

ESCOLA POLITÉCNICA DA UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais

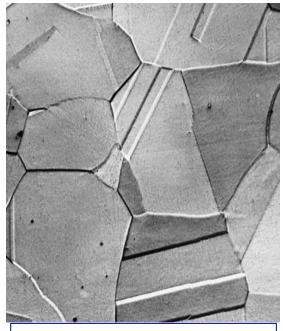
Unidade 7 DIFUSÃO

PMT 3100 - Fundamentos de Ciência e Engenharia dos Materiais 1º semestre de 2017

Difusão: história

 Robert Boyle (1627-1691) foi o primeiro a reportar que um sólido (zinco) penetrou em uma moeda de cobre e formou um material dourado (latão = liga cobre-zinco).





Microestrutura da Austenita

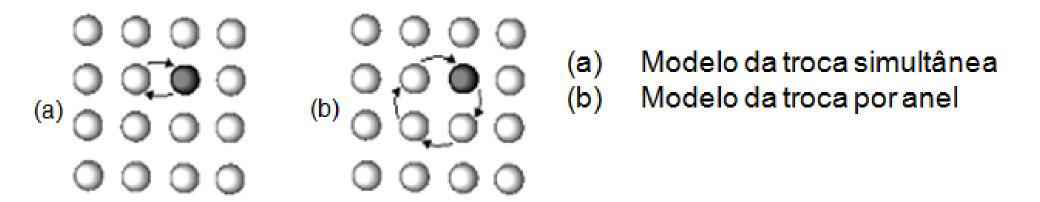


O fenômeno da difusão em sólidos foi formalmente comunicado em 1896 por Sir William Chandler Roberts-Austen*, estudando a difusão do ouro em chumbo. Ele determinou o coeficiente de difusão do Au no Pb e a difusividade do ouro em função do inverso da temperatura.

^{*} A fase **austenita** nos aços carbono foi batizada em sua homenagem.

Difusão: história

- Mecanismos que explicavam o fenômeno da difusão no passado (até aproximadamente 1950):
 - a troca simultânea de átomos;
 - o modelo da troca por anel (não existia ainda o conceito de lacuna).



Conceito de Difusão: TRANSPORTE DE MASSA

- Da mesma forma que a corrente elétrica está associada ao transporte de cargas elétricas através de um fio condutor quando este está sujeito a uma diferença de potencial elétrico, a DIFUSÃO está associada ao transporte de massa que ocorre em um sistema quando nele existe diferença de potencial termodinâmico.
 - O potencial termodinâmico pode ser proporcional à diferença de concentração química, quando o sistema está em equilíbrio térmico.

Conceito de Difusão

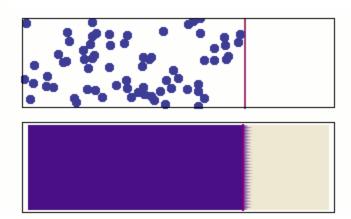
- Governada por diferentes mecanismos e manifestando-se com magnitudes bastante distintas, a difusão ocorre no interior de sólidos, líquidos e gases.
 - Uma gota de tinta que se dilui na água, é um exemplo de difusão no interior de um líquido. O odor de um perfume que se espalha por uma sala, é um exemplo de transporte de massa (convecção e difusão) no interior de um gás.



 Nos exemplos anteriores, a convecção tem um papel maior do que a difusão no transporte de massa – se ocorresse apenas a difusão levaríamos muito mais tempo para sentir o perfume ou notar o colorido na água. Nos sólidos não existe convecção e pode-se afirmar que o transporte de massa ocorre essencialmente por difusão.

Conceito de difusão: Materiais Sólidos

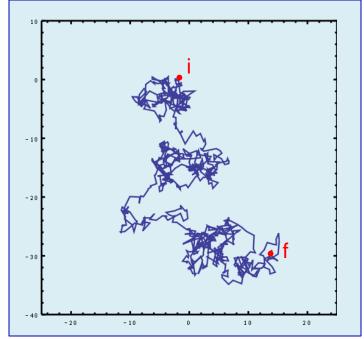
- No interior dos sólidos, a difusão ocorre por movimentação:
 - atômica (no caso de metais)
 - de cátions e ânions (no caso de cerâmicas)
 - de macromoléculas (no caso de polímeros).
 - Daremos neste curso atenção especial ao caso da difusão em materiais sólidos metálicos.

