

Aula 02d

difusão



ZEA 1038

Ciência e Tecnologia dos Materiais



Prof. João Adriano Rossignolo
Profa. Eliria M.J.A. Pallone

**Movimentação atômica
em materiais**

Difusão

É o movimento, de forma previsível, de átomos dentro de um material.

Para que a difusão ocorra, são necessárias lacunas e energia.

Difusão x Temperatura

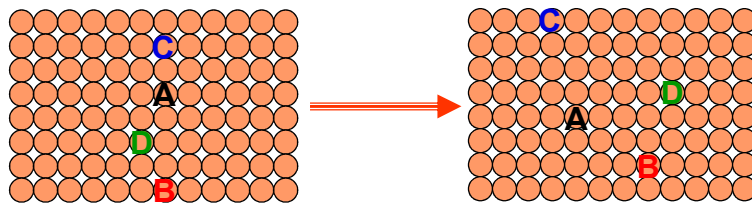
A taxa de movimentação dos átomos está associada à temperatura do material através de uma equação de *Arrhenius*

$$\text{Taxa} = c_0 e^{-Q/RT}$$

c_0 = constante
 R = constante universal dos gases = 1,987 cal/mol-K
 T = temperatura absoluta (K)
 Q = energia de ativação (cal/mol)

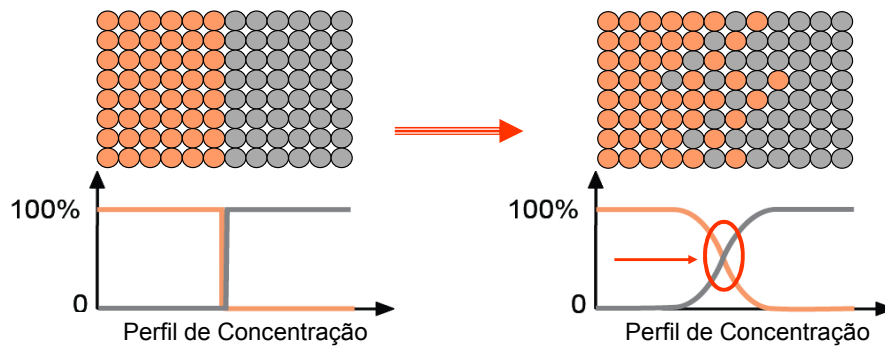
Mecanismos de Difusão

Auto difusão: átomos do próprio sólido se movem de uma posição para outra da estrutura cristalina.



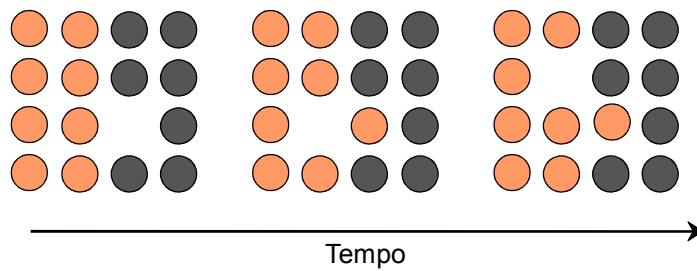
Mecanismos de Difusão

Interdifusão: átomos migram para regiões de menor concentração



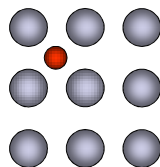
Mecanismos de Difusão

Difusão por lacunas: um átomo deixa sua posição na rede para preencher uma lacuna próxima.



Mecanismos de Difusão

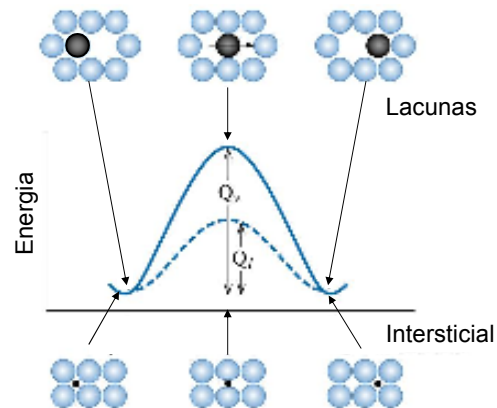
Difusão intersticial: átomos movem de uma posição intersticial para outra.



Mais rápida e mais provável que
difusão por lacunas!

