

Difusão em Sólidos Metálicos

Introdução ao estudo dos materiais

Estruturas dos sólidos cristalinos

Imperfeições na rede cristalina

Difusão em sólidos metálicos

Propriedades mecânicas de sólidos metálicos

Diagramas de fase

Ligas metálicas

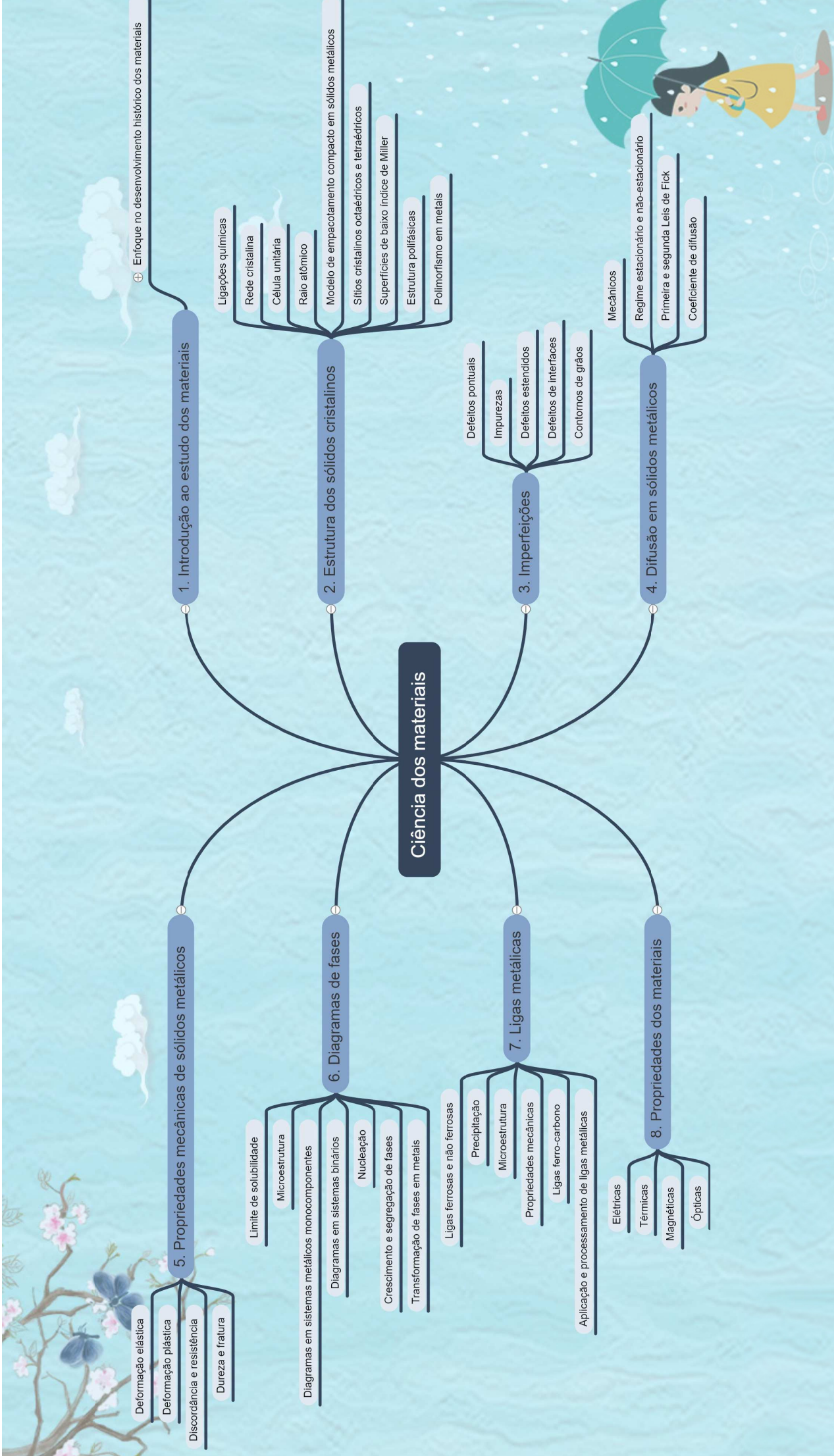
Propriedades das ligas metálicas

Ciência dos Materiais



```
graph TD; A[Ciência dos Materiais] --- B[Introdução ao estudo dos materiais]; A --- C[Estruturas dos sólidos cristalinos]; A --- D[Imperfeições na rede cristalina]; A --- E[Difusão em sólidos metálicos]; A --- F[Propriedades mecânicas de sólidos metálicos]; A --- G[Diagramas de fase]; A --- H[Ligas metálicas]; A --- I[Propriedades das ligas metálicas];
```





Ciência dos materiais

1. Introdução ao estudo dos materiais

⊕ Enfoque no desenvolvimento histórico dos materiais

- Ligações químicas
- Rede cristalina
- Célula unitária
- Raio atômico
- Modelo de empacotamento compacto em sólidos metálicos
- Sítos cristalinos octaédricos e tetraédricos
- Superfícies de baixo índice de Miller
- Estrutura polifásicas
- Polimorfismo em metais

2. Estrutura dos sólidos cristalinos

- Defeitos pontuais
- Impurezas
- Defeitos estendidos
- Defeitos de interfaces
- Contornos de grãos

3. Imperfeições

- Mecânicos
- Regime estacionário e não-estacionário
- Primeira e segunda Leis de Fick
- Coefficiente de difusão

4. Difusão em sólidos metálicos

5. Propriedades mecânicas de sólidos metálicos

- Deformação elástica
- Deformação plástica
- Discordância e resistência
- Dureza e fratura

6. Diagramas de fases

- Limite de solubilidade
- Microestrutura
- Diagramas em sistemas metálicos monocomponentes
- Diagramas em sistemas binários
- Nucleação
- Crescimento e segregação de fases
- Transformação de fases em metais
- Ligas ferrosas e não ferrosas
- Precipitação
- Microestrutura
- Propriedades mecânicas
- Ligas ferro-carbono
- Aplicação e processamento de ligas metálicas

7. Ligas metálicas

- Elétricas
- Térmicas
- Magnéticas
- Ópticas

8. Propriedades dos materiais

Ciências dos materiais

4. Difusão em sólidos metálicos

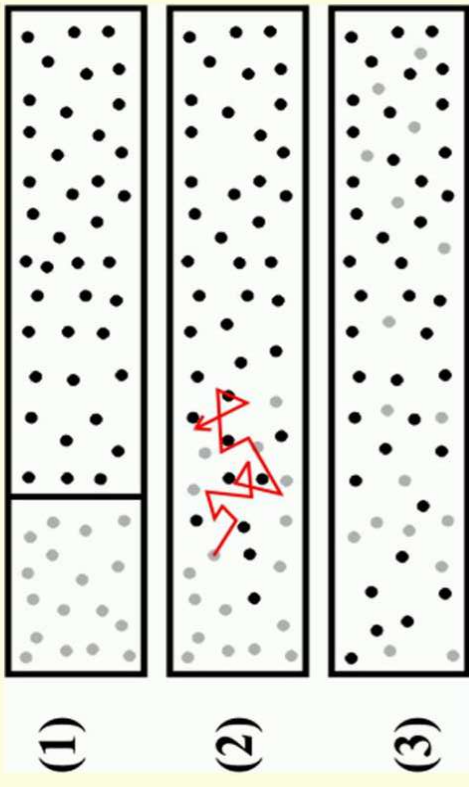
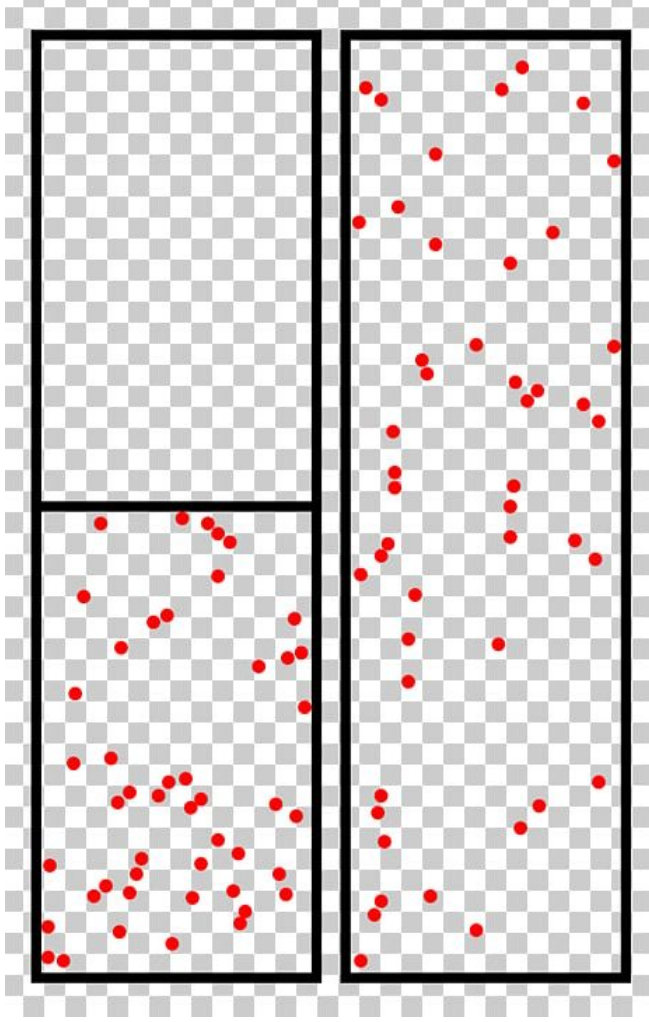
Mecânicos

