota: Não cabe neste trabalho entrar em maiores detalhes e usar definições mais rigorosas dos termos e funções empregados.

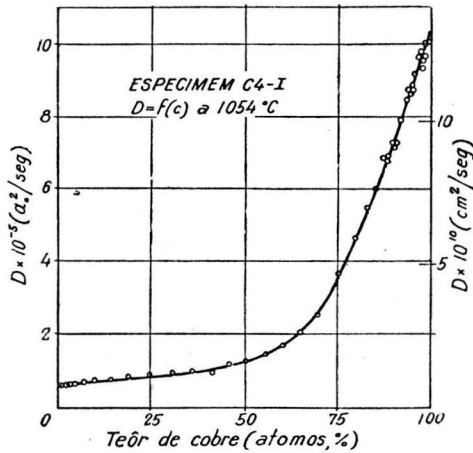


Fig. 10 — Variação do coeficiente de difusão no sistema Cu-Ni, em função da concentração, a 1054°C (4).

TABELA N.º 1

COEFICIENTES DE DIFUSÃO

(Na Tabela estão indicados os valores de D_0 e Q . O valor de D será dado por: $D = D_0 \cdot e^{-Q/RT}$ conforme indicado no texto).

| Sistema | D_0 (cm^2/seg) | Q (Kcal/mol) | Observações |
|----------------------|---------------------------------------|-------------------|---------------------|
| Pb* em Pb | 5,1 | 27.900 | Autodifusão |
| Ag* em Ag | 0,89 | 45.950 | " |
| Cu* em Cu | 0,32 | 48.000 | " |
| Au* em Au | 1,26(10) ² | 51.000 | " |
| Au* em 50% Ag—50% Au | 0,39 | 44.700 | " |
| Au* em 50% Ag—50% Au | 0,12 | 44.100 | " |
| C em Fe** | 0,45 | 36.500 | Sol. intersticial |
| H em Fe | 0,11 | 34.000 | " " |
| H em Ni | 2,0(10) ⁻³ | 8.700 | " " |
| H em Fe | 1,7(10) ⁻² | 9.200 | " " |
| Zn em Cu** | 1,5 | 48.000 | Sol. substitucional |
| Al em Cu** | 0,5 | 47.000 | " " |
| Ag em Au*** | 0,14 | 41.700 | " " |
| Na+ em NaCl | 3,1 | 41.400 | Composto iônico |

* Auto difusão, determinada usando isótopos radioativos.

** Os valores dados na tabela correspondem a soluções infinitamente diluídas.

*** Para a concentração de 50% Ag e 50% Au.

5. AS PRINCIPAIS OBSERVAÇÕES EXPERIMENTAIS

Tão importante fenômeno como o da difusão tem sido objeto de numerosos trabalhos, tanto teóricos como experimentais. Infelizmente, o número dos trabalhos de caráter puramente teórico é desproporcionalmente grande em relação às observações experimentais existentes.

Entre estas destacam-se três observações de grande importância, que são consideradas a seguir.

1) *Variação de D com a concentração*

A existência de uma variação do coeficiente de difusão com a concentração foi primeiramente indicada por Grube e Jedele (6) e, mais tarde, claramente demonstrada por Matano (7), que se utilizou dos dados daqueles experimentadores. Essa observação importantíssima foi mais tarde confirmada por Mehl e colaboradores (8) (9) (10) (4), tanto para as soluções intersticiais como para as soluções substitucionais. Na fig. n.º 10 mostra-se um exemplo de variação de D com a concentração, no sistema Cu-Ni.

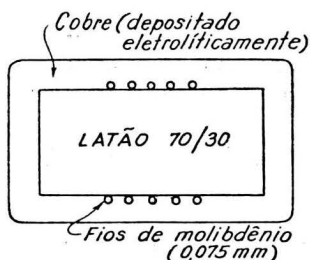


Fig. 11 — Disposição (em corte) do espécime de difusão usado por Smigelskas e Kirkendall (3).

