



REDEMAT

REDE TEMÁTICA EM ENGENHARIA DE MATERIAIS

UFOP – CETEC – UEMG



DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**“Estudo Experimental da Difusão do Níquel no Cr_2O_3
por Espectrometria de Massa de Íons Secundários”**



Autor: João Nepomuceno Veiga de Souza



Orientador: Prof. Dr. Antônio Claret Soares Sabioni

Agosto 2007



REDEMAT

REDE TEMÁTICA EM ENGENHARIA DE MATERIAIS

UFOP – CETEC – UEMG

João Nepomuceno Veiga de Souza

**“Estudo Experimental da Difusão do Níquel no Cr_2O_3 por
Espectrometria de Massa de Íons Secundários”**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais da REDEMAT, como parte integrante dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia de Materiais.

Área de concentração: Análise e Seleção de Materiais

Orientador: Prof. Dr. Antônio Claret Soares Sabioni

Ouro Preto, agosto de 2007

S731e

Souza, João Nepomuceno Veiga de.

Estudo experimental da difusão do níquel no Cr_2O_3 por espectrometria de massa de íons secundários [manuscrito]/ João Nepomuceno Veiga de Souza. – 2007.

xii, 86 f.: il. color., grafs., tabs., fots.

Orientador: Prof. Dr. Antônio Claret Soares Sabioni.

Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Ouro Preto. Escola de Minas. Rede Temática em Engenharia de Materiais.

Área de concentração: Análise e seleção de materiais.

1. Difusão - Teses. 2. Níquel - Teses. 3. Oxidação - Teses. 4. Óxido de cromo - Teses. I. Universidade Federal de Ouro Preto. II. Título.

CDU: 546.74



**“Estudo Experimental da Difusão do Níquel no
 Cr_2O_3 por Espectrometria de Massa de Íons
Secundários”**

Autor(a): João Nepomuceno Veiga de Souza

Dissertação defendida e aprovada, em 28 de agosto de 2007, pela banca examinadora constituída pelos professores:

Prof. Antônio Claret Soares Sabioni (DSc) - Orientador
Universidade Federal de Ouro Preto / DEFIS / REDEMAT

Prof.ª Ana Maria Matilde dos Santos (DSc)
CDTN-Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear

Prof.ª Maria Auxiliadora Neves Nogueira (DSc)
Universidade Federal de Ouro Preto / DEFIS

“O homem se torna muitas vezes o que ele próprio acredita ser. Se eu insisto em repetir para mim que não sou capaz de realizar alguma coisa, é possível que realmente seja incapaz de fazê-la. Ao contrário, se tenho convicção de que posso fazê-la, certamente adquirirei capacidade de realizá-la, mesmo que não a tenha no começo.”

Mahatma Gandhi

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS	vi
LISTA DE FIGURAS	vii
LISTA DE TABELAS	x
RESUMO	xi
ABSTRACT	xii
CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO	1
CAPÍTULO 2 – OBJETIVOS	3
CAPÍTULO 3 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
3.1 – Defeitos pontuais em cerâmicas	4
3.1.1 – Notação para descrição de defeitos pontuais	5
3.1.2 – Defeitos neutros, defeitos carregados e eletroneutralidade	6
3.1.3 – Estequiometria e não-estequiometria	7
3.1.4 – Defeitos em óxidos estequiométricos	7
3.1.4.1 – Defeitos de Schottky	8
3.1.4.2 – Defeitos de Frenkel	8
3.1.5 – Defeitos em óxidos não-estequiométricos	9
3.1.6 – Reações de formação de defeitos pontuais	10
3.1.7 – Defeitos pontuais em equilíbrio	11
3.1.7.1 – Concentração de defeitos em óxidos estequiométricos	11
3.1.7.2 – Concentração de defeitos em óxidos não-estequiométricos	14

3.2 – Difusão em Sólidos	18
3.2.1 – Leis de Fick	18
3.2.2 – Autodifusão e heterodifusão	22
3.2.3 – Mecanismos de difusão	22
3.2.4 – Relação entre defeitos pontuais e difusão	24
3.2.5 – Influência da temperatura e da pressão de oxigênio sobre a difusão em óxidos	26
3.3 – Determinação dos coeficientes de difusão em volume	30
3.3.1 – Difusão a partir de um filme fino em um meio infinito	30
3.3.2 – Difusão a partir de um filme espesso	32
3.4 – Difusão em contornos de grãos	33
3.4.1 – Tipos de cinética de difusão intergranular	34
3.4.2 – Determinação do coeficiente de difusão intergranular	37
3.4.3 – Modelo de Le Claire para cinética do tipo B	37
3.5 – Técnicas experimentais de estudo de difusão em sólidos	38
3.5.1 – Introdução	39
3.5.2 – Princípio de funcionamento	39
3.5.3 – Instrumentação	40
3.5.4 – Medida de perfis de difusão em profundidade	41
3.5.5 – Análise quantitativa do perfil de difusão	42
3.6 – Propriedades do Cr₂O₃	43
3.6.1 – Estrutura	43
3.6.2 – Defeitos pontuais no Cr ₂ O ₃	43
3.7 – Difusão Catiônica no Cr₂O₃	45

CAPÍTULO 4 – MATERIAIS E MÉTODOS	49
4.1 – Materiais	49
4.1.1 – Preparação das amostras	49
4.2 – Corte e polimento das amostras para os ensaios de difusão	50
4.3 – Caracterização microestrutural do Cr₂O₃	52
4.4 – Experimentos de difusão	53
4.4.1 – Aplicação do traçador	53
4.4.2 – Tratamento térmico de difusão	54
4.4.3 – Determinação dos perfis de difusão	55
4.4.4 – Determinação dos coeficientes de difusão do níquel	55
CAPÍTULO 5 – RESULTADOS E DISCUSSÃO	57
5.1 – Determinação dos coeficientes de difusão efetivo, em volume e em contornos de grãos	57
i) Determinação dos coeficientes de difusão do níquel em Cr ₂ O ₃ monocristalino	69
ii) Determinação dos coeficientes de difusão do níquel em volume e em contornos de grãos do Cr ₂ O ₃ policristalino	71
5.2 – Comparação dos coeficientes de difusão obtidos com os de trabalhos anteriores	73
5.3 – Comparação entre os resultados da difusão do níquel com os de outros cátions no Cr₂O₃ obtidos em trabalhos anteriores	75
CAPÍTULO 6 – CONCLUSÕES	82
CAPÍTULO 7 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	83

AGRADECIMENTOS

Primeiro agradeço a Deus por ter-me concedido a oportunidade de realizar este trabalho e iluminar-me durante a sua execução.

À minha família, pelo apoio e compreensão nos momentos difíceis, em especial aos meus irmãos Geraldo Magela Veiga de Souza e Rita de Cássia Veiga de Souza, ex-alunos da UFOP, que muito me auxiliaram.

Aos meus pais, João Nepomuceno de Souza (in memorian) e Maria Auxiliadora Veiga de Souza, por todo amor e carinho dedicados à minha família.

Ao professor Dr. Antônio Claret Soares Sabioni, meu orientador, pela competência, sabedoria, paciência, organização, apoio e incentivo na realização deste trabalho.

A todos os professores da REDEMAT, pelo empenho e elevado grau de conhecimento transmitido, o que muito me auxiliou para desenvolver este trabalho.

À Prof^ª. Dr^ª. Anne Marie Huntz, da Université Paris – XI, pela realização das análises de Espectrometria de Massa de Íons Secundários.

Ao Dr. Waldemar Macedo, do Centro de Desenvolvimento de Tecnologia Nuclear (CDTN), pela preparação do filme de níquel.

À secretária da REDEMAT, Ana Silva, pela atenção e bons atendimentos.

Às Professoras Dr^ª. Ana Maria Matilde dos Santos, do Centro de Desenvolvimento de Tecnologia Nuclear e Dr^ª. Maria Auxiliadora Neves Nogueira, do Departamento de Física da Universidade Federal de Ouro Preto, por terem aceitado o convite para participarem da banca.

Aos colegas do Laboratório de Difusão em Materiais DEFIS/UFOP pela amizade e bons momentos compartilhados.

Aos eternos amigos da República Arca de Noé, pela colaboração, apoio e incentivo.

Por fim, os meus agradecimentos a todas as pessoas que de alguma forma deram sua parcela de contribuição para que este trabalho pudesse ser realizado.

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1 – Defeitos pontuais: a) lacuna; b) intersticiais	5
Figura 3.2 – Defeito Shottky em um cristal iônico	8
Figura 3.3 – Defeito de Frenkel em um cristal iônico	9
Figura 3.4 – Obtenção de Segunda Lei de Fick	20
Figura 3.5 – Mecanismos de difusão	24
Figura 3.6 – Energia potencial associada ao salto de um átomo	27
Figura 3.7 – Cinética de difusão no regime do tipo A	34
Figura 3.8 – Cinética de difusão no regime do tipo B	35
Figura 3.9 – Cinética de difusão no regime do tipo C	36
Figura 3.10 – Esquema de um SIMS CAMECA 4F	40
Figura 3.11 – Exemplo de uma cratera após análise SIMS	41
Figura 4.1 – Fotografia da máquina de corte das amostras de Cr_2O_3	51
Figura 4.2 – Fotografia da politriz automática utilizada no polimento da amostras de Cr_2O_3	51
Figura 4.3 – Microscopia óptica de uma amostra de Cr_2O_3	53
Figura 4.4 – Montagem experimental utilizada no tratamento térmico de difusão	54

Figura 5.1 – Espectros SIMS típicos dos isótopos Ni^{58} e Ni^{60} após tratamento térmico de difusão no Cr_2O_3 monocristalino, a 1000°C	59
Figura 5.2 – Perfis de difusão dos isótopos Ni^{58} e Ni^{60} normalizados em relação à concentração máxima superficial	60
Figura 5.3 – Perfil de difusão do Ni^{58} no Cr_2O_3 monocristalino, após tratamento térmico de difusão a 900°C ajustado à equação (3.72), por regressão não – linear	61
Figura 5.4 – Ajuste da equação (3.72) ao perfil de difusão do Ni^{58} no Cr_2O_3 monocristalino, após tratamento térmico de difusão a 1000°C	62
Figura 5.5 – Perfis de difusão do Ni^{58} no Cr_2O_3 monocristalino e policristalino, após tratamento térmico de difusão a 1100°C	63
Figura 5.6 – Perfil de difusão $\ln[\text{Ni}^{58}]$ versus x^2 para a difusão do Cr_2O_3 monocristalino e policristalino, após tratamento térmico de difusão a 1100°C	64
Figura 5.7 – Perfil de difusão do Ni^{58} no Cr_2O_3 policristalino, após tratamento térmico de difusão a 900°C	65
Figura 5.8 – Perfil de difusão do Ni^{58} no Cr_2O_3 policristalino, após tratamento térmico de difusão a 1000°C	66
Figura 5.9 – Perfil de difusão $\ln[\text{Ni}^{58}]$ versus $x^{6/5}$, com ajuste linear na cauda, do Cr_2O_3 policristalino, após tratamento térmico de difusão a 900°C	67
Figura 5.10 – Perfil de difusão $\ln[\text{Ni}^{58}]$ versus $x^{6/5}$, com ajuste linear na cauda, do Ni^{58} no Cr_2O_3 policristalino, após difusão a 1000°C	68
Figura 5.11 - Perfil de difusão $\ln[\text{Ni}^{58}]$ versus $x^{6/5}$, após ajuste linear na cauda, do Ni^{58} no Cr_2O_3 policristalino, após tratamento térmico de difusão a 1100°C	69

- Figura 5.12 – Diagrama de Arrhenius mostrando a comparação entre os coeficientes de difusão do níquel no Cr_2O_3 , em volume e em contornos de grãos **73**
- Figura 5.13 – Diagrama de Arrhenius mostrando a comparação entre a autodifusão do cromo e a heterodifusão do níquel no Cr_2O_3 **75**
- Figura 5.14 – Diagrama de Arrhenius mostrando a comparação da heterodifusão de vários cátions no Cr_2O_3 **76**
- Figura 5.15 – Diagrama de Arrhenius mostrando a comparação entre os coeficientes de difusão efetivos para a autodifusão do cromo e heterodifusão do níquel, manganês e ferro no Cr_2O_3 **79**

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1 – Valores de coeficientes de difusão do níquel em ligas Fe-20Cr e Fe-20Cr-12Ni obtidos em um trabalho prévio	49
Tabela 5.1 – Coeficientes de difusão do Ni no Cr ₂ O ₃ monocristalino	71
Tabela 5.2 – Coeficientes de difusão do Ni no Cr ₂ O ₃ policristalino	73
Tabela 5.3 – Comparação entre os coeficientes de difusão efetivos do níquel cromo, ferro e manganês a $P_{O_2} = 10\text{Pa}$ para diferentes temperaturas	80

RESUMO

Muitas ligas industriais, que são submetidas a altas temperaturas, contêm o elemento cromo, que oxida preferencialmente formando um filme muito aderente de Cr_2O_3 que age como uma barreira de proteção contra a corrosão das ligas em meio oxidante. Exemplo dessas ligas são os aços inoxidáveis e outras ligas contendo cromo e níquel. A interpretação dos mecanismos de formação e crescimento desse filme de Cr_2O_3 requer o conhecimento dos processos difusionais que ocorrem nesse material. Além das difusividades do oxigênio e do cromo, devem ser também conhecidas as difusividades dos demais elementos componentes das ligas metálicas, tais como o Fe, Mn, Ni e outros. Esses elementos se difundem através do filme de Cr_2O_3 afetando suas propriedades, podendo ainda, em determinadas ligas, dar origem à formação de outras fases, seja no interior do filme, seja na superfície exterior do óxido. Neste trabalho, determinamos experimentalmente a difusão do Ni no Cr_2O_3 sintético monocristalino e policristalino. No Cr_2O_3 monocristalino, o estudo da difusividade foi realizado em volume, enquanto que no Cr_2O_3 policristalino estes estudos foram realizados tanto em volume como em contornos de grãos. Um filme de níquel com cerca de 35nm de espessura foi depositado sobre a superfície devidamente preparada das amostras de Cr_2O_3 . Os ensaios de difusão foram realizados à temperaturas entre 900 e 1100°C, sob uma pressão parcial de oxigênio de 10Pa. Os perfis de difusão do níquel foram determinados por espectrometria de massa de íons secundários (SIMS). Estas experiências conduziram à determinação dos coeficientes de difusão do níquel em volume e em contornos de grãos no Cr_2O_3 , através de soluções apropriadas da segunda lei de Fick, modelo de Le Claire e a equação de Hart. As variações desses coeficientes de difusão foram descritas por meio de equações de Arrhenius. Nas condições experimentais deste trabalho, a diferença entre os coeficientes de difusão em volume do níquel no Cr_2O_3 monocristalino e no policristalino não foi significativa. Utilizando-se os resultados deste trabalho e de outros prévios foi feita uma comparação entre as difusividades do níquel, cromo, ferro e manganês no Cr_2O_3 .

ABSTRACT

Many industrial alloys, that are submitted the high temperatures, contain the element chromium, that it oxidates preferential forming a very adherent film. This film acts as a barrier of protection against the corrosion of the alloys in oxidant environment. Example of these alloys is the stainless steel and other alloys contend chromium and nickel. The interpretation of the mechanisms of formation and growth of this film of chromia requires the knowledge of the diffusion processes that occur in this material. Beyond the diffusion of the oxygen and chromium, the diffusion of the too much component elements of the metallic alloys also must be know, such as the Fe, Mn, Ni and others. These elements still spread out through the film of chromia affecting its properties, being able, in determined alloys, to give origin to the formation other phases, either in the inward of the film, either in the outward surface of oxide. In this work, we experimentally determine the diffusion coefficients of Ni in chromia in synthetics single crystal and polycrystal. In the chromia single crystal, the study of the diffusion was carried through in bulk. Whereas in the chromia polycrystals these diffusion studies had been carried through as much in bulk much grain boundaries. A nickel film with about 35nm of thickness was deposited on the surface duly prepared of the samples of chromia. The diffusion experiments were carried out in range temperatures 900 to 1100°C, under a partial oxygen pressure of 10Pa. The profiles of diffusion of nickel had been determined by spectrometry of mass of secondary ions (SIMS). These experiments had lead to the determination of the bulk and grain boundary diffusion coefficients in the chromia, with appropriate solutions of the second law of Fick, Le Claire's model and the Hart's equation. The variations of these coefficients of diffusion had been described by Arrhenius equations. In the experimental conditions of this work the differences between the diffusion coefficients of nickel in the chromia single crystal and the bulk diffusion in the chromia polycrystals they had not been significant. Using the results of this work and others previous ones a comparison was made between the diffusion of nickel, chromium, iron and manganese in the chromia.

CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO

Uma das principais causas da deterioração de materiais e equipamentos industriais é a corrosão por oxidação a altas temperaturas. Por isso as ligas metálicas submetidas a temperaturas elevadas na área industrial devem ser projetadas para terem resistência à oxidação.

Grande parte dessas ligas contém o elemento cromo, que é oxidado preferencialmente, formando um filme de Cr_2O_3 que se comporta como uma barreira protetora contra a corrosão da liga em ambiente oxidante (Kofstad, 1998). Exemplos dessas ligas formadoras de filmes de Cr_2O_3 são os aços inoxidáveis (Sabioni et al., 2003), ligas à base de Ni-Cr (Li et al., 1997), dentre outras.

Para o desenvolvimento de ligas resistentes à oxidação a altas temperaturas, é de fundamental importância o estudo da formação, da cinética de crescimento e das propriedades físicas e químicas desses filmes.

Por motivos econômicos, tecnológicos e científicos, esse estudo é realizado de uma forma bastante ampla nos países industrializados. No Brasil, ainda são poucas as pesquisas nessa área, sendo praticamente inexistente quando se trata do estudo atômico do processo de oxidação.

A interpretação dos mecanismos de formação e crescimento do filme desse óxido requer o conhecimento de processos difusionais como a autodifusão catiônica, autodifusão aniônica e difusão de impurezas que ocorrem nesse material.

No estudo de processos de oxidação, geralmente são utilizados dados de difusão obtidos em amostras sintéticas de Cr_2O_3 para interpretar os mecanismos da oxidação das ligas formadoras desse óxido. Com a utilização de óxidos sintéticos é possível determinar, com grande precisão os coeficientes de difusão tanto em volume como também em contornos de grãos.

Para determinar a cinética de crescimento e as propriedades do filme protetor de Cr_2O_3 , além das difusividades do oxigênio e do cromo nesse material, devem ser também, conhecidas as difusividades dos demais elementos que constituem essas ligas metálicas, dentre eles, o ferro, o manganês e o níquel. Esses elementos se difundem através do filme de Cr_2O_3 afetando suas propriedades, podendo, inclusive, para algumas ligas, propiciar a formação de outras fases, dentro do filme ou na superfície externa. Um exemplo clássico desse fato é a formação de uma estrutura do tipo espinélio na superfície externa de filmes de

Cr_2O_3 formados sobre aços Fe-Cr-Ni, acima de determinados valores de temperatura (Lobnig et al., 1992). Esses fatos mostram que o conhecimento da difusão de cátions através desse filme é de grande interesse na área de oxidação.

Estudos confiáveis sobre a difusão de cátions em filmes de Cr_2O_3 são ainda difíceis de serem encontrados na literatura. Isto é devido às dificuldades experimentais que esse tipo de estudo requer, tal como, principalmente, a baixa difusividade e problemas com a evaporação que esse material apresenta quando submetido a temperaturas elevadas.

Neste trabalho, foram realizados experimentos de difusão do Ni no óxido de cromo sintético. Foram utilizadas amostras monocristalinas com 99,99% de pureza obtidas pelo processo de fusão a chama (Flame Fusion Method) e amostras policristalinas de alta densidade obtidas por prensagem à quente (Hot Pressing) utilizando um pó com 99,999% de pureza.

Determinamos a difusão do níquel na rede cristalina e nos contornos de grãos do óxido de cromo. Verificamos também, como a temperatura afeta a difusividade do íon níquel no óxido de cromo a uma dada pressão de oxigênio.

Os resultados obtidos neste trabalho foram comparados com os da autodifusão catiônica no Cr_2O_3 (Tsai, 1996) e com as difusividades de outros cátions (Fe e Mn) no Cr_2O_3 (Sabioni et al., 2003) e (Sabioni et al., 2006) e finalmente, foi feita uma análise a respeito do papel do níquel no crescimento de filmes de Cr_2O_3 formados por oxidação de ligas metálicas.

O presente trabalho está inserido na linha de pesquisa “Oxidação e Corrosão à Alta Temperatura” do Departamento de Física da UFOP e foi realizado em parceria com a Prof^a. Dr^a. Anne Marie Huntz, do Laboratoire d’Étude des Matériaux Hors-Équilibre, Université Paris XI, onde foram realizadas as análises de Espectrometria de Massa de Íons Secundários.

CAPÍTULO 2: OBJETIVOS

Este trabalho foi desenvolvido, visando atingir os seguintes objetivos:

- 1- Determinar o coeficiente de difusão, em volume, do níquel no óxido de cromo monocristalino sintético em função da temperatura a uma dada pressão de oxigênio;
- 2- Determinar o coeficiente de difusão, em volume, do níquel no óxido de cromo policristalino sintético em função da temperatura a uma dada pressão de oxigênio;
- 3- Determinar o coeficiente de difusão, em contornos de grãos, do níquel no óxido de cromo policristalino sintético em função da temperatura a uma dada pressão de oxigênio;
- 4- Discutir o papel do níquel no crescimento de filmes de Cr_2O_3 formados por oxidação de ligas metálicas contendo cromo.

CAPÍTULO 3: REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1- DEFEITOS PONTUAIS EM ÓXIDOS

Os defeitos pontuais ocorrem em todos os materiais cristalinos e podem ser entendidos como desvios que os arranjos atômicos desses sólidos apresentam quando comparados com seus arranjos atômicos perfeitos. Esses defeitos podem ser atômicos e / ou eletrônicos. Em sólidos iônicos como o óxido de cromo, esses defeitos podem ser neutros ou carregados e incluem lacunas, íons intersticiais e átomos de impureza. Propriedades físicas dos óxidos, tais como as de transporte (difusão, condução elétrica, etc), mecânicas, óticas, entre outras, são influenciadas por esses defeitos pontuais existentes na sua estrutura. O transporte atômico por difusão, por exemplo, depende do tipo e da concentração dos defeitos pontuais (Dieckmann, 1998).

O defeito pontual mais simples em um óxido é a lacuna, que corresponde à ausência de um átomo em um sítio regular da estrutura. Este defeito pode ser o resultado de um empacotamento atômico imperfeito durante a cristalização original ou ainda pode ser consequência das vibrações térmicas dos átomos em temperatura elevada, pois, quanto maior a energia térmica, maior é a probabilidade dos átomos individuais afastarem-se de suas posições de equilíbrio, Figura 3.1a (Kofstad, 1972).

Defeitos iônicos são defeitos pontuais que ocupam posições atômicas na rede, incluindo lacunas, íons intersticiais e átomos de impureza (Chiang et al., 1997).

Defeitos eletrônicos são formados quando elétrons de valência são excitados para níveis de energias orbitais mais altos. Tais excitações podem criar um elétron na banda de condução e/ou um buraco eletrônico na banda de valência do cristal (Chiang et al., 1997).

A Figura 3.1b mostra um outro tipo de defeito pontual, denominado átomo intersticial, que corresponde a um átomo em sítio intersticial na estrutura cristalina (Kofstad, 1972).

