

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];
```



Ciências dos materiais

4. Difusão em sólidos metálicos

Mecânicos

Regime estacionário e não-estacionário

Primeira e segunda Leis de Fick

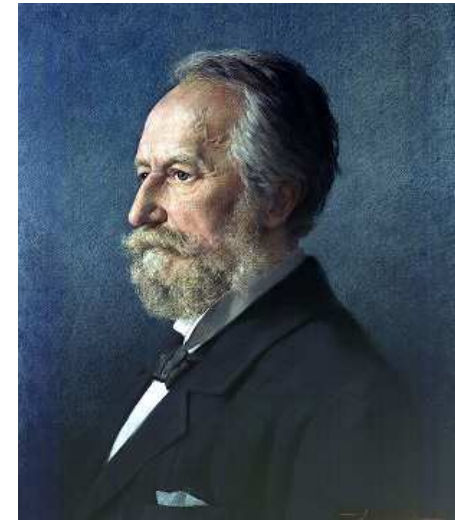
Coefficiente de difusão

1ª Lei de Fick

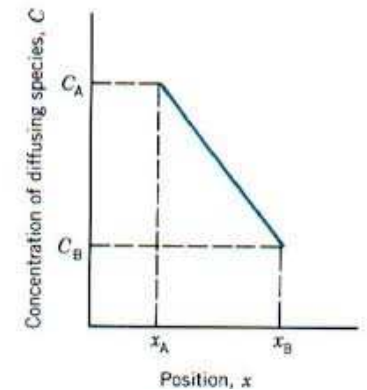
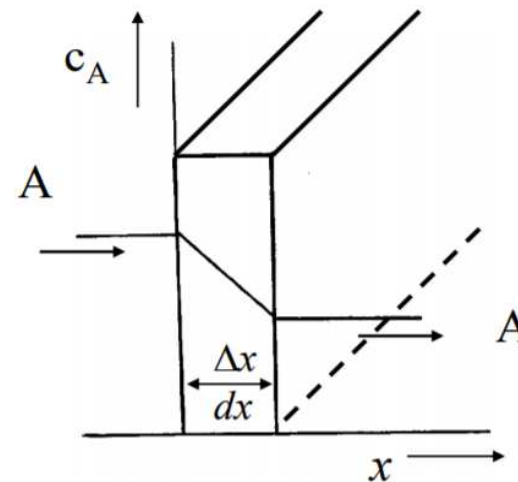
- ♦ A primeira lei de Fick descreve a difusão de átomos em regime estacionário ($J = \text{constante}$, $\partial C/\partial x = \text{constante}$ e $\partial C/\partial t = 0$)

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

Difusão em estado estacionário: o perfil de concentração não se altera com o tempo



Adolf Eugen Fick, 1855



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

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

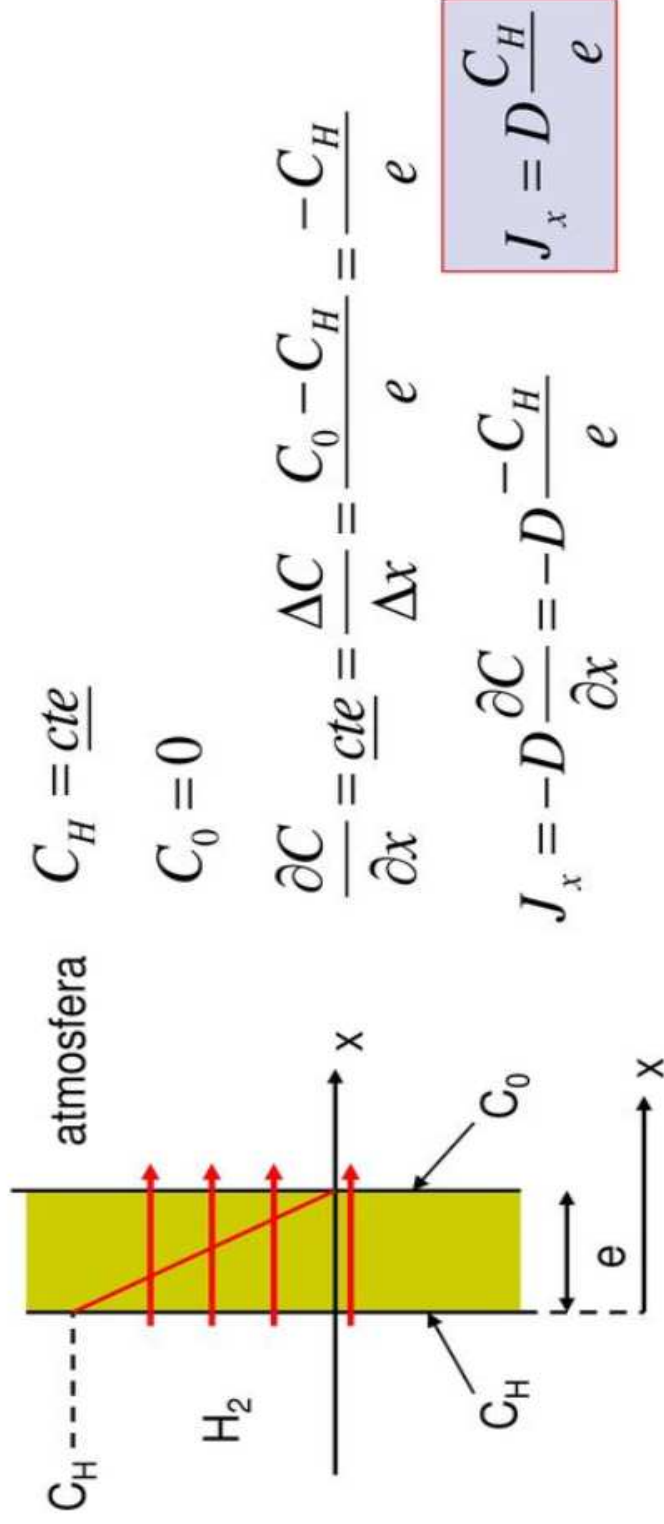
onde, J = fluxo de átomos; D = coeficiente de difusão (constante de proporcionalidade) e dC/dx = gradiente de concentração. A equação é denominada de primeira lei de Fick

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

- Regimes estacionários

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

- Exemplo



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

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

D = coeficiente de difusão (m^2/s)

D_0 = fator pré-exponencial (m^2/s)

Q_d = energia de ativação (J/mol ou $eV/atomo$)

R = constante dos gases ($8,314 J/mol K$)

T = temperatura absoluta (K)

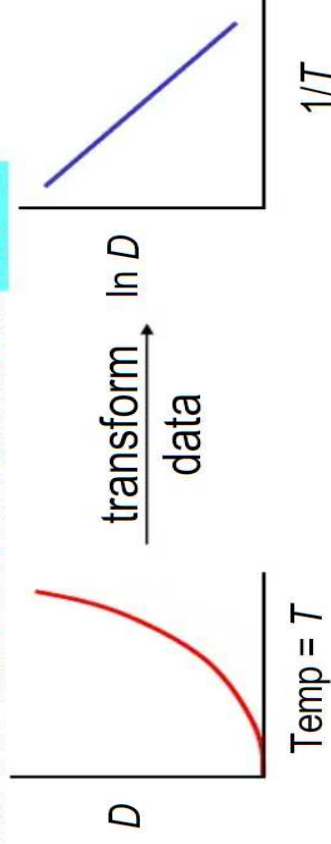
$$\log D = \log D_0 - \frac{Q_d}{2,303 R} \left(\frac{1}{T}\right)$$

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?