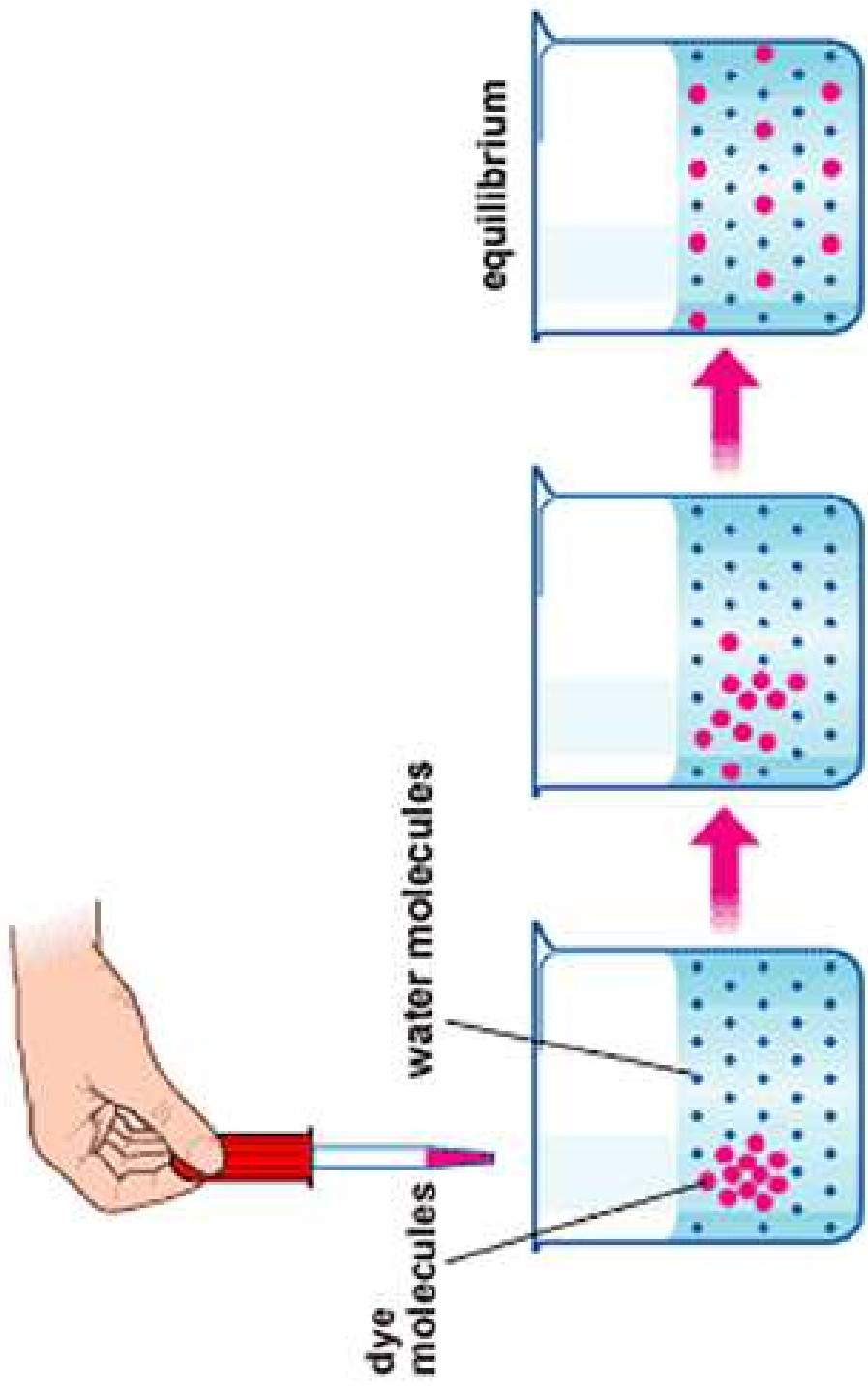
Regime estacionário e não-estacionário

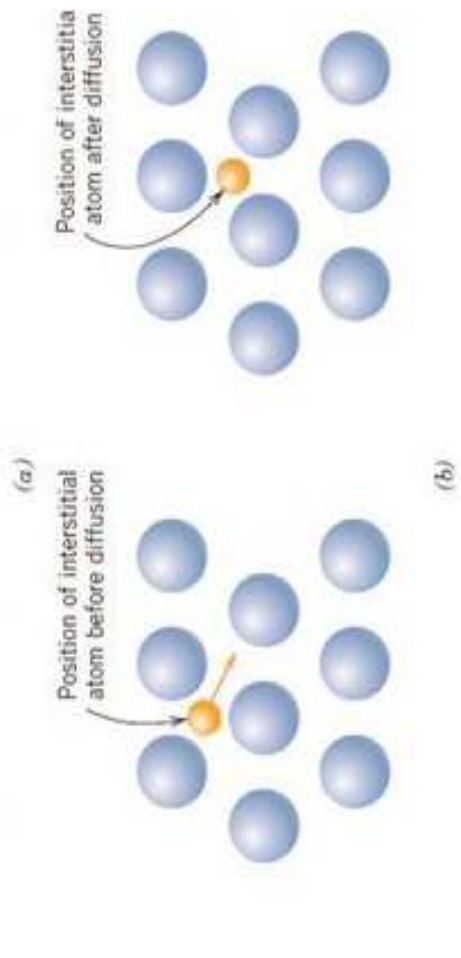
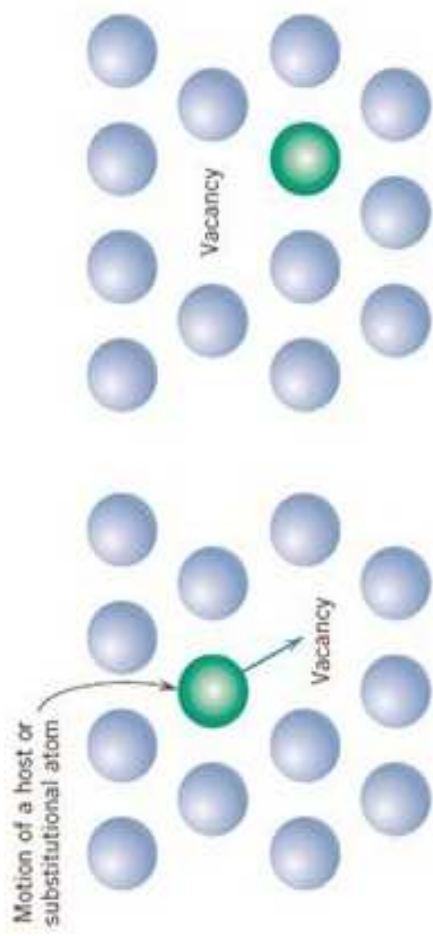
Primeira e segunda Leis de Fick

Coefficiente de difusão

Molecular diffusion







Difusão no estado Sólido

- a) Introdução
- b) Processos termicamente ativados
- c) Difusão: definição e mecanismos
- d) Exemplos de processos que usam a difusão
- e) Equações de difusão
- f) Difusão estacionária: primeira equação de Fick
- g) O coeficiente de difusão: definição, efeito da temperatura, efeito da estrutura, difusão volumétrica e em descontinuidades
- h) Efeito Kirkendall
- i) Equações de Darken
- j) Difusão não-estacionária: segunda equação de Fick, método de Grube, método de Matano
- k) Difusão intersticial, efeito Snoek, tempo de relaxação e pêndulo de torção

Difusão Atômica

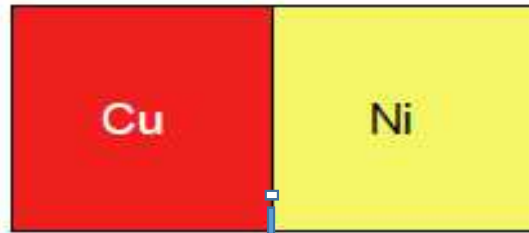
É o fenômeno de transporte de matéria por movimento atômico.

Muito importante nos metais quando submetidos a tratamentos térmicos para melhorar suas propriedades.

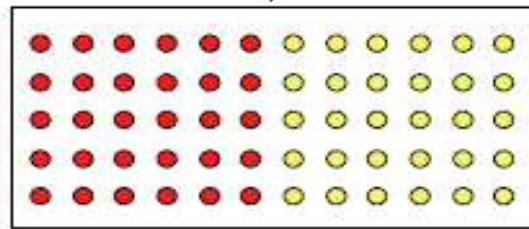
ALGUMAS APLICAÇÕES

- Filtros para purificação de gases
- Homogeneização de ligas com segregação
- Modificação superficial de peças
- Dopagem de semicondutores
- Processadores de microcomputadores
- Sinterização

PAR DE INTER-DIFUSÃO: Um par de inter-difusão é formado quando as superfícies de duas barras de materiais metálicos distintos são colocadas em contato íntimo.



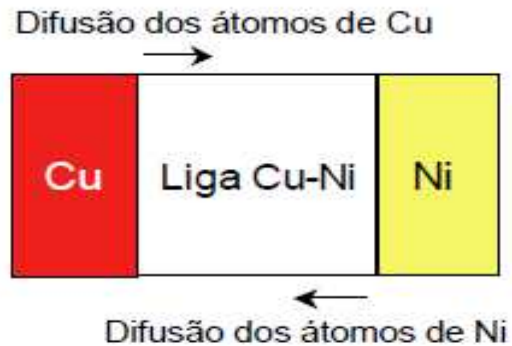
Junção cobre-níquel na temperatura ambiente, antes de ser submetida a um tratamento térmico



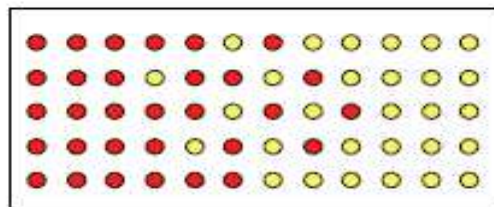
Esquema das localizações interfaciais dos átomos de cobre (círculos vermelhos – esquerda) e níquel (círculos amarelos – direita)



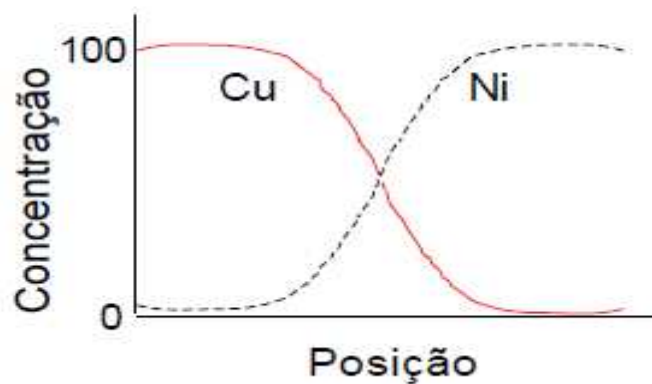
Representação gráfica dos perfis de concentrações de cobre e níquel com relação a posição ao longo da interface de junção. Linha sólida vermelha representa a variação da concentração de Cu e a linha pontilhada a de Ni.



Região interfacial cobre-níquel, mostrando a zona de Inter difusão com formação de liga, após ser submetida a um tratamento térmico em elevadas temperaturas

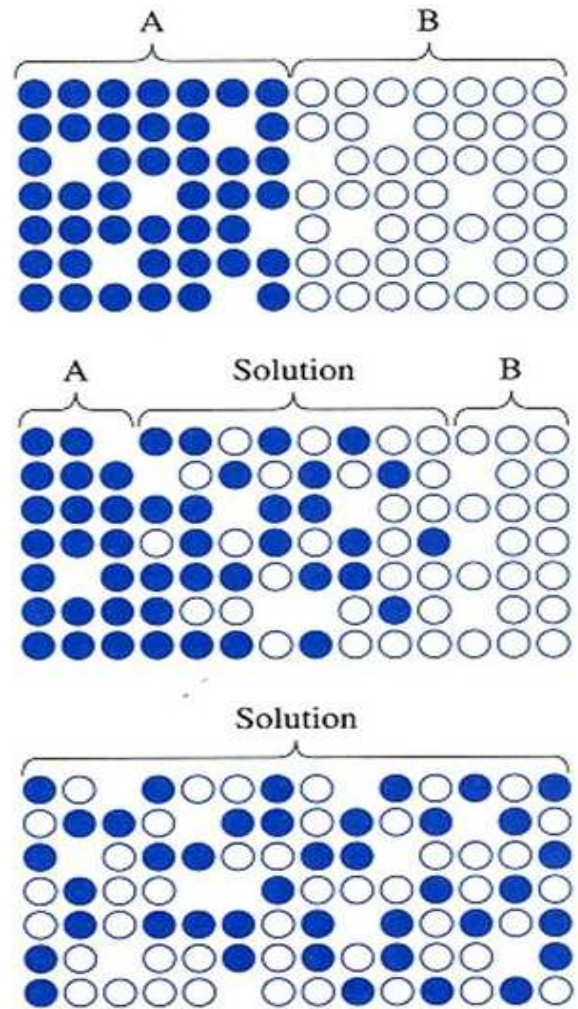


Representação da distribuição atômica de cobre e níquel no interior da zona de inter difusão



Variações das concentrações de cobre e níquel na camada de inter difusão

A ocorrência da difusão diminui a energia total do sistema, formando uma solução sólida AB



MECANISMOS DE DIFUSÃO

- Em escala atômica, a difusão é a troca, passo a passo, dos átomos de determinadas posições do retículo cristalino para outras posições.
- Para ocorrer a troca de posições atômicas são necessárias duas condições:
 - (i) existência de um espaço livre adjacente ao átomo que irá trocar de posição;
 - (ii) o átomo deve possuir energia suficiente para além, de quebrar as ligações metálicas que o une a seus átomos vizinhos, causar uma distorção no retículo cristalino durante seu deslocamento.
- Principais mecanismos envolvidos no movimento atômico durante a difusão em metais: (a) DIFUSÃO POR LACUNAS (ou DIFUSÃO SUBSTITUCIONAL), (b) DIFUSÃO INTERSTICIAL e (c) DIFUSÃO EM ANEL.