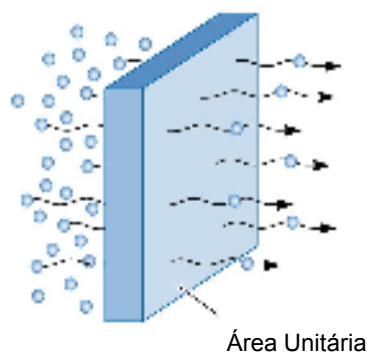
Energia de Ativação

Para que a difusão ocorra, é necessário fornecer-se energia para forçar o átomo a se mover e atingir sua nova posição.



Taxa de Difusão: Fluxo

A difusão pode ser avaliada pelo número de átomos que atravessam um plano de área unitária por unidade de tempo, o FLUXO de partículas.



Primeira Lei de Fick

$$J = -D \frac{\Delta C}{\Delta x}$$

Difusão ocorre no sentido
contrário ao do gradiente

J = fluxo (átomos/cm²s)
 D = coeficiente de difusão (cm²/s)
 $\Delta C/\Delta x$ = gradiente de concentração (átomos/cm³ cm)

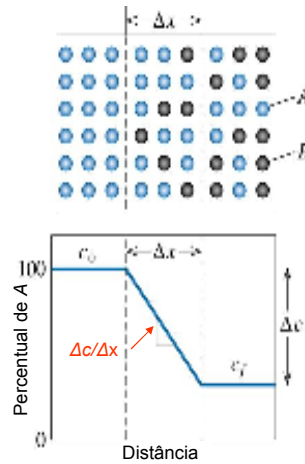
TABLE 5-1 ■ Diffusion data for selected materials

Diffusion Couple	Q (cal/mol)	D_0 (cm ² /s)
Interstitial diffusion:		
C in FCC iron	32,900	0.23
C in BCC iron	20,900	0.011
N in FCC iron	34,600	0.0034
N in BCC iron	18,300	0.0047
H in FCC iron	10,300	0.0063
H in BCC iron	3,600	0.0012
Self-diffusion (vacancy diffusion):		
Pb in FCC Pb	25,900	1.27
Al in FCC Al	32,200	0.10
Cu in FCC Cu	49,300	0.36
Fe in FCC Fe	66,700	0.65
Zn in HCP Zn	21,800	0.1
Mg in HCP Mg	32,200	1.0
Fe in BCC Fe	58,900	4.1
W in BCC W	143,300	1.88
Si in Si (covalent)	110,000	1800.0
C in C (covalent)	163,000	5.0
Heterogeneous diffusion (vacancy diffusion):		
Ni in Cu	57,900	2.3
Cu in Ni	61,500	0.65
Zn in Cu	43,900	0.78
Ni in FCC iron	64,000	4.1
Au in Ag	45,500	0.26
Ag in Au	40,200	0.072
Al in Cu	39,500	0.045
Al in Al ₂ O ₃	114,000	28.0
O in Al ₂ O ₃	152,000	1900.0
Mg in MgO	79,000	0.249
O in MgO	82,100	0.000043

From several sources, including Adda, Y. and Philibert, J., *La Diffusion dans les Solides*, Vol. 2, 1966.

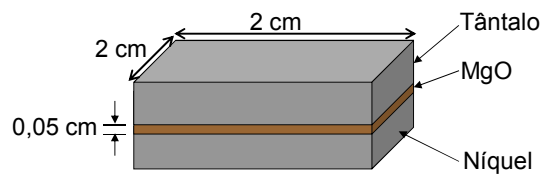
Gradiente de concentração

Mostra como a concentração varia com a distância.



Exemplo

Uma camada de 0,05 cm de MgO é depositada entre placas quadradas, com 2 cm de aresta, de níquel e tântalo para fornecer uma barreira de difusão e evitar reações químicas entre os dois metais. A 1400 °C, íons de Ni são criados e se difundem através do MgO para o tântalo. Determine o número de íons de níquel que atravessam a cerâmica por segundo. O coeficiente de difusão do Ni em MgO é $9 \times 10^{-12} \text{ cm}^2/\text{s}$ e o parâmetro de rede do Ni, cuja estrutura cristalina é CFC, a 1400 °C é $3,6 \times 10^{-8} \text{ cm}$.