2) *Existência da auto difusão*

Outra observação experimental de grande importância é a de que, mesmo num metal puro, os átomos trocam continuamente de posição. Não é, pois, necessário que haja um gradiente de composição química para que haja difusão. Esta observação foi feita em primeiro lugar, por Von Hevesy (11) (12), que se utilizou de isótopos radioativos (naturais) do chumbo, para seguir o movimento dos átomos nesse metal puro. A experiência consistia em seguir a difusão do isótopo radioativo num bloco de chumbo puro (não contendo o isótopo radioativo). A pequena diferença de peso atômico do isótopo radioativo não é de molde a interferir seriamente na interpretação do fenômeno, podendo-se concluir que o coeficiente de difusão do isótopo radioativo de chumbo comum dá uma medida bastante aproximada da rapidez com que os

átomos dêste metal se movem no reticulado cristalino, mesmo na ausência de gradientes de composição.

A observação de Von Hevesy foi mais tarde confirmada e estendida a numerosos outros metais. Na tabela n.º 1 estão indicados os valores do coeficiente de autodifusão para alguns metais. Muito importante foi o trabalho de Johnson (13), que foi o primeiro a estudar a autodifusão numa liga (50 % Au — 50 % Ag), e que mostrou que os 2 coeficientes de autodifusão da liga (ité., os coeficientes das duas espécies atômicas presentes) podem ser diferentes entre si e, também, diferentes do coeficiente de difusão correspondente a gradientes de concentração (i. é, o coeficiente de difusão comum).

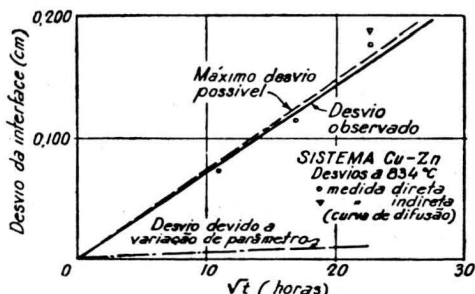


Fig. 12 — Desvio da interface observado no sistema Cu-Zn a 834°C (4), com um par de difusão do tipo: cobre/latão 70:30.

3) Desigualdade do fluxo atômico em dois sentidos opostos.

Em 1947, Smigelskas e Kirkendall (3) realizaram uma brilhante e original experiência: prepararam um duplo par de difusão, constituído por uma barra de latão sôbre a qual se depositou cobre eletroliticamente e tendo, nas interfaces de contato, fios finíssimos de molibdênio. A fig. n.º 11 mostra a disposição do par de difusão usado por Smigelskas e Kirkendall. Os fios de molibdênio serviam como «marcos» da interface latão-cobre.

Smigelskas e Kirkendall mediram a distância entre as duas séries de fios de molibdênio, isto é, entre as duas interfaces, e verificaram que, com o prosseguimento da difusão, as duas interfaces se aproximavam uma da outra. Êste *deslocamento da interface*, observado por Smigelskas e Kirkendall revolucionou as idéias que se tinha sôbre o fenômeno da difusão, mostrando que êle é realmente muito mais complexo do que se pensava.

Mais tarde Mehl e colaboradores (4) estudaram o mesmo fenômeno em detalhe, em vários sistemas, constatando a generalidade do fenômeno e observando outras peculiaridades que necessitam ainda explicação satisfatória. Na fig. n.º 12 é mostrado o deslocamento da interface de difusão em função do tempo, para um par de difusão do tipo (latão 70:30—Cu) . (4).

O fenômeno parece ser muito complexo e sua explicação difícil. Com base nos resultados experimentais obtidos uma explicação possível (4) parece ser a de que a difusão se dá por «vazios», sendo a difusão acompanhada da reação:



Essa sugestão parece ser necessária e suficiente mas necessita confirmação mais detalhada (No Instituto de Pesquisas Tecnológicas de São Paulo pretende-se realizar pesquisa neste campo). A fig. n.º 13 mostra *esquemáticamente* o mecanismo proposto acima para explicar as variações dimensionais observadas (4).