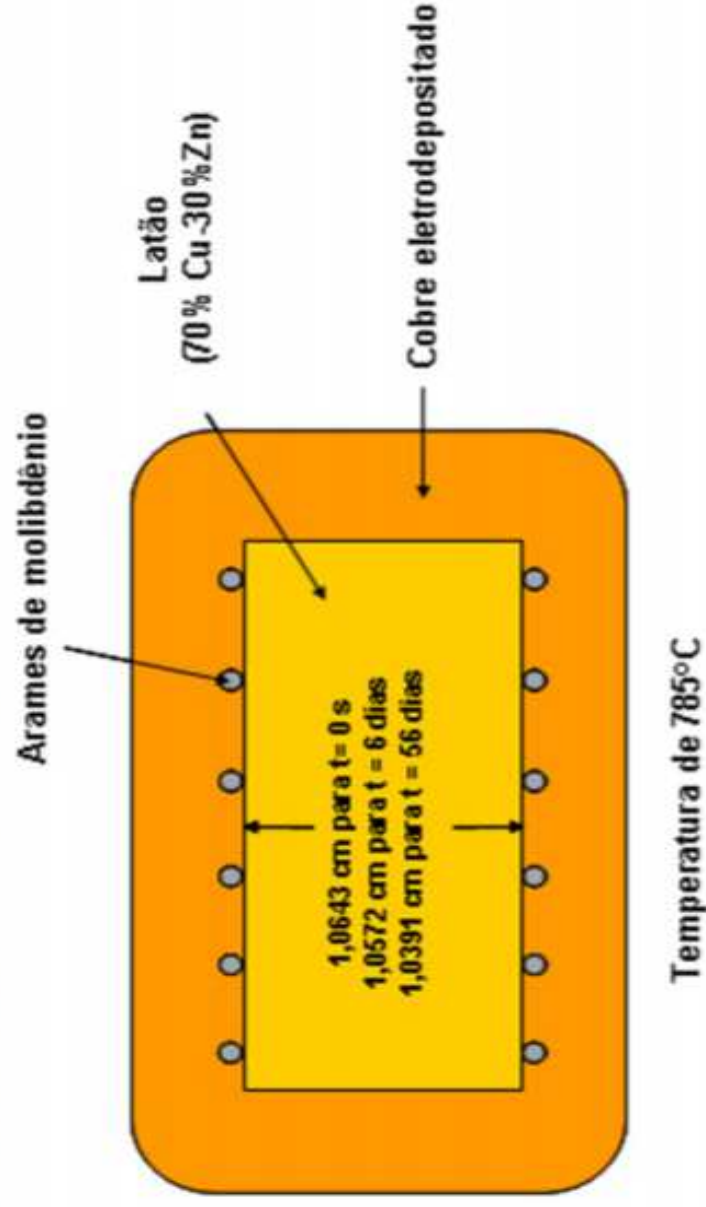


$$\ln D_2 = \ln D_0 - \frac{Q_d}{R} \left(\frac{1}{T_2} \right) \quad \text{and} \quad \ln D_1 = \ln D_0 - \frac{Q_d}{R} \left(\frac{1}{T_1} \right)$$

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

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.

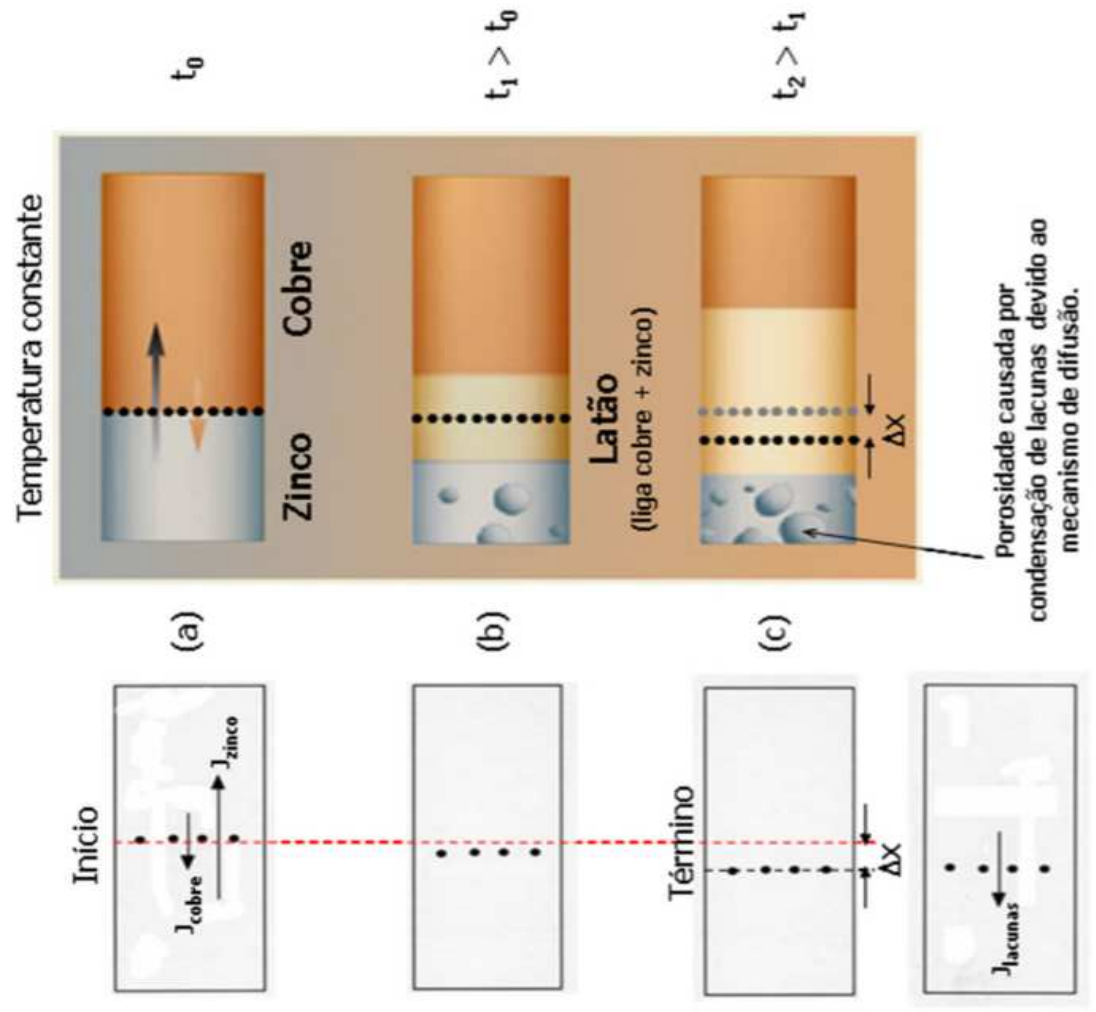


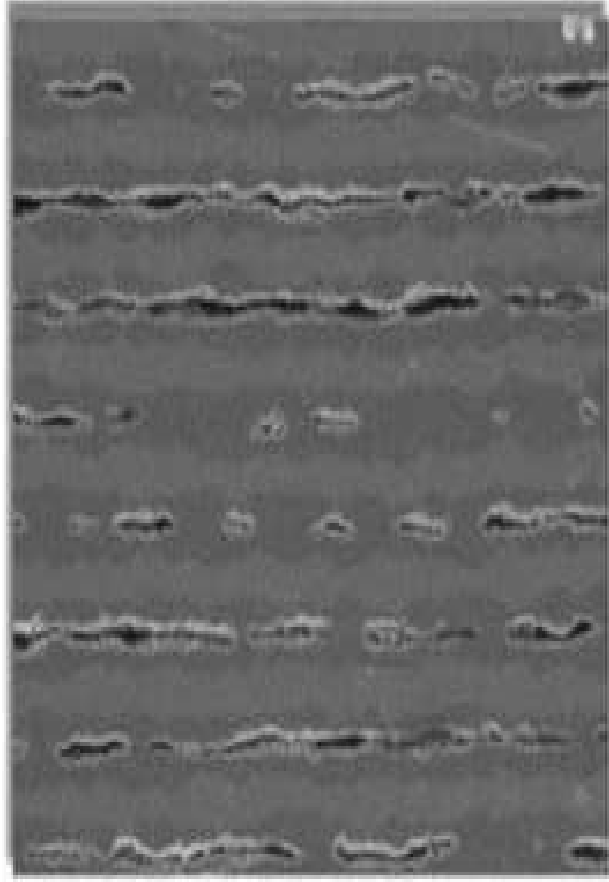
Metal	Temperatura de Fusão (°C)*
Zinco	420
Cobre	1085

* 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



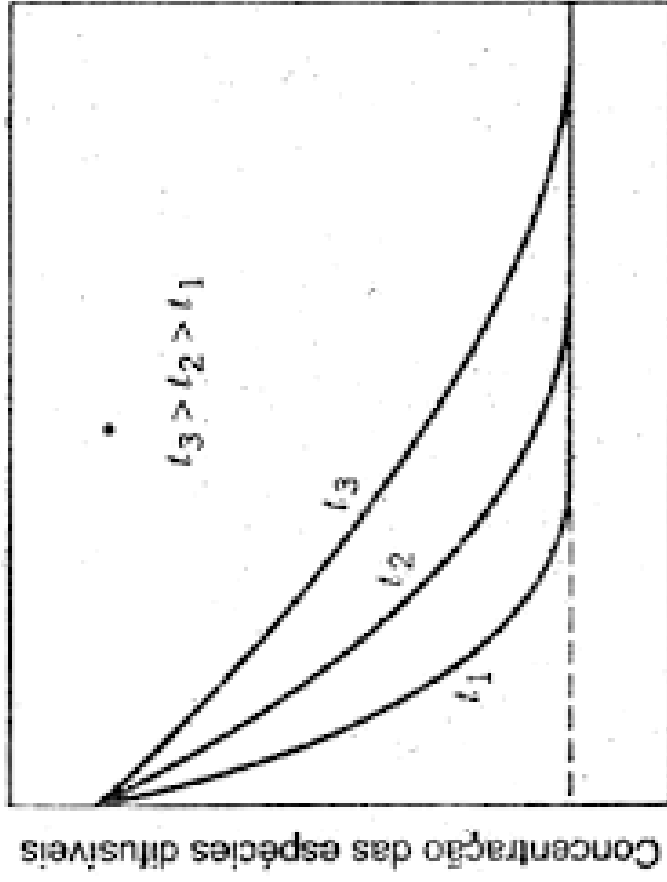


Lâmina de alumínio deixada em contato com lâminas de titânio a 630°C por 10 horas. Poros formados na região central da chapa de alumínio por efeito Kirkendall

2ª Lei de Fick

- A segunda lei de Fick descreve a difusão de átomos dinâmica, i.e. regime transiente, é uma equação diferencial do tipo:

$$\frac{\partial}{\partial x} \left(D_{AB} \frac{\partial C_A}{\partial x} \right) = \frac{\partial C_A}{\partial t}$$



Difusão no Estado Não-Estacionário

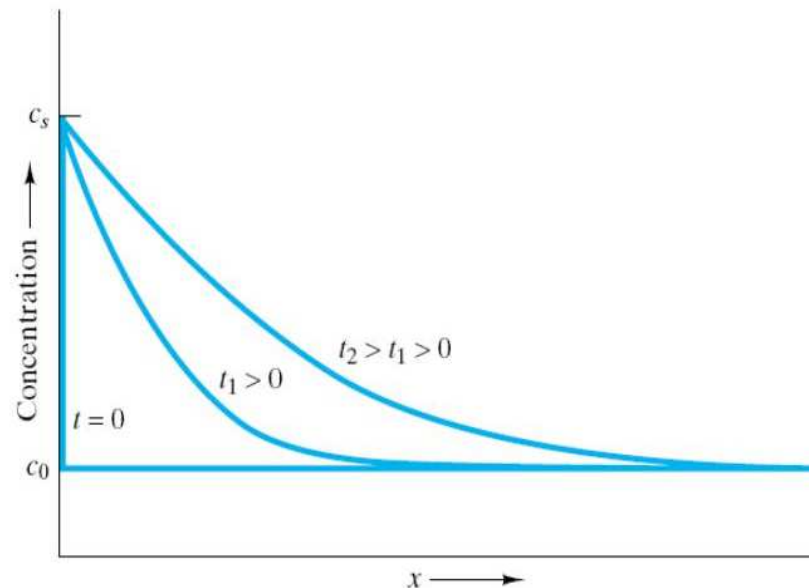
- ◆ J varia com o tempo ($J = J(t)$)
- ◆ C é dada como uma função de x e t ($C = C(x,t)$)
 - » Situação mais próxima da real