Solução:

Na interface Ni/MgO, tem-se 100% de Ni ou,

$$C_{Ni} = \frac{4 \text{ átomos Ni/célula unitária}}{(3,6 \times 10^{-8} \text{ cm})^3} = 8,57 \times 10^{22} \text{ átomos/cm}^3$$

A proporção de Ni na interface Ta/MgO é 0%. Então, o gradiente de concentração é

$$\Delta C_{Ni}/\Delta x = \frac{0 - 8,57 \times 10^{22} \text{ átomos/cm}^3}{0,05 \text{ cm}} = -1,71 \times 10^{24} \text{ átomos /cm}^3 \text{ cm}$$

O fluxo de Ni através da cerâmica é

$$J = -D \frac{\Delta C}{\Delta x} = 1,54 \times 10^{13} \text{ átomos de Ni/cm}^2 \text{ s}$$

Assim, o número total de átomos de níquel cruzando a interface por segundo é

$$N_{Ni} = J (\text{área}) = 6,16 \times 10^{13} \text{ átomos /s}$$

Em um segundo, o volume de átomos de Ni removidos da interface Ni/MgO é

$$\frac{6,16 \times 10^{13} \text{ átomos/s}}{8,57 \times 10^{22} \text{ átomos Ni /cm}^3} = 0,72 \times 10^{-9} \text{ cm}^3/\text{s}$$

A espessura da camada de níquel é reduzida a uma taxa de

$$\frac{0,72 \times 10^{-9} \text{ cm}^3/\text{s}}{4 \text{ cm}^2} = 1,8 \times 10^{-10} \text{ cm/s}$$

Finalmente, para que 1 micron (10^{-4} cm) de Ni seja removido é necessário um tratamento de

$$\frac{10^{-4} \text{ cm}}{1,8 \times 10^{-10} \text{ cm/s}} = 154 \text{ h}$$

Temperatura e Coeficiente de Difusão

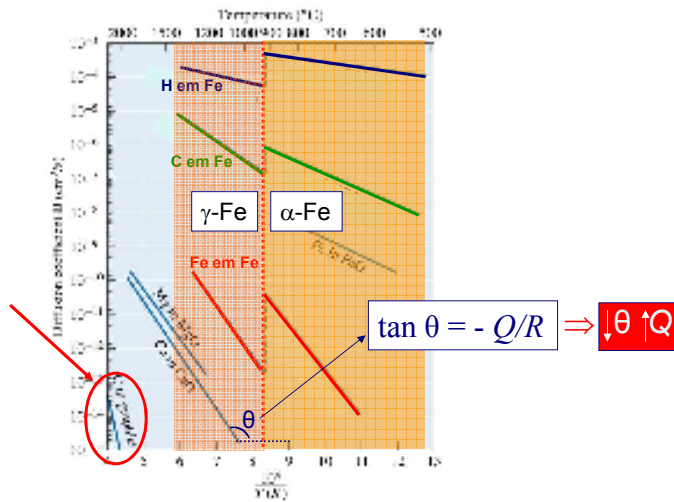
O coeficiente de difusão está relacionado com a temperatura através de uma equação de Arrhenius

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



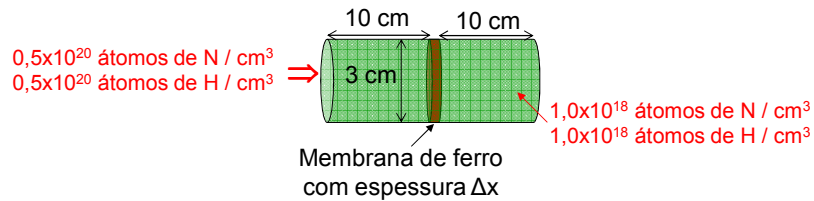
↑ Temperatura ↑ Difusão

Temperatura e Coeficiente de Difusão



Exemplo

Um cilindro impermeável de 3 cm de diâmetro é dividido em duas partes, com 10 cm de comprimento cada, por uma membrana de ferro, conforme mostrado na figura abaixo. Em um lado da membrana, uma mistura gasosa de $0,5 \times 10^{20}$ átomos de nitrogênio por cm^3 e $0,5 \times 10^{20}$ átomos de hidrogênio por cm^3 é continuamente introduzida para garantir concentrações constantes de N e H nesta metade do tubo. No outro lado da membrana, o cilindro é preenchido com uma mistura constante de 1×10^{18} átomos de N por cm^3 e 1×10^{18} átomos de H por cm^3 . O sistema inteiro se encontra a 700°C , o que faz com que o ferro tenha estrutura CCC. Como deve ser a membrana para permitir que no máximo 1% do nitrogênio e 90% do hidrogênio a atravessem por hora?