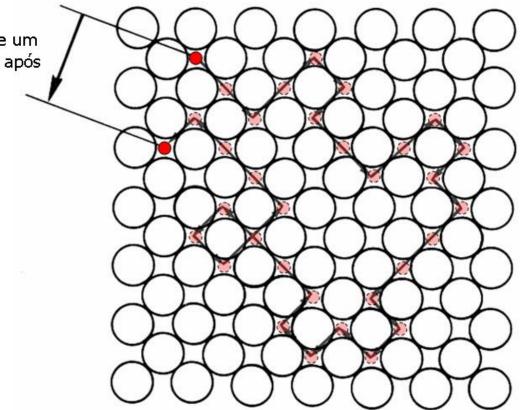


Conceito de Difusão: Movimentação dos Átomos

- A movimentação de cada átomo pode ser descrita como sendo um <u>caminho</u> <u>aleatório</u> (random-walk) no espaço.
- Por simplicidade, na figura abaixo será assumida uma movimentação unidimensional.

Movimentação de um átomo intersticial após 'n' pulos



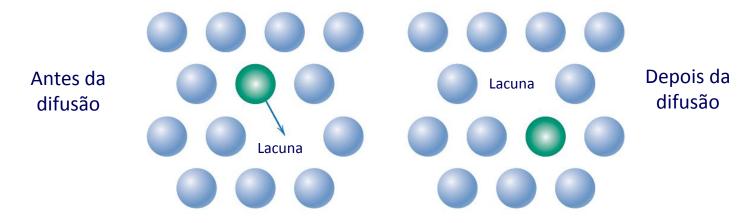


Mecanismos de difusão

- De uma perspectiva atômica, a difusão é a migração passo a passo dos átomos de determinadas posições do reticulado cristalino para outras.
- Para ocorrer a movimentação de átomos são necessárias duas condições:
 - (1) deve existir um espaço livre adjacente ao átomo;
 - (2) o átomo deve possuir energia suficiente para quebrar as ligações químicas que o une a seus átomos vizinhos; causar uma distorção no reticulado cristalino durante seu deslocamento para a nova posição e formar ligações químicas com os átomos de sua nova vizinhança.
- Foram propostos vários mecanismos diferentes para explicar o movimento atômico durante a difusão; deles, dois são dominantes para a difusão em metais, a DIFUSÃO POR LACUNAS (ou DIFUSÃO SUBSTITUCIONAL) e a DIFUSÃO INTERSTICIAL.

Difusão por lacunas (Difusão Substitucional)

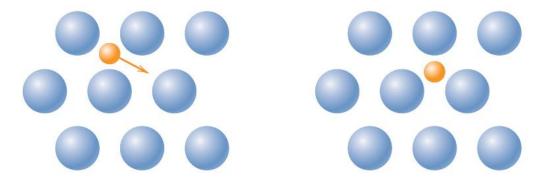
 Na DIFUSÃO POR LACUNAS um átomo (hospedeiro ou substitucional) se desloca de uma posição normal da rede cristalina para um sítio vago, ou lacuna, adjacente.



- A movimentação dos átomos ocorre em uma direção e a das lacunas ocorre na mesma direção em sentido oposto.
- A extensão segundo a qual a difusão por lacunas pode ocorrer é função da concentração de lacunas presente no metal.
- A concentração de lacunas aumenta com a temperatura.
- Quando átomos hospedeiros se difundem, ocorre o processo de AUTODIFUSÃO e quando átomos de impurezas substitucionais se difundem, ocorre o processo de INTERDIFUSÃO.

Difusão intersticial

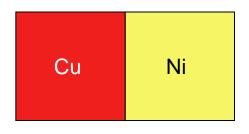
• Na DIFUSÃO INTERSTICIAL átomos intersticiais migram para posições intersticiais adjacentes não ocupadas do reticulado.



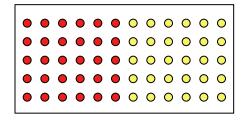
- Em metais e ligas, a difusão intersticial é um mecanismo importante para a difusão de impurezas de raio atômico pequeno em relação aos do hospedeiro.
 - ✓ Exemplos: hidrogênio, carbono, nitrogênio e oxigênio no aço.
- Geralmente, a difusão intersticial é muito mais rápida que a difusão por lacunas.
 - ✓ Exemplo: No caso do Fe- α a 500°C, a difusão dos átomos de carbono é quase 109 vezes mais rápida do que a autodifusão dos átomos de ferro.

Par de difusão

Uma visão idealizada do fenômeno da difusão pode ser obtida com o auxílio do PAR DE DIFUSÃO. O par de difusão é formado quando as superfícies de duas barras de materiais metálicos distintos são colocadas em contato íntimo e aquecidas por um dado tempo.