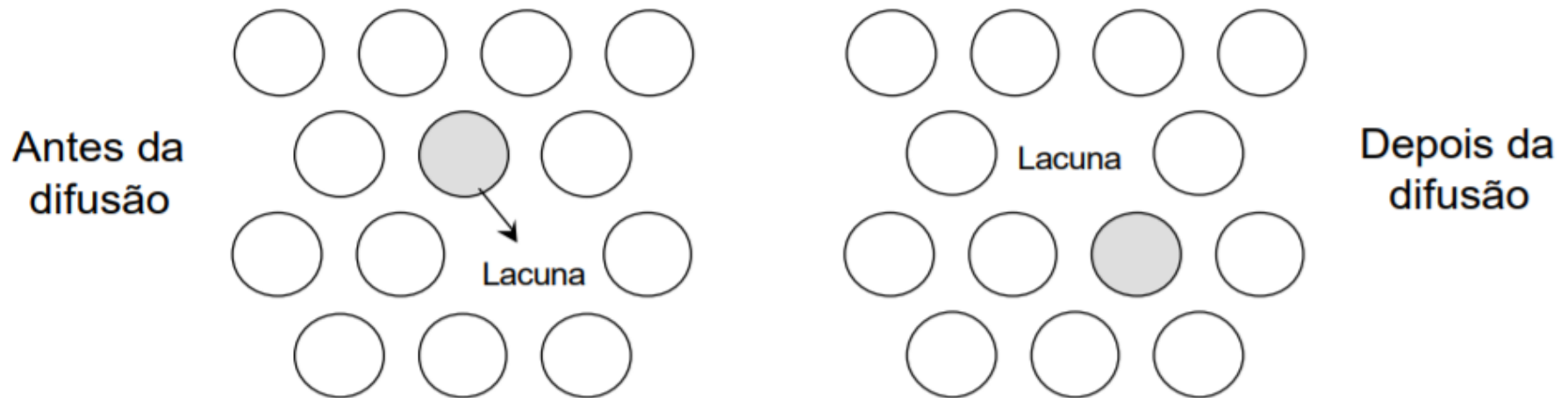
FATORES QUE FAVORECEM A DIFUSÃO

- Baixo empacotamento atômico
- Baixo ponto de fusão
- Ligações fracas (Van der Waals)
- Baixa densidade
- Raio atômico pequeno
- Presença de imperfeições

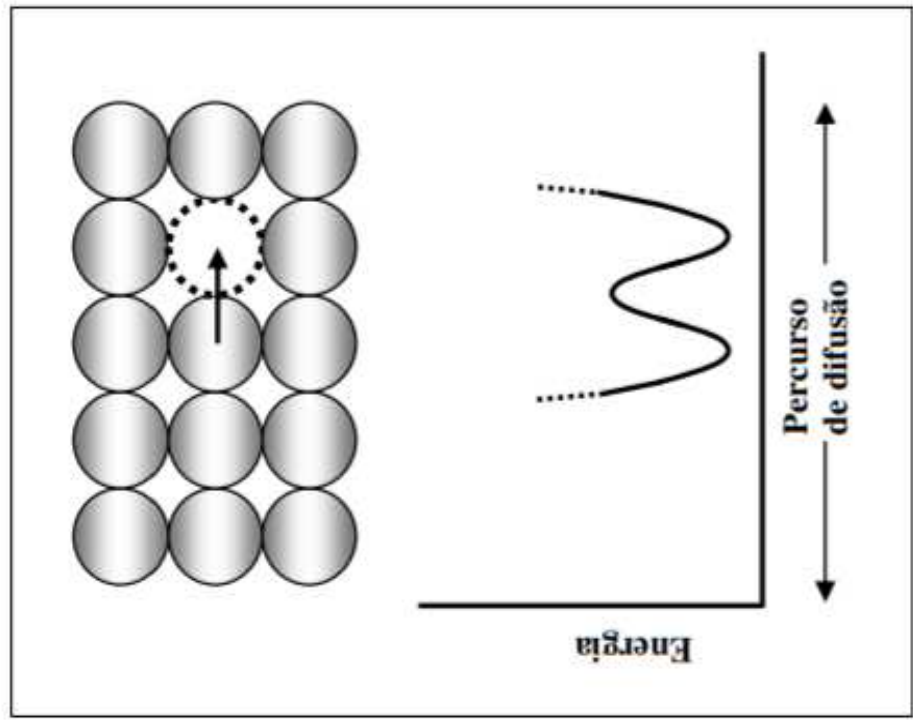
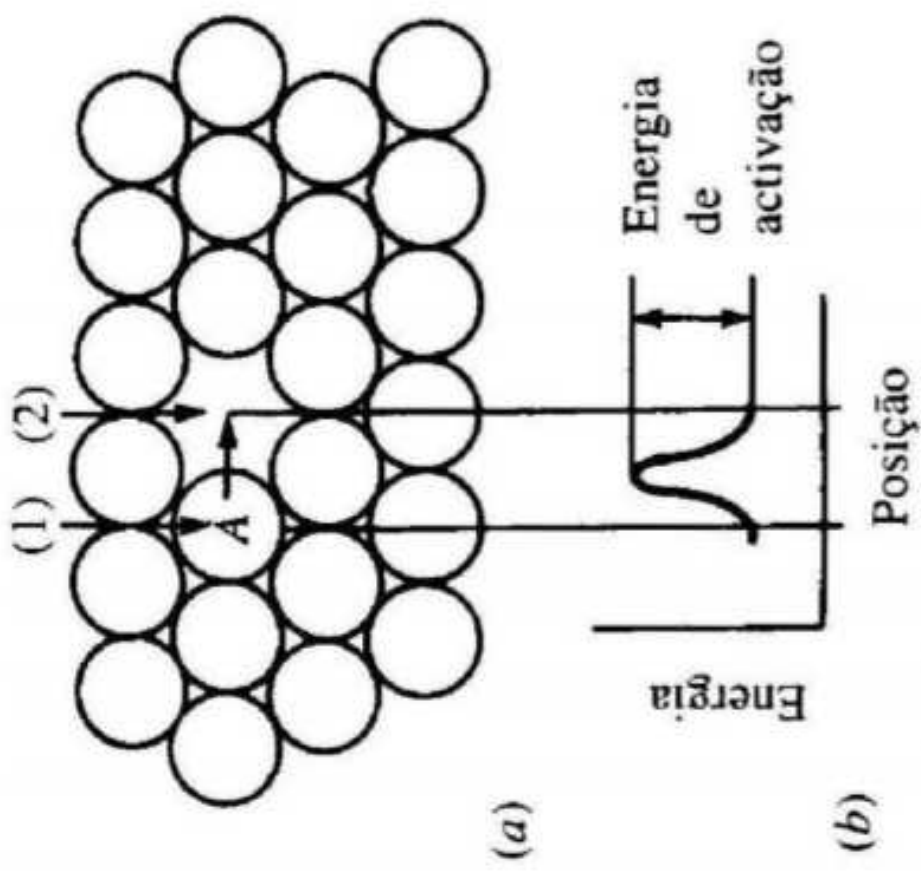
FATORES QUE DIFICULTAM A DIFUSÃO

- Alto empacotamento atômico
- Alto ponto de fusão
- Ligações fortes (iônica e covalentes)
- Alta densidade
- Raio atômico grande
- Alta qualidade cristalina

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 direção contrária.
- A extensão da difusão por lacunas é uma função da concentração de lacunas presente no metal e da temperatura.

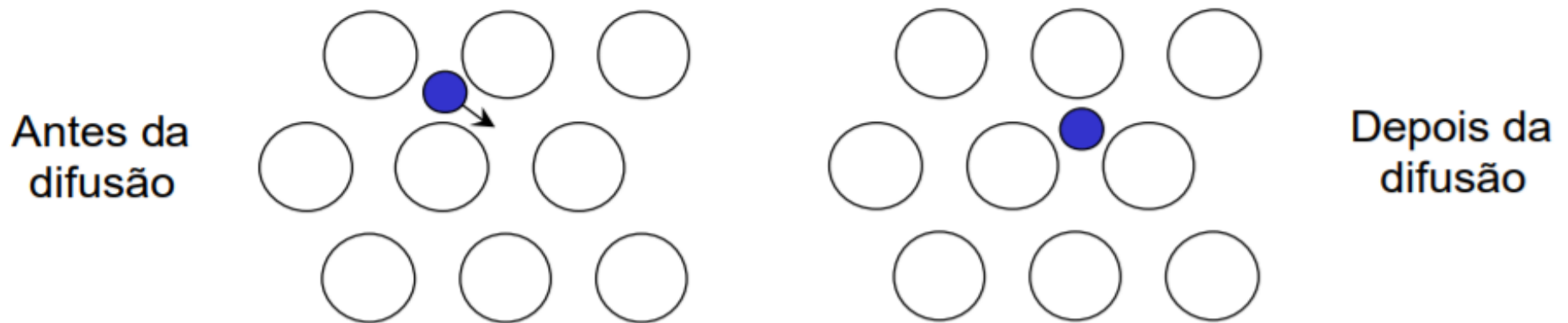


Energias de ativação para a autodifusão de alguns metais puros

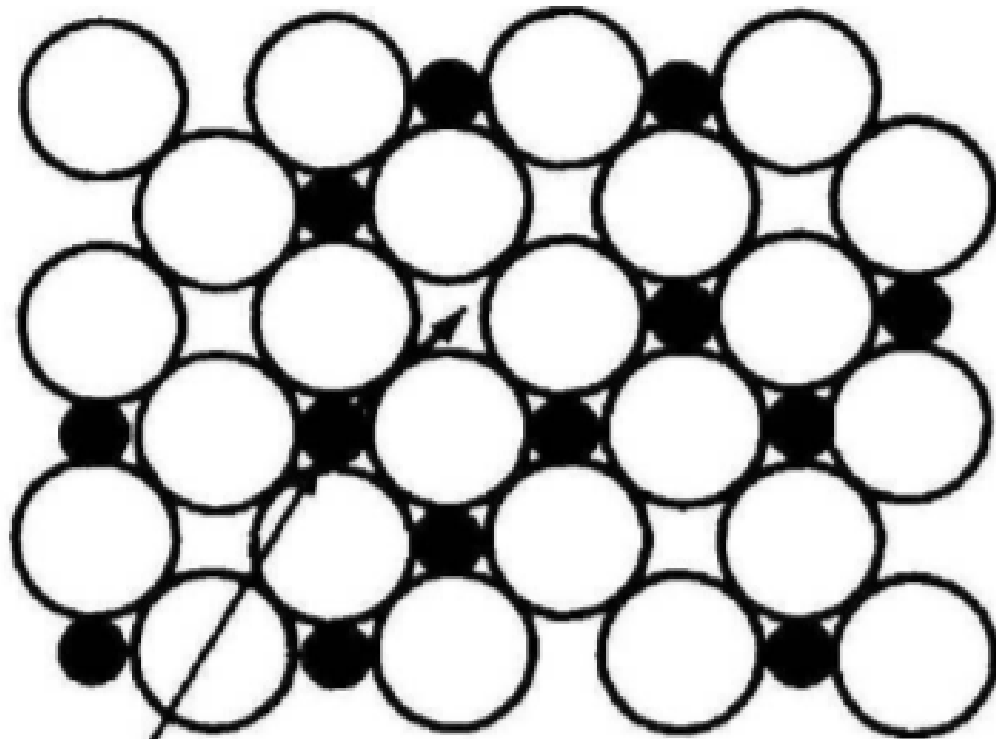
Metal	Temperatura de fusão (°C)	Estrutura cristalina	Gama de temperaturas estudadas (°C)	Energia de ativação (kJ/mol)
Zinco	419	HC	240 - 418	91,6
Alumínio	660	CFC	400 - 610	165
Cobre	1083	CFC	700 - 990	196
Níquel	1452	CFC	900 - 1200	293
Ferro- α	1530	CCC	808 - 884	240
Molibdênio	2600	CCC	2155 - 2540	460

- Um átomo pequeno tem uma energia de ativação menor que um átomo grande;
- Os movimentos intersticiais requerem mais energia que os movimentos de vazios;
- São necessárias elevadas energias de ativação para a difusão em materiais fortemente ligados e de alto ponto de fusão, como o molibdênio, tungstênio, etc.

DIFUSÃO INTERSTICIAL

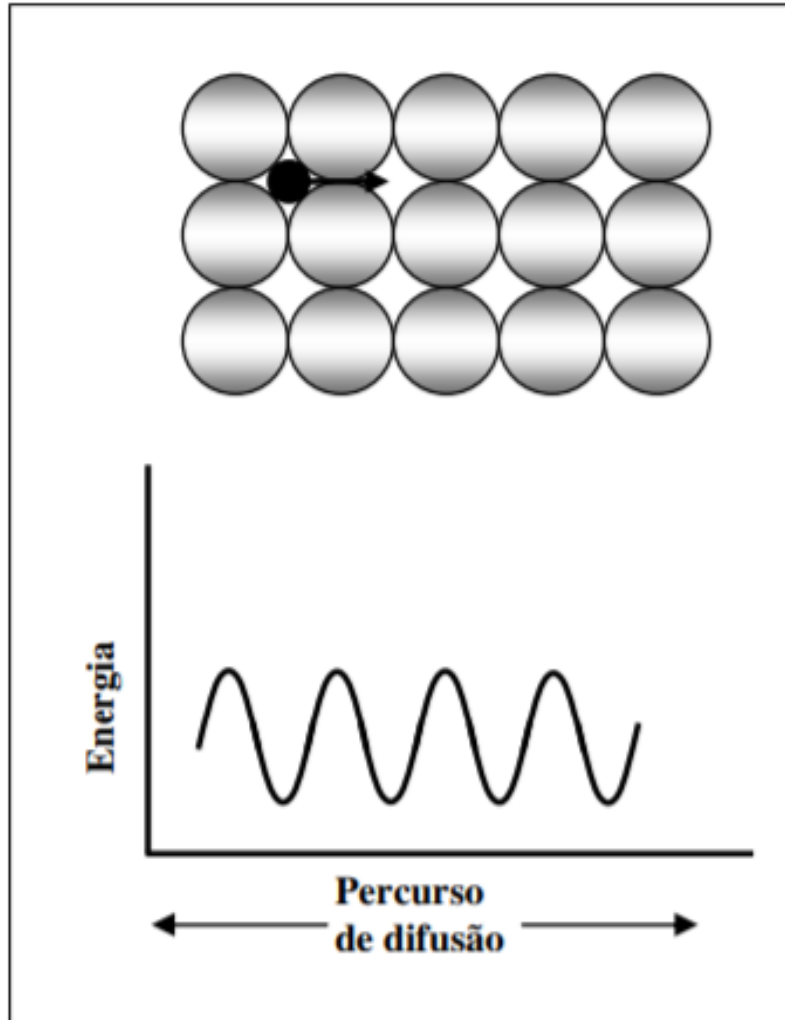


- Átomo intersticial, de raio atômico pequeno em relação ao do hospedeiro, se movimenta para uma posição intersticial adjacente vazia (H, C, N, O, etc).
- Geralmente, a difusão intersticial é muito mais rápida que a difusão por lacunas, uma vez que os átomos intersticiais são menores que o hospedeiro e mais móveis.