O número de átomos de nitrogênio no lado esquerdo do cilindro é igual ao produto do número de átomos de nitrogênio por unidade de volume pelo volume do cilindro:

$$\pi(1,5 \text{ cm})^2(10 \text{ cm})(0,5 \times 10^{20} \text{ átomos/cm}^3) = 3,53 \times 10^{21} \text{ átomos}$$

O número máximo de átomos de N que podem atravessar a membrana é 1% deste total, ou seja,

$$\begin{aligned} \text{N}^\circ \text{ átomos N perdidos} &= (0,01)(3,53 \times 10^{21}) = 3,53 \times 10^{19} \text{ átomos/h} \\ &= 9,8 \times 10^{15} \text{ átomos/s} \end{aligned}$$

Desta forma, o **fluxo** através da membrana será:

$$J = \frac{9,8 \times 10^{15} \text{ átomos de N / s}}{\pi(1,5)^2} = 1,39 \times 10^{15} \text{ átomos de N / cm}^2\text{s}$$

Lembrando que

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

e,

TABLE 5-1 ■ Diffusion data for selected materials

Diffusion Couple	Q (cal/mol)	D ₀ (cm ² /s)
Interstitial diffusion:		
C in FCC iron	32,900	0.23
C in BCC iron	20,900	0.011
N in FCC iron	34,600	0.0034
N in BCC iron	18,300	0.0047
H in FCC iron	10,300	0.0063
H in BCC iron	3,600	0.0012

O coeficiente de difusão do nitrogênio no ferro CCC a 700°C (973 K) será:

$$D = 0,0047 e^{-18300/(1,987)(973)} = 3,64 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$$

Como,

$$J = -D (\Delta C / \Delta x)$$

Temos,

$$\Delta x = -D(\Delta C / J)$$

$$\Delta x = (-3,64 \times 10^{-7})(1 \times 10^{18} - 0,5 \times 10^{20}) / (1,39 \times 10^{15})$$

$$\Delta x = 0,0128 \text{ cm (espessura mínima da membrana)}$$

De maneira semelhante, podemos calcular a espessura máxima que permitirá a difusão de 90% do hidrogênio.

$$\begin{aligned} \text{N}^\circ \text{ átomos H difundidos} &= (0,9)(3,53 \times 10^{21}) = 3,18 \times 10^{21} \text{ átomos/h} \\ &= 8,8 \times 10^{17} \text{ átomos/s} \end{aligned}$$

Desta forma, o **fluxo** através da membrana será:

$$J = 1,25 \times 10^{17} \text{ átomos de H / cm}^2\text{s}$$

e

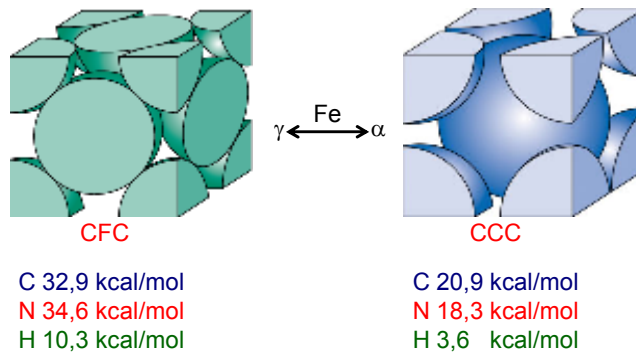
$$D = 0,0012 e^{-3600/(1,987)(973)} = 1,86 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s}$$

Com isto,

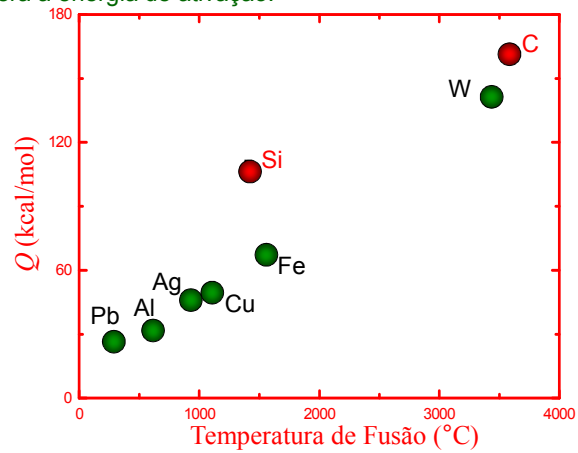
$$\Delta x = 0,0729 \text{ cm (espessura máxima da membrana)}$$

Fatores que afetam a difusão e a energia de ativação

- Menores energias de ativação aumentam o coeficiente de difusão e o fluxo.
- Energias de ativação são geralmente menores para átomos difundindo através de estruturas cristalinas mais abertas.