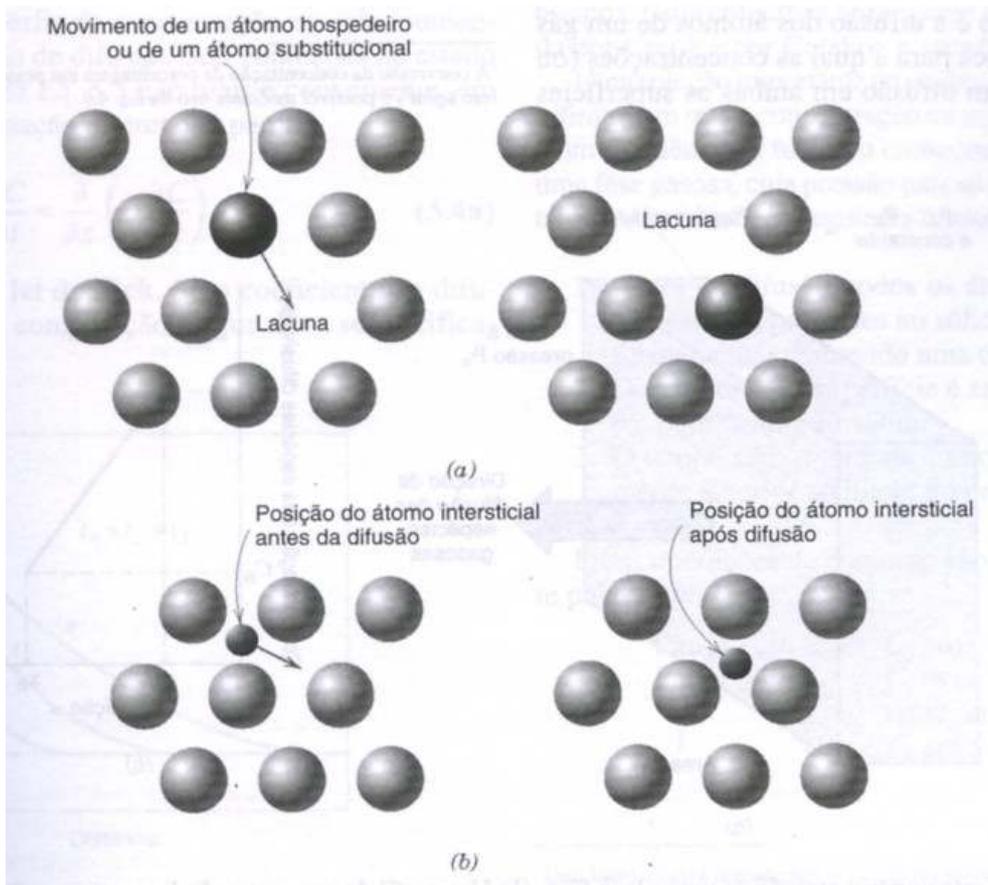


Figura 3.1- Defeitos pontuais: a) lacuna; b) intersticiais

3.1.1- Notação para descrição de defeitos pontuais

A notação utilizada para descrever os defeitos pontuais é a de Kröger e Vink (1956) na qual lacunas e íons intersticiais em um óxido do tipo MO são denotados por:

V_M = lacuna catiônica

V_O = lacuna aniônica

M_i = cátion intersticial

O_i = ânion intersticial

Para os defeitos pontuais eletrônicos, a notação utilizada é:

e = elétron,

h = buraco eletrônico.

3.1.2- Defeitos neutros, defeitos carregados e eletroneutralidade

Como visto anteriormente, os defeitos atômicos podem ser neutros ou carregados. Ao considerar sua carga, é conveniente levarmos em conta a carga relativa ao cristal perfeito. Esta carga é denominada de carga efetiva do defeito, que corresponde ao excesso ou deficiência de carga em relação àquela normal em um sítio da estrutura.

Tomando um cristal perfeito como referência, os íons em sítios regulares têm carga efetiva nula. Para simbolizar esta carga nula, adiciona-se um (x) como sobrescrito ao símbolo dos íons regulares. Os cátions e ânions em um óxido do tipo MO são descritos como M_M^X e O_O^X , respectivamente.

Desta forma temos:

M_M^X = cátion M^{2+} em seu sítio regular,

O_O^X = ânion O^{2-} em seu sítio regular.

São utilizados diferentes símbolos para diferenciar as cargas reais das cargas efetivas. As cargas reais são descritas pelos sinais (+) ou (-) enquanto as cargas efetivas positivas são indicadas por um ponto superior (•) e as cargas efetivas negativas por um sinal de apóstrofo ('). Alguns exemplos de notação para defeitos neutros e defeitos carregados são descritos a seguir:

V_O^X = lacuna de oxigênio neutra,

V_O^\bullet = lacuna de oxigênio ionizada positivamente uma vez,

$V_O^{\alpha\bullet}$ = lacuna de oxigênio ionizada positivamente α vezes,

V_M' = lacuna catiônica ionizada negativamente uma vez,

$V_M^{\beta'}$ = lacuna catiônica ionizada negativamente β vezes,

$M_i^{\gamma\bullet}$ = cátion intersticial ionizado positivamente γ vezes,

$O_i^{\delta'}$ = oxigênio intersticial ionizado negativamente δ vezes.

Impureza com valência diferente da do cátion da rede hospedeira, também tem carga efetiva. Sendo Mf uma impureza catiônica, tem-se para um óxido do tipo MO:

- a) Se a impureza é trivalente (Mf^{3+}), a carga efetiva será +1 (Mf_M^\bullet),
- b) Se a impureza é bivalente (Mf^{2+}), a carga efetiva será nula (Mf_M^x),
- c) Se a impureza é monovalente (Mf^+), a carga efetiva será -1 (Mf_M').

Para que um cristal seja eletricamente neutro, a soma de todas as cargas efetivas positivas tem que ser igual à soma de todas as cargas efetivas negativas. Esta é a condição de eletroneutralidade de um cristal e é uma das equações básicas para o estudo do equilíbrio de defeitos e também para a determinação das concentrações dos defeitos pontuais (Callister, 2002).

3.1.3- Estequiometria e não-estequiometria

A estequiometria pode ser definida como um estado para compostos onde existe uma razão exata entre os cátions e ânions prevista pela fórmula química. Por exemplo, um óxido do tipo MO é dito estequiométrico se a razão entre o número de íons M^{2+} e o número de íons O^{2-} é exatamente 1/1. Um composto cerâmico é dito não-estequiométrico se existir qualquer desvio dessa razão exata (Callister, 2002).

O óxido estequiométrico é uma exceção à regra. Na prática, os óxidos são, geralmente, não-estequiométricos (Kofstad, 1972).

3.1.4- Defeitos em óxidos estequiométricos

Se um defeito pontual carregado é formado em um óxido estequiométrico de composição MO, então um defeito pontual com carga de mesmo módulo, porém com sinal contrário, deve ser formado para garantir a neutralidade elétrica do cristal.

Os defeitos pontuais em óxidos estequiométricos são formados essencialmente, por excitação térmica. Esses defeitos pontuais são denominados de defeitos Schottky e defeitos Frenkel (Chiang et al., 1997) e são descritos a seguir.

3.1.4.1- Defeitos de Schottky

Os defeitos de Schottky são formados junto à superfície do cristal, onde há a formação de lacunas catiônicas e aniônicas em quantidades necessárias para garantir a neutralidade elétrica do cristal.

Tomemos como exemplo um óxido do tipo M_aO_b , nesse caso, haverá a formação de **a** lacunas catiônicas e **b** lacunas aniônicas de modo a garantir a neutralidade elétrica do sólido.

Esses tipos de defeitos são criados mediante a remoção de um cátion e de um ânion do interior do cristal, seguido pela recolocação dos mesmos na superfície externa, conforme mostrado no esquema da Figura 3.2.

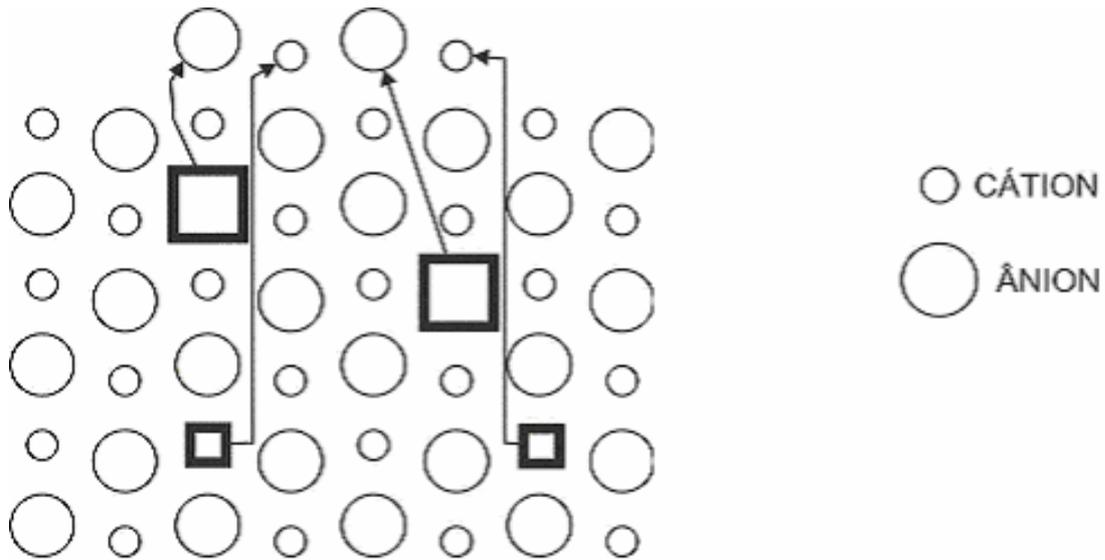


Figura 3.2 – Defeito Schottky em um cristal iônico

3.1.4.2- Defeitos de Frenkel

Os defeitos de Frenkel são formados no interior do cristal. Nesse caso, há formação de lacunas e intersticiais de um mesmo átomo. A lacuna catiônica e o cátion intersticial possuem o mesmo módulo, mas têm sinais opostos, o que garante a neutralidade elétrica do sólido.

Esses defeitos são formados por um cátion que deixa o seu sítio regular e se movimenta para um sítio intersticial da estrutura do cristal conforme mostrado na Figura 3.3.

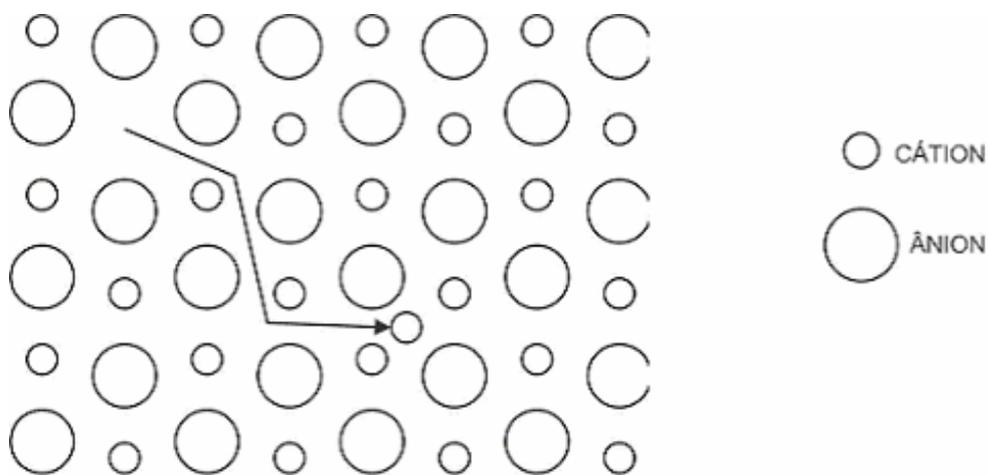


Figura 3.3 – Defeito de Frenkel em um cristal iônico

Os defeitos tanto de Schottky como de Frenkel podem estar presentes em um mesmo cristal; porém um ou outro predomina.

Quando a passagem do íon de um sítio regular para um sítio intersticial ocorrer com o ânion, o defeito é denominado anti-Frenkel.

3.1.5- Defeitos em óxidos não-estequiométricos

A não-estequiometria nos óxidos é consequência da existência de defeitos pontuais resultantes de uma interação do material com a atmosfera. Nesses óxidos, a neutralidade elétrica é garantida pelos defeitos pontuais carregados, atômicos e eletrônicos.

Para um óxido do tipo MO podem ser observados os seguintes casos:

- a) Deficiência de oxigênio (ou excesso de metal) com relação à composição estequiométrica: MO_{1-x} ou $M_{1+y}O$, onde x indica a concentração de lacunas de oxigênio e y a concentração de metal intersticial,
- b) Deficiência de metal (ou excesso de oxigênio) com relação à composição estequiométrica: $M_{1-\delta}O$ ou MO_{1+y} , onde δ representa a concentração de lacunas metálicas e y a concentração de oxigênio em excesso (intersticial).

3.1.6- Reações de formação de defeitos pontuais

Defeitos pontuais como V_M'' , $V_O^{\bullet\bullet}$ e $M_i^{\bullet\bullet}$, presentes em um óxido do tipo MO podem ser formados por diferentes mecanismos como mostram, por exemplo, as equações seguintes, que representam as reações de formação de defeitos:

- i) Defeitos de Schottky:



onde Φ indica a formação de defeitos a partir de um cristal perfeito.

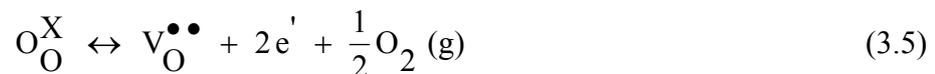
ii) Defeitos de Frenkel:



iii) Defeitos anti-Frenkel:



iv) Equações de Oxidação e Redução:



Defeitos pontuais atômicos podem também ser formados pela incorporação de impurezas heterovalentes.

Em algumas reações de formação de defeitos podem aparecer defeitos do tipo eletrônico, criados por excitação térmica, conforme a reação:



3.1.7- Defeitos pontuais em equilíbrio

Para estabelecer a concentração de defeitos em equilíbrio, é necessário escrever as reações de formação de defeitos. De acordo com Kröger e Vink (1956) os defeitos pontuais podem ser tratados como espécies químicas para as quais as leis da termodinâmica podem ser aplicadas às reações de formação.

A concentração de defeitos pontuais em equilíbrio, em um óxido, é definida em função da temperatura e da pressão parcial de oxigênio, conforme é mostrado a seguir:

3.1.7.1- Concentração de defeitos em óxidos estequiométricos

A concentração de defeitos em um óxido estequiométrico puro depende apenas da temperatura.

Considerando os defeitos de Frenkel, tem-se a seguinte reação de formação de defeitos:



A condição de neutralidade elétrica dessa equação é:

$$\left[M_i^{\bullet\bullet} \right] = \left[V_M'' \right] \quad (3.8)$$

Aplicando a lei de ação das massas à equação (3.7), vem:

$$K_F = \left[M_i^{\bullet\bullet} \right] \left[V_M'' \right] \quad (3.9)$$

onde K_F é a constante de equilíbrio e F é relativo a Frenkel.

A constante de equilíbrio pode então ser expressa por:

$$K_F = \exp\left(-\frac{\Delta G_F}{R T}\right) \quad (3.10)$$

onde ΔG_F representa a variação da energia livre da reação de formação de defeitos Frenkel (Kofstad, 1972).

Comparando as equações (3.8), (3.9) e (3.10), vem:

$$K_F = [V_M'']^2 = \exp\left(-\frac{\Delta G_F}{R T}\right) \quad \text{e} \quad K_F = [M_i^{\bullet\bullet}]^2 = \exp\left(-\frac{\Delta G_F}{R T}\right)$$

$$\text{Finalmente, } [V_M''] = \exp\left(-\frac{\Delta G_F}{2 R T}\right) \quad (3.11)$$

$$\text{De modo análogo, } [M_i^{\bullet\bullet}] = \exp\left(-\frac{\Delta G_F}{2 R T}\right) \quad (3.12)$$

As equações (3.11) e (3.12) mostram as dependências das concentrações de lacuna metálica e metal intersticial com a temperatura.

Fazendo, $\Delta\tilde{G}_F = \frac{\Delta G_F}{2}$ e, substituindo nas equações (3.11) e (3.12), obtemos finalmente:

$$[V_M''] = \exp\left(-\frac{\Delta\tilde{G}_F}{R T}\right) \quad (3.13)$$

$$\text{e} \quad [M_i^{\bullet\bullet}] = \exp\left(-\frac{\Delta\tilde{G}_F}{R T}\right) \quad (3.14)$$

As equações (3.13) e (3.14) mostram as dependências das concentrações de lacuna metálica e metal intersticial com a temperatura, onde $\Delta\tilde{G}_F$ é a energia livre aparente (Monty, 1989).

Considerando, agora, a reação de formação de defeitos Schottky, temos:

$$\Phi = V_O^{\bullet\bullet} + V_M'' \quad (3.15)$$

e que a condição de eletroneutralidade é dada por:

$$[V_O^{\bullet\bullet}] = [V_M''] \quad (3.16)$$

podemos demonstrar que :

$$\left[V_{O}^{\bullet\bullet} \right] = \exp\left(-\frac{\Delta\tilde{G}_S}{R T} \right) \quad (3.17)$$

$$\text{e} \quad \left[V_{M}^{\prime\prime} \right] = \exp\left(-\frac{\Delta\tilde{G}_S}{R T} \right) \quad (3.18)$$

As equações (3.17) e (3.18) mostram as dependências das concentrações de lacuna de oxigênio e lacuna metálica com a temperatura.

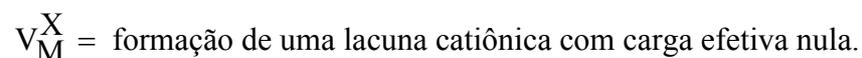
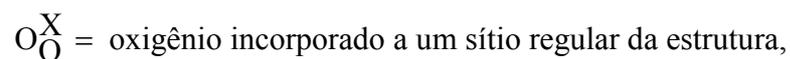
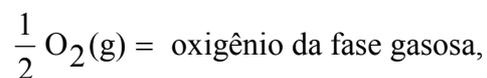
3.1.7.2- Concentração de defeitos em óxidos não-estequiométricos

Tomando como exemplo um óxido do tipo MO com deficiência em metal, ou seja, $M_{1-\delta}O$, onde δ é a concentração de lacunas metálicas, a razão entre o número de íons metálicos e o número de íons de oxigênio é menor que a unidade, portanto um óxido não-estequiométrico.

As reações de formação de defeitos no óxido $M_{1-\delta}O$ são descritas a seguir:



onde:



A lacuna V_M^X pode ionizar-se, resultando:

$$V_M^X = V_M' + h^\bullet \quad (3.20)$$

e
$$V_M' = V_M'' + h^\bullet \quad (3.21)$$

Aplicando a lei de ação das massas às equações (3.19), (3.20) e (3.21), vem:

$$K_1 = \frac{[V_M^X]}{p_{O_2}^{1/2}} \quad (3.22)$$

$$K_2 = \frac{[V_M']}{[V_M^X]} p \quad (3.23)$$

$$K_3 = \frac{[V_M'']}{[V_M']} p \quad (3.24)$$

onde K_1 , K_2 e K_3 são as constantes de equilíbrio das três equações anteriores e $p = [h]$

A concentração de lacunas metálicas, δ , é determinada da seguinte forma:

$$\delta = [V_M^X] + [V_M'] + [V_M''] \quad (3.25)$$

Consideremos agora as seguintes hipóteses:

i) Se $[V_M^X] \gg [V_M'] + [V_M'']$, então, $\delta = [V_M^X]$ e da equação (3.22), temos:

$$\left[V_M^X \right] = K_1 p_{O_2}^{1/2} \quad (3.26)$$

A equação (3.26) mostra a dependência da concentração de lacuna metálica neutra com a pressão de oxigênio elevada ao expoente 1/2.

ii) Se $\left[V_M' \right] \gg \left[V_M^X \right] + \left[V_M'' \right]$, então, $\delta = \left[V_M' \right]$

Multiplicando as equações (3.22) e (3.23), membro a membro, temos:

$$K_1 K_2 = \frac{\left[V_M' \right]}{p_{O_2}^{1/2}} p \quad (3.27)$$

A condição de eletroneutralidade da equação (3.20) é: $p = \left[V_M' \right]$, que substituindo na equação (3.27), vem:

$$\left[V_M' \right] = (K_1 K_2)^{1/2} \cdot p_{O_2}^{1/4} \quad (3.28)$$

A equação (3.28) mostra a dependência da concentração de lacuna metálica ionizada uma vez negativamente com a pressão de oxigênio elevada a 1/4.

iii) Se $\left[V_M'' \right] \gg \left[V_M' \right] + \left[V_M^X \right]$, então, $\delta = \left[V_M'' \right]$

Multiplicando as equações (3.22), (3.23) e (3.24), vem:

$$K_1 K_2 K_3 = \frac{\left[V_M'' \right]}{p_{O_2}^{1/2}} p^2 \quad (3.29)$$

A condição de eletroneutralidade da equação (3.21) é: $p = 2[V_M'']$, que substituindo na equação (3.29), resulta:

$$K_1 K_2 K_3 = \frac{[V_M''] \cdot 4[V_M'']^2}{p_{O_2}^{1/2}}$$

donde, finalmente, $[V_M''] = \frac{(K_1 K_2 K_3)^{1/3}}{4^{1/3}} \cdot p_{O_2}^{1/6}$ (3.30)

A equação (3.30) mostra a dependência da concentração de lacuna metálica ionizada duas vezes negativamente com a pressão de oxigênio elevada ao expoente 1/6.

Substituindo a equação (3.21) em (3.20) e o resultado desta operação na equação (3.19) vem:



Aplicando a lei de ação das massas à equação (3.31), vem:

$$K_{V_M''} = \frac{[V_M'']}{p_{O_2}^{1/2}} \cdot p^2 \quad (3.32)$$

onde $K_{V_M''}$ é a constante de equilíbrio da equação (3.31).

A condição de eletroneutralidade da equação (3.31) é: $p = 2[V_M'']$ que substituindo na equação (3.32) resulta:

$$K_{V_M''} = \frac{[V_M'']^3 \cdot 4}{p_{O_2}^{1/2}}, \quad \text{mas, } K_{V_M''} = \exp\left(-\frac{\Delta G_{V_M''}}{RT}\right)$$

sendo $\Delta G_{V_M''}$ a variação da energia livre da reação de formação do defeito.

Dessa forma temos:

$$\left[V_M'' \right] = \frac{1}{4^{1/3}} \cdot p_{O_2}^{1/6} \cdot \exp\left(-\frac{\Delta G_{V_M''}}{3 R T}\right) \quad (3.33)$$

fazendo $\Delta \tilde{G}_{V_M''} = \frac{\Delta G_{V_M''}}{3}$, sendo $\Delta \tilde{G}_{V_M''}$ a energia livre aparente, temos finalmente:

$$\left[V_M'' \right] = \frac{1}{4^{1/3}} \cdot p_{O_2}^{1/6} \cdot \exp\left(-\frac{\Delta \tilde{G}_{V_M''}}{R T}\right) \quad (3.34)$$

A equação (3.34) mostra a dependência da concentração de lacunas metálicas com a pressão parcial de oxigênio p_{O_2} e com a temperatura T , podendo, ainda ser generalizada para os diversos tipos de defeitos pontuais.

Uma generalização da equação (3.34) pode ser escrita da seguinte forma:

$$[d] = A \cdot p_{O_2}^n \cdot \exp\left(-\frac{\Delta \tilde{G}_f}{R T}\right) \quad (3.35)$$

Na equação (3.35), $[d]$ é a concentração de defeitos pontuais, A é uma constante, n é um parâmetro que depende do tipo de defeito, podendo ser positivo, negativo ou nulo, que caracteriza o tipo e a carga do defeito e $\Delta \tilde{G}_f$ é a energia livre aparente de formação do defeito.

Portando, a concentração de defeitos pontuais em um óxido é função da pressão de oxigênio e da temperatura, ou seja, $[d] = f(p_{O_2}, T)$.

3.2- DIFUSÃO EM SÓLIDOS

3.2.1- Leis de Fick

a) Primeira lei de Fick

A primeira lei de Fick foi inspirada nas leis de Ohm e Fourier (Philibert, 1994). A lei de Ohm estabelece que a densidade de corrente é proporcional ao gradiente de potencial elétrico, ou seja, $J = -\sigma \frac{dV}{dx}$, onde σ é a condutividade elétrica e $\frac{dV}{dx}$ é o gradiente de potencial elétrico.

A lei de Fourier mostra que o fluxo de calor é proporcional ao gradiente de temperatura, ou seja, $J = -k \frac{dT}{dx}$, onde k é a condutividade térmica e $\frac{dT}{dx}$ 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 unidade de tempo, na direção normal a um plano, de área unitária, em um sólido, é proporcional ao gradiente de concentração.