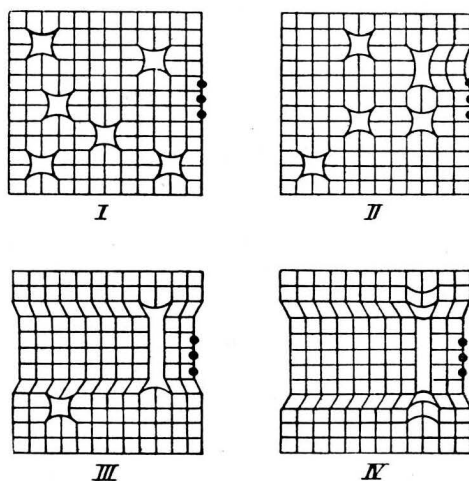


Fig. 13 — Ilustração esquemática do mecanismo proposto para a formação de discordâncias por «precipitação» de vazios. (4)

6. CONCLUSÕES

1. Os átomos que constituem o reticulado cristalino de um metal sólido não estão em repouso. Possuem dois movimentos principais: a) um movimento de vibração em torno de sua posição média no reticulado; b) um movimento de translação (ocasional, intermitente) em consequência do qual os átomos mudam frequentemente sua posição relativamente ao reticulado cristalino. Este segundo movimento é que causa a difusão.

2. É a existência deste fenômeno que permite igualar diferenças de composição porventura existentes numa solução sólida; permite, também, o aparecimento e crescimento de novas fases no interior (ou

na superfície) de uma fase instável. As importantes reações sólidas que intervêm na decomposição eutetóide da austenita e nos fenômenos de endurecimento por precipitação são exemplos de reações dependentes de difusão.

3. Os quatro mecanismos possíveis para o movimento de átomos no reticulado cristalino dos metais sólidos são: a) dupla troca de átomos vizinhos; b) movimento de sítios vazios no reticulado; c) movimento de átomos de pequenas dimensões (relativamente) nos interstícios normalmente existentes no reticulado cristalino; d) movimento de átomos (mesmo de dimensões relativamente grandes) ao longo de *defeitos* do reticulado cristalino; por exemplo, ao longo do eixo de uma discordância.

4. As contribuições experimentais existentes mais importantes para a elucidação do fenômeno são as seguintes: a) o coeficiente de difusão varia com a concentração; b) mesmo num metal puro os átomos se movimentam; o fenômeno sendo denominado «autodifusão»; c) o fluxo atômico durante a difusão não é rigorosamente igual em sentidos opostos, tornando possíveis variações dimensionais durante a difusão.

REFERÊNCIAS

- (1) CORRÊA DA SILVA, LUIZ C. — «A utilização do sistema de unidades do reticulado na representação das curvas de reação isotérmica». — Boletim da Associação Brasileira de Metais n.º 19, 1950 — pg. 77 e seguintes.
- (2) HUNTINGTON, H. B. e SEITZ, F. — The Physical Review, vol. 61 (1942), p. 315.
- (3) SMIGELSKAS, A. D. e KIRKENDALL, E. O. — Transactions A.I.M.E., vol. 171 (1947) p. 130.
- (4) CORRÊA DA SILVA, LUIZ C. e MEHL, ROBERT F. — «Interface and marker movements in diffusion in solid solutions of metals». Transactions A.I.M.E., vol. 191 (1951), pg. 155 e seguintes (Journal of Metals February 1951).
- (5) COTTRELL, A. H. — Participação a um congresso realizado em Bristol, 1949 ou 1950. Comunicação pessoal.
- (6) GRUBE, G. e JEDELE, A. — Zeitschrift für Elektrochemie, vol. 38 (1932), p. 799.
- (7) MATANO, C. — Proceedings of the Physical and Mathematical Society of Japan, vol. 15 (1933), p. 405.
- (8) RHINES, F. N. e MEHL, ROBERT F. — Transactions A.I.M.E., vol. 128 (1938) p. 185.
- (9) WELLS, C. e MEHL, ROBERT F. — Transactions A.I.M.E., vol. 140 (1949), p. 279.
- (10) WELLS, C.; BATZ, W. e MEHL, ROBERT F. — Transactions A.I.M.E., vol. 188 (1950), p. 553 (Journal of Metals, March 1950).
- (11) VON HEVESY, G. e GROH, J. — Ann. der Physik, vol. 63 (1920), p. 85.
- (12) Idem, vol. 65 (1921), p. 216.
- (13) JOHNSON, W. A. — Transactions A.I.M.E., vol. 147, (1942), p. 331.