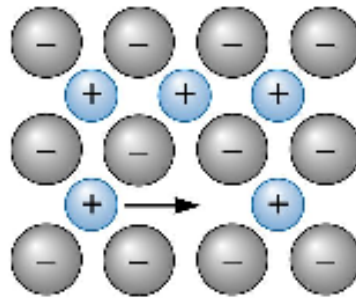


- Quanto maior for a temperatura de fusão (= maior energia de ligação), maior será a energia de ativação.



☞ As energias de ativação são maiores em **materiais iônicos**, se comparadas com as energias de metais.

☞ Cátions apresentam maiores coeficientes de difusão que os ânions. Ex. NaCl
 $D_{Cl} = 2D_{Na}$



NOTA: Quando os íons difundem, eles transportam consigo carga elétrica. Como a difusão aumenta com o aumento da temperatura, a condutividade elétrica dos materiais iônicos **aumenta** com o aquecimento.

☞ Em **polímeros**, átomos, íons ou moléculas difundem entre as cadeias poliméricas ao invés de se movimentar de uma posição para outra dentro das cadeias.

☞ A difusão será tão maior quanto menores forem as espécies se difundindo e maiores forem os espaços entre as cadeias.

☞ Difusão em polímeros cristalinos é mais lenta que em polímeros amorfos, que têm menores densidades.

Tipos de difusão

Difusão Volumétrica: Átomos se movem através do cristal de uma posição cristalina ou intersticial para outra. Devido aos átomos vizinhos, a energia de ativação é alta e a difusão é lenta

Difusão em contornos de grão: Os átomos se movem ao longo dos contornos, interfaces e superfícies do material. A baixa densidade atômica dos contornos favorece a difusão.

Difusão superficial: É a difusão mais rápida pois os átomos encontram menos restrições.

Tipos de difusão

Tipo de difusão	Coeficiente de difusão	
	Th em W	Ag em Ag
Superfície	$0,47e^{-66400/RT}$	$0,068e^{-8900/RT}$
Contorno de grão	$0,74e^{-90000/RT}$	$0,24e^{-22750/RT}$
Volume	$1,0e^{-120000/RT}$	$0,99e^{-45700/RT}$

Exemplo

Considere a difusão entre tungstênio puro (estrutura CCC, com parâmetro de rede 3,165Å) e a liga W-1%at Th. Após alguns minutos de aquecimento a 2000 °C, é formada uma zona de transição com 0,01 cm de espessura. Qual o fluxo de tório neste instante se a difusão for devida a a) difusão volumétrica, b) difusão em contorno de grão e c) difusão superficial?

Solução

A densidade do W é

$$N_W = \frac{2 \text{ átomos / célula}}{(3,165 \times 10^{-8})^3 \text{ cm}^3/\text{célula}} = 6,3 \times 10^{22} \text{ átomos/cm}^3$$

Na liga, a concentração de átomos de tório é

$$C_{Th} = (0,01)(6,3 \times 10^{22}) = 6,3 \times 10^{20} \text{ átomos / cm}^3$$

No tungstênio puro, a concentração de Th é nula. Com isto,

$$\Delta C / \Delta x = (0 - 6,3 \times 10^{20}) / 0,01 = - 6,3 \times 10^{22} \text{ átomos Th / cm}^3 \text{ cm}$$

Como visto acima, para a difusão **volumétrica** do Th em W

$$D = 1,0e^{-120000/RT}$$

Assim, quando T = 2273 K tem-se

$$D = 2,89 \times 10^{-12} \text{ cm}^2/\text{s}$$

Com isto, o fluxo de átomos é

$$J = -D(\Delta C/\Delta x) = -(2,89 \times 10^{-12})(-6,3 \times 10^{22})$$

Então,

$$J = 1,82 \times 10^9 \text{ átomos Th/cm}^2 \text{ s}$$

Por outro lado, quando a difusão se dá através dos contornos de grão,

$$D = 0,74e^{-90000/RT} = 1,64 \times 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s}$$