A primeira lei de Fick é descrita pela expressão:

$$J = -D \left(\frac{\partial C}{\partial x} \right) \quad (3.36)$$

O parâmetro D é denominado 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; C é a concentração do material que se difunde através do plano e $\frac{\partial C}{\partial x}$ 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 (3.1) indica que o fluxo de íons ocorre da região de concentração mais alta para a de concentração mais baixa.

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

Todavia, experiências desse tipo são limitadas e aquelas que apresentam interesse ocorrem em regime não estacionário.

b) Segunda lei de Fick

Em estudos de autodifusão e heterodifusão, em uma dimensão, a evolução da concentração do traçador, em função da posição e do tempo, pode ser prevista pela equação cuja dedução é mostrada a seguir:

Seja uma barra de área de seção transversal unitária perpendicular ao eixo x . Um elemento de espessura dx ao longo do eixo x da barra tem fluxo J em x , e J' em $x + dx$, como mostrado na Figura 3.4.

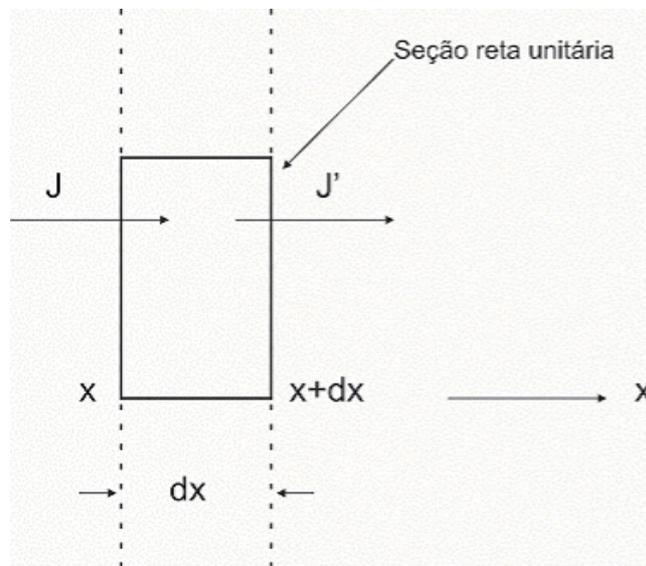


Figura 3.4 – Obtenção da Segunda Lei de Fick

O fluxo através do primeiro plano da barra, de abscissa x , é dado por:

$$J = -D \left(\frac{dC}{dx} \right)_x \quad (3.37)$$

e o fluxo através do segundo plano, de abscissa $x + dx$, é:

$$J' = -D \left(\frac{dC}{dx} \right)_{x+dx} \quad (3.38)$$

A quantidade de matéria acumulada, por unidade de tempo por unidade de volume é igual ao fluxo que entra $J(x)$ menos o que sai $J(x+dx)$, ou seja:

$$dQ = \left[-D \left(\frac{dC}{dx} \right)_x + D \left(\frac{dC}{dx} \right)_{x+dx} \right] \cdot 1 \cdot dt \quad (3.39)$$

$$dQ = \left[\left(\frac{dC}{dx} \right)_{x+dx} - \left(\frac{dC}{dx} \right)_x \right] D \cdot 1 \cdot dt \quad (3.40)$$

$$dQ = \frac{d}{dx} \left(\frac{dC}{dx} \right) dx \cdot D \cdot 1 \cdot dt \quad (3.41)$$

$$dQ = \frac{d^2 C}{dx^2} \cdot D \cdot dt \cdot (1 \cdot dx)$$

$$\frac{dQ}{(1 \cdot dx) \cdot dt} = D \frac{d^2 C}{dx^2}$$

finalmente, $\frac{dC}{dt} = D \frac{d^2 C}{dx^2}$ (3.42)

Como C é função de x e t , a forma usual da equação (3.42) é:

$$\frac{\partial C(x, t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C(x, t)}{\partial x^2} \quad (3.43)$$

a expressão (3.43) é denominada segunda lei de Fick.

Na equação (3.43), $C(x, t)$ 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.

Na solução da equação (3.43), $C(x, t)$, 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 (Sabioni., 1996).

A determinação do coeficiente de difusão (D), nos chamados métodos diretos, consiste no ajuste de uma solução adequada da equação (3.43), $C(x, t)$, ao perfil de difusão experimental, sendo D um dos parâmetros ajustáveis.

3.2.2- Autodifusão e heterodifusão

Segundo a espécie atômica que se difunde em um óxido, podemos classificar a difusão em autodifusão e heterodifusão.

O termo autodifusão é aplicado à difusão dos átomos que constituem o sólido, tal como a difusão dos átomos A ou M num sólido AM.

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.

A difusão que ocorre através do transporte de átomos via defeitos pontuais tais como lacunas e intersticiais num cristal é denominada difusão em volume ou difusão em rede. Portanto, a difusão, em volume, ocorre através de uma estrutura tridimensional.

A difusão que ocorre em meios limitados, bidimensionais ou unidimensionais poderá receber diversas denominações, tais como difusão em contornos de grãos, difusão superficial, difusão em subcontornos de grãos e difusão em discordâncias (Sabioni, 1999).

Neste trabalho estudaremos a heterodifusão do Ni no Cr_2O_3 , em volume e em contornos de grãos.

3.2.3- Mecanismos da difusão

Sob o ponto de vista atomístico, 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 (Philibert, 1994):

- mecanismo lacunar;
- mecanismo intersticial (direto);
- mecanismo intersticial (indireto);
- mecanismo por troca direta;
- mecanismo de anel;
- mecanismo de cordão.

O mais simples movimento cooperativo de átomos que se pode imaginar é a troca direta, onde dois átomos adjacentes saltam e trocam de posição mutuamente. Entretanto, isso envolve um deslocamento dos átomos próximos do par durante o período de transferência. Cálculos teóricos da energia necessária para uma troca direta no cobre metálico indicam que ela é muito maior que a energia para o salto de um átomo para uma lacuna ou para a posição intersticial. Por essa razão, a troca direta não é considerada como um mecanismo importante na difusão em sólidos (Hill, 1982).

Um outro mecanismo possível para a difusão em soluções substitucionais é o do anel de Zener. Nesse caso, supõe-se que as vibrações térmicas sejam suficientes para que alguns átomos, que formam um anel natural em um cristal, efetuem um salto simultâneo e síncrono, de modo que cada átomo do anel avança uma posição ao redor do mesmo.

O mecanismo de anel de Zener tem sido considerado mais provável que o de troca direta, porque a distorção da rede durante o salto é menor, havendo, portanto, uma necessidade menor de energia para o movimento (Hill, 1982).

O mecanismo lacunar envolve o salto de um átomo de uma posição normal da rede cristalina para um sítio vago da rede, ou lacuna adjacente. Esse mecanismo, obviamente, exige a presença de lacunas, e a extensão segundo a qual a difusão por lacuna pode ocorrer é uma função do número desses defeitos que estão presentes.

Uma vez que os átomos em difusão e as lacunas trocam de posições, a difusão dos átomos em um sentido corresponde ao movimento das lacunas no sentido oposto (Callister, 2002).

O mecanismo intersticial (direto) envolve átomos que migram de uma posição intersticial para uma outra posição intersticial vizinha que esteja vazia (Callister, 2002).

O mecanismo intersticial (indireto) é uma variante do mecanismo intersticial e ocorre quando o átomo de um sítio normal da rede é deslocado para uma posição intersticial por um átomo intersticial que passa a ocupar o sítio regular da estrutura (Philibert, 1994).

O último desses mecanismos é o de cordão, também chamado de intersticial estendido, em que os átomos extras são alocados na direção de empacotamento fechado, deslocando vários átomos de suas posições de equilíbrio.

Estes mecanismos de difusão são mostrados, esquematicamente, na Figura 3.5.

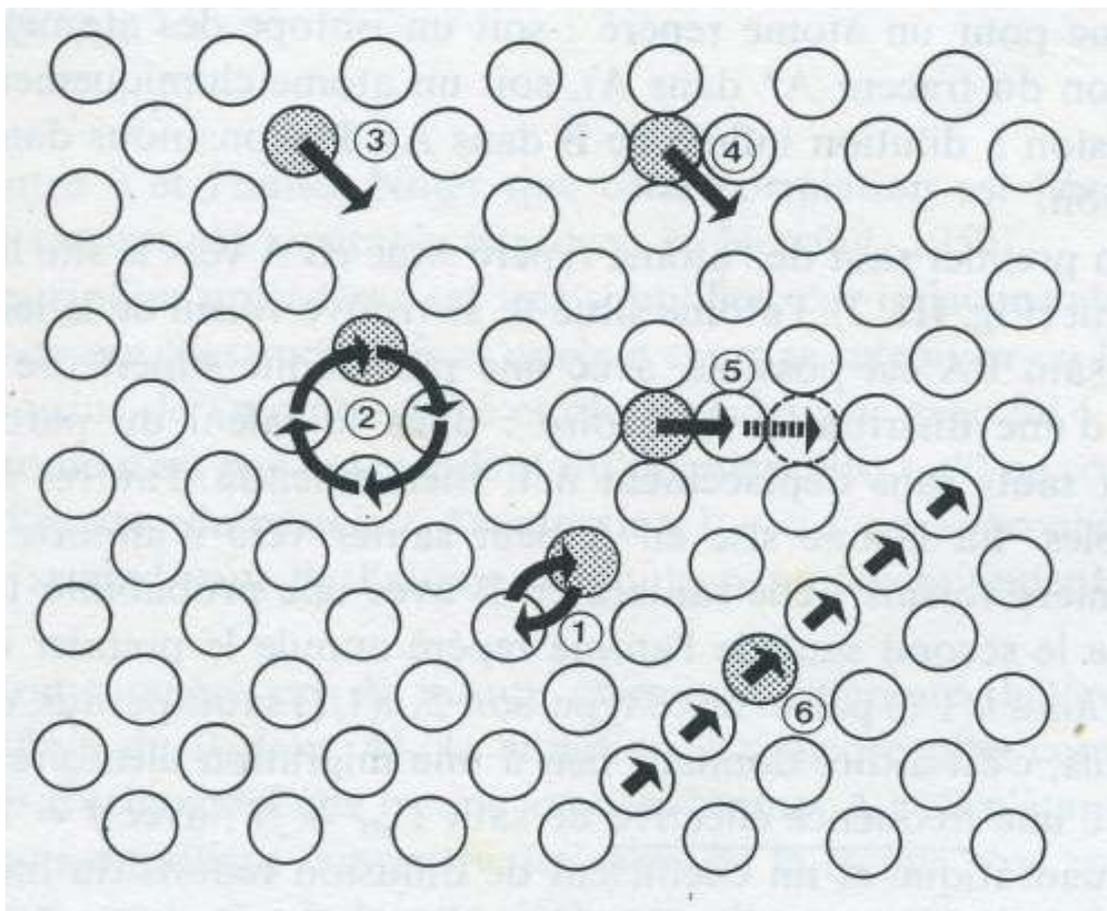


Figura 3.5 – Mecanismos de difusão: 1- mecanismo de troca direta; 2 – mecanismo de anel; 3 – mecanismo lacunar; 4 – mecanismo intersticial direto; 5 – mecanismo intersticial indireto; 6 – mecanismo de cordão (Philibert, 1990).

3.2.4- Relação entre defeitos pontuais e difusão

Para evidenciar a relação entre defeitos pontuais e difusão (Philibert, 1994), consideremos a ocorrência da difusão por um mecanismo lacunar. Para esse tipo de mecanismo, a cada salto atômico corresponde ao salto de uma lacuna.

Se for considerado o movimento de lacunas como aleatório, o seu coeficiente de difusão será dado pela equação (Chiang et al., 1997):

$$D_v = \gamma \lambda^2 \Gamma_v \quad (3.44)$$

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 (números de saltos por segundo).

Como a cada salto de uma lacuna corresponde ao 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:

$$\Gamma = \Gamma_v [V] \quad (3.45)$$

onde:

$[V]$ = concentração de lacunas,

Γ = frequência de salto do átomo,

Γ_v = frequência de salto da lacuna.

A concentração de lacunas na equação (3.45) corresponde à probabilidade de um átomo ter uma lacuna em sua vizinhança.

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

$$D = \gamma \lambda^2 \Gamma \quad (3.46)$$

e substituindo (3.45) em (3.46), vem:

$$D = \gamma \lambda^2 \Gamma_v [V] \quad (3.47)$$

ou $D = D_v [V] \quad (3.48)$

A equação (3.48) 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 (3.48) pode ser generalizada na forma:

$$D = D_d [d] \quad (3.49)$$

onde $[d]$ é a concentração do defeito responsável pela difusão. Portanto, quanto maior a concentração de defeitos, maior a difusividade.

Nas experiências em que se utiliza traçador deve-se considerar, na equação (3.49), um fator f_d , denominado fator de correlação, que depende do mecanismo de difusão e da estrutura.

Se vários mecanismos contribuírem de forma independente, porém na mesma subrede, o coeficiente de difusão será o resultado do somatório das contribuições de cada mecanismo, ou seja:

$$D = \sum D_d [d] f_d$$

3.2.5- Influência da temperatura e da pressão de oxigênio sobre a difusão em óxidos

Considerando que a difusão em óxido ocorre através do movimento de lacunas, o salto de um átomo, para um sítio vazio (lacuna), irá consumir uma certa quantidade de energia potencial, Figura 3.6, sendo que apenas uma determinada quantidade de átomos da rede possuirá energia suficiente para vencer essa barreira.

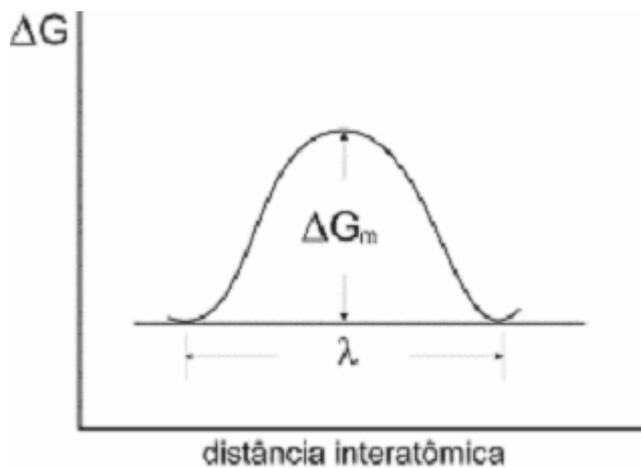


Figura 3.6 – Energia potencial associada ao salto de um átomo

A probabilidade (P) de um átomo possuir essa energia suficiente para saltar a barreira de energia potencial é dada por (Chiang et al., 1997):

$$P = \exp\left(-\frac{\Delta G_m}{RT}\right) \quad (3.50)$$

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:

$$\Gamma_\nu = \nu \cdot P \quad (3.51)$$

Substituindo a equação (3.50) na equação (3.51), vem:

$$\Gamma_v = v \exp\left(-\frac{\Delta G_m}{R T}\right) \quad (3.52)$$

Substituindo a equação (3.52) na equação (3.47), vem:

$$D_v = \gamma \lambda^2 v \exp\left(-\frac{\Delta G_m}{R T}\right) [V] \quad (3.53)$$

A equação (3.53) pode ser generalizada escrevendo-a na seguinte forma:

$$D = \gamma \lambda^2 v \exp\left(-\frac{\Delta G_m}{R T}\right) [d] \quad (3.54)$$

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

Retomando a equação (3.36):

$$[d] = A \cdot p_{O_2}^n \cdot \exp\left(-\frac{\Delta \tilde{G}_f}{R T}\right)$$

e substituindo-a na equação (3.54), vem:

$$D = \gamma \lambda^2 v A \cdot p_{O_2}^n \exp\left(-\frac{\Delta G_m}{R T}\right) \left(-\frac{\Delta \tilde{G}_f}{R T}\right) \quad (3.55)$$

$$\text{Mas, } \Delta G = \Delta H - T \Delta S \quad (3.56)$$

onde:

G = energia livre de Gibbs,

H = entalpia,

S = entropia,

T = temperatura absoluta.

Substituindo as exponenciais da equação (3.55) na equação (3.56), vem:

$$\exp\left(-\frac{\Delta G_m}{R T}\right) = \exp\left(\frac{\Delta S_m}{R}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H_m}{R T}\right) \quad (3.57)$$

$$\exp\left(-\frac{\Delta \tilde{G}_f}{R T}\right) = \exp\left(\frac{\Delta \tilde{S}_f}{R}\right) \exp\left(-\frac{\Delta \tilde{H}_f}{R T}\right) \quad (3.58)$$

Substituindo as equações (3.58) e (3.57) em (3.55), temos:

$$D = \gamma \lambda^2 \nu A \exp\left(\frac{\Delta S_m + \Delta \tilde{S}_f}{R}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H_m + \Delta \tilde{H}_f}{R T}\right) p_{O_2}^n \quad (3.59)$$

Da equação (3.59), podemos escrever:

$$D_0 = \gamma \lambda^2 \nu A \exp\left(\frac{\Delta S_m + \Delta \tilde{S}_f}{R}\right) \quad (3.60)$$

onde D_0 é uma constante denominada fator pré-exponencial que é definido através de fatores microscópios e entrópicos do material, tais como: energia de salto, frequência, etc.

Fazendo $Q = \Delta H_m + \Delta \tilde{H}_f$ na equação (3.59), onde Q é a energia livre correspondente à soma das entalpias de migração e formação do defeito responsável pela difusão, podemos, finalmente, escrever:

$$D = D_0 p_{O_2}^n \exp\left(-\frac{\Delta Q}{R T}\right) \quad (3.61)$$

A equação (3.61) é denominada Equação de Arrhenius e mostra a dependência da difusão do coeficiente de difusão com a temperatura e a pressão de oxigênio.

Muitas vezes, as experiências de difusão são realizadas a uma dada pressão de oxigênio fixa, variando-se somente a temperatura. Nesse caso, a Equação de Arrhenius pode, ainda, ser expressa na forma:

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{Q}{R T}\right) \quad (3.62)$$

3.3- DETERMINAÇÃO DE COEFICIENTES DE DIFUSÃO EM VOLUME

3.3.1- Difusão a partir de um filme fino em um meio infinito

Uma solução da equação de difusão importante nesse trabalho é aquela referente à difusão a partir de um filme fino, em meio semi-infinito.

O traçador, radioativo ou não, é inicialmente depositado sob forma de um filme fino na superfície da amostra, ou seja, todo elemento a se difundir está concentrado no plano $x = 0$, no tempo $t = 0$.

Na prática, procede-se colocando duas amostras com as superfícies contendo o filme fino em contato, formando um “sanduíche”.

A condição inicial é:

$$t = 0, C(x, 0) = Q \delta(x) \quad (3.63)$$

onde δ é a função Delta de Dirac, definida da seguinte forma:

$$\delta(x) = 0, x \neq 0$$

$$\forall t, \int_0^{+\infty} C dx = 0 \quad \text{ou} \quad \int_{-\infty}^{+\infty} C dx = Q \quad (3.64)$$

onde Q é a quantidade de material por unidade de área no plano $x = 0$, em $t = 0$. Os limites de integração são 0, $+\infty$ para amostra semi-infinita e $-\infty, +\infty$ para amostra infinita (“sanduíche”).

Pode-se prever para esse tipo de difusão que a concentração vai apresentar uma distribuição gaussiana em relação a x dada por (Philibert, 1994).

$$C = A t^{-1/2} \exp\left(\frac{-x^2}{4 \cdot D \cdot t}\right) \quad (3.65)$$

Combinando as equações (3.65) e (3.64), vem:

$$Q = \int_{-\infty}^{+\infty} A \cdot t^{-1/2} \exp\left[\frac{-x^2}{4 \cdot D \cdot t}\right] dx = 2 \cdot A \cdot \sqrt{D} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-v^2} dv \quad (3.66)$$

$$\text{Como } \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-v^2} dv = \sqrt{\pi}$$

Resulta que $Q = 2 \cdot A \cdot \sqrt{\pi \cdot D}$.

Esta expressão mostra que a quantidade de substância que se difunde permanece constante e igual a quantidade originalmente depositada no plano $x = 0$.

Daí,

$$C(x, t) = \frac{Q}{2 \cdot \sqrt{\pi \cdot D \cdot t}} \exp\left(\frac{-x^2}{4 \cdot D \cdot t}\right) \quad (3.67)$$

Para a difusão a partir de uma fonte planar infinitamente fina em uma amostra semi-infinita, a solução dada pela equação (3.67) é multiplicada por dois, sendo, portanto, utilizada na forma:

$$C(x, t) = \frac{Q}{\sqrt{\pi \cdot D \cdot t}} \exp\left(-\frac{x^2}{4 \cdot D \cdot t}\right) \quad (3.68)$$

onde $C(x, t)$ é a concentração do traçador a uma distância da superfície em um tempo t , Q é a quantidade de traçador por unidade de área, t é o tempo de tratamento térmico de difusão e D o coeficiente de difusão ou difusividade do traçador.

Para determinar D , traçamos o gráfico de $\ln C(x)$ versus x^2 , cujo trecho inicial, que corresponde à difusão em volume é aproximadamente linear, se o experimento for bem sucedido.

Dessa forma, a equação (3.68) pode ser escrita de modo simplificado na seguinte expressão:

$$C(x, t) = \alpha \cdot \exp\left(-\frac{x^2}{4 \cdot D \cdot t}\right) \quad (3.69)$$

onde $\alpha = \frac{Q}{\sqrt{\pi \cdot D \cdot t}}$.

Se calcularmos o logaritmo nos dois membros da equação (3.69), teremos uma reta do tipo ($y = a + b x$), ou seja:

$$\ln C(x, t) = \ln \alpha - \frac{x^2}{4 \cdot D \cdot t} \quad (3.70)$$

Na expressão anterior, b é o coeficiente angular da reta e vale $b = -\frac{1}{4 \cdot D \cdot t}$, onde obtemos o valor de D através da expressão:

$$D = -\frac{1}{4 \cdot b \cdot t} \quad (3.71)$$

3.3.2- Difusão a partir de um filme espesso

Uma alternativa para o cálculo de D é a utilização da solução da Segunda Lei de Fick dada por (Sabioni et al., 2004):

$$C(x, t) = \frac{C_o}{2} \left(\operatorname{erf} \frac{a-x}{2 \cdot \sqrt{D \cdot t}} + \operatorname{erf} \frac{a+x}{2 \cdot \sqrt{D \cdot t}} \right) \quad (3.72)$$

onde (C_o) é a concentração na superfície, (a) é a espessura do filme, (D) é o coeficiente de difusão e (erf) é a função erro, definida como: $\operatorname{erf}(z) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^z e^{-u^2} du$.

A determinação de D pode ser feita também através do ajustamento da equação (3.72) ao perfil de difusão experimental, por regressão não linear, sendo D um dos parâmetros ajustáveis.

Dessa forma, podemos perceber que existem várias soluções para a Equação da Difusão, cada uma dependendo das condições iniciais e de contorno, que por sua vez dependem das condições dos experimentos realizados.

3.4- DIFUSÃO EM CONTORNOS DE GRÃOS

A difusão em contornos de grãos tem um papel importante em processos envolvendo rearranjo de materiais, e sua compreensão é importante para compreender fenômenos importantes como a fragilização, sinterização, corrosão, degradação de dispositivos eletrônicos, etc.

Na prática, quando colocamos um traçador sobre a superfície de uma amostra a ser analisada, podemos ter três possibilidades de difusão:

- i) Difusão através do grão (difusão em volume),
- ii) Difusão ao longo dos contornos de grãos,
- iii) Difusão superficial.

Geralmente, a cinética de difusão em contornos de grãos é estudada segundo três regimes designados pelas letras A, B e C (Philibert, 1991), conhecidos como condições de Harrison (Harrison, 1961).

3.4.1- Tipos de cinética de difusão intergranular

- i) Cinética de difusão do tipo A

Neste regime os tempos de tratamentos térmicos são longos, os grãos são pequenos e/ou coeficientes de difusão, em volume, não muito menores que os coeficientes de difusão intergranular, de forma que a profundidade de penetração em volume é muito maior que o tamanho médio dos grãos.

A cinética de difusão do tipo A é definida pela seguinte relação:

$$\sqrt{D \cdot t} \gg \Phi \quad (3.73)$$

onde: $\sqrt{D \cdot t}$ é o deslocamento médio quadrático, que corresponde, na verdade, a difusão em volume e, D , t e Φ são, respectivamente, o coeficiente de difusão em volume, tempo do tratamento de difusão e diâmetro médio dos grãos.