Um par de difusão cobre-níquel antes de ser submetido a um tratamento térmico a temperatura elevada.



Representações esquemáticas das localizações dos átomos de Cu (círculos à esquerda) e Ni (círculos à direita) no interior do par de difusão.

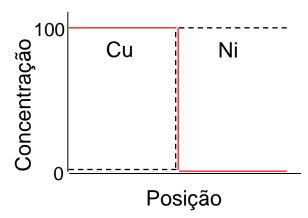
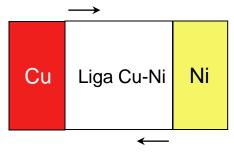


Gráfico das concentrações do cobre e do níquel em função da posição ao longo do par de difusão. A linha sólida representa a concentração do Cu e a linha pontilhada a do Ni.

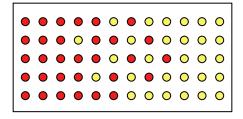
Par de difusão

Difusão dos átomos de Cu

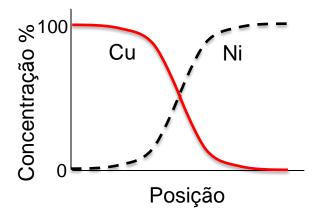


Um par de difusão cobre-níquel após ser submetido a um tratamento térmico a temperatura elevada, mostrando a zona de difusão com formação de liga.

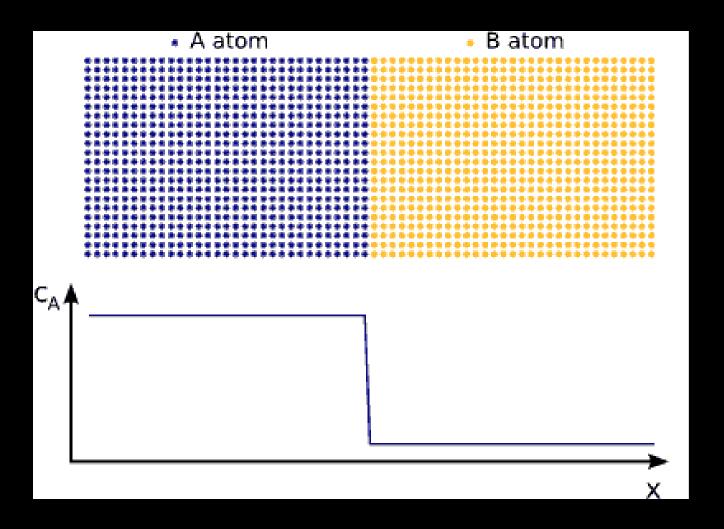
Difusão dos átomos de Ni



Representação esquemática das localizações dos átomos de Cu (círculos vermelhos) e Ni (círculos amarelos) no interior do par de difusão, após tratamento térmico.



Concentrações de cobre e níquel em função da posição ao longo do par de difusão, após tratamento térmico. A linha preta tracejada representa a concentração de Ni e a linha vermelha a de Cu.



Par de Difusão : caso ideal, tempo infinito

Fluxo de difusão

- Para quantificar a rapidez com que o fenômeno da difusão se processa no tempo usamos o FLUXO DE DIFUSÃO (J).
- O Fluxo de Difusão é definido como sendo a massa (ou, de forma equivalente, o número de átomos) M que se difunde por unidade de tempo através de uma área unitária perpendicular à direção do movimento da massa,

$$J = \frac{M}{At}$$

A representa a área através da qual a difusão está ocorrendo e t é o intervalo de tempo de difusão decorrido.

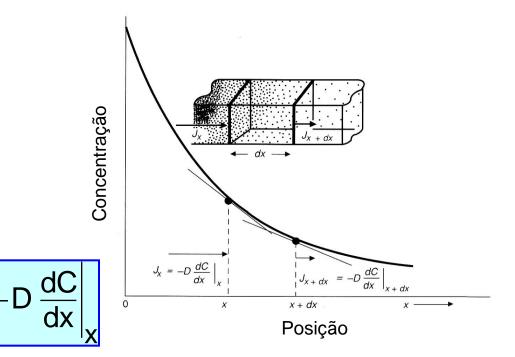
• Em forma diferencial,

$$J = \frac{1}{A} \frac{dM}{dt}$$

• No Sistema Internacional (SI), as unidades para J são quilogramas (ou átomos) por metro quadrado por segundo (kg.m⁻²s⁻¹ ou átomos.m⁻².s⁻¹)