e

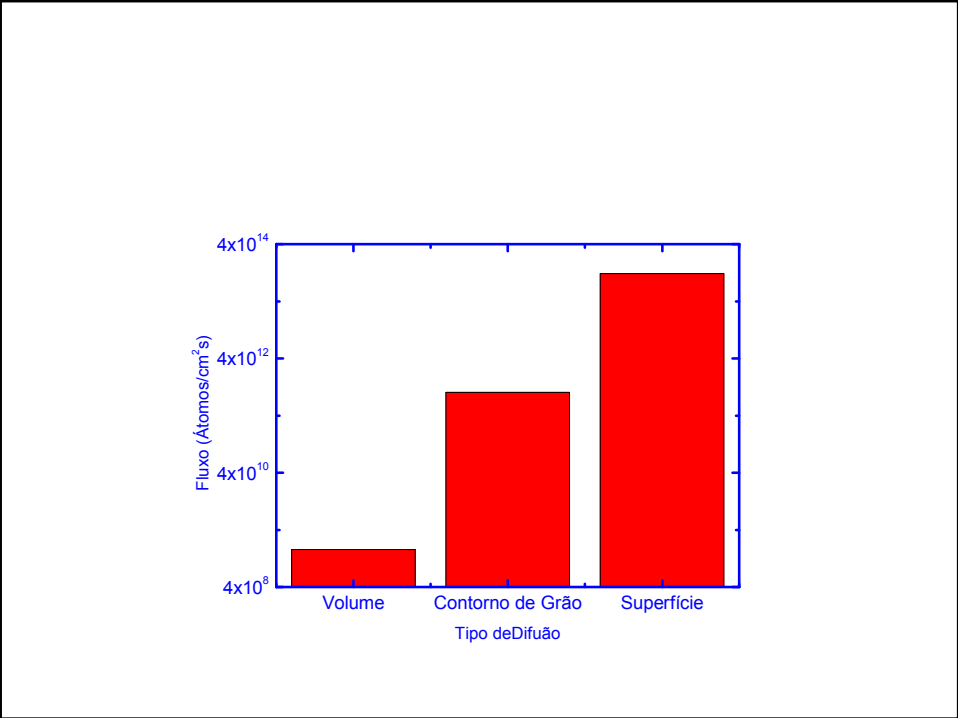
$$J = 1,03 \times 10^{12} \text{ átomos Th/cm}^2 \text{ s}$$

Finalmente, para difusão superficial

$$D = 0,47e^{-66400/RT} = 1,94 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$$

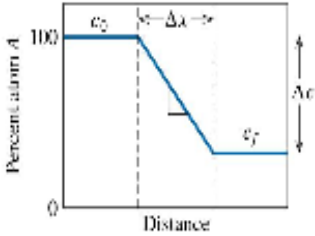
Com isto,

$$J = 1,22 \times 10^{14} \text{ átomos Th/cm}^2 \text{ s}$$



Difusão em Estado Estacionário: Primeira Lei de Fick

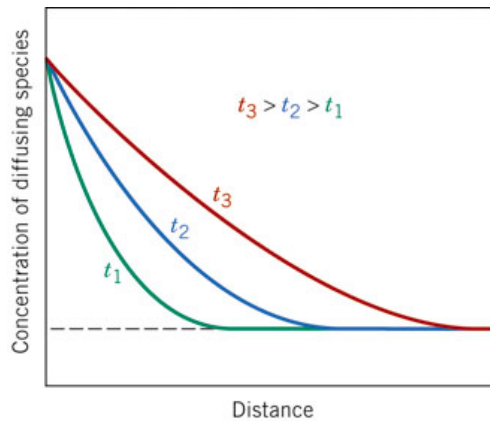
Quando a concentração das espécies **não varia** com o **tempo**:



$$\Rightarrow J = -D \frac{\Delta C}{\Delta x}$$

Perfil de Composição

Na maioria das situações práticas,



$$\cancel{J = -D \frac{\Delta C}{\Delta x}}$$

A Segunda Lei de Fick

Quando a concentração das espécies difundindo **varia** com o **tempo**:

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

Quando o coeficiente de difusão é constante,

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

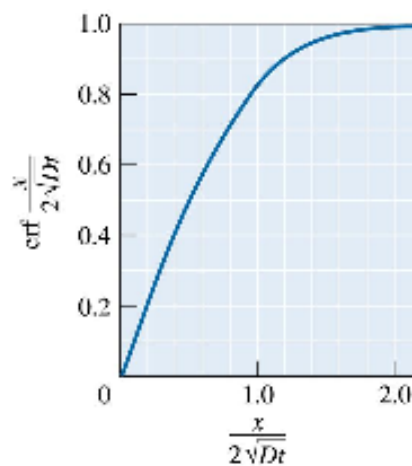
Para um sólido semi-infinito ($l > 10\sqrt{Dt}$) quando:

- 1) Para $t = 0$, todos os átomos do soluto que estejam presentes no sólido estão distribuídos uniformemente com concentração $C = C_0$.
- 2) Para $t > 0$, a concentração C_s na superfície ($x=0$) se mantém constante.
- 3) $C = C_0$ em $x = \infty$

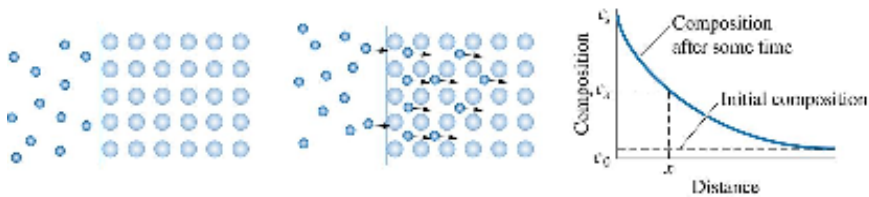
$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \Rightarrow \frac{C_s - C_x}{C_s - C_0} = \text{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right)$$

$$\text{erf}(Z) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^Z e^{-y^2} dy$$

$\frac{x}{2\sqrt{Dt}}$	$\text{erf} \frac{x}{2\sqrt{Dt}}$
0	0
0.10	0.1125
0.20	0.2227
0.30	0.3286
0.40	0.4284
0.50	0.5205
0.60	0.6039
0.70	0.6778
0.80	0.7421
0.90	0.7970
1.00	0.8427
1.50	0.9661
2.00	0.9953



$$\frac{C_s - C_x}{C_s - C_0} = \text{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right)$$



Exemplo

A superfície do aço pode ser endurecida através de um processo conhecido por *carbonetação*. Para fazer isto, a peça de aço é exposta, em temperaturas elevadas, a uma atmosfera rica em um hidrocarboneto (CH₄, por exemplo). Para endurecer a superfície de uma peça de aço com teor de carbono de 0,1%, o material foi colocado em uma atmosfera que fornece 1,2% de C na superfície do aço a alta temperatura. Para que propriedades mais adequadas sejam obtidas, o aço deve conter 0,45% de carbono a uma profundidade de 0,2 cm abaixo da superfície. Como deve ser o processo de carbonetação para que as propriedades ideais sejam obtidas? Considere que a temperatura é elevada o suficiente para que o ferro tenha estrutura FCC.

Segundo o enunciado,

$$C_s = 1,2\%, C_0 = 0,1\%, C_x = 0,45\% \text{ e } x = 0,2 \text{ cm}$$

Assim, usando a segunda lei de Fick,

$$\frac{C_s - C_x}{C_s - C_0} = \frac{1,2 - 0,45}{1,2 - 0,1} = 0,68 = \text{erf}\left(\frac{0,2}{2\sqrt{Dt}}\right)$$

erf	$\frac{x}{2\sqrt{Dt}}$	$\frac{x}{2\sqrt{Dt}}$
0	0	0
0.1125	0.10	0.10
0.2227	0.20	0.20
0.3286	0.30	0.30
0.4284	0.40	0.40
0.5205	0.50	0.50
0.6039	0.60	0.60
0.6778	0.70	0.70
0.7421	0.80	0.80
0.7970	0.90	0.90
0.8427	1.00	1.00
0.9661	1.50	1.50
0.9953	2.00	2.00

$$\frac{0,1}{\sqrt{Dt}} = 0,70$$

ou

$$Dt = \left(\frac{0,1}{0,70} \right)^2 = 0,02$$

Portanto, qualquer combinação de D e t cujo produto seja 0,02 irá funcionar.

Para a difusão de carbono em ferro FCC,

TABLE 5-1 ■ Diffusion data for selected materials

Diffusion Couple	Q (cal/mol)	D_0 (cm ² /s)
Interstitial diffusion:		
C in FCC iron	32,900	0,23
C in BCC iron	20,900	0,011
N in FCC iron	34,600	0,0034
N in BCC iron	18,300	0,0047
H in FCC iron	10,300	0,0063
H in BCC iron	3,600	0,0012