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

$$D_{ef} = f \cdot D' + (1 - f) \cdot D \quad (3.74)$$

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 (Atkinson, 1981).

Um esquema ilustrando a cinética do tipo A é apresentado na Figura 3.6.

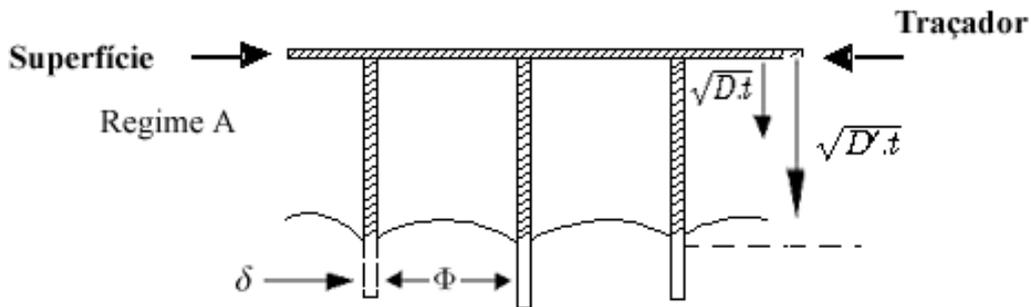


Figura 3.7 – Cinética de difusão no regime do tipo A

ii) Cinética de difusão do tipo B

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

A cinética do tipo B, Figura 3.8, é definida da seguinte forma (Harrison, 1961):

$$\delta \ll \sqrt{D \cdot t} < \frac{\Phi}{2} \quad (3.75)$$

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

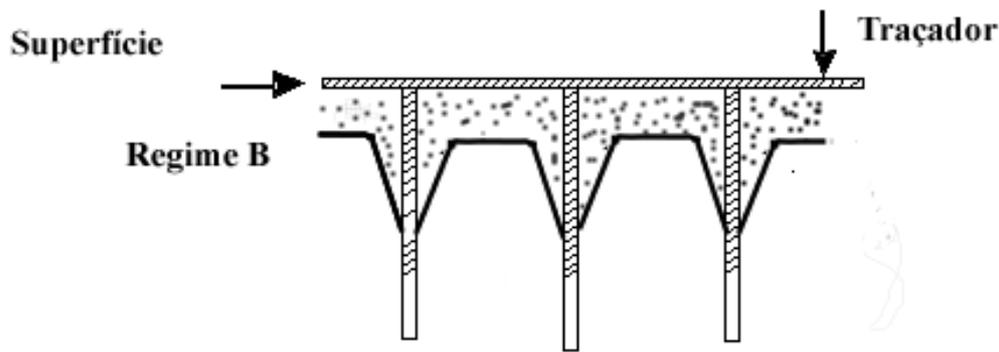


Figura 3.8 – Cinética de difusão no regime do tipo B.

iii) Cinética de difusão do tipo C

Este regime 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, ou seja, quando a difusão ocorre essencialmente nos contornos de grãos, Figura 3.9.

A cinética de difusão do tipo C é definida por:

$$\sqrt{D'.t} \ll \delta \quad (3.76)$$

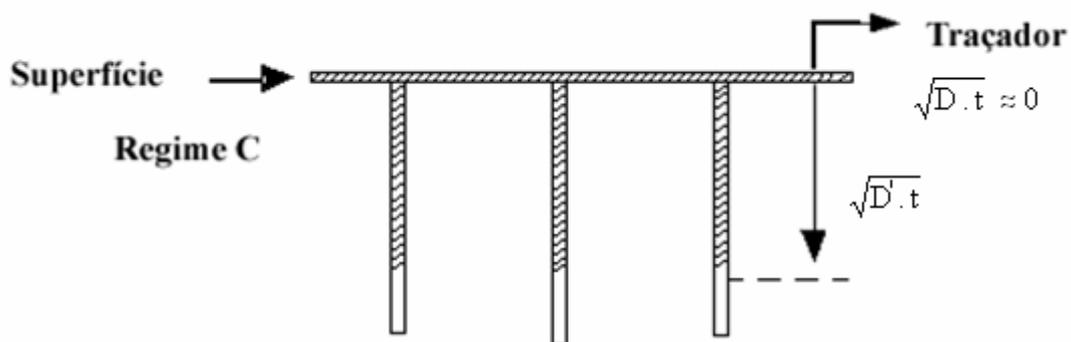


Figura 3.9 – Cinética de difusão no regime do tipo C

Esse caso tem grande interesse prático, uma vez que permite a medida direta do coeficiente de difusão intergranular D' e não do produto $D'\delta$, como acontece na cinética de

difusão do tipo B. Entretanto é muito difícil obter as condições experimentais, porque a quantidade de traçador nos contornos de grãos é pequena e a penetração também é muito baixa.

No presente trabalho consideramos apenas a cinética de difusão do tipo B.

3.4.2- Determinação do coeficiente de difusão intergranular

Grande parte dos modelos que descrevem a difusão intergranular foi elaborada por Fisher (1951), Whipple (1954), Le Claire (1963) e Suzuoka (1964).

Devido à complexidade da análise matemática é conveniente que os experimentos ocorram sob determinadas condições de modo a simplificar as equações que permitam 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 determinada profundidade, C_I também 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, que são as seguintes:

- Primeira parte: pequenas penetrações que produzem D (ou D_{eff} em amostras policristalinas).
- Segunda parte: grandes penetrações (cauda da curva de concentração *versus* profundidade), de onde se obtém o produto $D' \cdot \delta$.

3.4.3- Modelo de Le Claire para a cinética do tipo B

Neste trabalho utilizamos o modelo de Le Claire, que permite obter o produto $D' \cdot \delta$, onde D' é o coeficiente de difusão em contorno de grão e δ é a largura do contorno de grão.

O modelo de Le Claire é uma simplificação do modelo de Whipple (1954), tornando-o mais interessante do ponto de vista prático.

Na abordagem para Cinética de Difusão do tipo B, Le Claire introduz o parâmetro β diretamente relacionado com a forma do perfil de difusão. Esse parâmetro pode ser calculado através da relação:

$$\beta = \frac{D' - D}{D} \frac{\delta}{2 \cdot \sqrt{D \cdot t}} \cong \frac{D'}{D} \frac{\delta}{2 \cdot \sqrt{D \cdot t}} \quad (3.77)$$

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

Desse modo, a coeficiente de difusão em contornos de grão pode ser determinado através da seguinte equação (Le Claire, 1963):

$$D' \delta = 0,661 \left(\frac{4 \cdot D}{t} \right)^{1/2} \left(- \frac{\partial \ln C}{\partial x^{6/5}} \right)^{-5/3} \quad (3.78)$$

No caso de heterodifusão o que se calcula é $\alpha \cdot D' \cdot \delta$, onde α é um número adimensional denominado de fator de segregação. Para autodifusão $\alpha = 1$.

O gradiente $\left(\frac{\partial \ln C}{\partial x^{6/5}} \right)$ da equação (3.78) representa o coeficiente angular da reta que

se obtém quando se traça o gráfico $\ln C$ versus $x^{6/5}$ para grandes penetrações (cauda da curva) e o sinal negativo significa que o mesmo é decrescente.

3.5- TÉCNICAS EXPERIMENTAIS DE ESTUDO DE DIFUSÃO EM SÓLIDOS

A análise de perfis de autodifusão e de heterodifusão de traçadores estáveis é feita através da utilização de técnicas de análise de superfícies, tais como RBS, Reações Nucleares, Espectrometria de Massa de Íons Secundários (SIMS) e outras.

Devido a sua utilização neste trabalho, vamos agora descrever o princípio de funcionamento e a aplicação da Espectrometria de Massa de Íons Secundários (Sabioni, 1996).

3.5.1- Introdução

A espectrometria de massa de íons secundários é a única técnica que apresenta desempenho comparável à dos radiotraçadores para medida de perfis de difusão de impurezas (heterodifusão) e para estudos de autodifusão de elementos que não apresentam isótopos radioativos.

Algumas características da técnica SIMS:

- Capacidade de analisar todos os elementos da tabela periódica,
- Limite de detecção depende do elemento analisado e da matriz, varia na faixa de ppm à ppb,
- Técnica de análise isotópica,
- Resolução em profundidade de 1nm,
- Resolução lateral $< 1\mu\text{m}$.

Essas características possibilitam a utilização do SIMS em medidas de coeficientes de autodifusão e heterodifusão tão pequenos quanto $10^{-20}\text{cm}^2/\text{s}$. O princípio dessa técnica, assim como a sua utilização em estudos de difusão são mostrados na referência (Sabioni., 1996).

3.5.2- Princípio de funcionamento

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 estes íons fornecendo informações sobre a composição da superfície ou do volume da amostra (Sabioni, 1996).

3.5.3- Instrumentação

O equipamento onde serão realizadas as análises de espectrometria de massa de íons secundários é do tipo SIMS - CAMECA 4F, Figura 3.10.

O equipamento é composto basicamente de:

- Canhão de íons primários (Ar^+ , O^{2-} , 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,
- Uma ótica eletrostática de extração, focalização e transferência dos íons secundários,
- Um espectrômetro de massa com um setor eletrostático e um prisma magnético, cuja função é fazer a filtragem em energia e a separação de espécies elementares e moleculares de mesma massa,
- Um sistema de detecção e de contagem das correntes iônicas secundárias (copo de *Faraday* ou multiplicador de elétrons).

O aparelho permite também a obtenção de imagem da distribuição do elemento analisado sobre uma tela fluorescente, convertendo a imagem iônica em eletrônica equivalente.

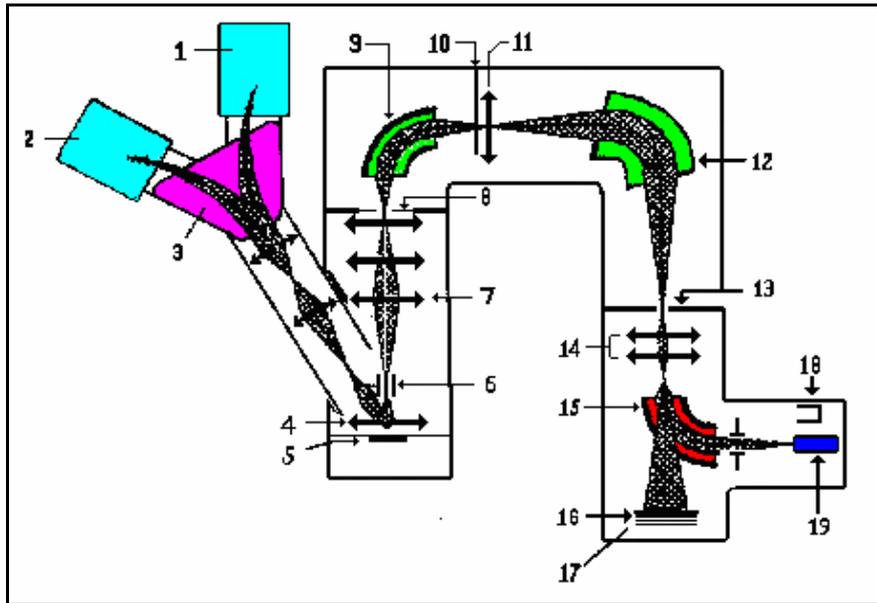


Figura 3.10 – Esquema de um SIMS - CAMECA 4F: (1) Fonte de íon céscio; (2) Duoplasmatron; (3) Filtro de massa do feixe primário; (4) Lente de imersão; (5) Amostra; (6) Sistema de transferência dinâmico; (7) Sistema óptico de transferência; (8) Diafragma de entrada; (9) Analisador eletrostático; (10) 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.

3.5.4- Medida de perfis de difusão 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 retangular de (140 a 250) μm x (140 a 250) μm (Sabioni , 1996).

A erosão da superfície da amostra forma uma cavidade conhecida como cratera, mostrando que a análise por SIMS é uma técnica destrutiva. Na Figura 3.11 é mostrado um exemplo de uma cratera típica provocada pela análise SIMS sobre a superfície (Sabioni, 1996).

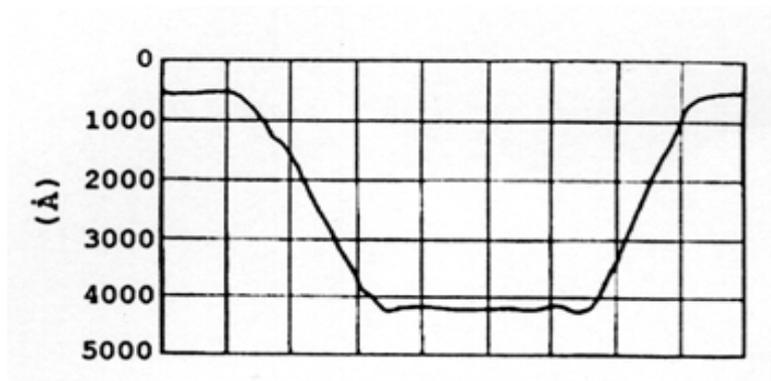


Figura 3.11- Exemplo de uma cratera após análise SIMS

Durante a análise, a intensidade iônica secundária, $I(A_i^\pm)$, de cada isótopo analisado é registrada 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 μm . Esse 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 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.

3.5.5- Análise quantitativa do perfil de difusão

Para estudos de difusão, o espectro SIMS (sinal iônico secundário versus tempo) deverá ser convertido em concentração em profundidade. Como o SIMS é uma técnica isotópica, todos os possíveis isótopos do níquel podem ser detectados. Entretanto neste trabalho, somente os perfis de difusão dos isótopos ^{58}Ni e ^{60}Ni serão determinados. A partir dos sinais dos íons secundários negativos e positivos dos ^{58}Ni e ^{60}Ni gerados por um feixe de Cs^+ , de 10 KeV, serão utilizadas as expressões:

$$C(^{58}\text{Ni}) = K \cdot I(^{58}\text{Ni}) \quad \text{e} \quad C(^{60}\text{Ni}) = K \cdot I(^{60}\text{Ni}) \quad (3.79)$$

onde: $C(^{58}\text{Ni})$ e $C(^{60}\text{Ni})$ são as concentrações dos isótopos ^{58}Ni e ^{60}Ni , K é uma constante adimensional e I representa o sinal iônico do isótopo correspondente em cada caso.

Consideraremos neste trabalho somente o caso para análise de impureza presente em baixa concentração.

A equação (3.79) mostra que a concentração relativa à impureza Ni, isto é, $C(\text{Ni})$ é proporcional aos sinais iônicos secundários da mesma, ou seja, $I(\text{Ni})$.

3.6- PROPRIEDADES DO Cr_2O_3

3.6.1- Estrutura

O óxido de cromo é muito importante tecnologicamente, pois é o constituinte majoritário dos filmes protetores que crescem sobre aços inoxidáveis e, também, sobre outras ligas resistentes à oxidação a alta temperatura. Este óxido tem a estrutura do coríndon, isto é, a do Al_2O_3 . Os íons oxigênio formam uma estrutura hexagonal compacta, com os cátions trivalentes ocupando 2/3 dos sítios intersticiais octaédricos (Hoshino et al., 1983).

O Cr_2O_3 possui uma densidade teórica igual a $5,21\text{g/cm}^3$ e sua temperatura de fusão é igual a 2266°C .

Experiências com o óxido de cromo a altas temperaturas tornam-se limitadas, pois o Cr_2O_2 evapora a partir de 1000°C .

3.6.2- Defeitos pontuais no Cr_2O_3

O óxido de cromo pode se comportar como um semicondutor tanto do tipo p ou do tipo n, dependendo da temperatura e da pressão de oxigênio. Os defeitos atômicos majoritários são lacuna de cromo ionizada três vezes negativamente $\left[\text{V}_{\text{Cr}}''' \right]$, à alta pressão parcial de oxigênio e cromo intersticial ionizado três vezes positivamente $\left[\text{Cr}_i^{\bullet\bullet\bullet} \right]$ à baixa pressão parcial de oxigênio (Sabioni et al., 1992a).

O óxido de cromo é considerado um semicondutor do tipo p a altas pressões parciais de oxigênio, tendo como defeito majoritário lacunas de cromo ionizadas negativamente três vezes (Sabioni et al., 1992a).

Utilizando a notação de Kröger e Vink (1956), a formação desses defeitos no Cr_2O_3 é descrita pela equação (Sabioni et al., 1992a):



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

$$3 \left[\text{V}_{\text{Cr}}''' \right] = \left[\text{h}^\bullet \right] \quad (3.81)$$

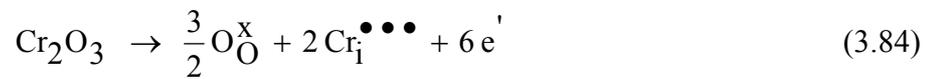
A constante de equilíbrio da equação (3.80) é dada pela lei de ação das massas, da seguinte forma:

$$K_1 = \left[\text{V}_{\text{Cr}}''' \right]^2 \cdot \left[\text{h}^\bullet \right]^6 \cdot p\text{O}_2^{-3/2} \quad (3.82)$$

Das equações (3.81) e (3.82) vem:

$$\left[V_{Cr}''' \right] \propto pO_2^{3/16} \quad (3.83)$$

Nas condições de baixas pressões parciais de oxigênio o Cr_2O_3 é considerado um semicondutor do tipo n, tendo como defeito atômico majoritário o $Cr_i^{\bullet\bullet\bullet}$, formado pela equação:



onde a condição de eletroneutralidade é dada por:

$$3 \left[Cr_i^{\bullet\bullet\bullet} \right] = \left[e' \right] \quad (3.85)$$

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

$$\left[Cr_i^{\bullet\bullet\bullet} \right] \propto pO_2^{-3/16} \quad (3.86)$$

As equações (3.83) e (3.86) mostram a variação das concentrações de diferentes defeitos pontuais da subrede do cromo com a pressão parcial de oxigênio. Há numerosas outras possibilidades que podem ser encontradas em (Sabioni et al., 1992).

3.7- DIFUSÃO CATIÔNICA NO Cr_2O_3

Para entender a formação da camada de óxido de cromo durante o processo de oxidação, as propriedades de transporte nesse óxido devem ser conhecidas. Não somente as difusividades do cromo e do oxigênio são de interesse, mas também a difusão de cátions estranhos como os de Fe, Mn, Ni e o transporte de elementos não metálicos. A difusão desses cátions, quando são constituintes de determinadas ligas, desempenha um importante papel, que é o de favorecer o crescimento de camadas externas de espinélio sobre o filme protetor. Por outro lado, em atmosfera sulfurosa a baixas pressões de oxigênio, a difusão desses cátions acontece favorecendo o crescimento de sulfetos. Numa atmosfera de gás-carbono, o crescimento desses sulfetos sob a camada mais externa de óxido, correlacionada com a difusão externa do Fe, Mn, Ni e Cr, parece ser responsável pela deterioração desses materiais (Lobnig et al., 1992).

Em muitos processos tecnológicos em elevadas temperaturas, as ligas à base de ferro e níquel são usadas com o cromo em maior quantidade. Sob condições de oxidação, o cromo é oxidado preferencialmente, formando uma camada densa de Cr_2O_3 , muito aderente e de crescimento lento. Este processo confere à liga uma boa resistência à corrosão (Lobnig et al., 1992).

Para fins de comparação e discussão, neste trabalho consideraremos os resultados da autodifusão do cromo obtidos por Tsai (1996) e da heterodifusão do Fe e Mn obtidos por Sabioni et al. (2003) e Sabioni et al. (2006), respectivamente, onde foram utilizadas amostras sintéticas e faixas de temperaturas similares.

Tsai (1996) num estudo sobre a difusão do cromo em policristais de Cr_2O_3 sintéticos a uma pressão de oxigênio igual a 0,1atm encontrou os seguintes resultados:

Difusão do cromo em policristais de Cr_2O_3 para $700^\circ\text{C} \leq T \leq 900^\circ\text{C}$

- Difusão em volume:

$$D (\text{cm}^2/\text{s}) = 4,6 \times 10^{-9} \exp[-(186\text{kJ} / \text{mol}) / R T] \quad (3.87)$$

- Difusão em contornos de grãos:

$$\alpha \cdot D'(\text{cm}^2/\text{s}) = 2,0 \times 10^{-8} \exp[-(88\text{kJ/mol})/RT], \alpha = 1 \quad (3.88)$$

Sabioni et al. (2003) realizaram um estudo detalhado da difusão do ferro no óxido de cromo, em filmes e em policristais, em função da temperatura e da pressão de oxigênio. Nas condições estudadas não houve efeito da pressão de oxigênio. Nesse estudo foram determinadas as seguintes relações de Arrhenius:

Difusão do ferro em Cr_2O_3 policristalino para $740^\circ\text{C} \leq T \leq 1100^\circ\text{C}$

- Difusão em volume:

$$D(\text{cm}^2/\text{s}) = 4,3 \times 10^{-9} \exp[-(181 \pm 56)\text{kJ/mol}/RT] \quad (3.89)$$

- Difusão em contornos de grãos:

$$\alpha \cdot D'(\text{cm}^2/\text{s}) = 1,2 \times 10^4 \exp[-(347 \pm 20)\text{kJ/mol}/RT], \alpha \neq 1 \quad (3.90)$$

Sabioni et al. (2006) estudaram a difusão do manganês em óxido de cromo policristalino. Este estudo foi realizado em uma faixa de temperatura de 700 a 1100°C sob uma pressão de oxigênio de 10^{-4} atm, utilizando-se a técnica SIMS para estabelecer os perfis de penetração. Foram determinados os coeficientes de difusão em volume (D), e os parâmetros ($\alpha \cdot D' \cdot \delta$) de difusão em contornos de grãos para os policristais e filmes. Nesse estudo foram determinadas as seguintes relações de Arrhenius:

Difusão do manganês em policristais de Cr_2O_3 para $900^\circ\text{C} \leq T \leq 1100^\circ\text{C}$

- Difusão em volume:

$$D'(\text{cm}^2/\text{s}) = 4,8 \times 10 \exp[-(228 \pm 50)\text{kJ/mol}/RT] \quad (3.91)$$

- Difusão em contornos de grãos:

$$\alpha \cdot D'(\text{cm}^2 / \text{s}) = 3,4 \times 10^{-4} \exp[-(170 \pm 20)\text{kJ} / \text{mol} / \text{R T}] \quad (3.92)$$

Consideraremos também, para fins de comparação e discussão, os resultados do estudo realizado por Lobnig et al. (1992) sobre a difusão dos cátions de Cr, Fe, Mn e Ni em Cr_2O_3 a 900°C . O trabalho de Lobnig parece ser o único na literatura para a difusão do Ni no Cr_2O_3 , onde as medidas de coeficientes de difusão foram feitas sobre camadas de Cr_2O_3 crescidas sobre as ligas Fe-20Cr e Fe-20Cr-12Ni. Para todos os traçadores, os coeficientes de difusão, em volume, encontrados foram de três a cinco ordens de grandeza menores que os coeficientes de difusão em contornos de grãos. Foi constatado que a difusividade, em volume do Mn é cerca de duas ordens de grandeza maior que para os demais cátions, principalmente no óxido de cromo crescido sobre a liga Fe-20Cr-12Ni. Neste trabalho, concluíram, também, que os valores dos coeficientes de difusão do Cr, Fe e Ni estão na mesma ordem de grandeza.

A tabela 3.1, mostra os valores dos coeficientes de difusão do níquel sobre as ligas Fe-20Cr e Fe-20Cr-12Ni, em volume (D), o produto entre o coeficiente de difusão em contorno de grão (D') e a largura do contorno de grão (δ), obtidos por (Lobnig et al., 1992).

Tabela 3.1 – Valores de coeficientes de difusão; (Lobnig et al., 1992)

Tipo de Liga	Traçador	Tempo de aquecimento	D (cm^2 / s)	D'. δ (cm^3 / s)
Fe-20Cr	Ni	10 min	3×10^{-15}	2×10^{-19}
Fe-20Cr	Ni	17 min	6×10^{-15}	3×10^{-18}
Fe-20Cr	Ni	4 hr	8×10^{-16}	2×10^{-19}
Fe-20Cr-12Ni	^{62}Ni	15 min	5×10^{-15}	5×10^{-19}
Fe-20Cr-12Ni	^{62}Ni	4 hr	4×10^{-16}	1×10^{-19}

CAPÍTULO 4: MATERIAIS E MÉTODOS

4.1- MATERIAIS

Na realização deste trabalho foram utilizadas amostras de Cr_2O_3 , monocristalinas e policristalinas, com elevado grau de pureza e alta densidade, isto é, superior a 99% da densidade teórica.