Fluxo de difusão

- No caso da difusão unidimensional, a concentração C dos átomos que se difundem é função da posição x no interior do sólido e do tempo t de difusão.
- Assim, em geral, C = f(x, t).
- A curva ao lado, que representa C em função da posição x no interior de um sólido num dado instante de tempo t, é denominada PERFIL DE CONCENTRAÇÃO.
- Para cada t, o FLUXO DE DIFUSÃO
 J_x num dado x é proporcional ao
 valor do gradiente (dC/dx) em x →

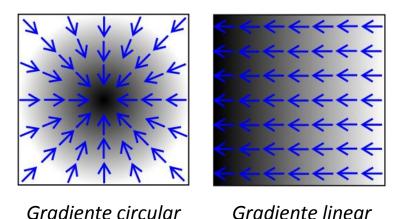


• A constante de proporcionalidade D é chamada de COEFICIENTE DE DIFUSÃO, e é expressa em m²/s.

Observação: D não é necessariamente constante para todas as situações: pode variar de ponto a ponto com a composição química, e varia com a temperatura como veremos mais adiante nesta aula.

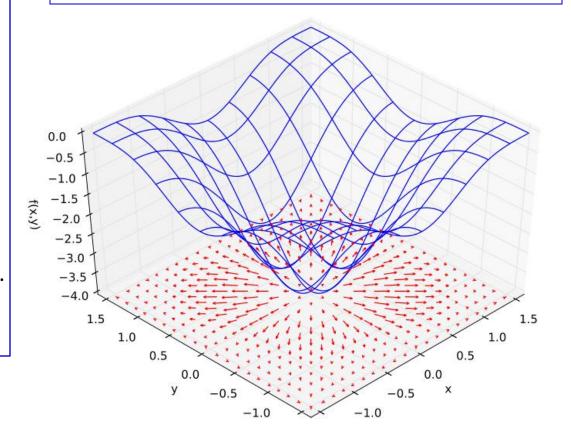
Interpretações de gradiente

• O cálculo vetorial define o **gradiente** de um campo escalar como sendo um campo de vetores que apontam na **direção** da maior taxa de aumento da grandeza escalar, e cuja **grandeza** é a da maior taxa de variação.



Nas figuras acima o campo escalar está representado por tons de cinza, sendo as regiões mais escuras de valores mais altos. Os valores de gradiente correspondentes estão representados pelas setas azuis.

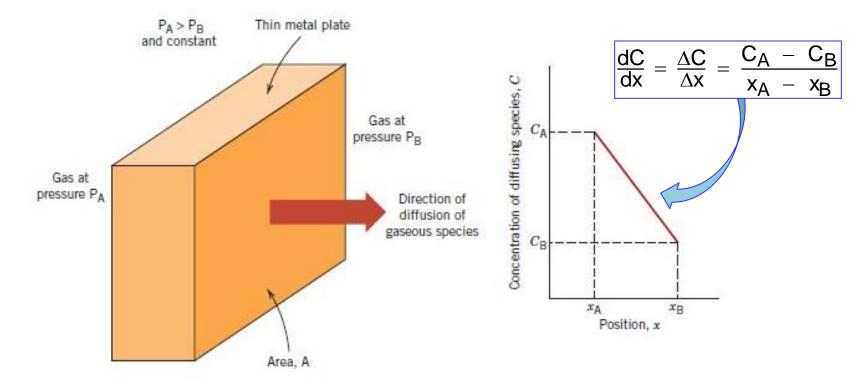
Na figura abaixo, os valores de gradiente correspondentes estão representados pelas setas vermelhas.



Difusão em estado estacionário

- Quando J não varia com o tempo (C também não varia com o tempo) e temos a DIFUSÃO EM ESTADO ESTACIONÁRIO (ou DIFUSÃO EM REGIME PERMANENTE).
- Para que J não varie com o tempo é necessário que J também não varie com a posição. Assim, para o eixo x,

$$\frac{dC}{dx}$$
 = cte \Rightarrow C = f(x) é uma função linear de x.



Primeira lei de Fick

 Para processos de difusão em estado estacionário, a equação que correlaciona o fluxo de difusão J com o gradiente de concentração dC/dx é chamada de PRIMEIRA LEI DE FICK,

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

- O sinal negativo na equação acima indica que o fluxo ocorre na direção contrária à do gradiente de concentração, isto é, no sentido das concentrações altas para as concentrações baixas.
- Na primeira lei de Fick, o POTENCIAL TERMODINÂMICO ou FORÇA MOTRIZ ("driving force") para que ocorra o fenômeno de difusão é o gradiente de concentração.