 - » O perfil de concentração é dado por uma equação diferencial: 2ª Lei de Fick

2ª Lei de Fick

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

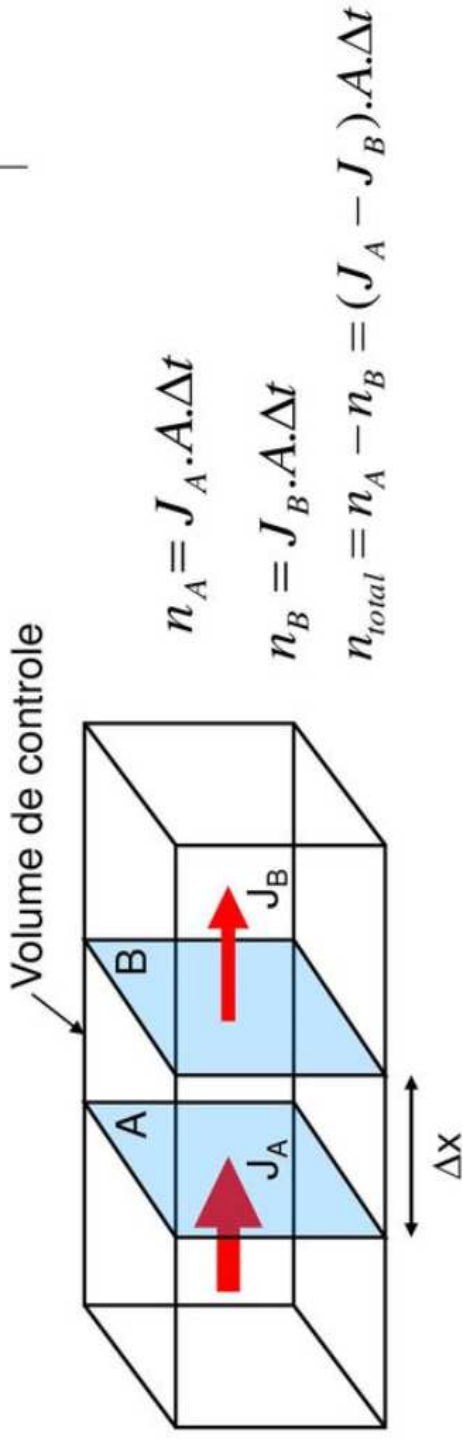
D independe da composição

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





Difusão em regime transiente



$$\Delta C = \frac{n_{total}}{V}$$

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

$$\Delta x \rightarrow 0 \quad \Delta t \rightarrow 0$$

$$\frac{\partial C}{\partial t} = - \frac{\partial J}{\partial x}$$

2ª lei de Fick

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -\frac{\partial J}{\partial x} \quad J = -D \frac{\partial C}{\partial x}$$

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

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

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} \right)$$

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

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

Solução para um sólido semi-infinito para o qual a concentração na superfície é mantida constante.

◆ Condições iniciais: para $t = 0, C = C_0$ em $0 \leq x \leq \infty$

◆ Condições de contornos:

para $t > 0, C = C_S$ em $x = 0$