4.1.1- Preparação das amostras

i) Monocristal de Cr_2O_3

As amostras monocristalinas de Cr_2O_3 com 99,99% de pureza foram preparadas pelo processo de fusão a chama (Flame Fusion Method) e são do mesmo lote das usadas num trabalho prévio onde foi medida a difusão do Cr em monocristais de Cr_2O_3 (Sabioni et al., 1992a, 1992b). Esse material foi fornecido pela Labelcomat (Bélgica), em forma de cilindros de 5mm de diâmetro e 20mm de comprimento. Para o estudo de difusão em monocristais é sempre importante especificar a direção de difusão. Na realização deste trabalho, as amostras com 2mm de espessura e 5mm de diâmetro foram cortadas de tal sorte que a maior face fosse paralela ao plano $(01\bar{1}2)$, isto é, a 57.7° do plano (0001) .

ii) Policristal de Cr_2O_3

As amostras policristalinas sintéticas de óxido de cromo utilizadas neste trabalho são do mesmo lote das usadas num trabalho prévio para medir autodifusão do Cr em contornos de grãos de Cr_2O_3 , (Sabioni et al., 1992c). Estes policristais de Cr_2O_3 foram preparados através de prensagem a quente (hot-pressing - HP), a 1450°C sob uma pressão de 48 MPa durante 40 minutos, usando um pó de alta pureza (99,999%) fornecido pela Johnson Matthey

Corporation. Estas amostras têm uma densidade próxima da densidade teórica do Cr_2O_3 , isto é, $5,21 \text{ g/cm}^3$, e um tamanho de grão com cerca de $6 \mu\text{m}$.

A densidade dessas amostras obtidas foi elevada devido ao processo de prensagem a quente (HP), que é o método mais eficiente para obtenção de policristais densos de Cr_2O_3 para experimentos de difusão (Sabioni et al., 1992c).

4.2- CORTE E POLIMENTO DAS AMOSTRAS PARA ENSAIOS DE DIFUSÃO

As amostras tanto mono e policristalinas foram cortadas em tamanho e formas adequadas ao experimento de difusão, usando-se uma máquina de corte modelo ISOMET 1000 – Precision Saw (Buehler) equipada com uma serra circular diamantada (Figura 4.1). As dimensões típicas para uma parte das amostras policristalinas foram $5,2\text{mm} \times 4,0\text{mm} \times 1,0\text{mm}$ e para a outra $5,2\text{mm} \times 3,8\text{mm} \times 1,0\text{mm}$. As dimensões das amostras monocristalinas foram de $2,0\text{mm}$ de espessura e $5,0\text{mm}$ de diâmetro.

Tendo em vista a importância da reprodutibilidade do experimento para determinação das medidas dos coeficientes de difusão, a qualidade do polimento é fundamental. Portanto, as amostras foram selecionadas e embutidas em resina acrílica (Acrifix Kit – Strues) de cura a frio, de modo a possibilitar o manuseio durante o processo de preparação da superfície da amostra. O desbaste inicial foi feito numa politriz automática do tipo Phoenix 4000 (Figura 4.2) utilizando-se um disco de acrílico e suspensões de diamante com granulometria de $15 \mu\text{m}$ e $6 \mu\text{m}$ até se obter uma superfície plana. No polimento final foram utilizados feltros especiais e suspensão de diamante com granulometria de $6, 3, 1$ e $0,25 \mu\text{m}$ (Buehler). As amostras foram polidas até obter-se uma superfície bem plana, com acabamento especular, conveniente para esse tipo de experimento.



Figura. 4.1 – Fotografia da máquina de corte das amostras de Cr_2O_3



Figura. 4.2 – Fotografia da politriz automática utilizada no polimento das amostras de Cr_2O_3 .

4.3- CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL DO Cr_2O_3

A caracterização de amostras é um conjunto de informações obtidas sobre as características químicas, cristalográficas e microestruturais. Informações sobre a presença de discordâncias ou de subcontornos de grão e verificação de possíveis anisotropias de difusão ao longo de determinados eixos de amostras monocristalinas são de fundamental importância. Os 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 as impurezas presentes e os desvios da estequiometria de certos compostos (óxidos de metais de transição, carbetos e nitretos, dentre outros) (Sabioni et al, 1996).

A não caracterização correta das amostras é considerada uma das principais causas das dispersões de dados de difusão publicados por diferentes autores (Sabioni et al, 1996).

No caso das amostras policristalinas de Cr_2O_3 utilizadas neste trabalho, a caracterização microestrutural foi realizada através de um microscópio óptico quantitativo do tipo LEICA DMRX, do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da UFOP.

A Figura 4.3 mostra a micrografia de uma amostra de Cr_2O_3 sintético obtida após a preparação ceramográfica e ataque térmico para revelação dos grãos. O ataque térmico foi realizado a 1.150°C , durante 40 minutos em um forno tubular marca QUIMIS. Conforme mostra a micrografia, os óxidos sintéticos são densos (densidade próxima do valor da densidade teórica), e o tamanho de grão, determinado pelo método do intercepto médio, é de aproximadamente $6\mu\text{m}$.

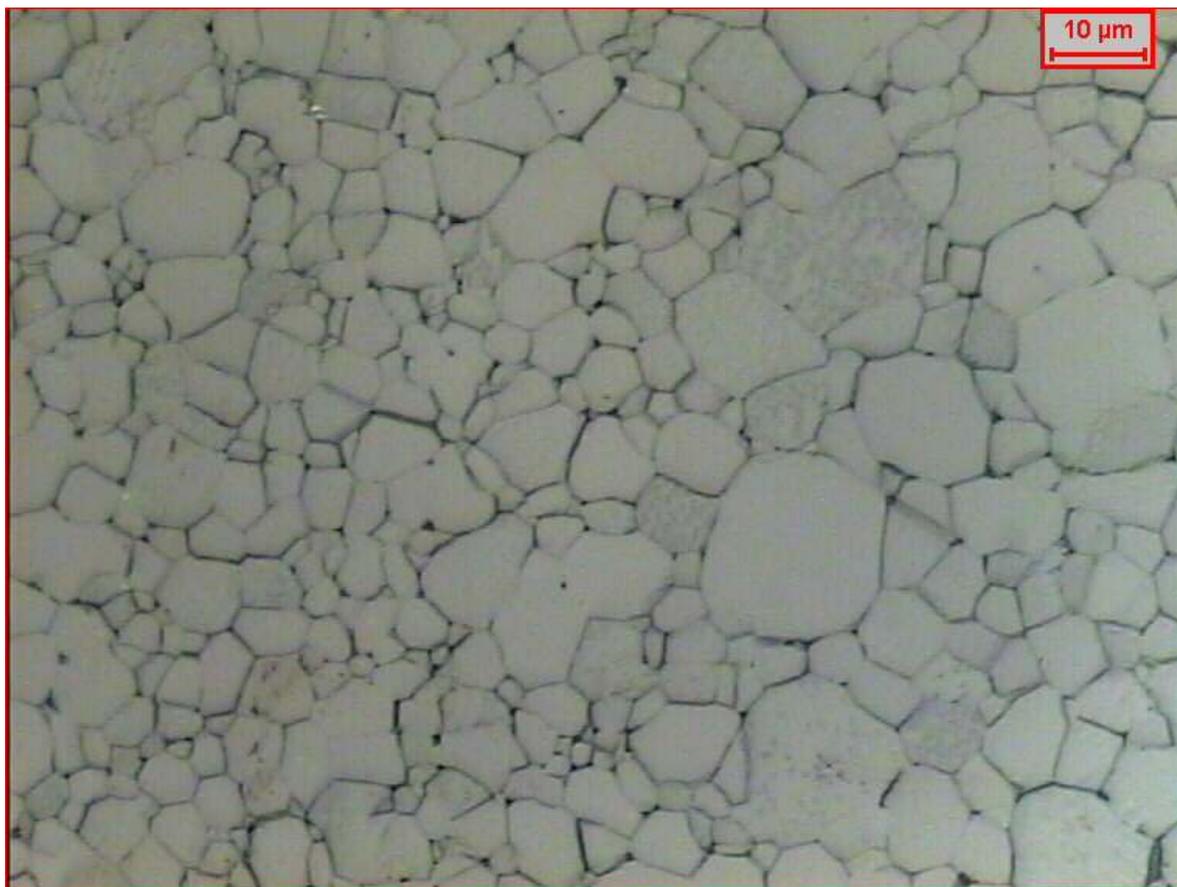


Figura 4.3- Microscopia óptica de uma amostra de Cr_2O_3 sintético

4.4 - EXPERIMENTOS DE DIFUSÃO

4.4.1- Aplicação do traçador

Para o estudo da autodifusão e heterodifusão, o traçador (radioativo ou não-radioativo) é geralmente, aplicado na forma de um filme sobre uma superfície polida da amostra.

No caso desse trabalho, sobre as superfícies das amostras de Cr_2O_3 , previamente preparadas, foi depositado um filme fino de níquel com espessura nominal de 20nm no CDTN/ CNEN.

A preparação desse filme foi feita por evaporação em alto vácuo ($4 \cdot 10^{-9}$ mbar), com aquecimento do níquel através de um feixe de elétrons (e-beam).

O níquel utilizado nesse experimento foi fornecido pela Alfa-Aesar / Puratronic e tem elevada pureza (99,9945%).

4.2.2- Tratamento térmico de difusão

Os tratamentos térmicos de difusão foram realizados em forno tubular, marca EDS, programável com temperatura e atmosfera controladas (Figura 4.4). Os ensaios foram realizados entre 800 e 1100°C e a pressão de oxigênio de 10 Pa (10^{-4} atm) obtida através de uma mistura padrão de argônio (Ar) com 100ppm de O₂, a uma pressão total de 10^5 Pa, no Laboratório de Difusão de Materiais / DEFIS / UFOP.



Figura. 4.4 – Montagem experimental utilizada no tratamento térmico de difusão

4.2.3- Determinação dos perfis de difusão do ^{58}Ni e ^{60}Ni

Após os tratamentos térmicos, os perfis de difusão do níquel no óxido de cromo foram determinados por Espectrometria de Massa de Íons Secundários (Secondary Ion Mass Spectrometry – SIMS) (Sabioni, 1996).

As análises SIMS foram realizadas em parceria com o Laboratoire des Matériaux Hors-Équilibre da Université ParisXI.

O método de análise para determinação de perfis de difusão por SIMS foi revisto na seção 3.5.

Para estudos de difusão, o espectro SIMS (sinal iônico secundário versus tempo) deve ser convertido em concentração do elemento em estudo em função da profundidade na amostra. Como o SIMS é uma técnica isotópica, todos os possíveis isótopos do níquel podem ser detectados. Entretanto neste trabalho, somente os perfis de difusão dos isótopos ^{58}Ni e ^{60}Ni foram determinados. A partir dos sinais dos íons secundários negativos e positivos dos ^{58}Ni e ^{60}Ni gerados por um feixe primário de O^{2+} , de 10 KeV, foram utilizadas as expressões:

$$C(^{58}\text{Ni}) = K \cdot I(^{58}\text{Ni}) \quad \text{e} \quad C(^{60}\text{Ni}) = K \cdot I(^{60}\text{Ni}) \quad (4.1)$$

onde: $C(^{58}\text{Ni})$ e $C(^{60}\text{Ni})$ são as concentrações dos isótopos ^{58}Ni e ^{60}Ni ; K é uma constante adimensional e I representa o sinal iônico do isótopo correspondente em cada caso.

4.2.4- Determinação dos coeficientes de difusão do níquel

Para a determinação dos coeficientes de difusão em volume utilizou-se as equações (3.70) e (3.72) para difusão em filmes finos e filmes espessos, respectivamente, já descritas detalhadamente no Capítulo 3.

Conforme será mostrado no Capítulo 5, nas condições experimentais deste trabalho, os perfis de difusão do níquel em óxido de cromo policristalino mostraram duas regiões distintas. A primeira, próxima à superfície, onde há um rápido decréscimo da concentração e uma segunda, a maiores profundidades, onde a concentração decresce lentamente.

A concentração próxima da superfície geralmente corresponde à contribuição da difusão em volume e a concentração a maiores profundidades, isto é, a cauda da curva concentração versus profundidade corresponde à difusão em contornos de grãos. Entretanto, em alguns casos, pode ocorrer uma contribuição da difusão em contornos de grãos à primeira parte do perfil de difusão. Isto acontece devido ao tamanho médio dos grãos, isto é, quanto menor for o valor médio dos grãos, maior é a quantidade de contornos correspondentes e, conseqüentemente, maior será a difusão ao longo dos contornos de grãos bem como a difusão em volume a partir dos mesmos.

Para avaliar o efeito dos contornos de grãos sobre a difusão do níquel sobre o óxido de cromo policristalino, utilizou-se o seguinte procedimento: toma-se a primeira parte do perfil de difusão e determina-se o coeficiente de difusão utilizando-se uma solução apropriada da segunda lei de Fick. Tal coeficiente de difusão foi considerado como coeficiente de difusão em volume com contribuição do coeficiente de difusão em contornos de grãos.

Para determinar os coeficientes de difusão em volume D e os coeficientes de difusão em contornos de grãos D' foram utilizadas as equações (3.70) e (3.78) respectivamente. Para o cálculo dos coeficientes de difusão efetivo foi utilizada a equação de Hart. Estas equações foram descritas detalhadamente no Capítulo 3.

CAPÍTULO 5 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1- DETERMINAÇÃO DOS COEFICIENTES DE DIFUSÃO EM VOLUME, EM CONTORNOS DE GRÃOS E EFETIVO.

A Figura 5.1 mostra espectros típicos dos isótopos ^{58}Ni e ^{60}Ni , obtidos por Espectrometria de Massa de Íons Secundários (SIMS), após tratamento térmico de difusão do Ni no Cr_2O_3 monocristalino a 1000°C , sob uma pressão parcial de oxigênio de 10 Pa. A Figura 5.2 mostra os perfis da Figura 5.1 normalizados em relação à concentração superficial no tempo $t = 0$. Os perfis normalizados são idênticos, o que mostra que a difusividade do níquel independe do isótopo utilizado. Esses perfis de difusão foram determinados a partir dos sinais dos íons secundários positivos ^{58}Ni e ^{60}Ni gerados por um feixe primário de O^{2+} de 10 keV.

A partir de espectros SIMS como o da Figura 5.1, e utilizando-se as equações (4.1), foram estabelecidos perfis de difusão do ^{58}Ni e ^{60}Ni no Cr_2O_3 monocristalino e policristalino.

Após a deposição do filme sobre a superfície polida da amostra de óxido de cromo a distribuição do níquel estendeu-se até atingir uma espessura de cerca de 35nm. Um filme de ouro foi depositado sobre a amostra antes das análises SIMS. As condições escolhidas foram tais que permitiram uma melhor estabilidade dos sinais. A área afetada pela erosão foi de $150\ \mu\text{m}$ por $150\ \mu\text{m}$ e a zona analisada foi limitada por um diafragma de $33\ \mu\text{m}$ de diâmetro.

Após a determinação do perfil de difusão em profundidade, $I = f(t)$, através das análises SIMS, como mostrado na Figura 5.1, sendo t o tempo de sputtering, a profundidade da cratera foi medida por meio de um perfilômetro (KLA Tencor P₁). Estas medidas permitiram que as intensidades dos sinais iônicos SIMS fossem plotadas como função da profundidade da cratera formada na amostra.

As Figuras 5.3 e 5.4 mostram os perfis de difusão do níquel no Cr_2O_3 monocristalino a 900°C e 1000°C , respectivamente. Nessas figuras, são mostrados, também, os ajustes da equação (3.72) aos respectivos perfis de difusão.

Na Figura 5.5, em um mesmo gráfico, são mostrados os perfis de difusão do níquel nas amostras de Cr_2O_3 monocristalino e policristalino a 1100°C . No perfil do policristal, observamos duas regiões. A primeira, mais próxima da superfície, que é característica da difusão em volume ou difusão na rede, é similar ao perfil de difusão determinado no

monocristal, nas mesmas condições experimentais. Nesse caso, para determinar o coeficiente de difusão, foi feito um ajuste da equação (3.69), que prevê linearidade no gráfico $\ln C$ versus x^2 , a esta região do perfil para a determinação do coeficiente de difusão em volume. A Figura 5.6 mostra o gráfico $\ln C$ versus x^2 correspondente ao perfil de difusão da Figura 5.5, onde pode-se observar a similaridade da difusão, no policristal, próximo da superfície, correspondente à difusão em volume, e o perfil de difusão determinado no monocristal.

A segunda região, mais afastada da superfície e também denominada trecho da cauda do perfil de difusão, é característica da difusão em contornos de grãos.

Para as temperaturas de 900 e 1000°C, a equação utilizada foi a (3.72), pois nesse caso o filme foi considerado espesso.

As Figuras 5.7 e 5.8 mostram os perfis de difusão, com ajuste, utilizados para o cálculo do coeficiente de difusão em volume (D), após tratamento térmico de difusão a 900 e 1000°C, respectivamente.

As Figuras 5.9 a 5.11 mostram resultados de gráficos $\ln C$ versus $x^{6/5}$ que permitiram a determinação do gradiente $\partial \ln C / \partial x^{6/5}$ na cauda da curva, região onde predomina a difusão em contornos de grãos. Esse gradiente foi utilizado na equação (3.78), equação de Le Claire, para a determinação do produto $\alpha \cdot D' \cdot \delta$, onde D' é o coeficiente de difusão, δ é a largura dos contornos de grãos e α é um número adimensional denominado fator de segregação.

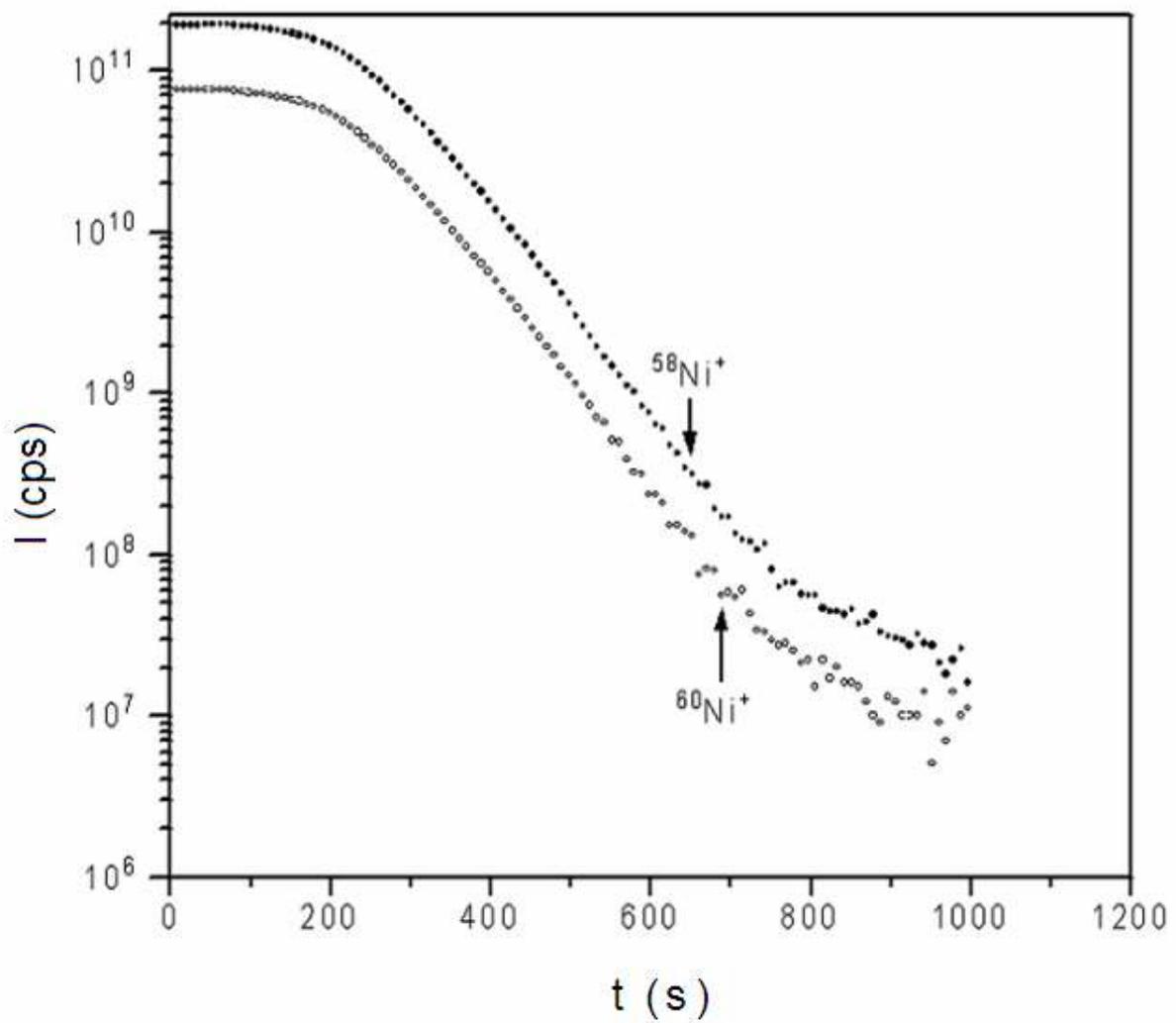


Figura 5.1 – Espectros SIMS típicos dos isótopos ^{58}Ni e ^{60}Ni após tratamento térmico de difusão no Cr_2O_3 monocristalino, a 1000°C .

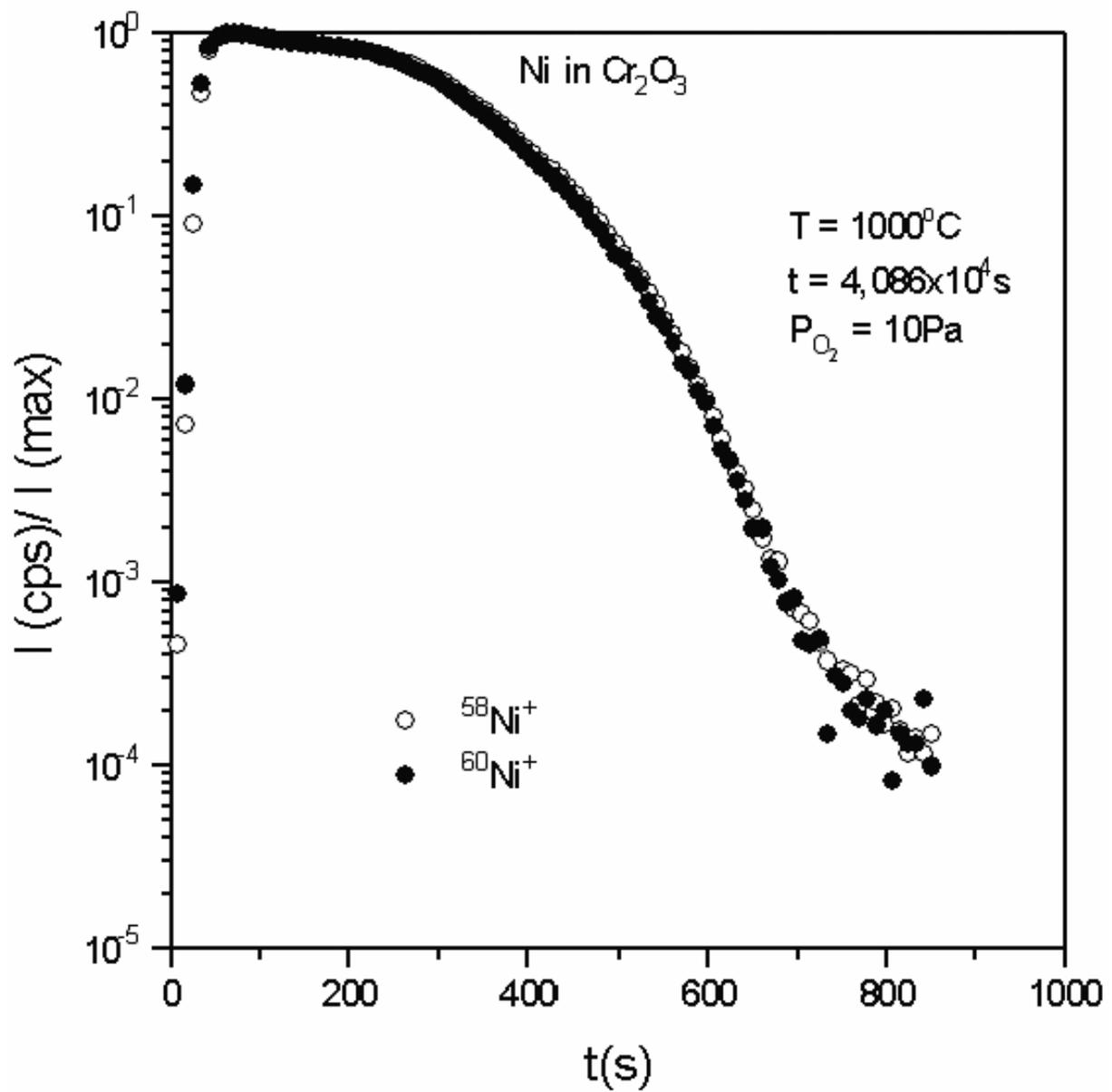


Figura 5.2 – Perfis de difusão dos isótopos ⁵⁸Ni e ⁶⁰Ni normalizados em relação à concentração máxima superficial.