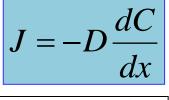
Exemplo: Primeira Lei de Fick

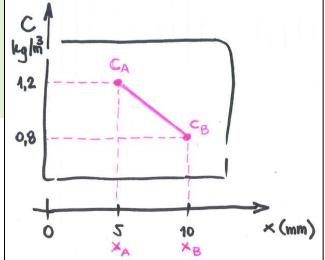
A plate of iron is exposed to a carburizing (carbon-rich) atmosphere on one side and a decarburizing (carbon-deficient) atmosphere on the other side at 700°C (1300°F). If a condition of steady state is achieved, calculate the diffusion flux of carbon through the plate if the concentrations of carbon at positions of 5 and 10 mm (5×10^{-3} and 10^{-2} m) beneath the carburizing surface are 1.2 and 0.8 kg/m^3 , respectively. Assume a diffusion coefficient of $3 \times 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$ at this temperature.

Solution

Fick's first law, is utilized to determine the diffusion flux. Substitution of the values above into this expression yields

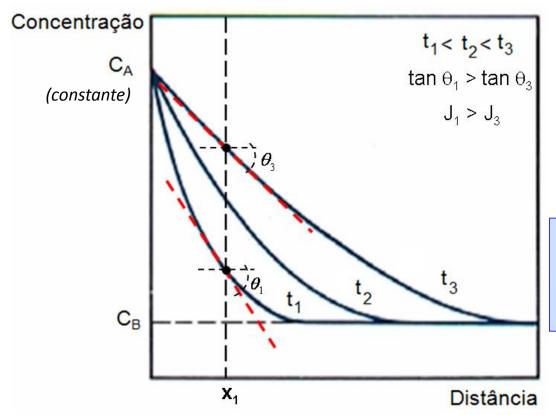
$$J = -D \frac{C_{\rm A} - C_{\rm B}}{x_{\rm A} - x_{\rm B}} = -(3 \times 10^{-11} \,\text{m}^2/\text{s}) \frac{(1.2 - 0.8) \,\text{kg/m}^3}{(5 \times 10^{-3} - 10^{-2}) \,\text{m}}$$
$$= 2.4 \times 10^{-9} \,\text{kg/m}^2 - \text{s}$$





Difusão em estado não-estacionário

- A maioria das situações práticas envolvendo difusão ocorre em condições de ESTADO NÃO-ESTACIONÁRIO (ou REGIME TRANSITÓRIO ou CONDIÇÕES TRANSIENTES).
- Na difusão em estado não-estacionário tanto o fluxo de difusão, quanto o gradiente de concentração, numa dada posição x, variam com o tempo t. Como resultado, ocorre um acúmulo ou esgotamento líquido do componente que se encontra em difusão.



Perfis de concentração em três instantes diferentes do processo de difusão em estado não-estacionário

Segunda Lei de Fick

 Para descrever a difusão em estado não-estacionário unidimensional, é utilizada a equação diferencial parcial :

$$\frac{\partial C}{\partial t} \ = \ \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial C}{\partial x} \right) \qquad \text{conhecida como SEGUNDA LEI DE FICK}.$$

• Se o coeficiente de difusão não depende da composição (portanto, da posição), a segunda lei de Fick se simplifica para :

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

- Quando são especificadas **condições de contorno correspondentes a um fenômeno físico**, é possível se obter soluções para segunda lei de Fick.
- Essas soluções são **funções C = f(x,t)** que representam as concentrações em termos tanto da posição quanto do tempo.
- Diferentes condições de contorno levam a diferentes soluções \rightarrow diferentes funções C = f(x,t).

<u>Exemplo</u>: Solução da segunda lei de Fick para um sólido semi-infinito*, mantendo-se constante na superfície a concentração da espécie em difusão no sólido (aplicada para o tratamento termoquímico de **cementação**, também chamado de carbonetação).

- Uma solução da segunda lei de Fick C = f(x,t) importante na prática é aquela para um sólido semi-infinito* em que a concentração do soluto C_S na superfície é mantida constante durante a difusão.
- Assume-se também que os átomos do soluto presentes no interior do sólido, antes do processo de difusão, estão uniformemente distribuídos com concentração C₀.
- Tomando x = 0 na superfície e x > 0 no interior do sólido e considerando t = 0 o instante de tempo imediatamente anterior ao início do processo de difusão, as condições de contorno acima podem ser representadas por:

Para
$$t = 0 \Rightarrow C = f(x,0) = C_0 \text{ em } 0 \le x \le \infty$$
.
Para $t > 0 \Rightarrow C = f(0,t) = C_S$.
Para $t \ge 0 \Rightarrow C = f(t,x) = C_0 \text{ em } x = \infty$.