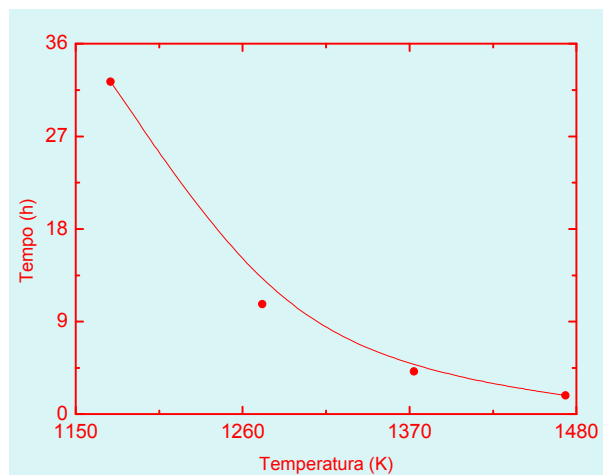
Então,

$$D = 0,23 e^{-32900/(1,978 T)} = 0,23 e^{-16.558/T}$$

Portanto, a relação entre temperatura e tempo de tratamento é

$$t = \frac{0,02}{D} = \frac{0,02}{0,23e^{-16.558/T}}$$

T (K)	t (h)
1173	32,3
1273	10,7
1373	4,13
1473	1,82

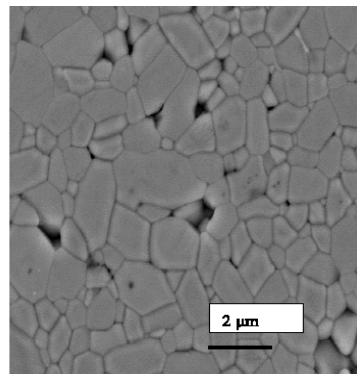
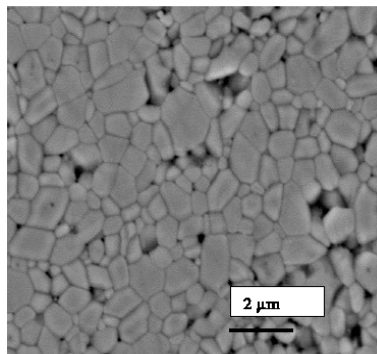


Para que a segunda lei de Fick seja aplicável, é necessário que haja uma concentração constante na interface. Muitas vezes, a concentração da superfície varia gradualmente durante o processo devido à interdifusão.

Como o Al se difunde mais facilmente no Au do que o ouro se difunde no alumínio, após um determinado período de tempo, mais átomos de Al podem estar no lado da interface originalmente composta pelo ouro do que no lado original do Al ⇒ **EFEITO KIRKENDALL**

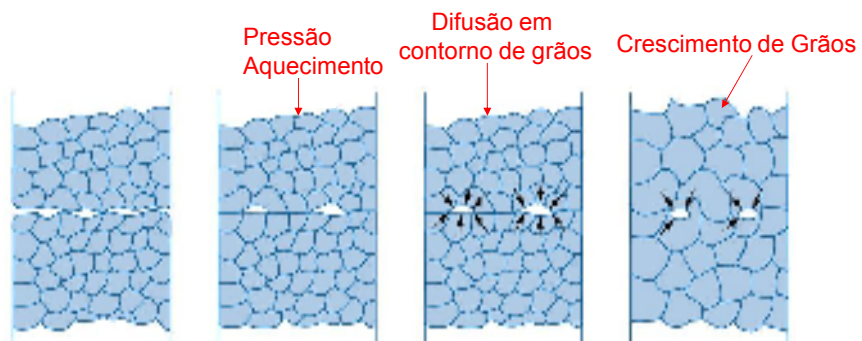
Difusão aplicada ao processamento de materiais

Crescimento de Grãos



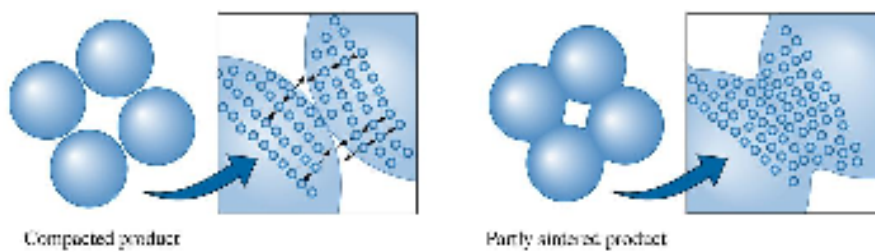
Difusão aplicada ao processamento de materiais

Ligação por difusão



Difusão aplicada ao processamento de materiais

Sinterização (metalurgia de pó)



Difusão aplicada ao processamento de materiais

Sinterização