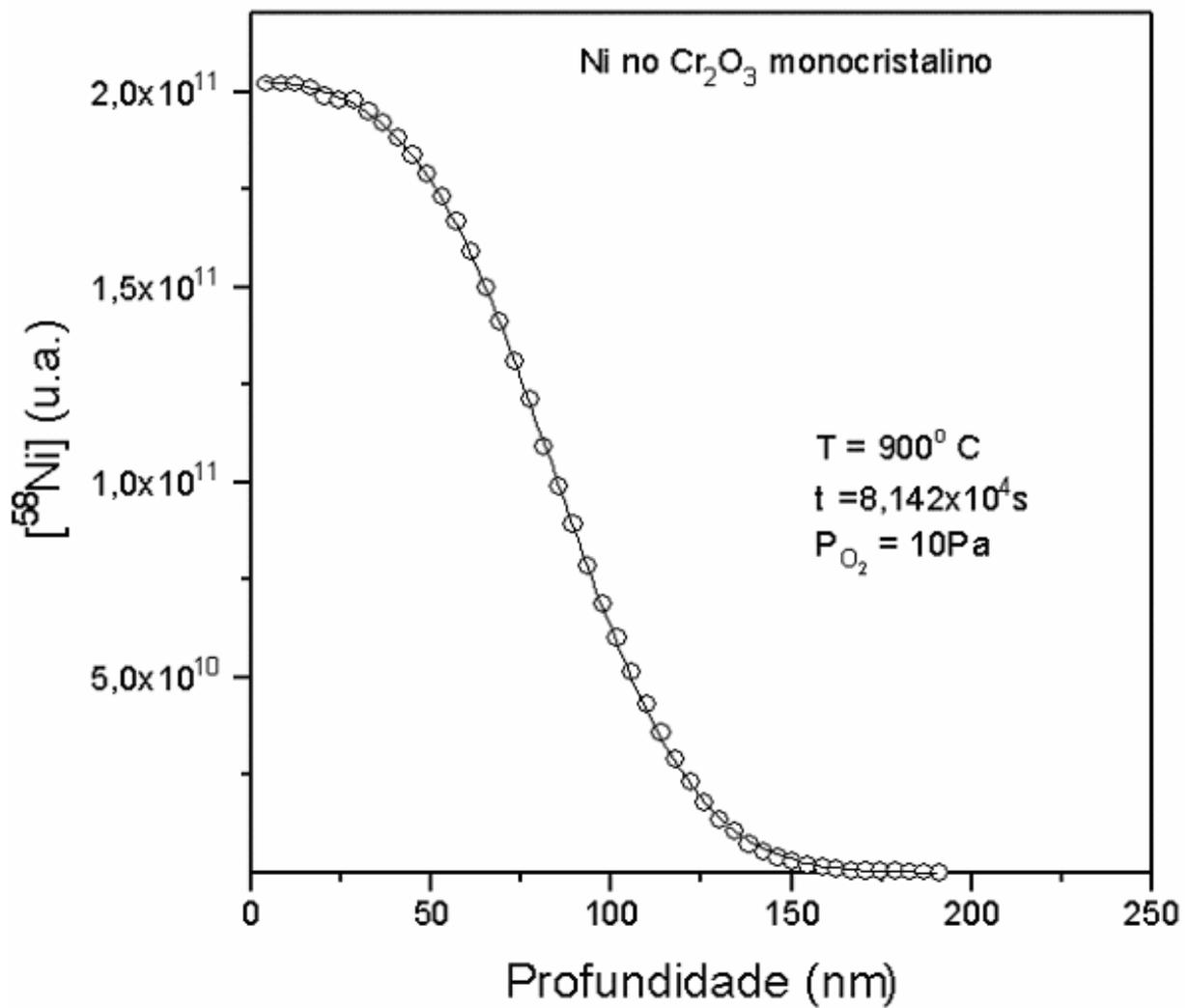


Figura 5.3 – Perfil de difusão do ⁵⁸Ni no Cr₂O₃ monocristalino, após tratamento térmico de difusão a 900°C ajustado à equação (3.72), por regressão não-linear.

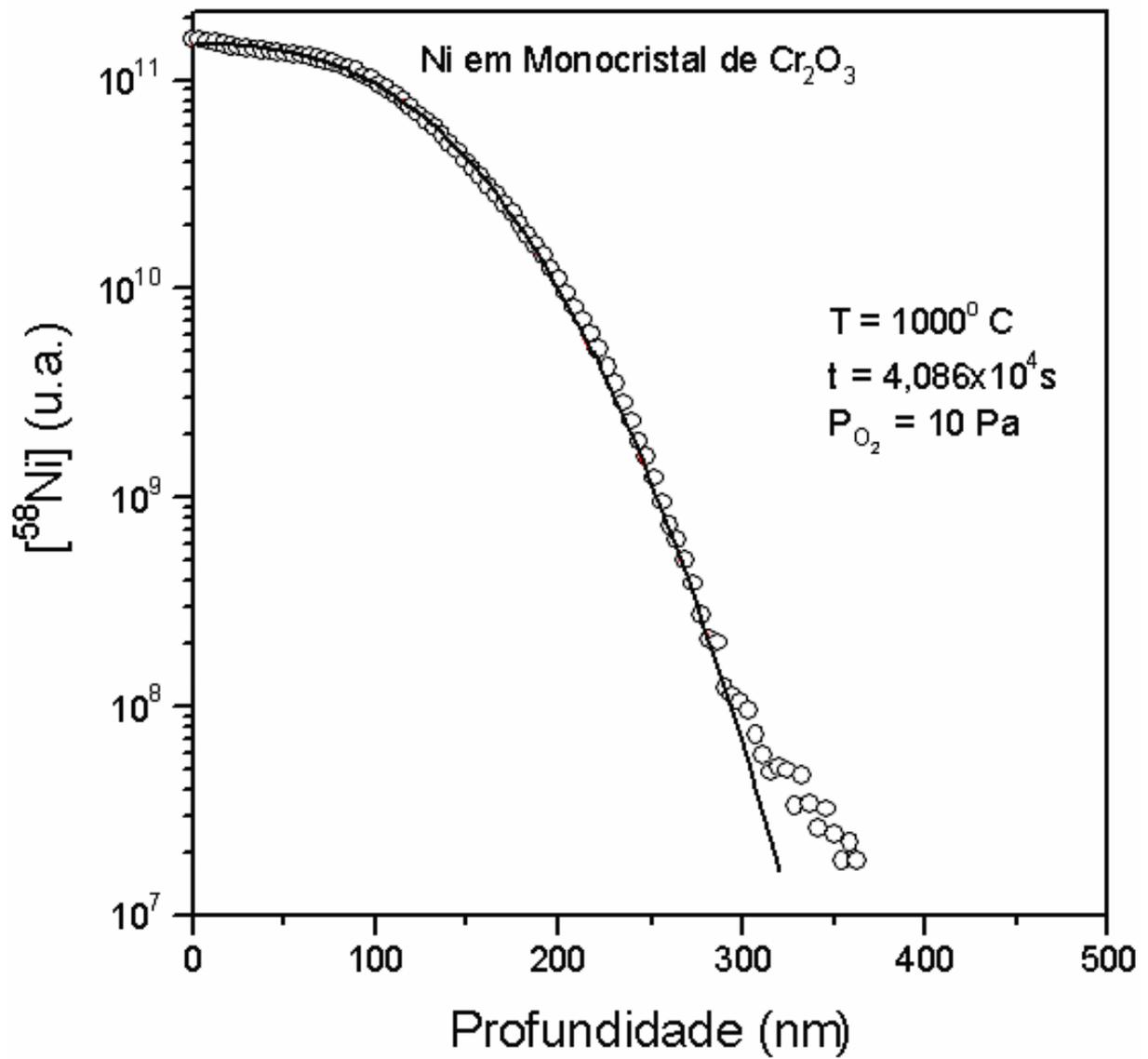


Figura 5.4 – Ajuste da equação (3.72) ao perfil de difusão do ^{58}Ni no Cr_2O_3 monocristalino, após tratamento térmico de difusão a 1000°C .

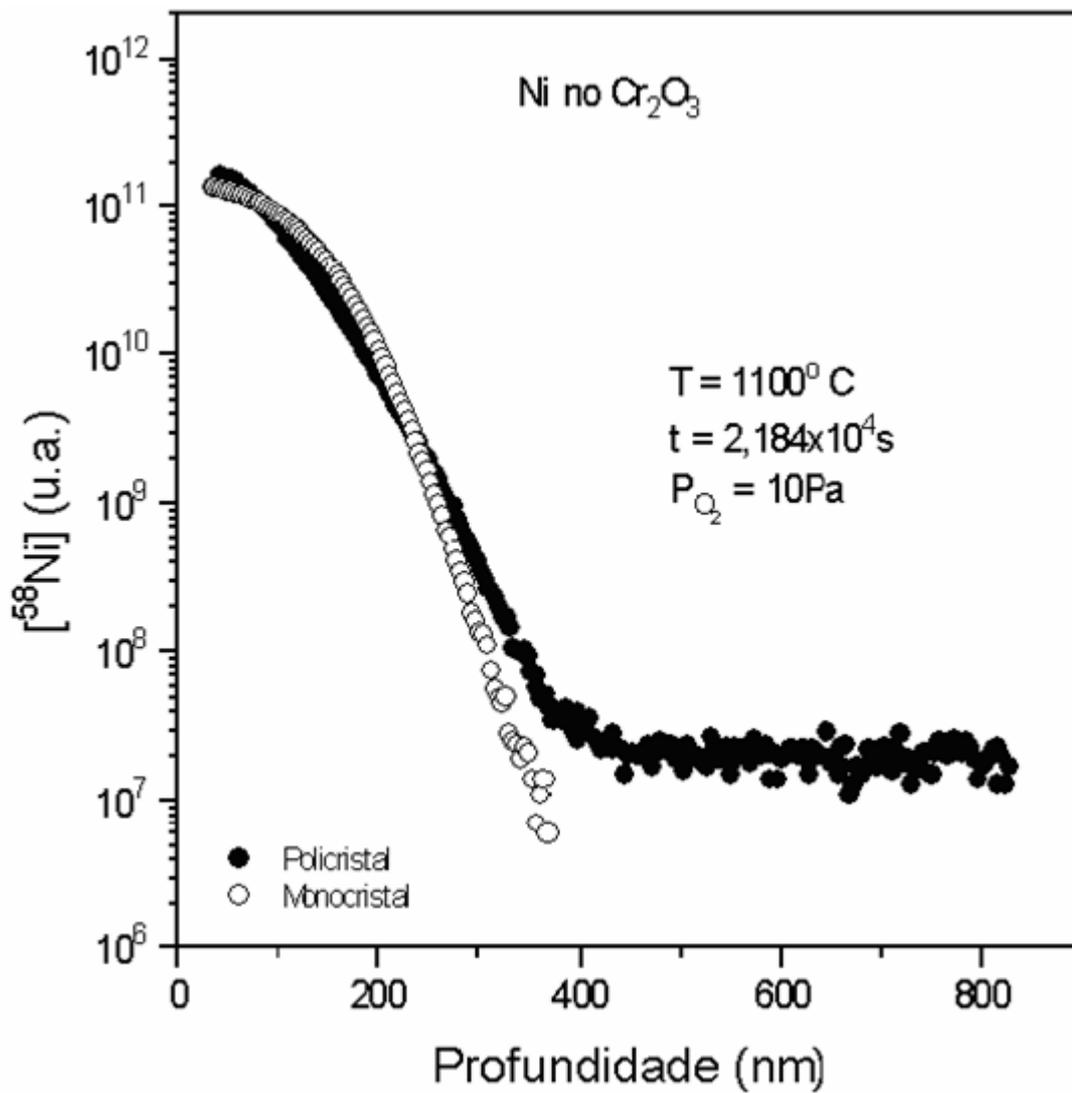


Figura 5.5 – Perfis de difusão do ^{58}Ni no Cr_2O_3 monocristalino e policristalino, após tratamento térmico de difusão 1100°C .

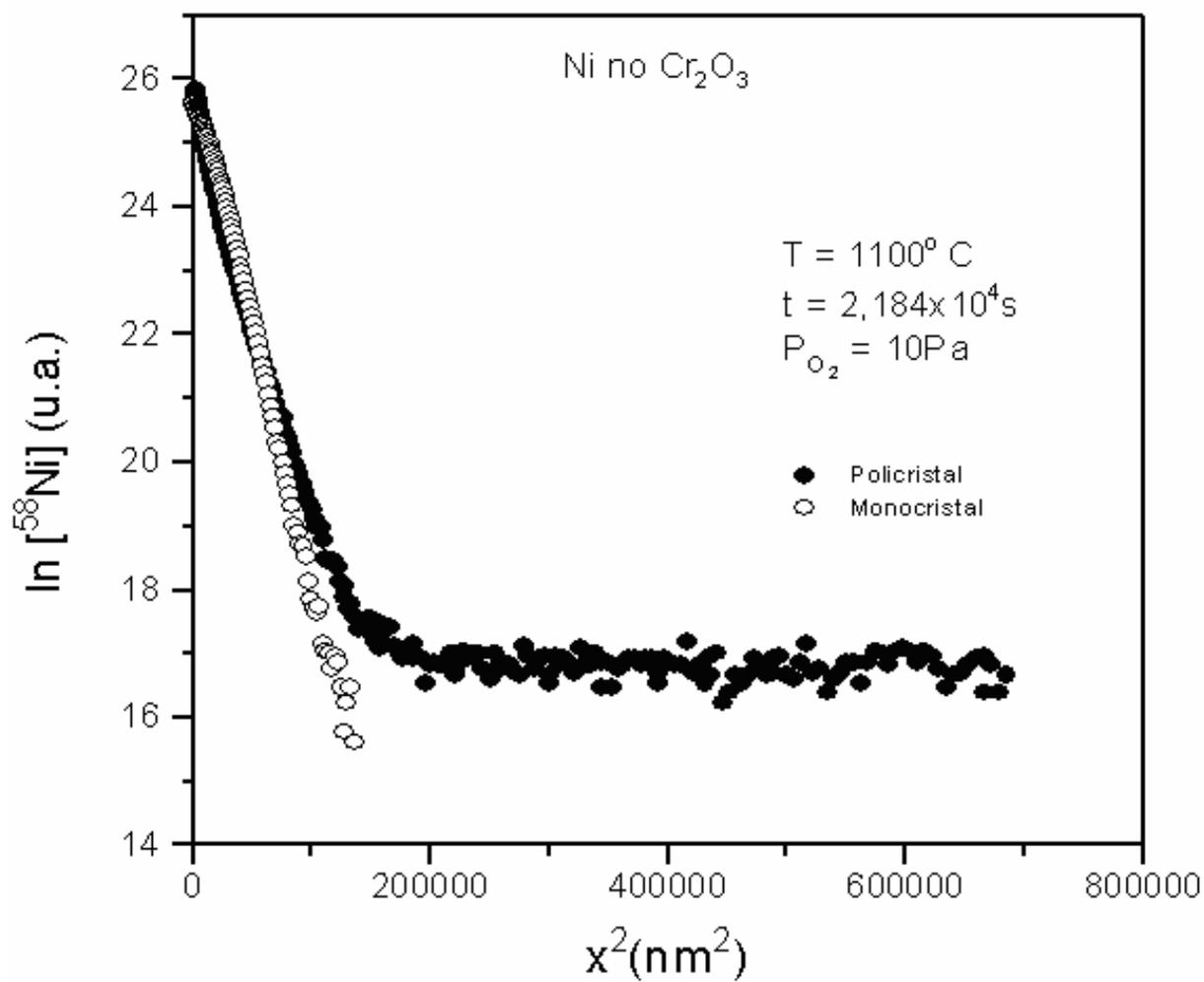


Figura 5.6 – Perfil de difusão $\ln[{}^{58}\text{Ni}]$ versus x^2 para a difusão do ${}^{58}\text{Ni}$ no Cr_2O_3 monocristalino e policristalino, após tratamento térmico de difusão a 1100°C .

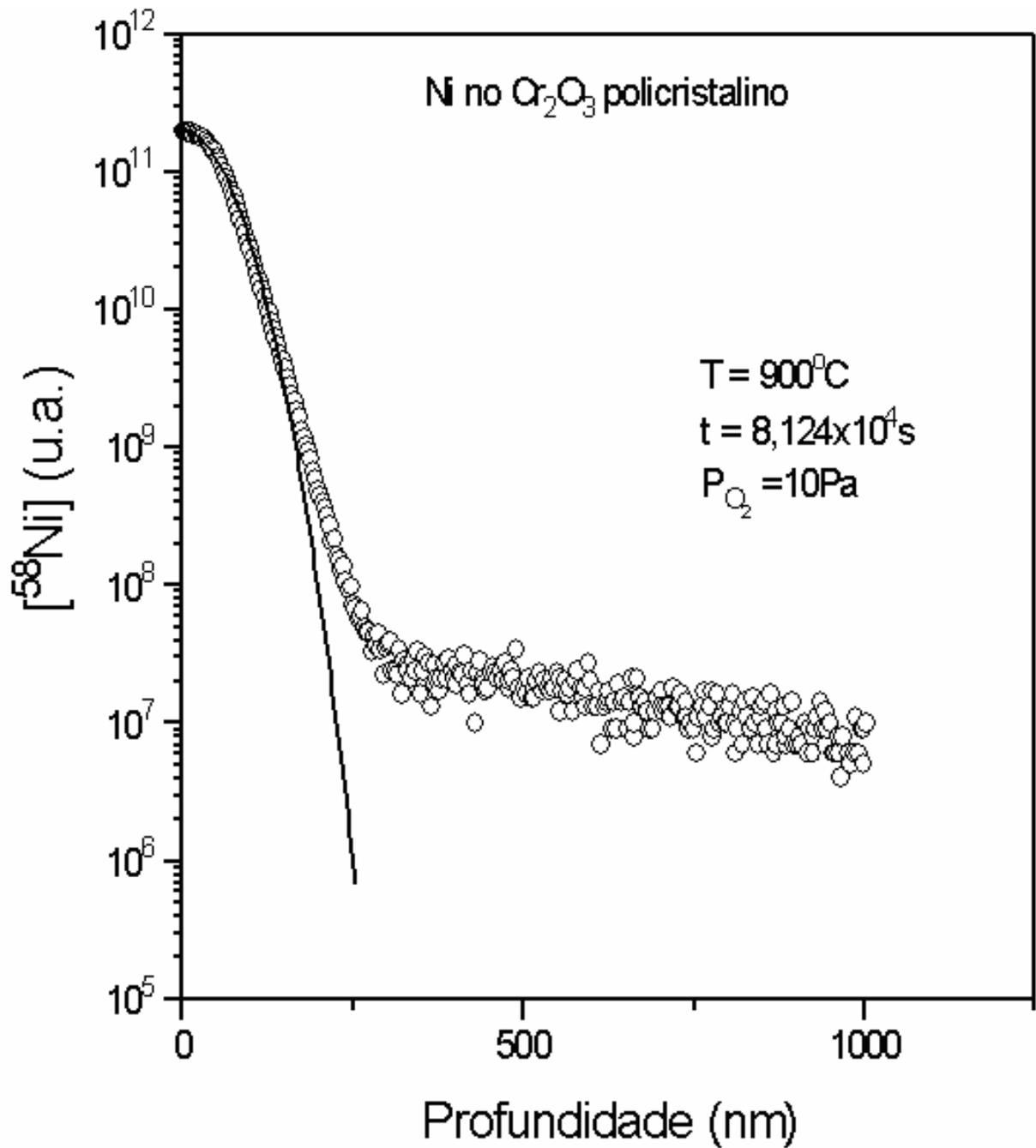


Figura 5.7 – Perfil de difusão do ⁵⁸Ni no Cr₂O₃ policristalino, após tratamento térmico de difusão a 900°C.

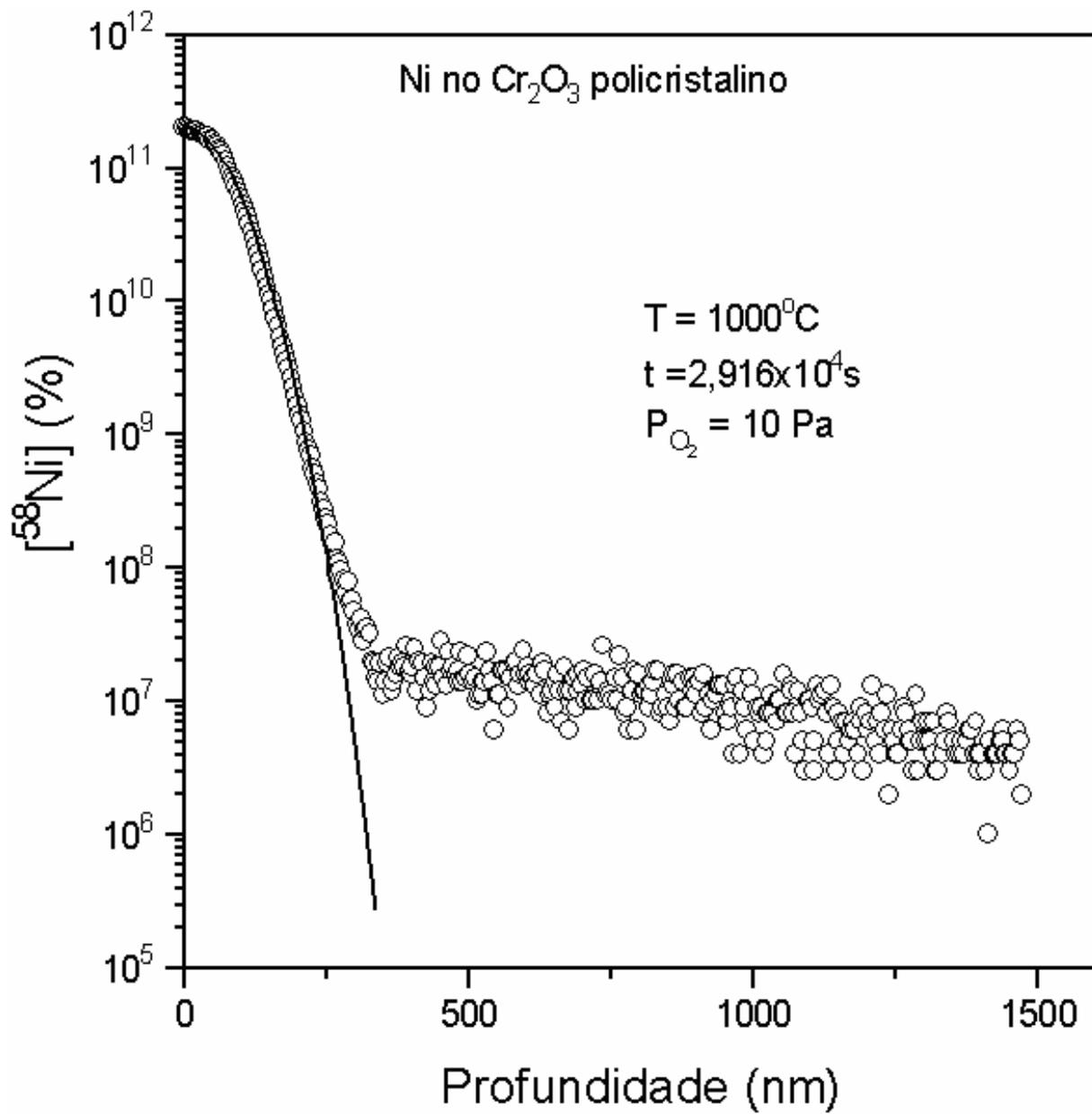


Figura 5.8 – Perfil de difusão do ⁵⁸Ni no Cr₂O₃ policristalino, após tratamento térmico de difusão a 1000°C.