*Um sólido é considerado semi-infinito se nenhum dos átomos que difundem é capaz de atingir a extremidade oposta do sólido durante o tempo de procedimento da difusão. Uma barra de comprimento L pode ser considerada semi-infinita na prática quando $L > 10 \, (Dt)^{1/2}$, dependendo da sua espessura, da temperatura, do tempo, do tipo de espécie que se difunde e o meio onde ocorre a difusão

Solução da Segunda Lei de Fick para cementação

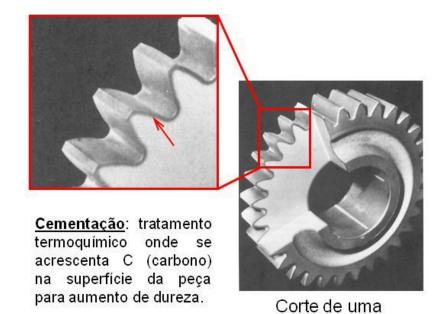
• Com as condições de contorno consideradas na página anterior, a solução da segunda lei de Fick resulta:

$$\frac{C_x - C_0}{C_s - C_0} = 1 - \text{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right), \text{ onde } C_x = C = f(x,t).$$

• A função erf(z) representa a Função Erro de Gauss e é dada por:

$$\operatorname{erf}(z) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_{0}^{z} e^{-y^{2}} dy.$$

- A solução acima se aplica, por exemplo, para processos de cementação (ou carbonetação) de chapas de aço (ou seja, chapas de ligas ferro-carbono).
- Processos de cementação são utilizados para endurecer as superfícies de peças de aços.



engrenagem cementada

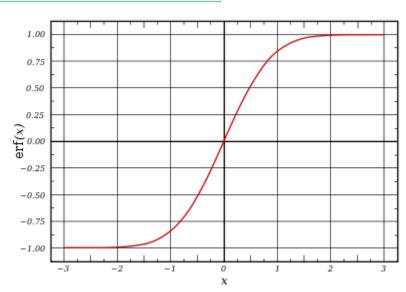
Table 5.1 Tabulation of Error Function Values

z	erf(z)	z	erf(z)	z	erf(z)
0	0	0.55	0.5633	1.3	0.9340
0.025	0.0282	0.60	0.6039	1.4	0.9523
0.05	0.0564	0.65	0.6420	1.5	0.9661
0.10	0.1125	0.70	0.6778	1.6	0.9763
0.15	0.1680	0.75	0.7112	1.7	0.9838
0.20	0.2227	0.80	0.7421	1.8	0.9891
0.25	0.2763	0.85	0.7707	1.9	0.9928
0.30	0.3286	0.90	0.7970	2.0	0.9953
0.35	0.3794	0.95	0.8209	2.2	0.9981
0.40	0.4284	1.0	0.8427	2.4	0.9993
0.45	0.4755	1.1	0.8802	2.6	0.9998
0.50	0.5205	1.2	0.9103	2.8	0.9999

Função Erro de Gauss

A função **erf(z)** – **Função Erro de Gauss** – é tabelada.

Representação gráfica da função erf(z).



Exercício: Cementação de Aço

- Consideremos uma peça de aço com concentração de carbono inicial $C_{\rm O}=0.25\%$ (porcentagem mássica de carbono). Em um tratamento de cementação, a concentração de carbono na superfície ($C_{\rm S}$) foi subitamente aumentada para 1,20%, e mantida nesse valor. Depois de quanto tempo a concentração de carbono atingirá um valor de 0,80% numa posição situada a 0,5mm abaixo da superfície?
- **Dados**: O coeficiente de difusão do carbono no ferro é considerado constante na temperatura de tratamento, e vale D = 1,6 x 10⁻¹¹ m²/s e

 $\frac{C_X - C_0}{C_S - C_0} = 1 - erf\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right)$

Tabela da Função Erro de Gauss

erf(z)0 0.025 0.0282 0.05 0.0564 0.10 0.1125 0.15 0.16800.20 0.2227 0.25 0.2763 0.30 0.3286 0.35 0.3794 0.40 0.4284 0.4755---0.450.50 0.5205

A partir dos valores numéricos dados

$$\frac{C_x - C_0}{C_s - C_0} = \frac{0.80 - 0.25}{1.20 - 0.25} = 0.579 \rightarrow erf\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right) = 0.421$$