para $t > 0, C = C_0$ em $x = \infty$

onde $C_S =$ concentração na superfície do sólido e

$C_x =$ concentração numa distância x após o tempo t

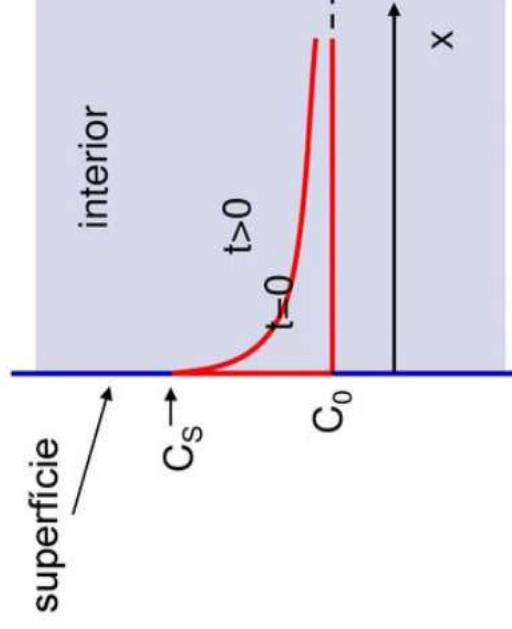
A aplicação dessas condições a equação acima fornece a solução:

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



Uma solução da segunda lei

- Sólido semi-infinito de superfície plana
- $C_s = \text{cte}$
- $C_{(x)} = C_0$ para qualquer $x > 0$ quando $t = 0$
- Para $t > 0$, $C_{(\text{infinito})} = C_0$

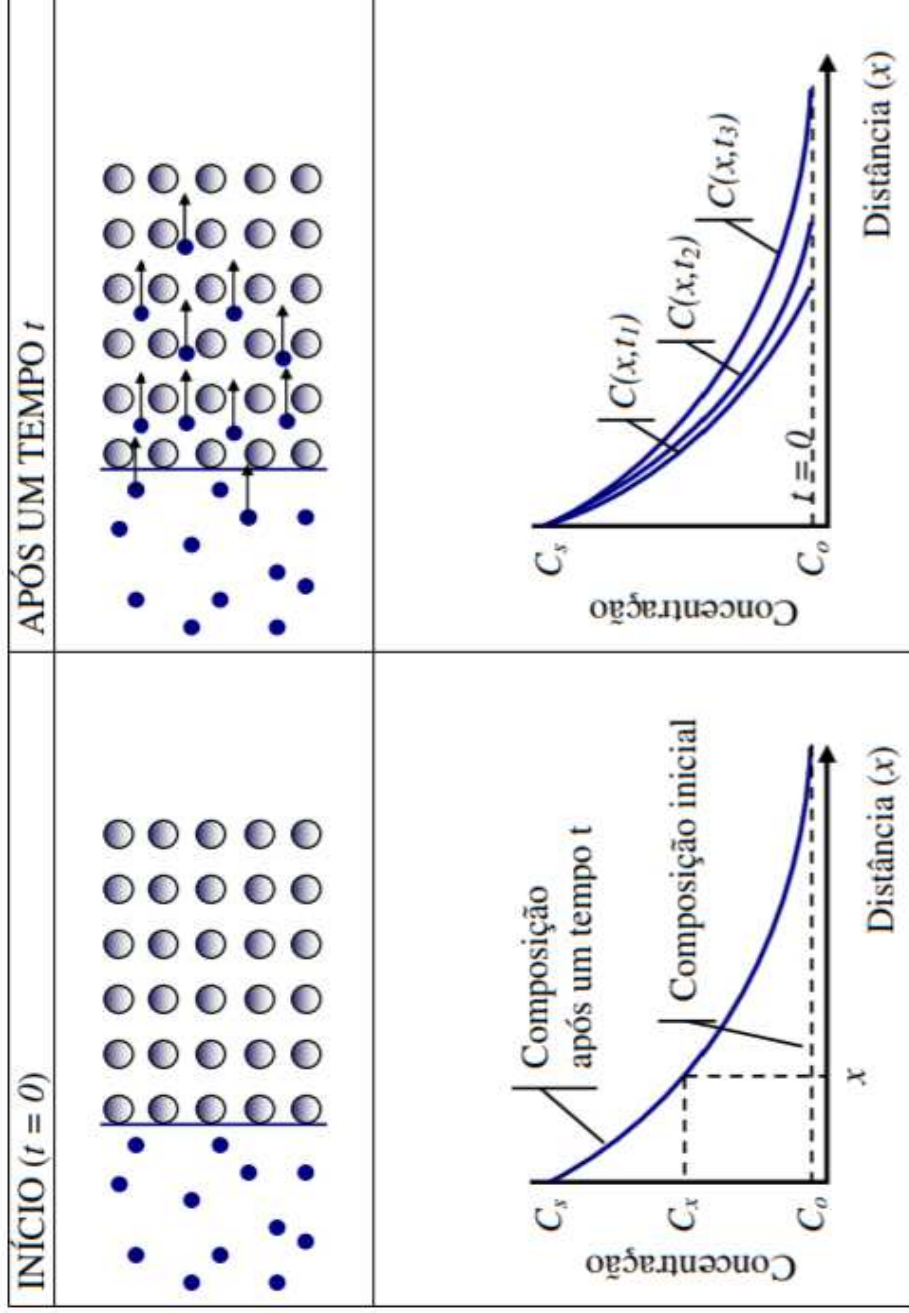


$$\frac{C_{(x,t)} - C_0}{C_s - C_0} = 1 - \text{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right)$$

Função erro



z	erf(z)	z	erf(z)	z	erf(z)
0	0.0000	0.55	0.5633	1.3	0.9340
0.025	0.0282	0.60	0.6038	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	0.7111	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	0.7969	2.0	0.9953
0.35	0.3794	0.95	0.8209	2.2	0.9981
0.40	0.4284	1.00	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



Esta equação demonstra a relação entre a concentração, a posição e o tempo, ou seja, C_x pode ser determinada em qualquer tempo e para qualquer distância se os parâmetros C_0 , C_s e D forem conhecidos.