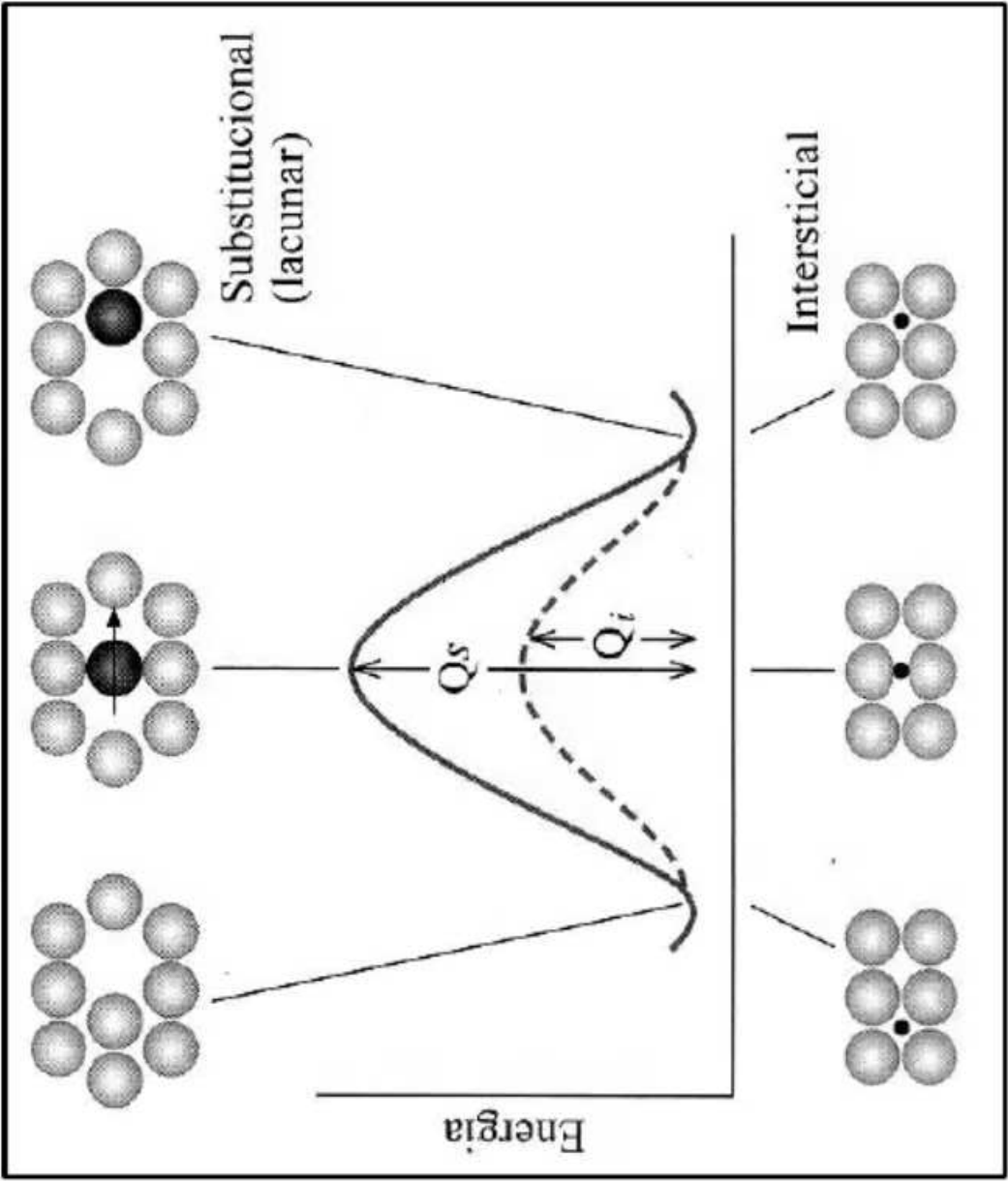


Átomo intersticial
em difusão para lacuna

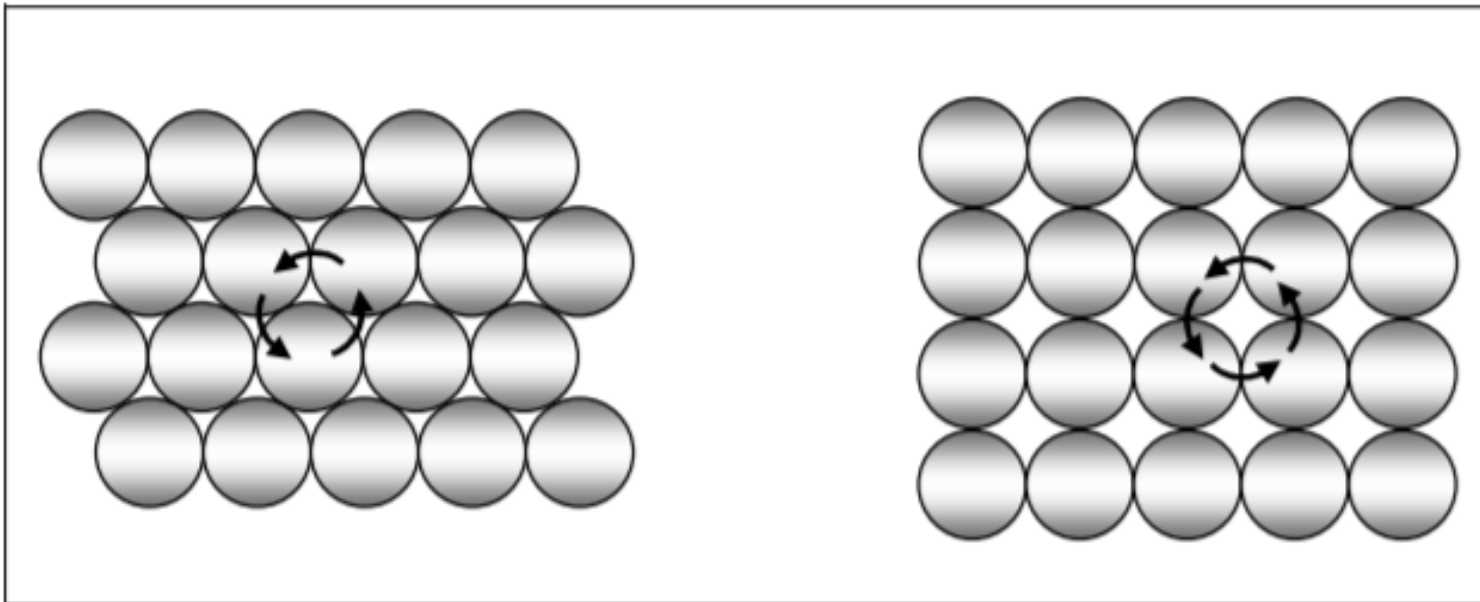
Esquema de uma solução sólida intersticial. Os círculos maiores representam átomos num plano (100) de uma rede cristalina CFC. Os círculos escuros menores são átomos intersticiais. Os átomos intersticiais podem mover-se para os interstícios adjacentes vazios. Sempre há uma energia de ativação associada á difusão intersticial.



O mecanismo intersticial em sólidos cristalinos ocorre quando um átomo se move de uma posição intersticial para outra posição intersticial vizinha, sem que exista deslocamento de átomos da matriz cristalina, depois da troca de posição.

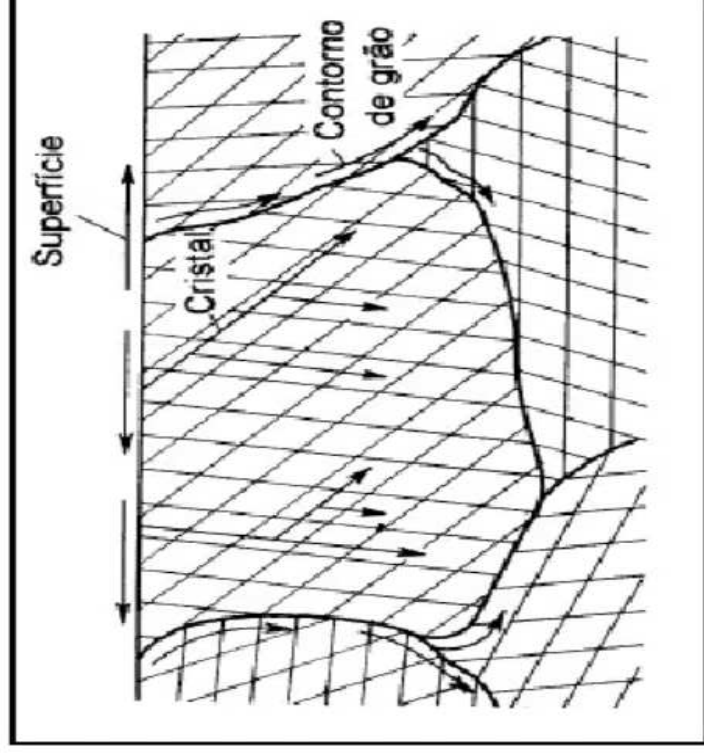


Mecanismo de difusão em anel

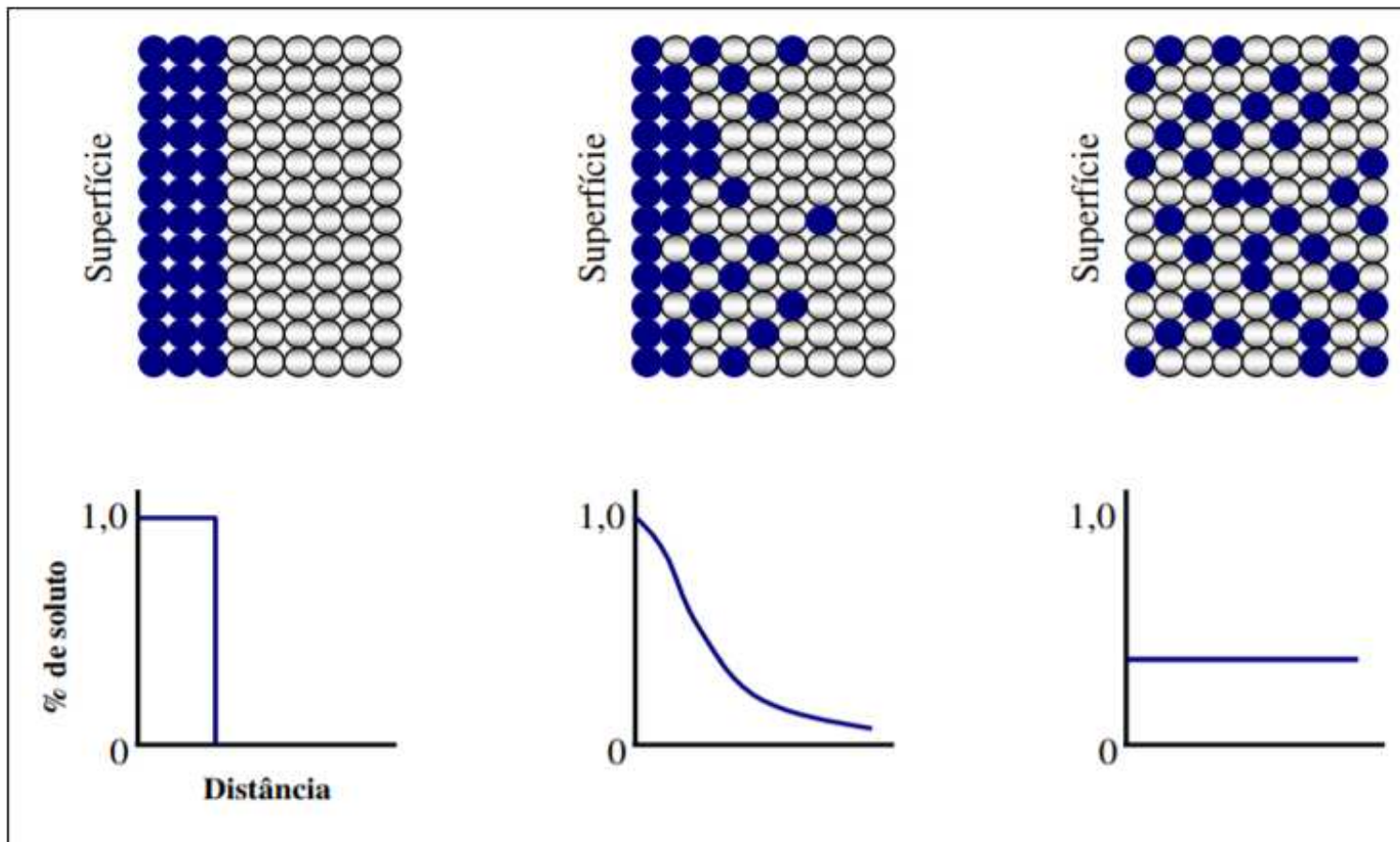


Podem ocorrer movimentos em cristais não envolvendo defeitos pontuais.
A difusão em anel envolve o movimento simultâneo de três ou quatro átomos.
Este mecanismo é mais raro.