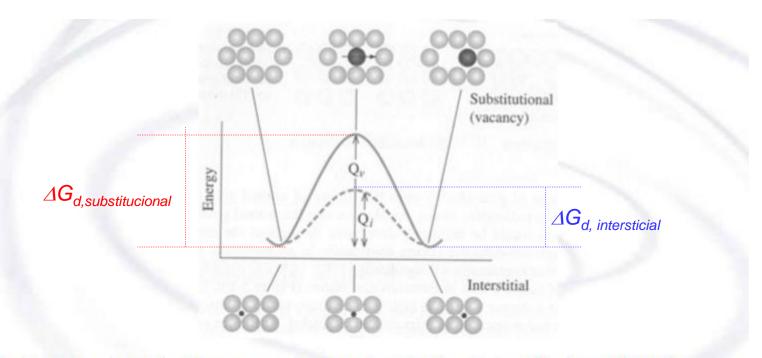
Por interpolação linear,

erf (z) =
$$0.421 \Rightarrow z = 0.392$$
.

Portanto,

$$\frac{x}{2\sqrt{Dt}} = 0.392 \implies t = 7.1 \text{ h}$$

Coeficiente de Difusão

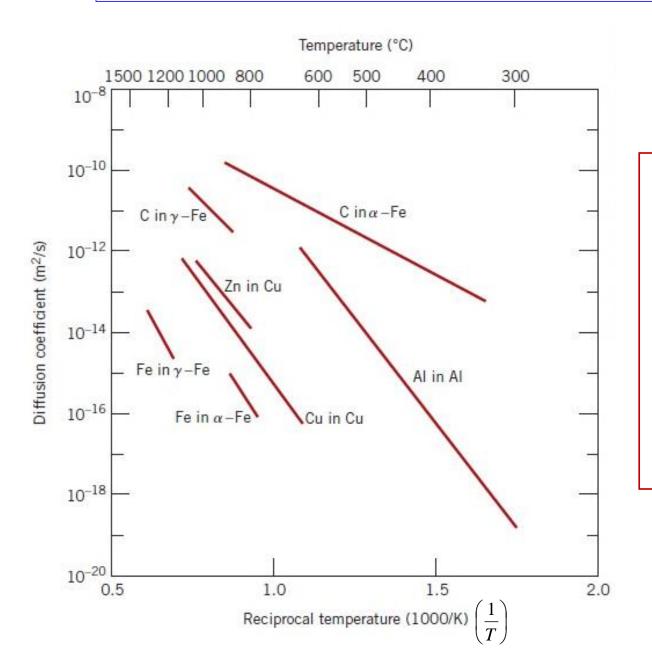


A high energy is required to squeeze atoms past each other during diffusion, which is known as the activation energy. The higher the activation energy, the harder it is for diffusion to occur. In general more energy is required for a substitutional atom, Q_v , than for an interstitial atom, Q_i .

Coeficiente de Difusão
$$m{D} \rightarrow D = D_0 e^{\left(-\frac{\Delta G_d}{RT}\right)}$$

onde: D_0 é uma constante (m²/s), ΔG_d é a energia de ativação para difusão (J/mol), R é a constante universal dos gases (8,31 J/mol.K) e T é a temperatura absoluta (K).

Coeficiente de Difusão – Efeito da Temperatura na Difusão



Para linearizar:

$$D = D_0 e^{\left(-\frac{\Delta G_d}{RT}\right)}$$

Aplica-se o In:

$$lnD = lnD_0 - \frac{\Delta G_d}{R} \left(\frac{1}{T}\right)$$

Coeficiente de Difusão

Table 5.2 A Tabulation of Diffusion Data

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

Source: E. A. Brandes and G. B. Brook (Editors), *Smithells Metals Reference Book*, 7th edition, Butterworth-Heinemann, Oxford, 1992.

Fatores que afetam a difusão

Temperatura

 Aumento de temperatura favorece a difusão (lembrar: aumento de temperatura leva a um aumento do número de lacunas – mais "espaço" para acontecer a difusão de espécies químicas)

Espécie que se difunde

Quanto menor a espécie (átomo, íon, ...), mais fácil a difusão

Processo de difusão

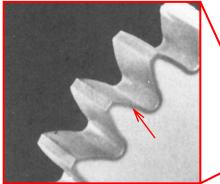
 Difusão intersticial é mais fácil que difusão substitucional (tem menor energia de ativação)

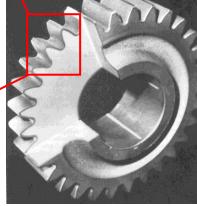
Meio onde se dá a difusão

- Quanto menor for o empacotamento atômico do meio, mais favorecida é a difusão
- Em regiões "menos densas" do meio (por exemplo, em contornos de grão) a difusão é favorecida

Difusão: Aplicações

A presença da difusão no estado sólido em nosso cotidiano não é tão rotineira, mas é grande sua importância para a fabricação de componentes ou estruturas de Engenharia.