Suponha que se deseje atingir determinada concentração de soluto, C_1 , em uma liga. A equação torna-se:

$$\frac{C_1 - C_0}{C_s - C_0} = \textit{constante}$$

Assim,

$$\frac{x}{2\sqrt{D t}} = \textit{constante}$$

ou

$$\frac{x^2}{D t} = \textit{constante}$$

Mais especificamente:

$$\frac{C_x - C_0}{C_s - C_0} = 1 - \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right)$$

e suponhamos que desejamos atingir uma determinada concentração de soluto C_1 , em uma liga.

- Para $C_x = C_1 = \text{cte}$,

$$\frac{C_1 - C_0}{C_s - C_0} = \text{cte} \Rightarrow \frac{x}{2\sqrt{Dt}} = \text{cte} \Rightarrow x \propto \sqrt{Dt} .$$

- Se $C_1 = (C_s + C_0) / 2$,

$$\frac{C_1 - C_0}{C_s - C_0} = \frac{1}{2} \Rightarrow \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right) = \frac{1}{2} \Rightarrow \frac{x}{2\sqrt{Dt}} \cong 0,5$$

portanto, $x \cong \sqrt{Dt}$.

Exemplos de processos que usam conceitos de difusão

. Endurecimento superficial:

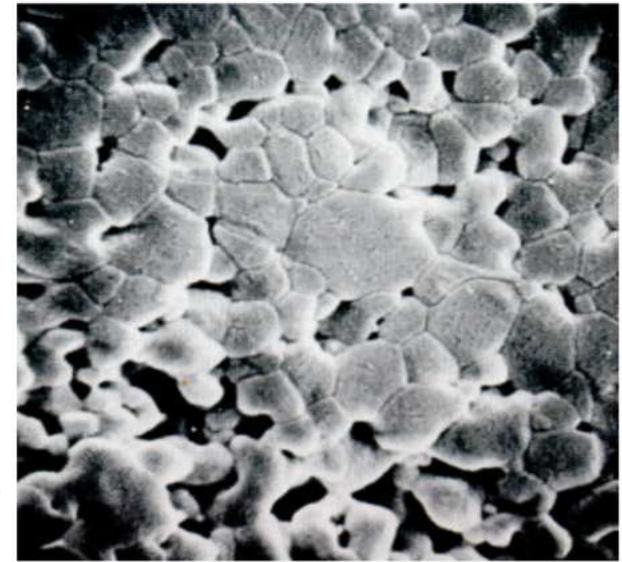
- Difusão de átomos de carbono na superfície de uma matriz de ferro.
- Exemplo de difusão intersticial: engrenagem cementada.



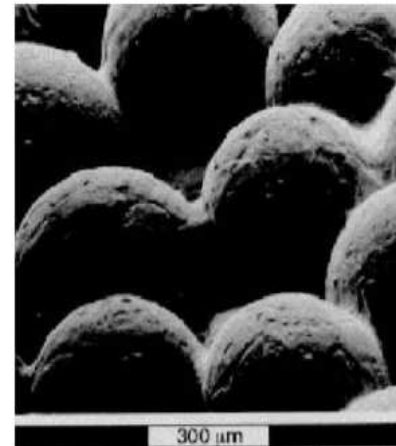
Resultado: a presença de átomos de carbono torna a superfície do ferro (aço) mais dura.