Além dos mecanismos descritos, existe a possibilidade de difusão ao longo das **descontinuidades cristalinas** tais como: superfície externa do cristal, contornos de grãos e discontinuidades lineares. A contribuição destas discontinuidades para o processo global só é importante em algumas situações, uma vez que eles ocupam um volume relativamente pequeno do cristal. A figura abaixo representa esquematicamente a difusão na superfície externa, ao longo dos contornos de grãos e no volume (no interior dos grãos).

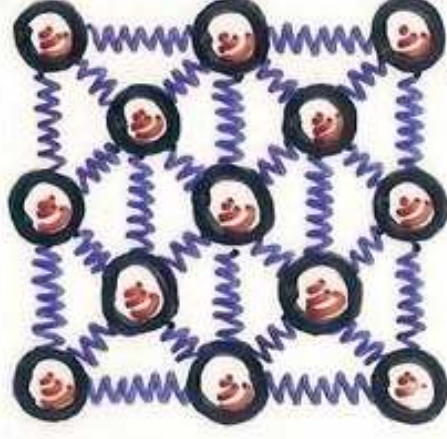


Gradientes de concentração



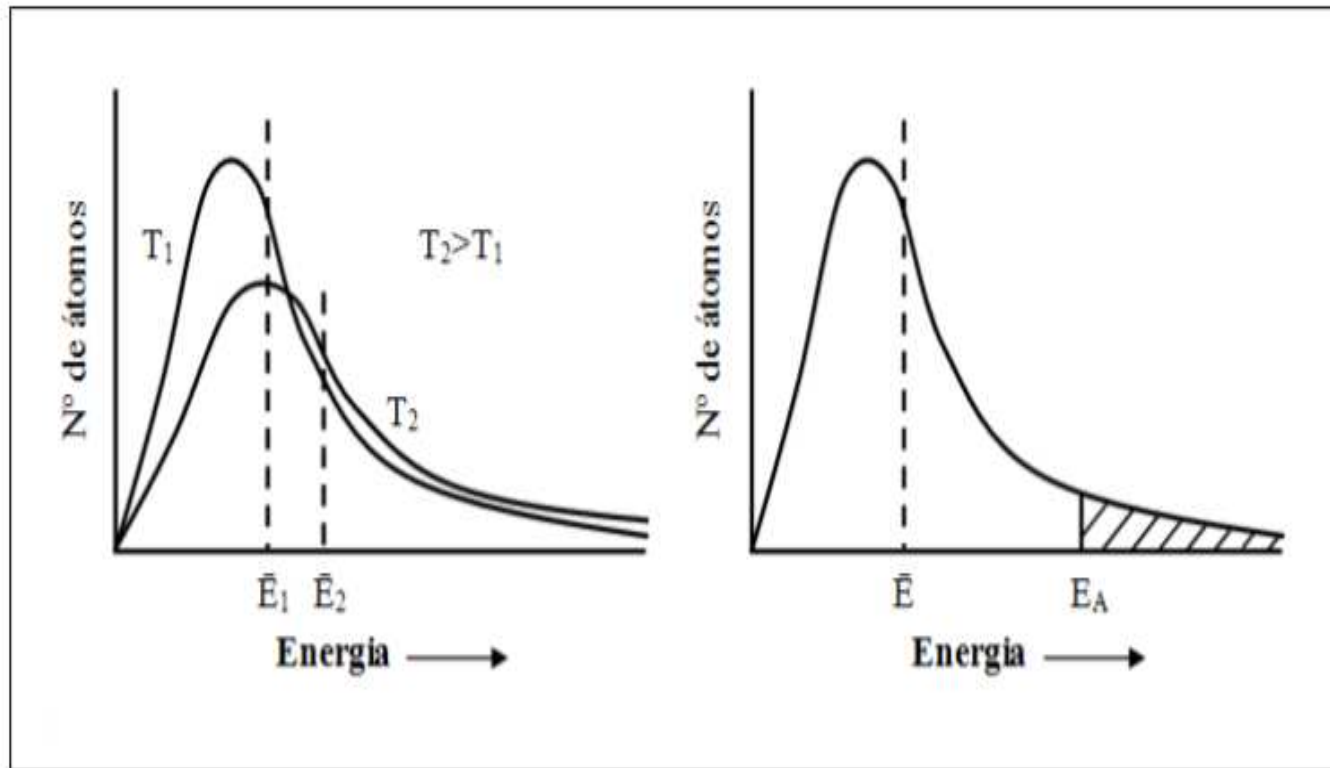
O gradiente de concentração favorece o movimento preferencial dos átomos.

- O aumento na temperatura de um metal ou liga metálica no estado sólido, implica em uma maior vibração dos átomos.
- Está vibração proporciona a possibilidade de uma movimentação atômica no estado sólido.



Modelo sólido tradicionalmente aceito

Distribuição de Energia Térmica



Distribuição estatística (Boltzmann) dos níveis de energia atômica de átomos

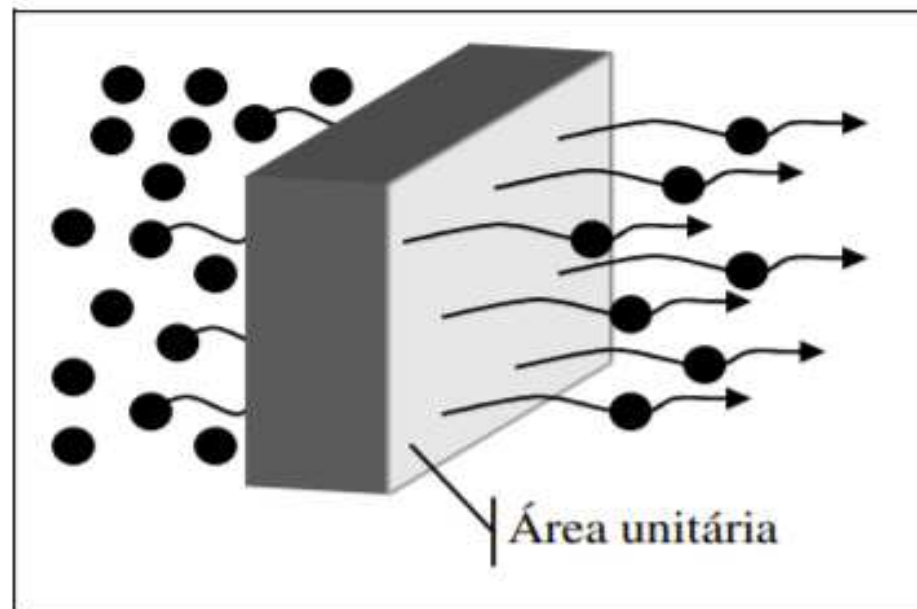
número de átomos com energia maior que a energia de ativação:

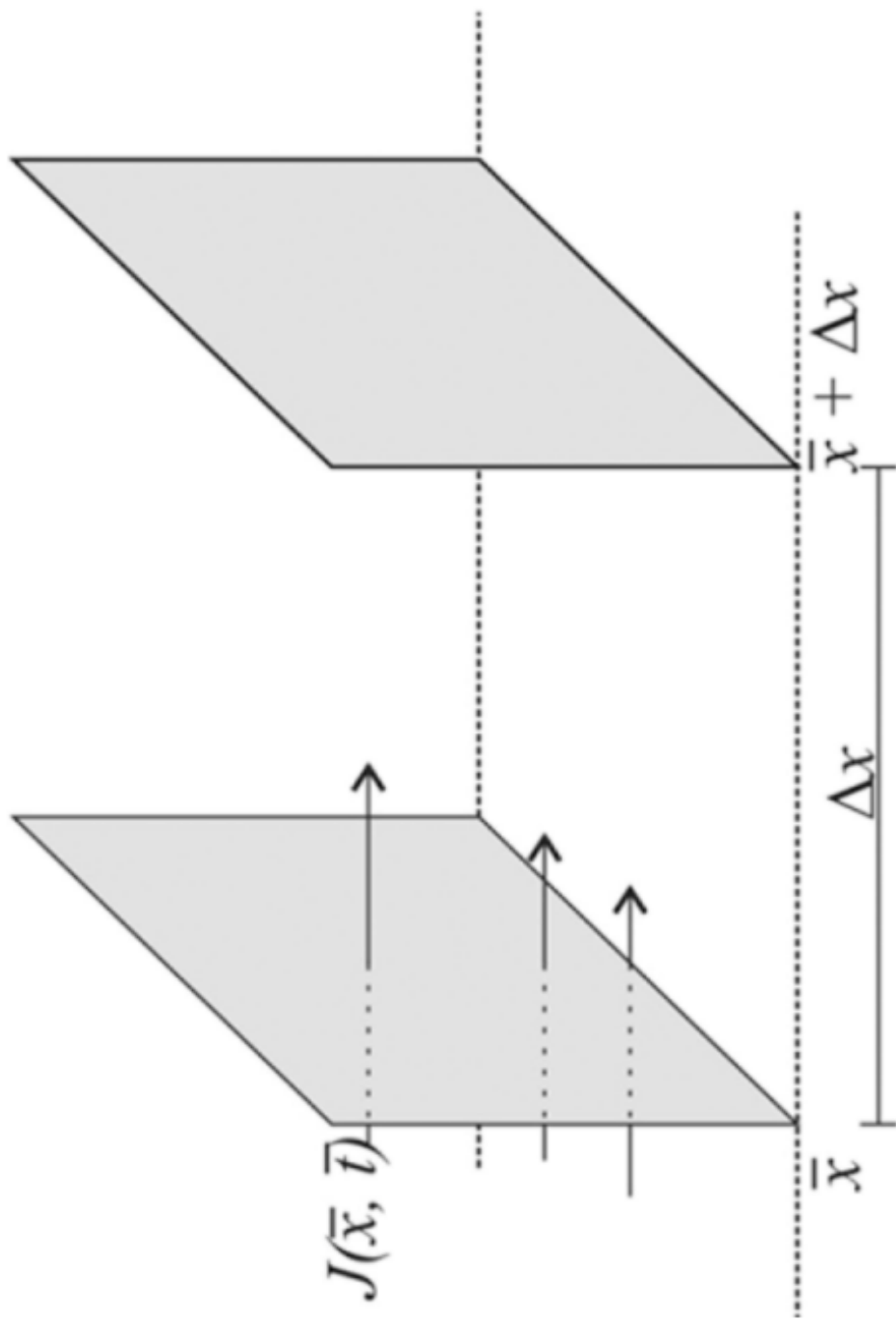
$$n = N \cdot a \cdot \exp\left(-\frac{E_A}{k \cdot T}\right)$$