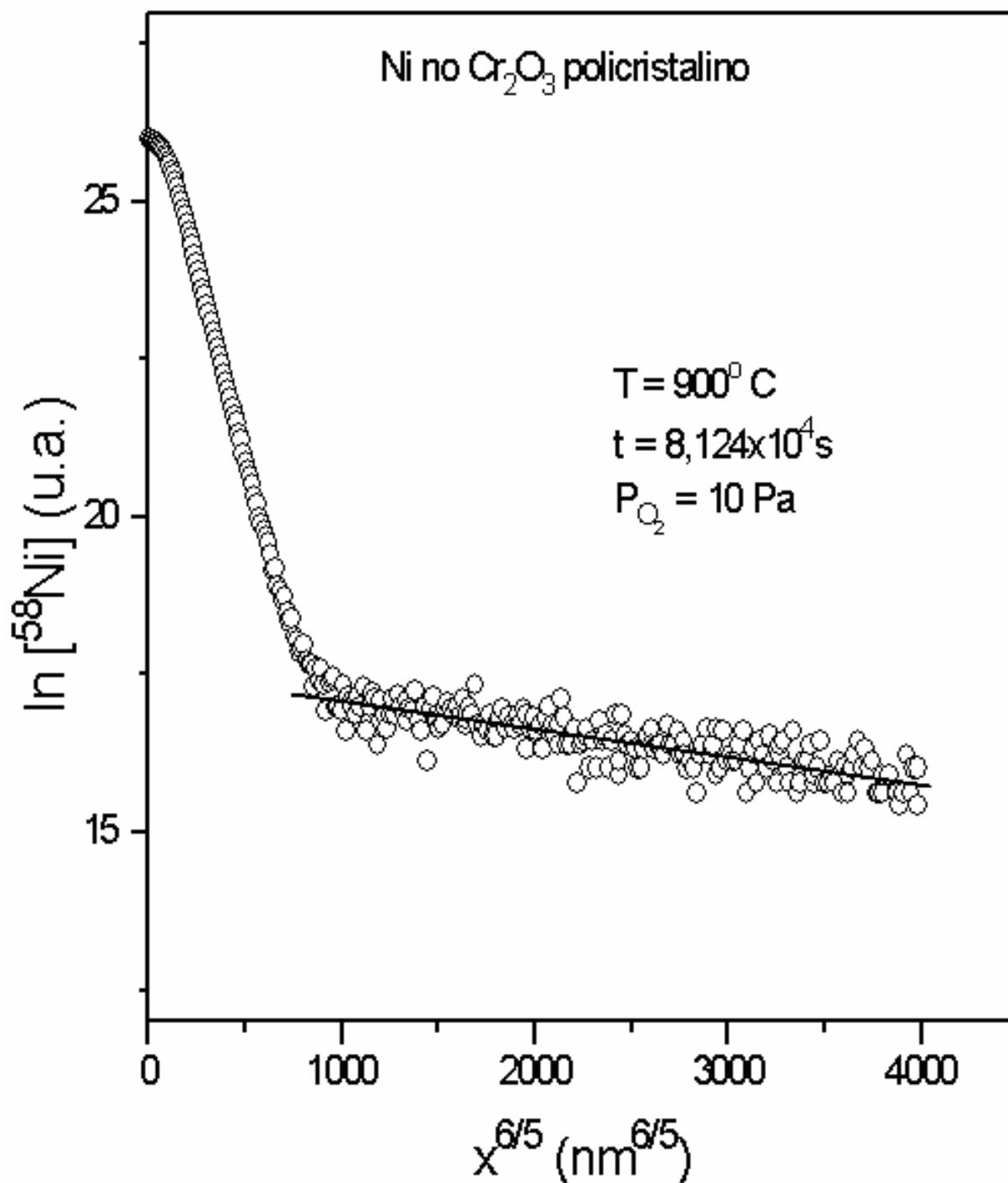


Figura 5.9 – Perfil de difusão $\ln[^{58}\text{Ni}]$ versus $x^{6/5}$, com ajuste linear na cauda, do ^{58}Ni no Cr_2O_3 policristalino, após tratamento térmico de difusão a 900°C .

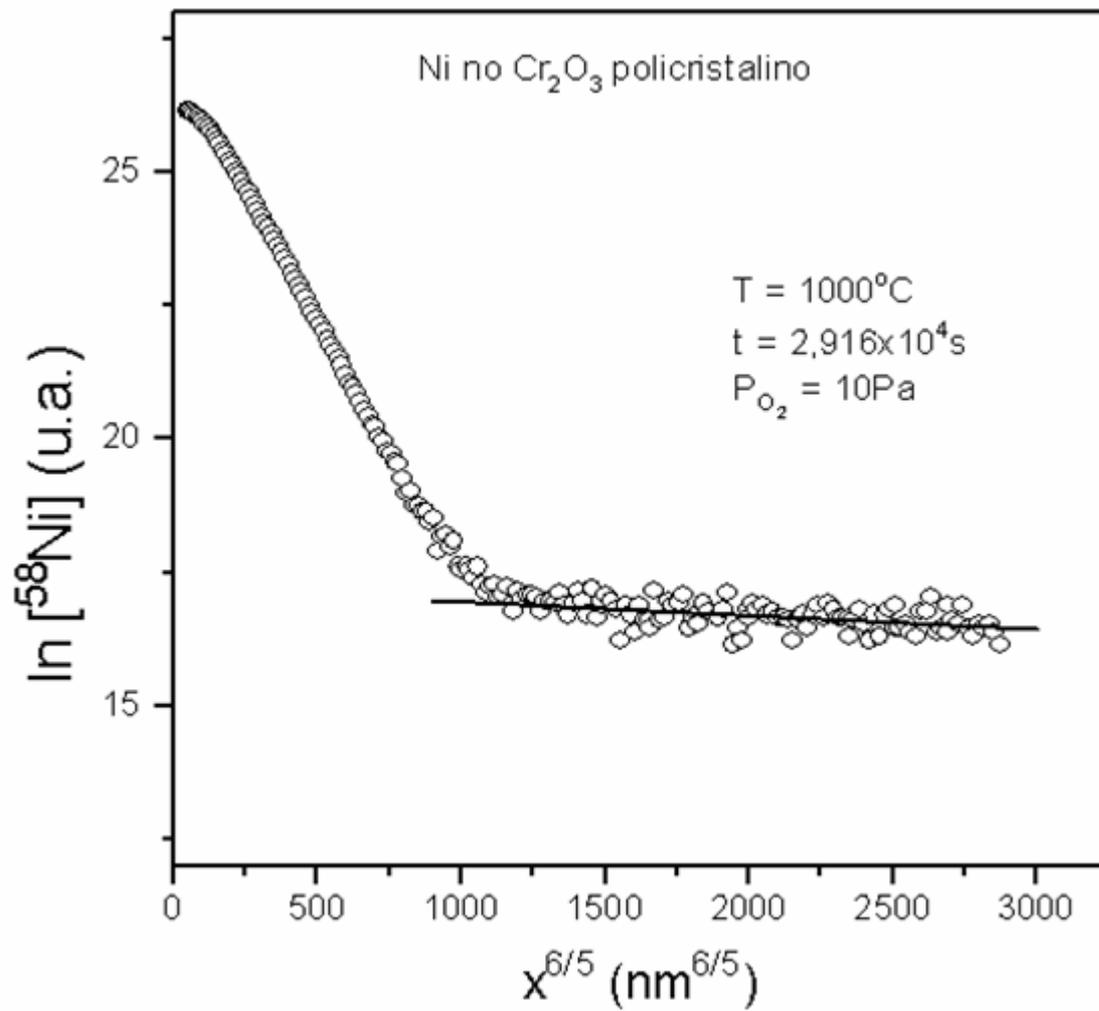


Figura 5.10 – Perfil de difusão $\ln[{}^{58}\text{Ni}]$ versus $x^{6/5}$, com ajuste linear na cauda, do ${}^{58}\text{Ni}$ no Cr_2O_3 policristalino, após difusão a 1000°C .

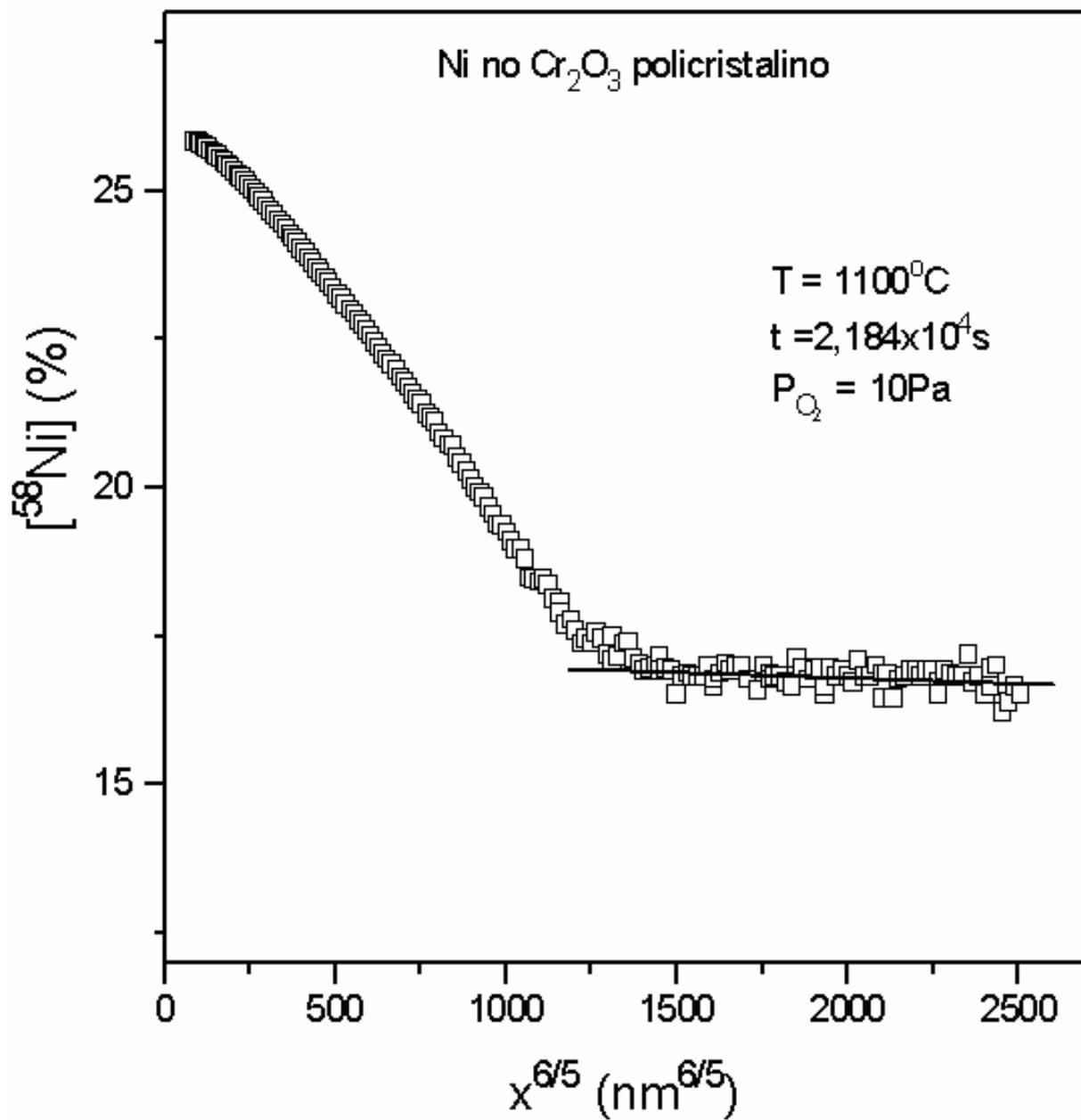


Figura 5.11 – Perfil de difusão $\ln[^{58}\text{Ni}]$ versus $x^{6/5}$, após ajuste linear na cauda, do ^{58}Ni no Cr_2O_3 policristalino, após tratamento térmico de difusão a 1100°C .

i) Determinação dos coeficientes de difusão do níquel no Cr₂O₃ monocristalino

Nas condições experimentais deste trabalho, o filme de níquel depositado sobre a superfície polida das amostras de Cr₂O₃ foi considerado espesso para as temperaturas de 900 e 1000°C, porque a profundidade de penetração alcançada foi maior que a espessura do filme traçador depositado na superfície. Portanto, os coeficientes de difusão em volume (D) foram determinados através do ajustamento da equação correspondente à solução da segunda lei de Fick para filme espesso, descrita no item 3.3.2, ao perfil de difusão experimental, por regressão não-linear, sendo (D) um dos parâmetros ajustáveis.

Para a temperatura de 1100°C foi utilizada a equação (3.69) que correspondente à solução da segunda lei de Fick para filme fino, que prevê linearidade no gráfico $\ln C$ versus x^2 .

Os valores dos coeficientes de difusão obtidos em uma atmosfera de Ar + 100ppm de O₂ sob uma pressão parcial de oxigênio de 10Pa são mostrados na Tabela 5.1 e podem ser descritos pela seguinte relação de Arrhenius:

$$D(\text{cm}^2 / \text{s}) = 1,4 \times 10^{-7} \exp[-210(\text{kJ} / \text{mol}) / RT] \quad (5.1)$$

Tabela 5.1 – Coeficientes de difusão do Ni em Cr₂O₃ monocristalino

Temperatura (°C)	Tempo (s)	D (cm ² / s)
900	8,5 x 10 ⁴	5,8 x 10 ⁻¹⁷
900	8,5 x 10 ⁴	5,9 x 10 ⁻¹⁷
1000	4,1 x 10 ⁴	3,7 x 10 ⁻¹⁶
1000	4,1 x 10 ⁴	3,2 x 10 ⁻¹⁶
1100	2,2 x 10 ⁴	1,4 x 10 ⁻¹⁵
1100	2,2 x 10 ⁴	1,3 x 10 ⁻¹⁵

ii) Determinação dos coeficientes de difusão do níquel em volume e em contornos de grãos no Cr₂O₃ policristalino

A cinética de difusão correspondente a este trabalho é a cinética do tipo B, item 3.4.1, que, de acordo com as condições de Harrison, é definida pela relação: $\delta \ll (D \cdot t)^{1/2} < \Phi / 2$ onde δ é a largura do contorno de grão, que é considerada constante e igual a 1nm; (D) é o coeficiente de difusão em volume; Φ é o tamanho médio dos grãos e t é o tempo de tratamento térmico de difusão.

Uma segunda equação utilizada foi a equação de Hart (1957), que relaciona o coeficiente de difusão efetivo (D_{ef}), o coeficiente de difusão em volume (D) e em contornos de grãos ($\alpha \cdot D'$) através da expressão $D_{ef} = (1 - f) \cdot D + f \cdot \alpha \cdot D'$. Onde os valores dos parâmetros $f = 3 \cdot \delta / \Phi$ e δ utilizados foram 5×10^{-4} e 1nm, respectivamente.

Os valores dos coeficientes de difusão em volume, obtidos através das equações (3.69) e (3.72) e os coeficientes de difusão em contornos de grãos, obtidos através da equação de Le Claire (1963) são mostrados na Tabela 5.2.

Os valores dos coeficientes de difusão efetivos, obtidos através da equação de Hart (1957), constam na Tabela 5.2 para efeito de comparação com dados da literatura.

Todos os valores dos coeficientes de difusão em volume e em contornos de grãos, mostrados na Tabela (5.2), foram obtidos na faixa de 900 a 1100°C sob uma pressão parcial de oxigênio de 10Pa e podem ser descritos, respectivamente, pelas seguintes relações de Arrhenius:

$$D(\text{cm}^2 / \text{s}) = 1,3 \times 10^{-8} \exp[- 178,5 (\text{kJ} / \text{mol}) / \text{RT}] \quad (5.2)$$

e

$$\alpha \cdot D'(\text{cm}^2 / \text{s}) = 0,5 \exp[- 256 (\text{kJ} / \text{mol}) / \text{R T}] \quad (5.3)$$

Tabela 5.2- Coeficientes de difusão do Ni no Cr₂O₃ policristalino.

Temperatura (°C)	Tempo (s)	D(cm ² / s)	$\alpha \cdot D'$ (cm ² / s)	D _{ef} (cm ² / s)
900	8,5 x 10 ⁴	1,4 x 10 ⁻¹⁶	2,2 x 10 ⁻¹²	1,2 x 10 ⁻¹⁵
900	8,5 x 10 ⁴	1,4 x 10 ⁻¹⁶	1,6 x 10 ⁻¹²	9,4 x 10 ⁻¹⁶
1000	4,1 x 10 ⁴	6,1 x 10 ⁻¹⁶	1,8 x 10 ⁻¹¹	9,6 x 10 ⁻¹⁵
1000	4,1 x 10 ⁴	7,0 x 10 ⁻¹⁶	2,8 x 10 ⁻¹¹	1,5 x 10 ⁻¹⁴
1000	4,1 x 10 ⁴	6,6 x 10 ⁻¹⁶	1,3 x 10 ⁻¹¹	7,2 x 10 ⁻¹⁵
1100	2,2 x 10 ⁴	1,9 x 10 ⁻¹⁵	7,5 x 10 ⁻¹¹	3,9 x 10 ⁻¹⁴

No diagrama de Arrhenius da Figura 5.12 são comparados os coeficientes de difusão efetivo, em volume e em contornos de grãos do Ni em Cr₂O₃ policristalino. Nessa mesma figura estão, também, plotados os diagramas de Arrhenius dos coeficientes de difusão, em volume, do Ni em Cr₂O₃ monocristalino e do Ni em Cr₂O₃ obtidos por (Lobnig et al., 1992) a 900°C.

Observa-se que $D' > D_{ef} > D$, ou seja, nesse material a difusividade do níquel em contornos de grãos é muito maior do que a difusividade em volume, nas mesmas condições experimentais. Isto mostra que os contornos de grãos agem como vias rápidas para difusão no Cr₂O₃. Na Figura 5.12 pode ser visto, ainda, que a difusividade, em volume, do níquel no Cr₂O₃ não é tão diferente, de acordo com a natureza do material, monocristal ou policristal. Mas, uma ligeira diferença é observada na energia de ativação, que são iguais a 210 e 178,5 kJ/mol para monocristais e policristais, respectivamente. Esta discrepância está, provavelmente, relacionada com as diferenças microestruturais do material, isto é, anisotropia de difusão (Hoshino et al., 1983; Sabioni et al., 2005).

Para difusão em contornos de grãos, a energia de ativação é igual a 256 kJ/mol, isto é, maior que para a difusão em volume. Este fato não está de acordo com a teoria, que prevê um menor valor se os contornos de grãos não apresentarem o fenômeno da segregação.

5.2- COMPARAÇÃO DOS COEFICIENTES DE DIFUSÃO OBTIDOS COM OS DE TRABALHOS ANTERIORES

A Figura 5.12 mostra uma comparação dos resultados obtidos neste trabalho com aqueles obtidos por (Lobnig et al., 1992) para difusão do níquel em óxido de cromo crescido sobre ligas Fe-Cr-Ni à temperatura de 900°C.

Lobnig et al. (1992) utilizaram como traçador o isótopo ^{62}Ni e determinaram os perfis de difusão do níquel por SNMS (Sputtered Neutral Mass Spectroscopy) em uma pressão parcial de oxigênio próxima à do equilíbrio do $\text{Cr}_2\text{O}_3 / \text{Cr}$. Como os valores dos coeficientes de difusão encontrados estão sobrepostos aos coeficientes de difusão efetivos deste trabalho, parece que os coeficientes de difusão, em volume, encontrados por (Lobnig et al., 1992) são, na verdade, coeficientes de difusão efetivos. Na análise realizada por esses autores não foi considerada a possibilidade da difusão em contornos de grãos ter afetado a parte inicial do perfil de difusão.

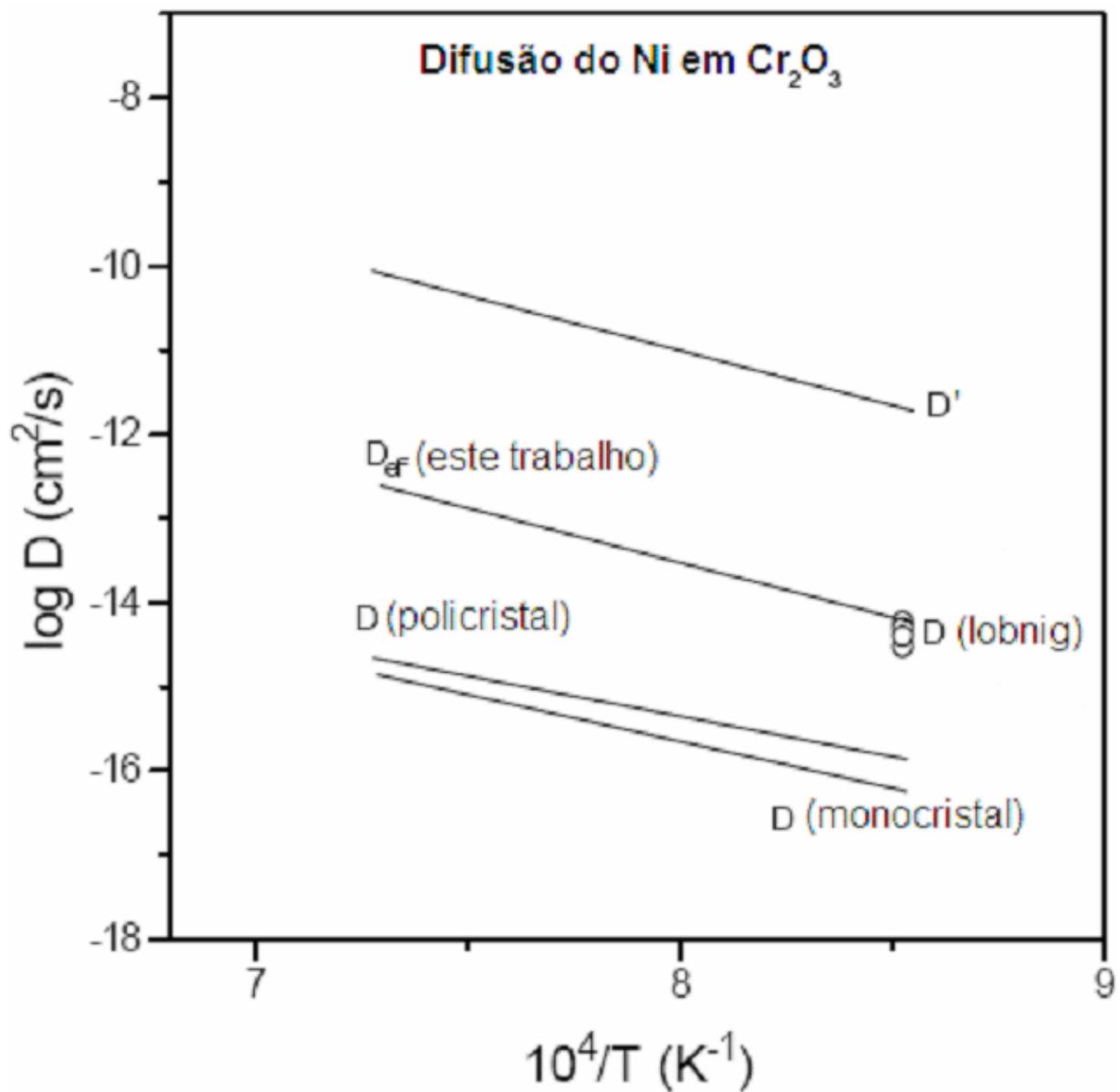


Figura 5.12 – Digrama de Arrhenius mostrando a comparação entre os coeficientes de difusão do níquel no Cr₂O₃, em volume e em contornos de grãos.