Sinterização

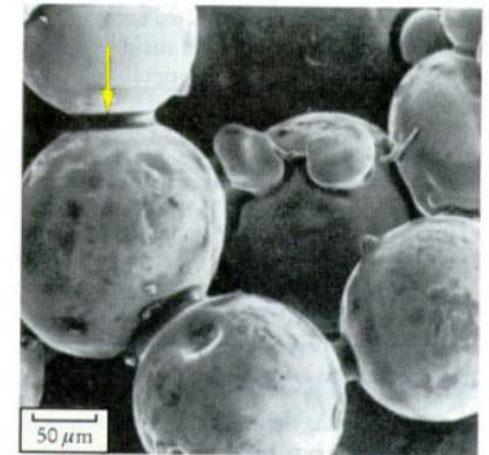
A sinterização é utilizada para a fabricação de peças metálicas ou em cerâmicas de formas complexas



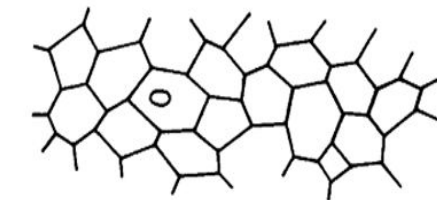
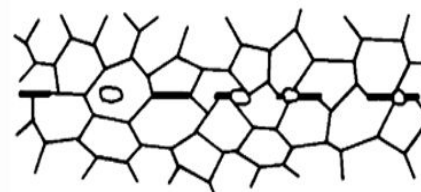
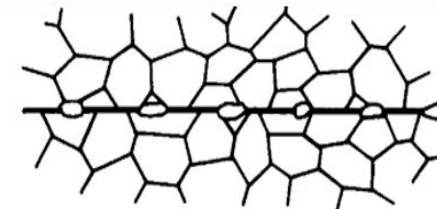
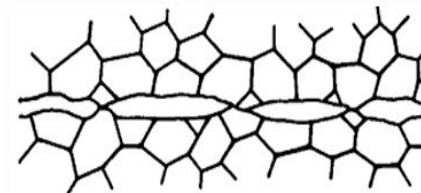
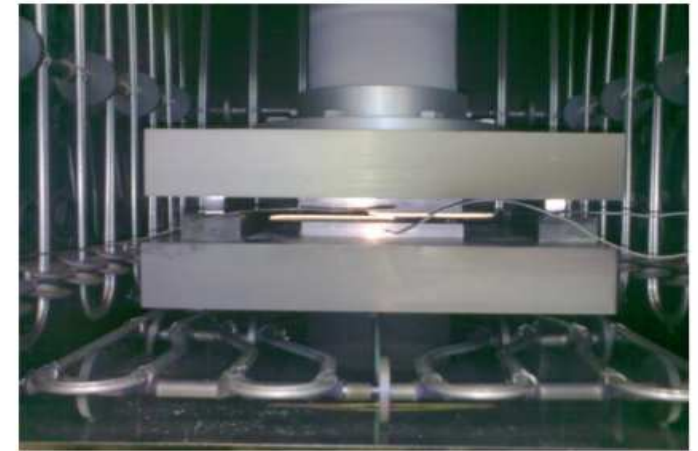
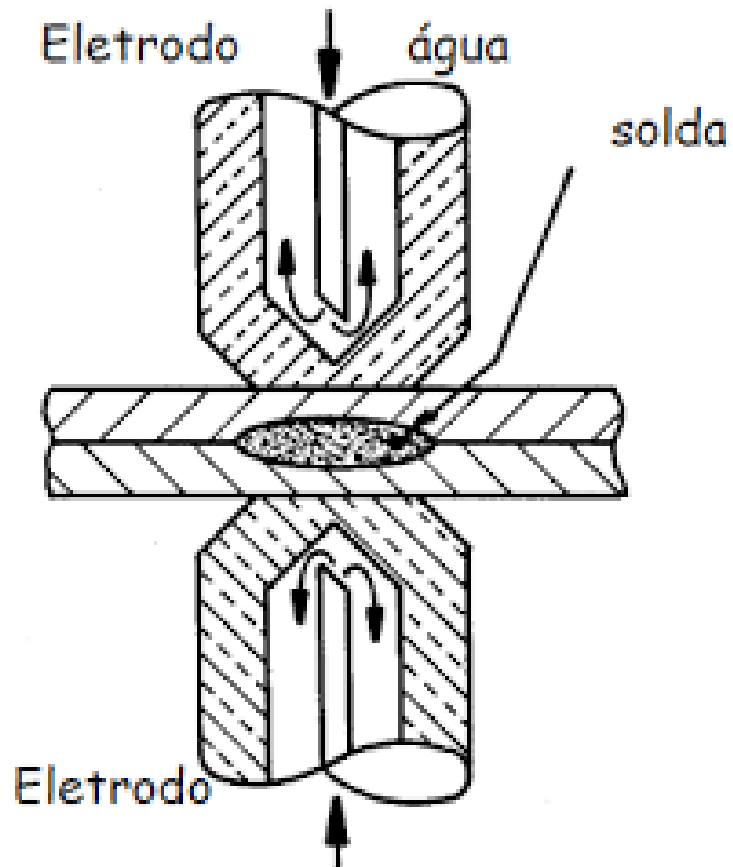
Filtros sinterizados



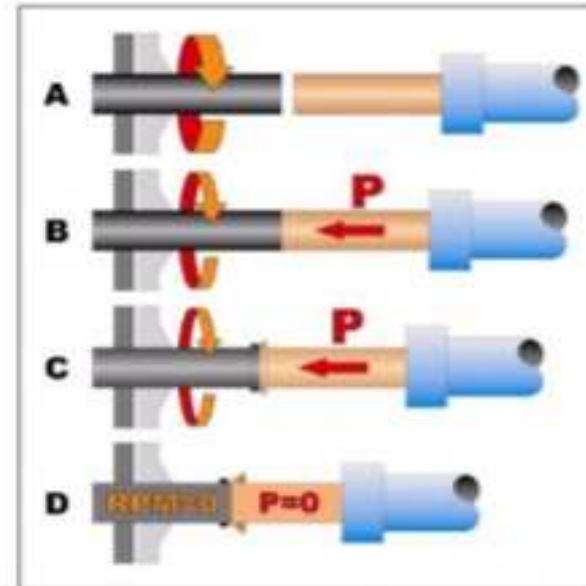
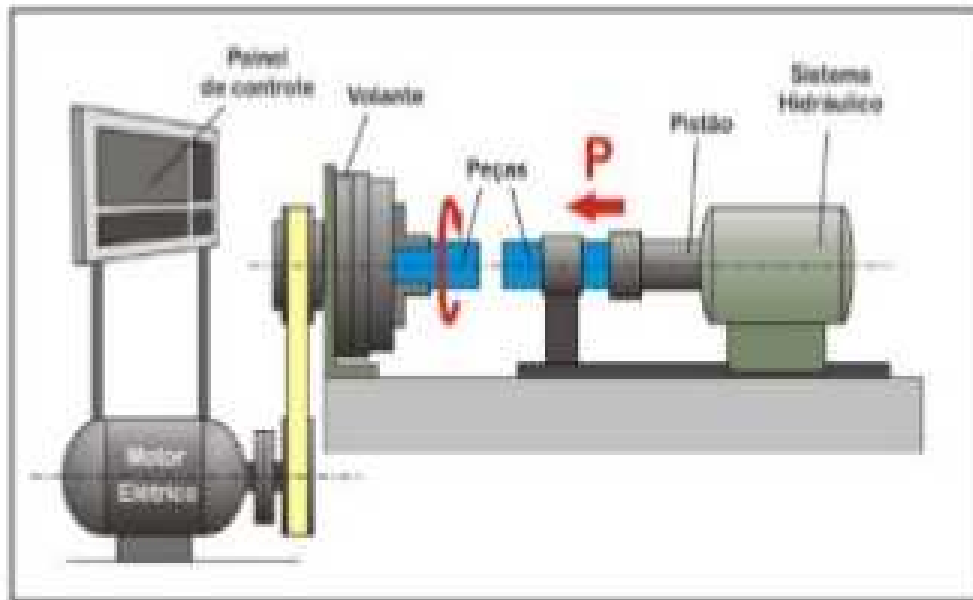
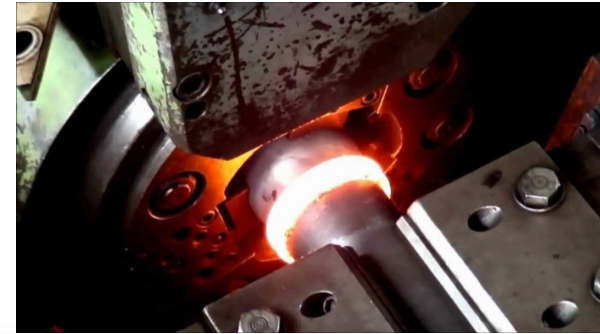
Visão por microscopia



Soldagem por Difusão

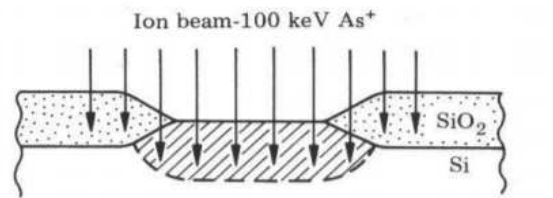


Solda por fricção – solda no estado sólido

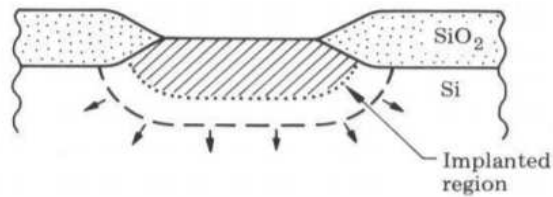


No processo de soldagem por fricção inercial uma peça fixa é pressionada por um pistão contra uma outra peça que gira, presa a um mandril. O atrito entre essas peças faz com que a temperatura chega próxima ao ponto de fusão e possibilite uma junção perfeita com o mínimo de alterações estruturais.