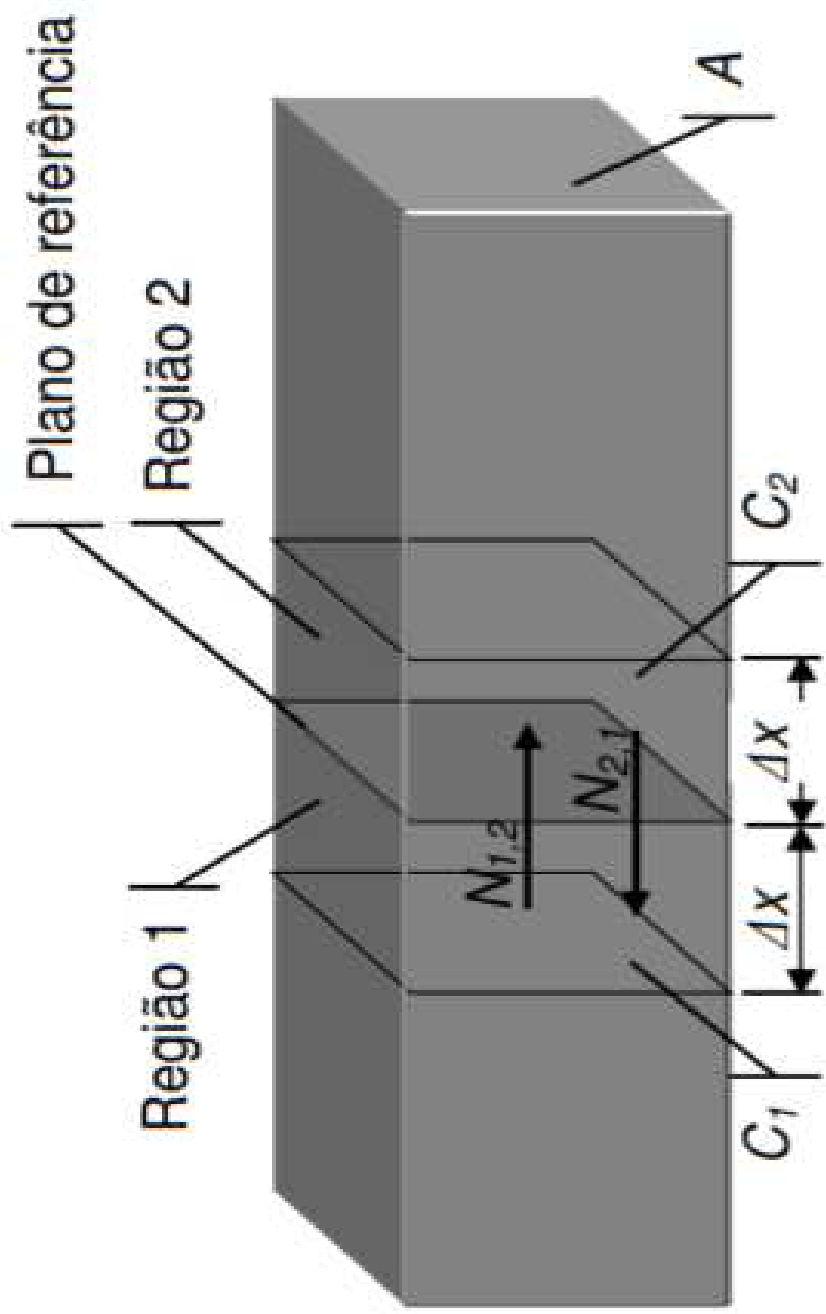
onde, n = número de átomos com energia maior que a energia de ativação;
 N = número total de átomos do sólido; a = constante típica do sistema;
 E_A = energia de ativação; T = temperatura absoluta; k = constante de Boltzmann ($1,38 \times 10^{-23}$ J/átomo.K).

Primeira Lei de Fick

A taxa de difusão dos átomos em um metal pode ser medida por meio do fluxo, J , o qual é definido como o número de átomos que atravessa um plano de área unitária por unidade de tempo.







O fluxo de átomos é diretamente proporcional ao gradiente da concentração atômica e pode ser representado pela equação:

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

onde, J = fluxo de átomos; D = coeficiente de difusão (constante de proporcionalidade) e dC/dx = gradiente de concentração. A equação é denominada de primeira lei de Fick

O sinal negativo indica que direção do fluxo é na direção inversa do gradiente de concentração

Difusão intersticial

1ª lei de Fick

Na presença de um gradiente de concentrações os pulos ao acaso de átomos individuais produz um fluxo líquido de átomos, gradiente de concentrações abaixo.

Γ_B é a frequência de pulos

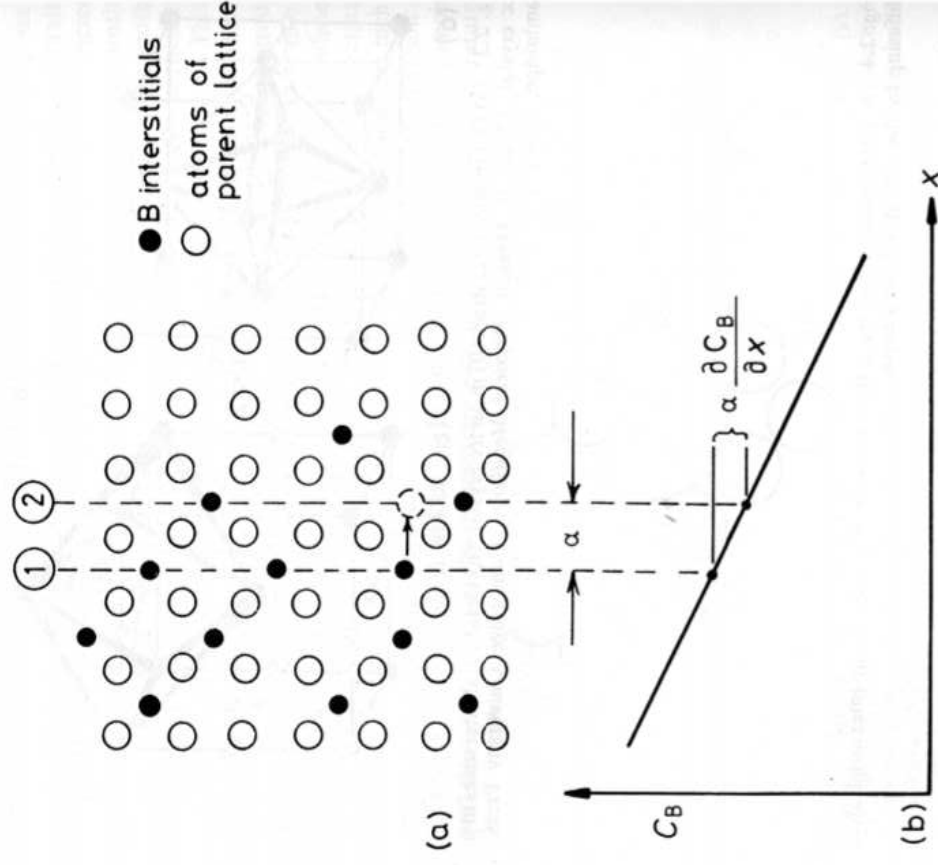
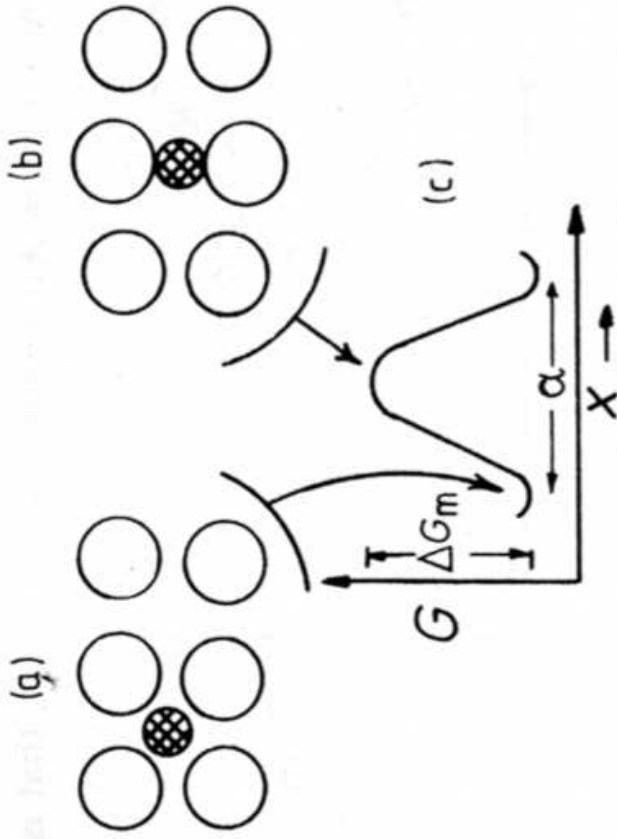


Fig. 2.5 Interstitial diffusion by random jumps in a concentration gradient.

$$J_B = -D_B \frac{\partial C_B}{\partial x}$$

1ª lei de Fick

Difusão – 1ª lei de Fick



$$\Gamma_B = zv \exp \frac{-\Delta G_m}{RT}$$

Z é o número de sítios possíveis

Γ_B é a frequência de pulso

ΔG_m é a energia de ativação

$$D_B = \left[\frac{1}{6} \alpha^2 zv \exp \frac{\Delta S_m}{R} \right] \exp \frac{-\Delta H_m}{RT}$$

Equação de Arrhenius

$$D_B = D_{B0} \exp \frac{-Q_{ID}}{RT}$$

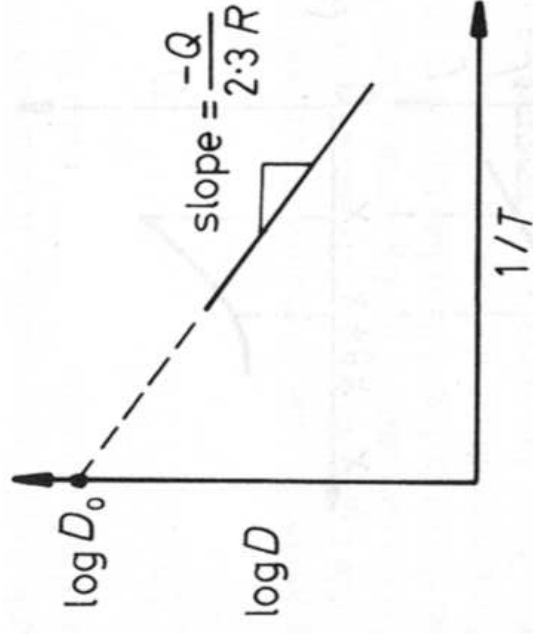
where

$$D_{B0} = \frac{1}{6} \alpha^2 z v \exp \frac{\Delta S_m}{R}$$

and

$$Q_{ID} = \Delta H_m$$

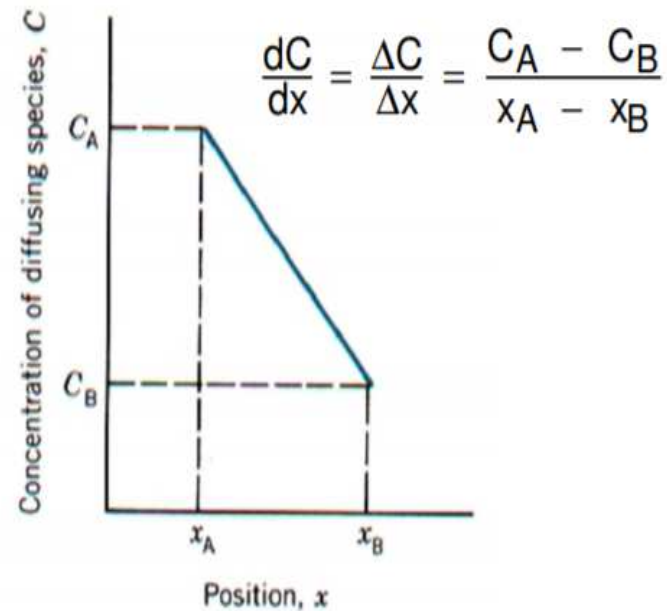
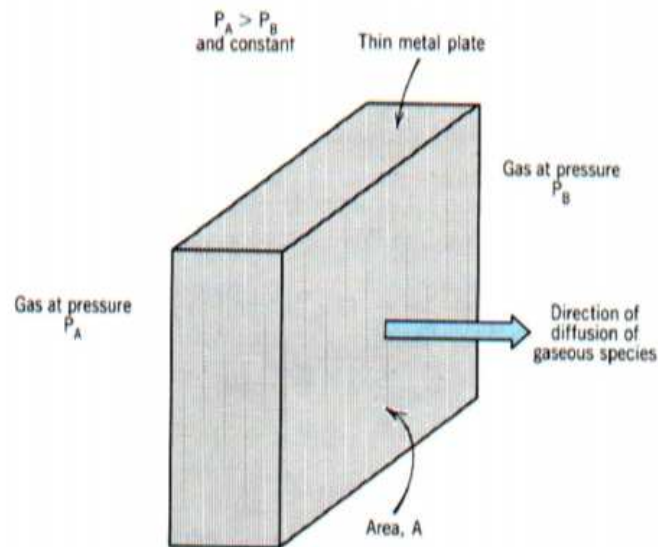
$$\log D = \log D_0 - \frac{Q}{2.3 R} \left(\frac{1}{T} \right)$$