5.3- COMPARAÇÃO ENTRE OS RESULTADOS DA DIFUSÃO DO NÍQUEL COM OS DE OUTROS CÁTIIONS NO Cr₂O₃ OBTIDOS EM TRABALHOS ANTERIORES

Para entender o papel do níquel nos mecanismos de crescimento de filmes de Cr₂O₃ formados por oxidação de ligas metálicas é necessário fazer uma comparação entre a difusão do níquel e a de outros cátions sobre essas ligas. Na Figura 5.13 são mostrados os resultados obtidos para a difusão do níquel, em volume e em contornos de grãos, nos óxidos de cromo monocristalino e policristalino de mesma origem. Observa-se que a autodifusão catiônica, em volume, obtidos por Tsai (1996), é ligeiramente menor que a difusão do níquel. Para a difusão em contornos de grãos, essa diferença não é significativa. Um fato relevante é que a energia de ativação para a autodifusão catiônica em contornos de grãos (88kJ/mol) é menor que para a difusão em volume (186kJ/mol), enquanto que para a difusão do níquel, em contornos de grãos (256kJ/mol) é pouco maior que para a difusão em volume (178,5kJ/mol). Isto sugere que, para a autodifusão catiônica, há pouca interação entre o cromo e as impurezas segregadas ao longo dos contornos de grãos.

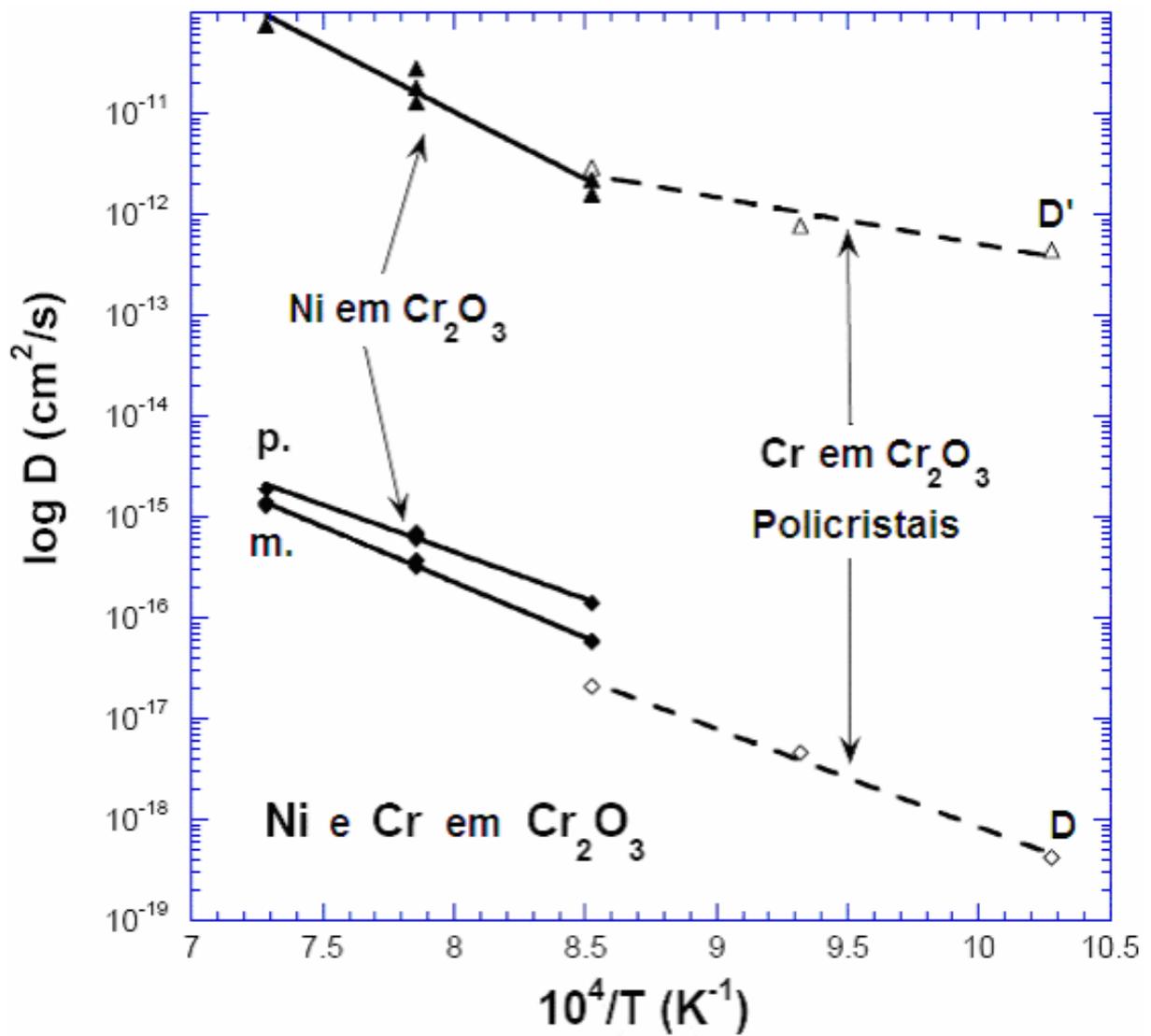
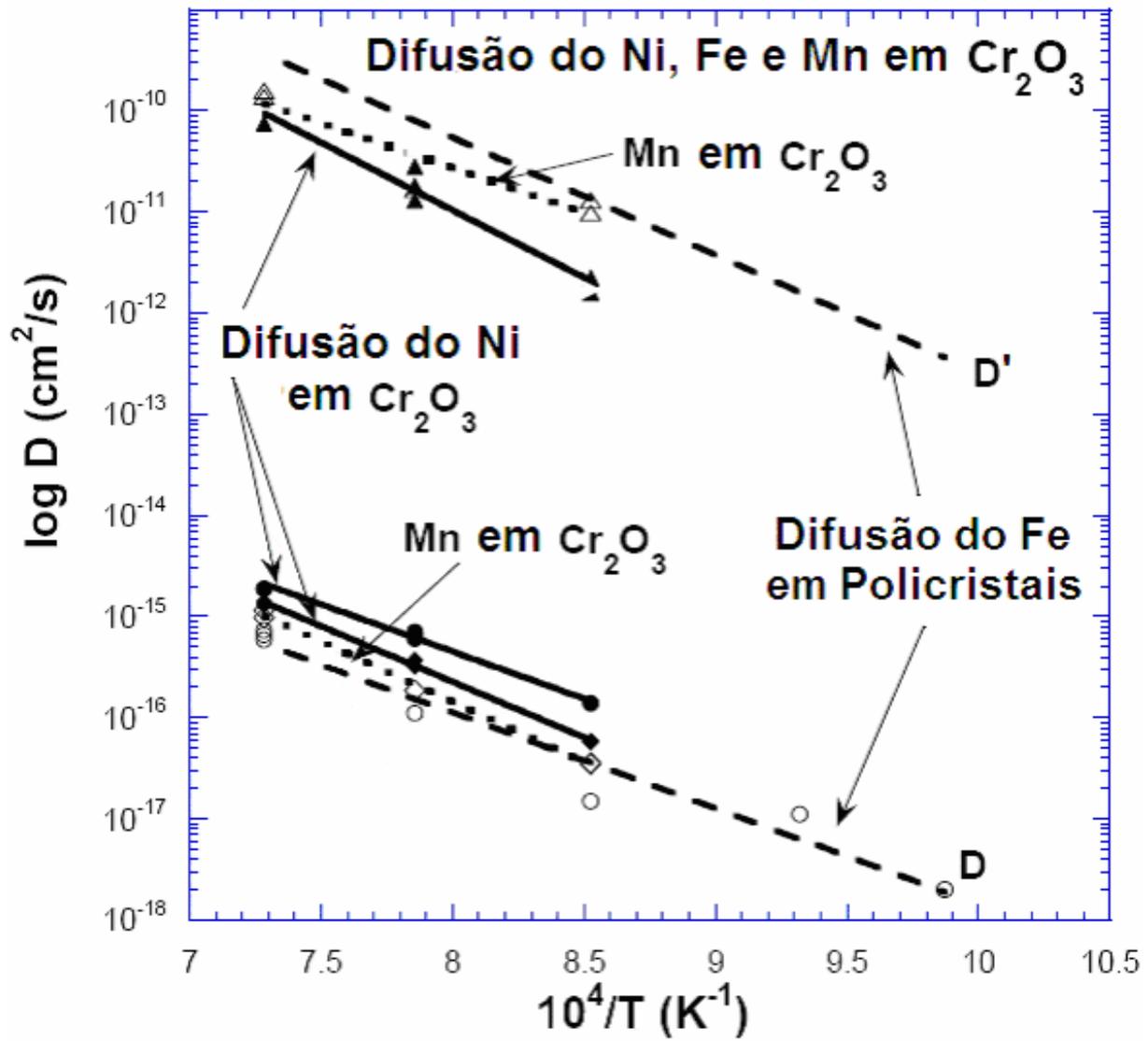


Figura 5.13 – Digrama de Arrhenius mostrando a comparação entre a autodifusão do cromo e a heterodifusão do níquel no óxido de cromo.

A Figura 5.14 mostra uma comparação entre os diagramas de Arrhenius referente à difusão do ferro (Sabioni et al., 2003), difusão do manganês (Sabioni et al., 2006) e da difusão do níquel, obtidos neste trabalho, em óxido de cromo monocristalino e policristalino. Para a difusão em volume, observa-se que a difusão do níquel é ligeiramente mais rápida do que a do manganês e do ferro. Em contornos de grãos, provavelmente, a difusão do manganês não é perturbada pela interação com elementos segregados. A energia de ativação para a difusão do manganês em contornos de grãos é de 170kJ/mol e para a difusão em volume esta energia é de 228kJ/mol. Contrariamente, como para o níquel, a difusão do ferro, em contornos de grãos é perturbada pelo fenômeno da segregação de impurezas. A energia de ativação para a difusão do ferro, em contornos de grãos, é de 347kJ/mol e para a difusão em volume é de 181kJ/mol.



5.14 – Digrama de Arrhenius mostrando a comparação da heterodifusão de vários cátions no Cr₂O₃.

Esses resultados progressivamente obtidos para difusão em óxido de cromo são muito importantes para entender os mecanismos de crescimento de filmes de óxido de cromo sobre as superfícies dos aços inoxidáveis. Como as razões entre os coeficientes de difusão em contornos de grãos e difusão em volume são da ordem de 10^4 a 10^5 os parâmetros considerados para comparação são os da difusão efetiva, resumido na Tabela 5.3.

Tabela 5.3- Comparação entre os coeficientes de difusão efetivos D_{ef} (cm^2/s) do níquel, cromo, ferro e manganês a $p_{O_2} = 10Pa$ para diferentes temperaturas

T(°C)	Níquel	Ferro	Cromo	Manganês
700	-	-	$1,1 \times 10^{-15}$	-
740	-	$1,8 \times 10^{-14}$	-	-
800	-	$6,1 \times 10^{-16}$	$3,0 \times 10^{-15}$	-
800	-	$4,8 \times 10^{-16}$	-	-
900	$6,7 \times 10^{-15}$	$5,1 \times 10^{-15}$	$7,2 \times 10^{-15}$	$1,2 \times 10^{-14}$
900	$4,9 \times 10^{-15}$	-	-	$2,1 \times 10^{-14}$
1000	$5,5 \times 10^{-14}$	$1,2 \times 10^{-13}$	-	$3,3 \times 10^{-14}$
1000	$8,5 \times 10^{-14}$	-	-	-
1000	$4,0 \times 10^{-14}$	-	-	-
1100	$2,3 \times 10^{-13}$	$2,8 \times 10^{-12}$	-	$7,2 \times 10^{-13}$
1100	-	$1,7 \times 10^{-12}$	-	$4,5 \times 10^{-13}$
1100	-	$2,2 \times 10^{-12}$	-	-

Esses parâmetros foram calculados utilizando a equação de Hart, apresentada no item 3.4.1. Nesse cálculo o tamanho de grão foi considerado como sendo de $1\ \mu\text{m}$ e a largura do contorno de grão igual a 1nm , que correspondem àqueles que são desenvolvidos sobre os aços (Huntz et al., 2007). Com base nessas considerações foi calculado o valor de f e encontrado $f = 0,003$.

A Figura 5.15 mostra os diagramas de Arrhenius para a difusão efetiva de cada um desses elementos no óxido de cromo. Nesta Figura está, também, indicado a temperatura de 900°C , que freqüentemente, corresponde à temperatura de transição no mecanismo de crescimento de filmes sobre os aços inoxidáveis (Huntz et al., 2007). Podemos observar que para temperaturas entre 700 e 870°C , portanto menores do que 900°C , a difusão do cromo é maior do que a do ferro, o que justifica fato de que apenas filmes de óxido de cromo serem crescidos nessa faixa de temperatura. Para temperaturas maiores do que 900°C , a difusão do ferro é maior, e os óxidos de ferro são crescidos sobre as superfícies dos aços inoxidáveis (Huntz et al., 2007). Estes dados justificam, por exemplo, a transição observada no aço AISI 304, onde: para temperaturas menores que 900°C é crescido somente o Cr_2O_3 , enquanto que para temperaturas maiores que 900°C é predominante o crescimento do Fe_2O_3 (Huntz et al., 2007). Para os dados da difusão do níquel, obtidos neste trabalho, espera-se que este elemento não tenha alguma influência importante na cinética de crescimento do filme de Cr_2O_3 , pois sua difusividade é mais lenta do que a do cromo para temperaturas abaixo de 900°C e por outro lado, ela é menor do que a difusividade do ferro para temperaturas maiores que 900°C .

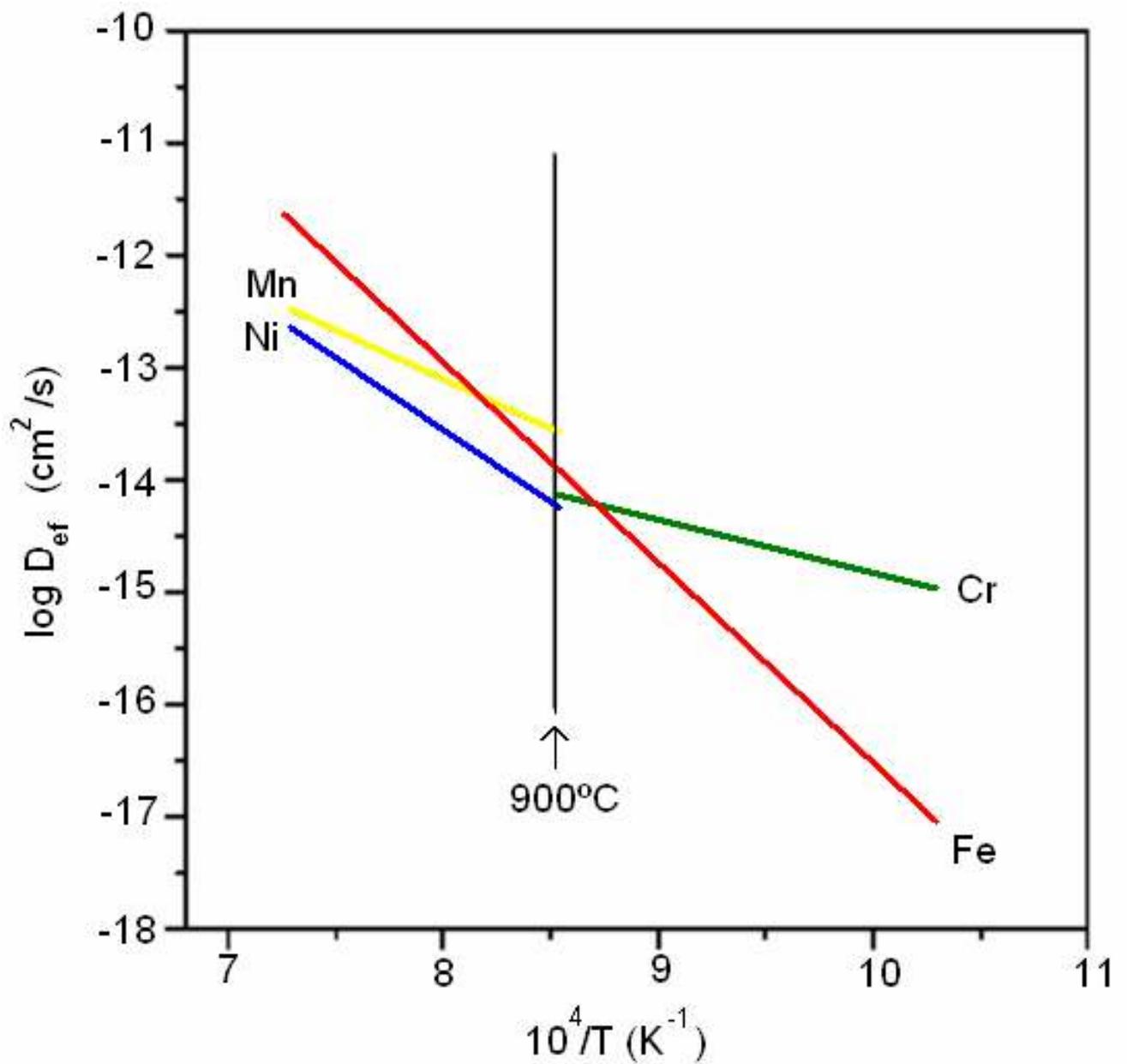


Figura 5.15 – Diagrama de Arrhenius mostrando a comparação entre os coeficientes de difusão efetivos para a autodifusão do cromo e heterodifusão do níquel, manganês e ferro.

CAPÍTULO 6 – CONCLUSÕES

- 1- Pela primeira vez foi realizado um estudo detalhado sobre a difusão do níquel no Cr_2O_3 monocristalino e policristalino sintético para uma faixa de temperatura entre 900 e 1100°C e pressão parcial de oxigênio igual a 10Pa.
- 2- Os coeficientes de difusão do níquel no Cr_2O_3 , monocristalino e policristalino, foram determinados bem como suas respectivas equações de Arrhenius.
- 3- Os valores dos coeficientes de difusão em volume do níquel no Cr_2O_3 monocristalino e policristalino são similares.
- 4- A difusão do níquel, em contornos de grãos, é cerca de 10^3 a 10^4 vezes maior do que a difusão em volume, nas mesmas condições experimentais.
- 5- A energia de ativação para a difusão em contornos de grãos foi maior que a energia de ativação para a difusão em volume, o que não está de acordo com a teoria, que prevê uma menor energia de ativação para difusão em contornos de grãos. Isto está associado, provavelmente, ao fenômeno da segregação de impurezas, que tem sido observado em trabalhos anteriores.
- 6- Nas condições experimentais deste trabalho não foi observada alguma influência importante do níquel na cinética de crescimento dos filmes de Cr_2O_3 formados por oxidação de ligas metálicas contendo cromo.

CAPÍTULO 7 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Atkinson, A. and Taylor, R. I. The Diffusion of Ni-63 along Grain-Boundaries in Nickel-Oxide. *Philosophical Magazine A*, v. 43, p. 979-998, 1981.
- Callister, Jr. W. D. *Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução*. LTC – Livros Técnicos e Científicos Editora S. A., 2002. 589p.
- Chiang, Y. M; Birnie III, D and Kingery, W. D. *Physical Ceramics – Principles for Ceramic Science and Engineering*, John Wiley & Sons Inc-MIT, 1997.
- Dieckmann, R. Point Defects and Transport in Non-Stoichiometric Oxides: Solved and Unsolved Problems. *J. Phys Chem Solids*, v.59, No.4, p. 507-525, 1998.
- Fisher, J. C. Calculation of Diffusion Penetration Curves for Surface and Grain-Boundary, *Journal of Applied Physics*, v.22, p. 74, 1951.
- 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.
- Hart, E. W. On the Role of Dislocations in Bulk Diffusion. *Acta Metallurgica*, v.5, p. 597-598, 1957.
- Hill, R. E. R. *Princípios de Metalurgia Física*. Editora Guanabara Dois S.A., 1982. 776p.

- Huntz, A.M; Reckman, A; Haut, C; Sévérac, C; Herbst; Rezende, F. C T; Sabioni, A. C. S. Oxidation of AISI 304 and 439 Stainless Steels. Mat. Science and Engineering. A 447. p. 266-276, 2007.

- Hoshino, K. and Peterson, N. L. Self Diffusion in Cr_2O_3 . J. American Ceramic Society, v. 66 p. 202 - 203, 1983.

- Kofstad, P. Noistoichometry, Diffusion and Electrical Conductivity in Binary Metal Oxides. Wiley-Intercience, New York, 1972.

- Kofstad, P. High Temperature Corrosion. Elsevier Applied Science Pub, LTD, 1988.

- Kröger, F. A and Vink, H. J. The Chimistry of Imperfect Crystals, Ed. By F. Seitz and D. Tumbell, Academic Press, New York. p. 307, 1956.

- Le Claire, A. D. The Analisis of Grain-Boundary Diffusion Measurements. Brit. J. Appl. Phys., v. 14, p. 351-366, 1963.

- Lobnig, R. E; Schimidt, H. P; Henneses, K. and Grabke, H. J. Diffusion of Cations in Chromia Layers Grow on Iron-base Alloys. Oxid. Met, v.37, p. 81-93, 1992.

- Monty, C. Grain-Boundary Mass Transport in Ceramics Oxides. Cryst. Latt. Fef. An Amorph. Mat., v.18, p. 97-120, 1989.

- Philibert, J. Atom Movements, Diffusion and Mass Transport in Solids. Les Editions de Physique, Les Ulis, France, 1991.

- Philibert, J. Les Equations de la Diffusion – In: Difusão em Materiais. Anais da Escola de Inverno Franco/Latino-Americana sobre Difusão em Materiais, Ouro Preto, 1994.

- Sabioni, A. C. S; Lesage, B; Huntz, A. M.; Pivin, J. C; Monty, C. Self-Diffusion in Cr_2O_3 . Part I: Chromium in Single Crystals. Philosophical Magazine, A66(1992a)333.

- 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, A66(1992b)351.

- Sabioni, A. C. S; Huntz, A. M; Millot, F; Monty, C. Self-Diffusion in Cr_2O_3 . Part III: Chromium and Oxygen in Polycrystals. Philosophical Magazine, A66(1992c)61.

- Sabioni, A. C. S; Huntz, A, M; Luz, E. C; Mantel, M and Haut, C. Comparative Study of High Temperature Oxidation Behavior in AISI 439 Stainless Steels. Materials Research, v.6, No2, p. 179-185, 2003.

- Sabioni, A. C. S. Medidas de Coeficientes de Difusão a Partir de Curvas de Concentração-Distância. In: Difusão em Materiais, Editores: J. Philibert, ACS. Sabioni, F. Dymont. Editora REM, 1996, 584p.

- Sabioni, A. C. S. Artigo Revisão: Métodos experimentais para o estudo da autodifusão do oxigênio em óxidos metálicos. Cerâmica, v.45, No96, São Paulo, Nov/Dec, 1999.

- Sabioni, A. C. S; Huntz, A. M; Silva, F. Diffusion of iron Cr_2O_3 : polycrystals and thin films. *Materials Science and Engineering*, A392, p. 254-261, 2004.

- Sabioni, A. C. S; Huntz, A. M; Daniel, A. M. J. M; Macedo, W. A. A. Measurement of self-diffusion in hematite single crystal by SIMS and comparison of cation self-diffusion in corindum-structure oxides. *Philosophical Magazine*, v.85, No.31, p. 3643-3658, 2005.

- Sabioni, A. C. S; Huntz, A. M; Borges, L.C; First Study of Manganese in Cr_2O_3 , polycrystals and thin films by SIMS. *Philosophical Magazine*, v.87, No.12, p. 1921– 937, 2006

- Suzuoka, T. Exact Solutions of 2 Ideal Cases in Grain Boundary Diffusion Problem + Application to Sectioning Method. *J. Phys. Soc. Japan*, v.19, p. 839, 1964.

- 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 and effect of yttrium. A212, p. 6–13, 1996.