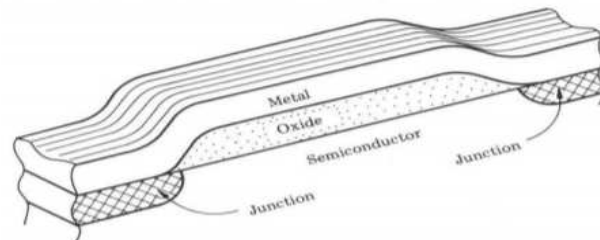
Produção de Circuitos Integrados



(a) Ion implantation of dopants (As)



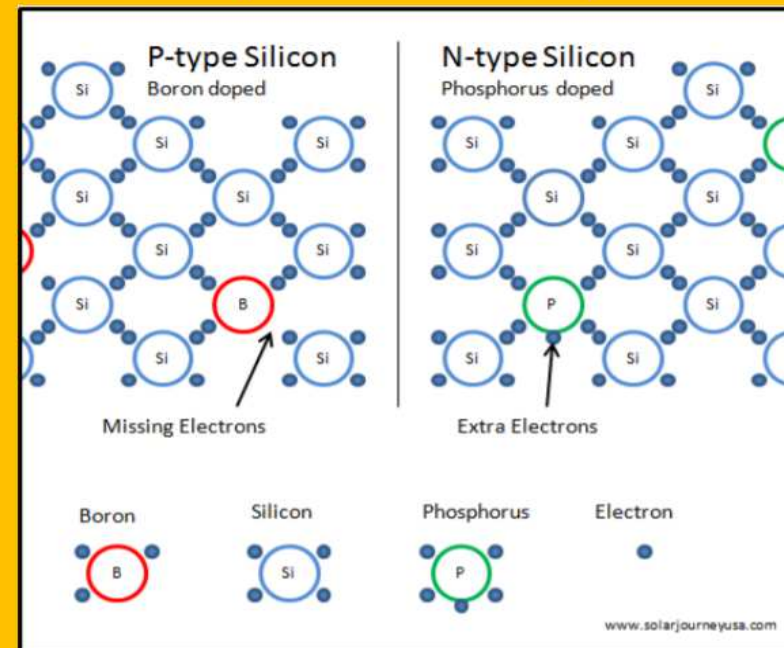
(b) Drive-in diffusion-950-1050°C

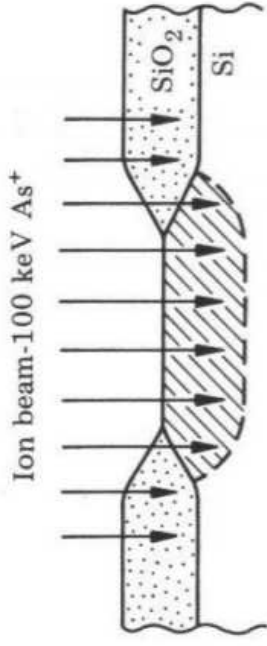


ESQUEMA DA CONEXÃO ENTRE DUAS JUNÇÕES E UMA CONEXÃO METÁLICA

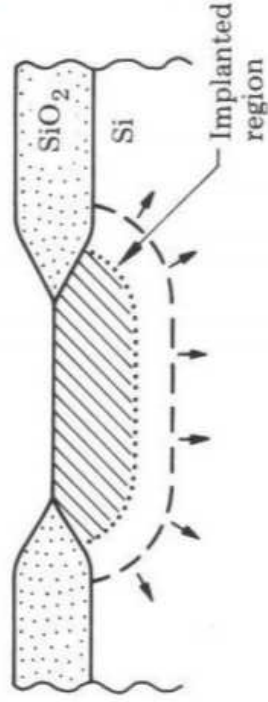
•Junção tipo **n**:
 $\text{Si}^{4+} + (\text{P}^{5+} \text{ ou } \text{As}^{5+} \text{ ou } \text{Sb}^{5+})$

•Junção tipo **p**:
• $\text{Si}^{4+} + (\text{Al}^{3+} \text{ ou } \text{B}^{3+} \text{ ou } \text{Ga}^{3+})$





(a) Ion implantation of dopants (As)

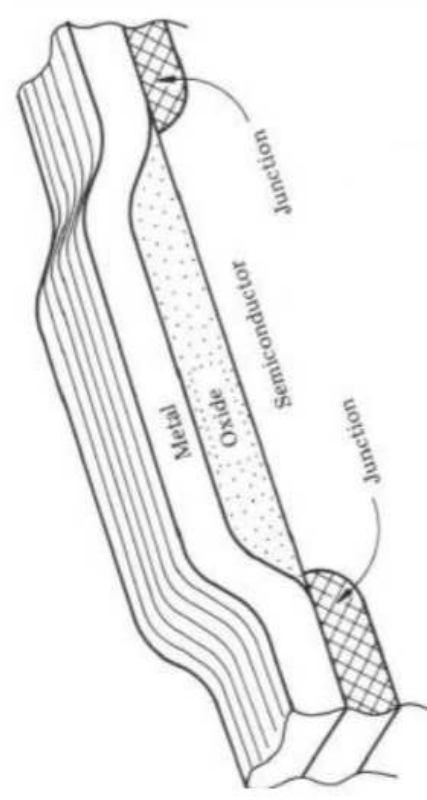


(b) Drive-in diffusion-950-1050°C

APLICAÇÃO: PRODUÇÃO DE CIRCUITOS INTEGRADOS

•Junção tipo **n**: Si⁴⁺ + (P⁵⁺ ou As⁵⁺ ou Sb⁵⁺)

•Junção tipo **p**: Si⁴⁺ + (Al³⁺ ou B³⁺ ou Ga³⁺)

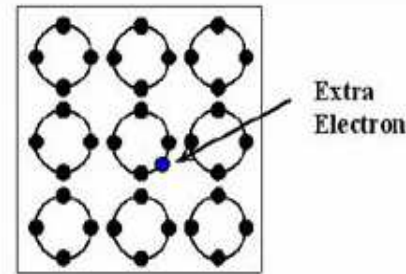
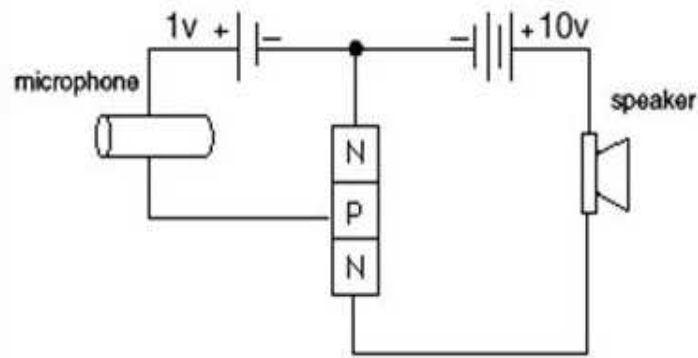


ESQUEMA DA CONEXÃO ENTRE DUAS JUNÇÕES
E UMA CONEXÃO METÁLICA

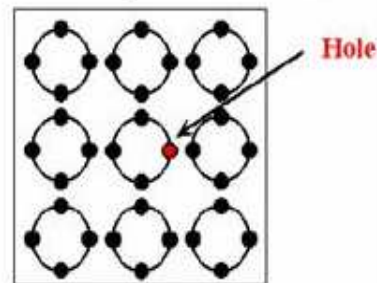
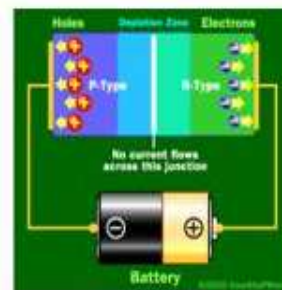
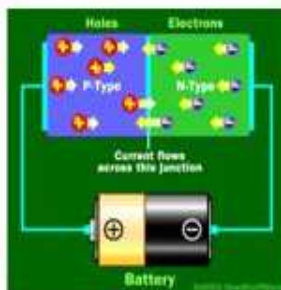
DOPAGEM DE Si COM B

- Etapa 1: Deposição de uma camada rica em B na superfície do cristal de Si por meio de um vapor de B_2O_3 ou BCl_3 por alguns minutos a $1100\text{ }^\circ\text{C}$.
- Etapa 2: Difusão do B para dentro do Si por 80 minutos a $1200\text{ }^\circ\text{C}$.
- Para evitar a perda de B pela superfície, o tratamento de difusão é efetuado em uma atmosfera oxidante. Uma camada de SiO_2 se forma, bloqueando a perda de B pela superfície.

- Apenas uma pequena fração dos sítios atômicos são imperfeitos
Menos de 1 em 1 milhão
- Menos sendo poucos eles influenciam muito nas propriedades dos materiais e nem sempre de forma negativa



N-Type
Doadores Si (4) e P (5)



P-Type



Aceitadores Si (4) e B (3)

Aplicação da segunda lei de Fick

• Cementação de um aço

Dados:

$$C_0 = 0,2 \% \text{ de carbono}$$

$$C_S = 1 \% \text{ de carbono}$$

$$T = 900^\circ \text{C}$$

$$t = 6 \text{ horas}$$

$$D = 3,55 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$$

Calcule: $C_{(x,t)}$ a 1 mm da superfície?

$$\frac{C_{(x,t)} - C_0}{C_S - C_0} = 1 - \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{D \cdot t}}\right)$$

$$\frac{C_{(x,t)} - 0,2}{1 - 0,2} = 1 - \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{D \cdot t}}\right)$$