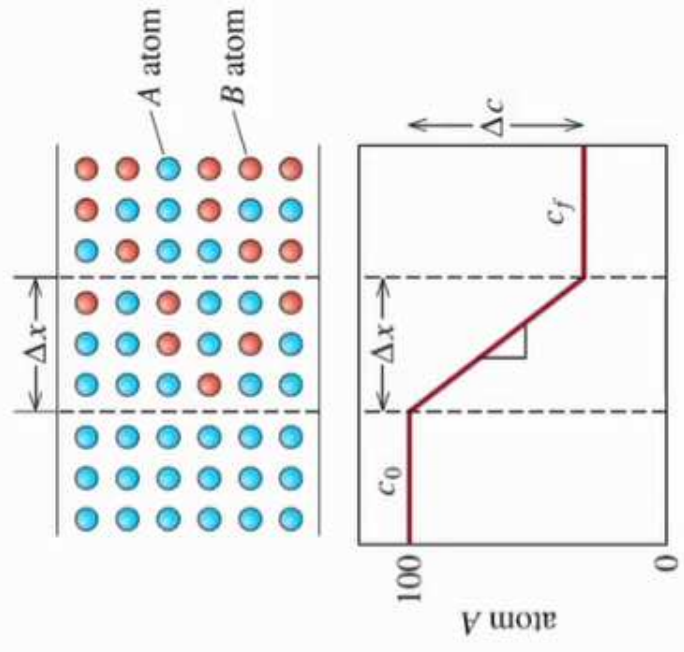
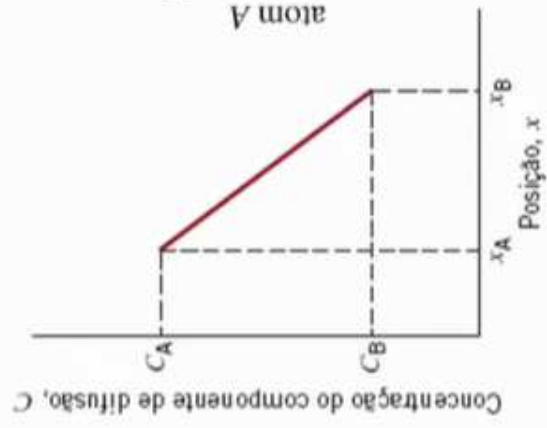
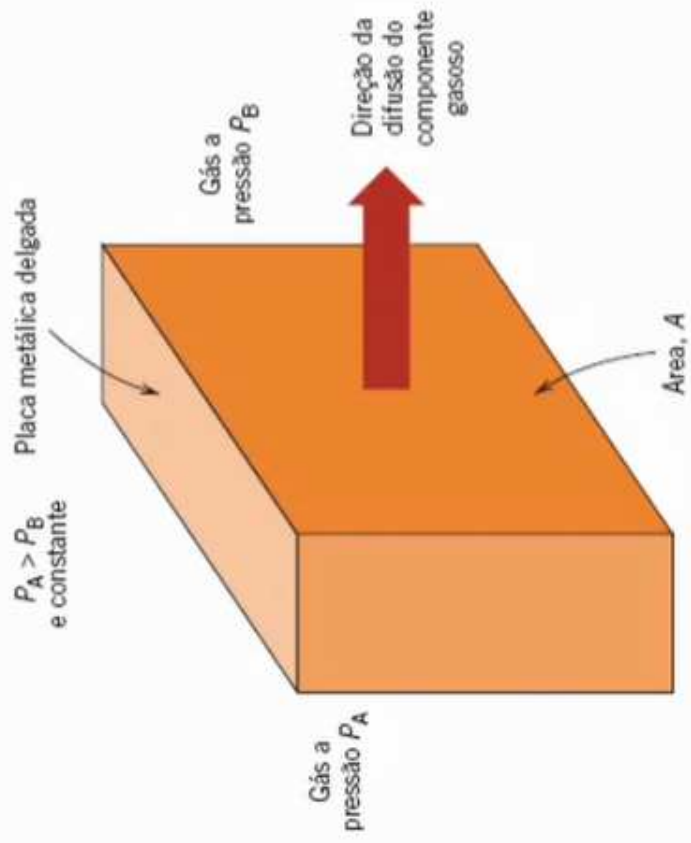


Difusão em Estado Estacionário

J não varia com o tempo

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





Dados de Difusão Intersticial do C no Ferro CCC

Solute	$D_0/\text{mm}^2 \text{ s}^{-1}$	$Q/\text{kJ mol}^{-1}$
C	2.0	84.1
N	0.3	76.1
H	0.1	13.4

O coeficiente de difusão ou difusividade D da maioria dos materiais obedece a equação de Arrhenius:

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{Q_d}{RT}\right)$$

D = diffusion coefficient [m²/s]

D_0 = pre-exponential [m²/s]

Q_d = activation energy [J/mol or eV/atom]

R = gas constant [8.314 J/mol-K]

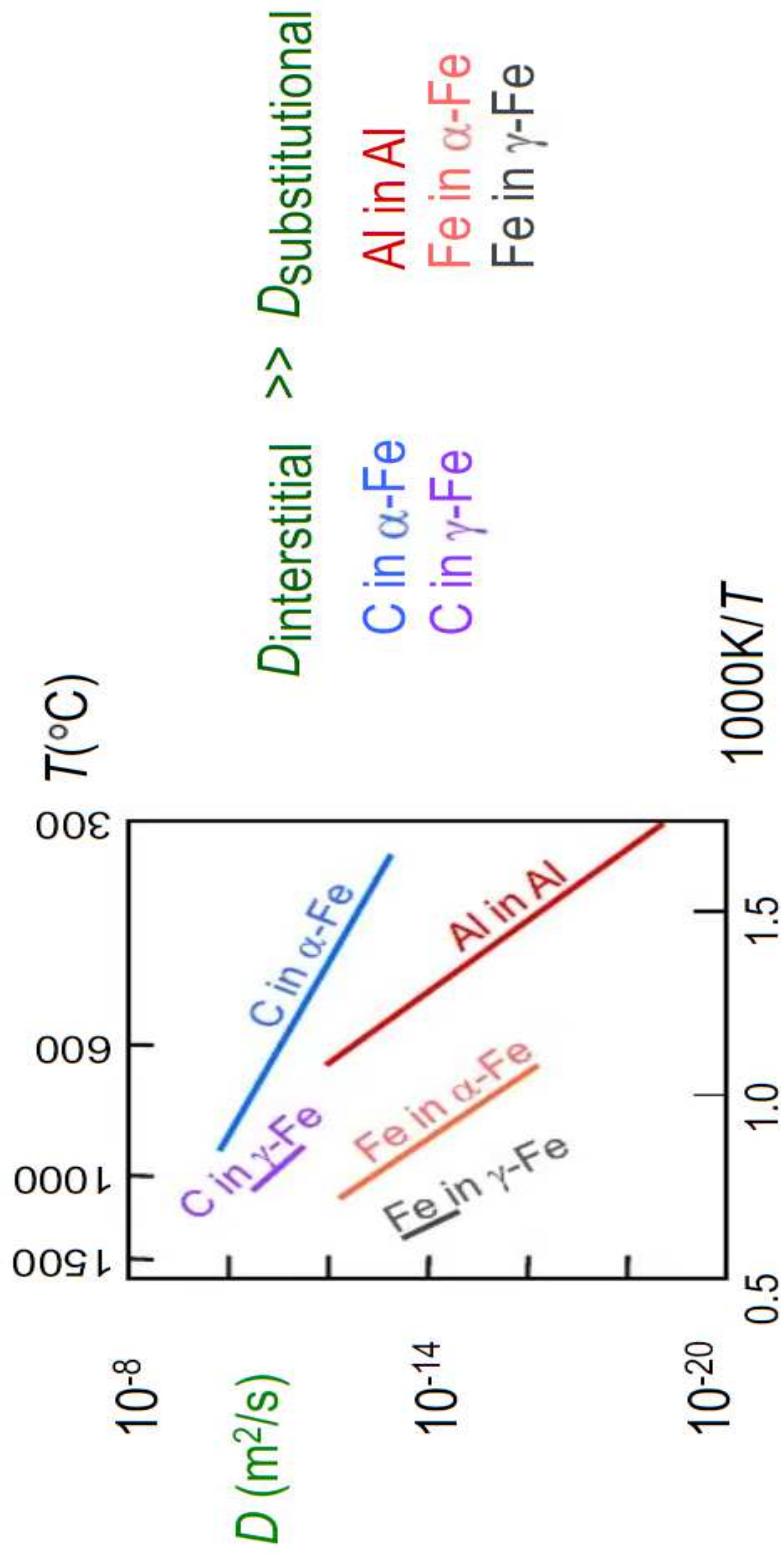
T = absolute temperature [K]

Tabela do coeficiente de difusão do Carbono no Ferro- γ ,
a diferentes temperaturas. $R = 8,314 \text{ J}/(\text{mol}\cdot\text{K})$

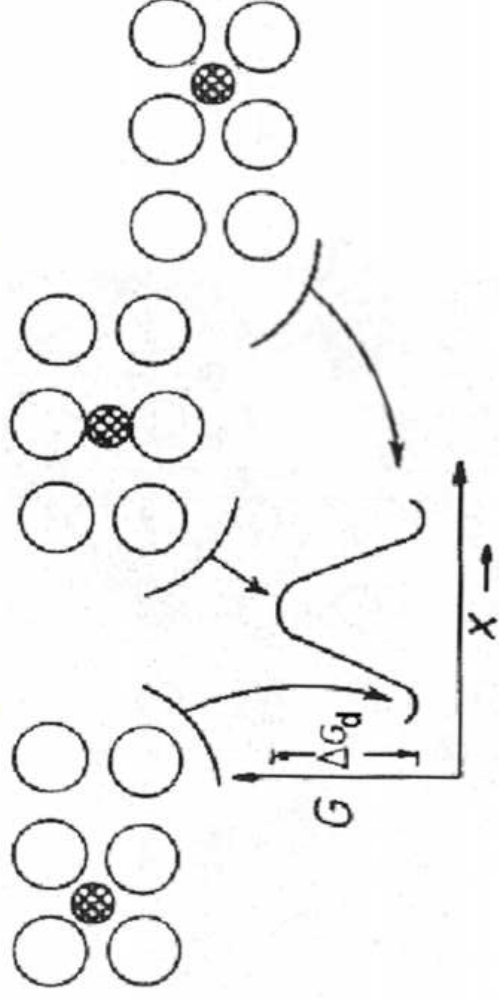
Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	Coefficiente de difusão (m^2/s)
1000	$2,98 \times 10^{-11}$
1100	$7,93 \times 10^{-11}$
1200	$1,84 \times 10^{-10}$

Espécie difusível	Metal hospedeiro	D_0 (m^2/s)	Energia de ativação Q_D		Valores calculados	
			kJ/mol	eV/átomo	T ($^{\circ}C$)	D (m^2/s)
Fe	Fe- α (CCC)	$2,8 \times 10^{-4}$	251	2,60	500	$3,0 \times 10^{-21}$
					900	$1,8 \times 10^{-15}$
Fe	Fe- γ (CFC)	$5,0 \times 10^{-5}$	284	2,94	900	$1,1 \times 10^{-17}$
					1100	$7,8 \times 10^{-16}$
C	Fe- α	$6,2 \times 10^{-7}$	80	0,83	500	$2,4 \times 10^{-12}$
					900	$1,7 \times 10^{-10}$
C	Fe- γ	$2,3 \times 10^{-5}$	148	1,53	900	$5,9 \times 10^{-12}$
					1100	$5,3 \times 10^{-11}$
Cu	Cu	$7,8 \times 10^{-5}$	211	2,19	500	$4,2 \times 10^{-19}$
Zn	Cu	$2,4 \times 10^{-5}$	189	1,96	500	$4,0 \times 10^{-18}$
Al	Al	$2,3 \times 10^{-4}$	144	1,49	500	$4,2 \times 10^{-14}$
Cu	Al	$6,5 \times 10^{-5}$	136	1,41	500	$4,1 \times 10^{-14}$
Mg	Al	$1,2 \times 10^{-4}$	131	1,35	500	$1,9 \times 10^{-23}$
Cu	Ni	$2,7 \times 10^{-5}$	256	2,65	500	$1,3 \times 10^{-22}$

D apresenta uma dependência exponencial com T



Efeito da temperatura – ATIVAÇÃO TÉRMICA



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

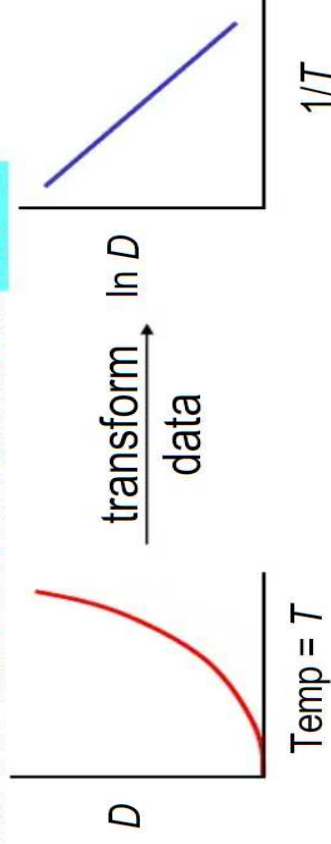
onde: D_0 é uma constante (m^2/s), ΔG_d é a energia de ativação para difusão (J/mol), R é a constante universal dos gases ($8,31 \text{ J/mol.K}$) e T é a temperatura absoluta (K).