Corte de uma engrenagem cementada

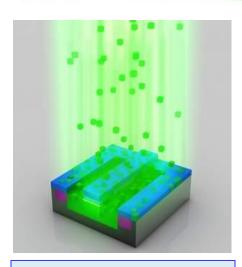
Cementação: tratamento termoquímico onde se acrescenta carbono na superfície da peça para aumento de dureza.

Se desejo projetar materiais para cilindros de gás pressurizados → é interessante ter uma ideia de como o gás difunde através do material do cilindro...

Fragilização de tubulações de aço por difusão de hidrogênio → problema importante em tubulações de gás

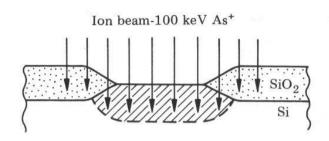




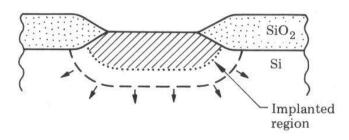


Esquema da dopagem de silício (cinza escuro) com boro (verde)

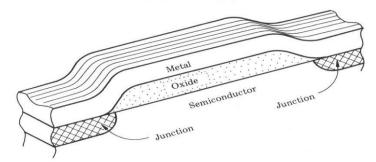
APLICAÇÃO: produção de circuitos integrados



(a) Ion implantation of dopants (As)

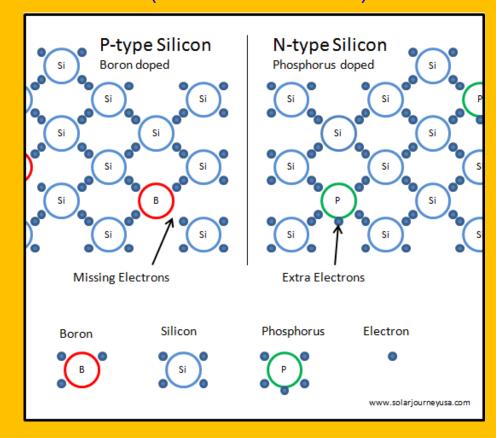


(b) Drive-in diffusion-950-1050°C



ESQUEMA DA CONEXÃO ENTRE DUAS JUNÇÕES E UMA CONEXÃO METÁLICA

- •Junção tipo n: Si⁴⁺ + (P⁵⁺ ou As⁵⁺ ou Sb⁵⁺)
- •Junção tipo p:
- Si⁴⁺ + (Al³⁺ ou B³⁺ ou Ga³⁺)



...finalizando : Difusão

- Ao final do estudo dos conteúdos desta Unidade você deve ser capaz de:
 - descrever o fenômeno de difusão.
 - descrever os principais mecanismos de difusão: difusão intersticial e difusão substitucional.
 - descrever o que ocorre em um par de difusão.
 - definir o que se entende por fluxo de difusão.
 - descrever a Primeira (estado estacionário) e a Segunda (estado transitório) Leis de Fick.
 - realizar cálculos utilizando a Primeira Lei de Fick
 - realizar cálculos utilizando a Segunda Lei de Fick, a partir de soluções dadas para condições de contorno específicas.
 - definir "Coeficiente de Difusão" e realizar cálculos a partir de sua equação.
 - descrever quais são os fatores que afetam a difusão.
 - apresentar exemplos de aplicações de difusão em processos industriais.

Referências

- Callister, W.D. Materials Science and Engineering: An Introduction. 7th Ed. Wiley. 2007. Cap.5.
 - Obs.: outras edições do livro do Callister existentes nas bibliotecas da EP, em inglês ou português, também cobrem o conteúdo apresentado nesta Unidade.
- Shackelford, J.F. Ciência dos Materiais. 6ª Ed. Pearson. 2008. Cap. 5.
- Askeland, D.R.; Phulé, P.P. Ciência e Engenharia dos Materiais. Cengage Learning. 2008.
 Cap. 5.
- Padilha, A.F. Materiais de Engenharia. Hemus. São Paulo. 1997. Cap.8.