Example: At 300°C the diffusion coefficient and activation energy for Cu in Si are

$$D(300^\circ\text{C}) = 7.8 \times 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$$

$$Q_d = 41.5 \text{ kJ/mol}$$

What is the diffusion coefficient at 350°C?



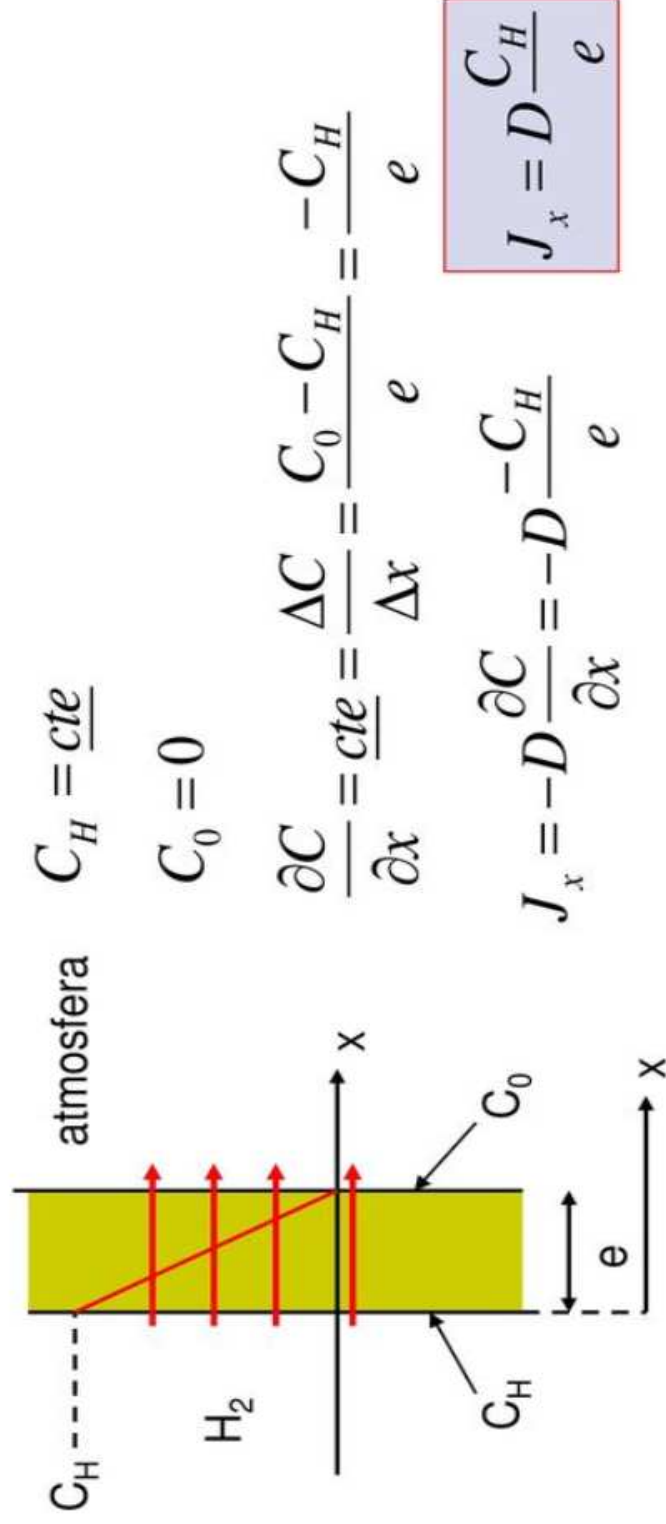
$$\ln D_2 = \ln D_0 - \frac{Q_d}{R} \left(\frac{1}{T_2} \right) \quad \text{and} \quad \ln D_1 = \ln D_0 - \frac{Q_d}{R} \left(\frac{1}{T_1} \right)$$

$$\therefore \ln D_2 - \ln D_1 = \ln \frac{D_2}{D_1} = -\frac{Q_d}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

- Regimes estacionários

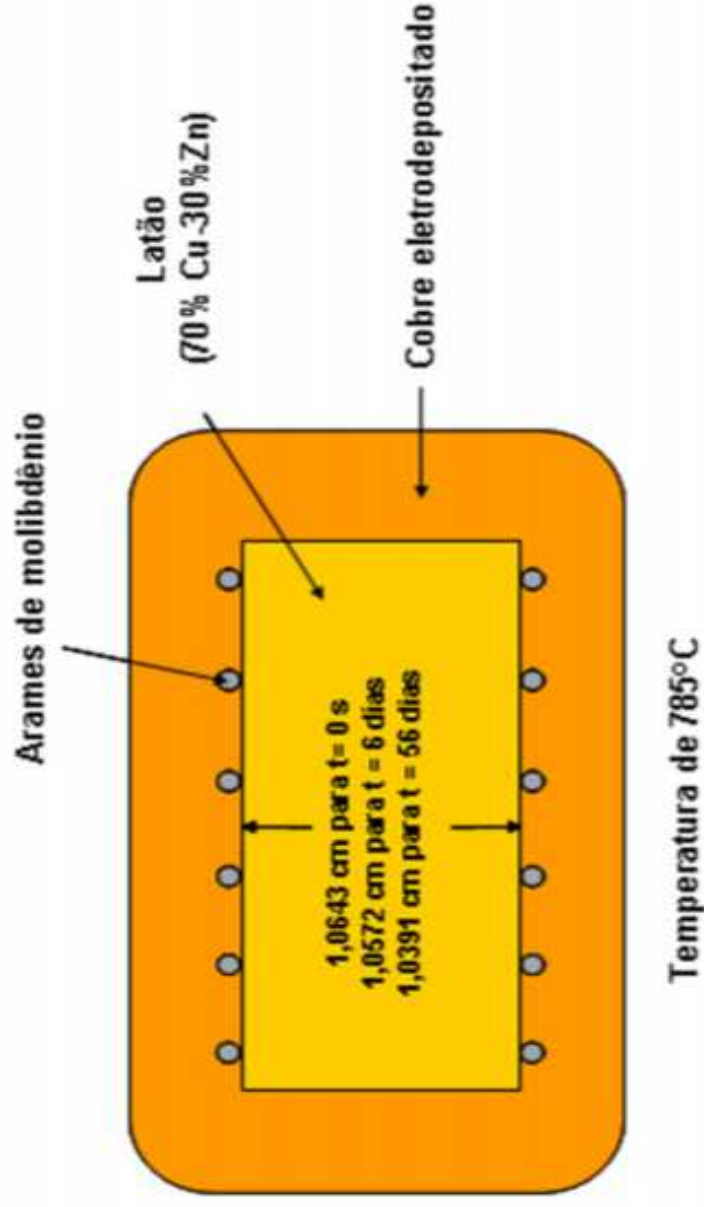
$$\frac{\partial C}{\partial t} = 0 \quad \frac{\partial C}{\partial x} = \text{constante} \quad J_x = \text{constante}$$

- Exemplo



Efeito Kirkendall: história

- Ernest Kirkendall (1914-2005) reportou em 1947 o efeito da interdifusão de cobre e zinco em latão (liga Cu-Zn).
- Mostrou que o volume de latão sofre uma contração em função do tempo, para uma temperatura constante.

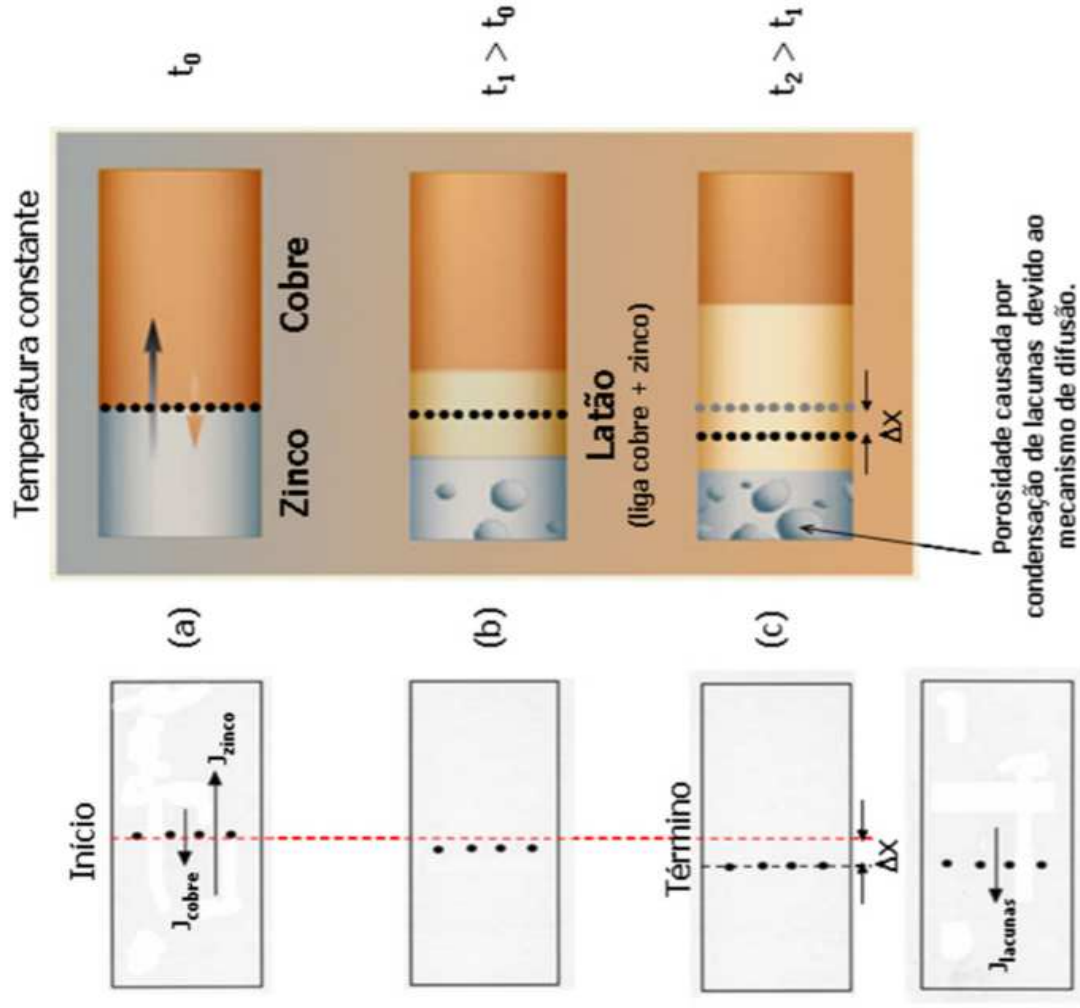


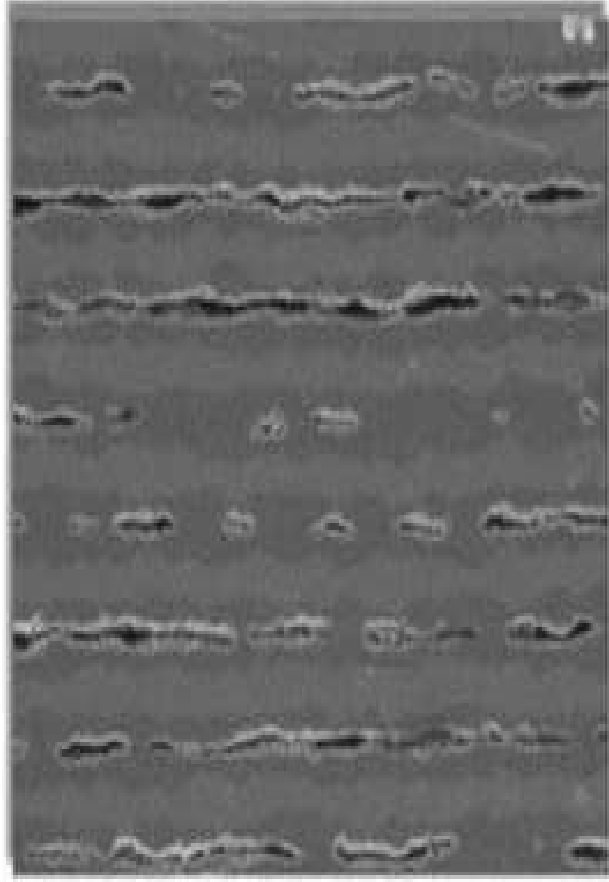
Metal	Temperatura de Fusão (°C)*
Zinco	420
Cobre	1085

* Proporcional a energia de ligação do metal

Metal	Energia de formação de lacuna (eV/átomo)**
Zinco	0,53
Cobre	0,90

** Facilidade para criar lacunas no metal





Lâmina de alumínio deixada em contato com lâminas de titânio a 630°C por 10 horas. Poros formados na região central da chapa de alumínio por efeito Kirkendall