$$C_{(x,t)} = 1 - 0,8 \cdot \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{D \cdot t}}\right)$$

$$z = \frac{x}{2\sqrt{D \cdot t}} = \frac{0,1 \text{ cm}}{2\sqrt{3,55 \cdot 10^{-6} \frac{\text{cm}^2}{\text{s}} \cdot 6 \text{ h} \cdot 3600 \frac{\text{s}}{\text{h}}}} = 0,255$$

$$\operatorname{erf}(0,255) \cong 0,28$$

$$C_{(x,t)} \cong 1 - 0,8 (0,28) \cong 0,77 \% \text{ de carbono}$$

Pretende-se cementar um aço com 0,1 % de carbono mantendo-o em uma atmosfera com 1,2 % de carbono, em alta temperatura, até que se atinja 0,45 % de carbono em uma profundidade de 2 mm abaixo da superfície. Qual o tempo total de cementação. Dado, coeficiente de difusão $D = 2 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$

Dados do problema: $C_0 = 0,1 \%$ de C; $C_S = 1,2 \%$ de C; $C_{(x,t)} = 0,45 \%$ C; $x = 2 \text{ mm} = 0,002 \text{ m}$

$$\frac{C_{(x,t)} - C_0}{C_S - C_0} = 1 - \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{D \cdot t}}\right) \Rightarrow \frac{0,45 - 0,1}{1,2 - 0,1} = 1 - \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{D \cdot t}}\right) \Rightarrow \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{D \cdot t}}\right) = 0,6819$$

$$\operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{D \cdot t}}\right) = \operatorname{erf}\left(\frac{0,002 \text{ m}}{2\sqrt{2 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^2/\text{s} \cdot t}}\right) = 0,682$$

$$\frac{0,002 \text{ m}}{2\sqrt{2 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^2/\text{s} \cdot t}} = 0,71 \Rightarrow t = 27,6 \text{ h}$$

A cementação de 1 mm de uma engrenagem a 800 °C requer 10 h.
 Qual seria o tempo necessário para se obter a mesma profundidade
 A 900 °C? (Dado; Q = 137859 J/mol, para a difusão de C em ferro CFC).

Para as mesmas composições: $erf\left(\frac{x}{2\sqrt{D_{1073} \cdot t_{1073}}}\right) = erf\left(\frac{x}{2\sqrt{D_{1173} \cdot t_{1173}}}\right) \Rightarrow D_{1073} \cdot t_{1073} = D_{1173} \cdot t_{1173}$

$$t_{1173} = \frac{D_{1073} \cdot t_{1073}}{D_{1173}} = t_{1073} \frac{D_{1073}}{D_{1173}} = t_{1073} \frac{\exp\left(-Q/1073 K \cdot R\right)}{\exp\left(-Q/1173 K \cdot R\right)}$$

$$t_{1173} = 10 h \frac{\exp\left(\frac{-137859 (J/mol)}{1073 K \cdot 8,314 (J/mol \cdot K)}\right)}{\exp\left(\frac{-137859 (J/mol)}{1173 K \cdot 8,314 (J/mol \cdot K)}\right)} = 10 h \cdot \frac{\exp(-15,45345)}{\exp(-14,13602)} = 10 h \cdot \frac{1,9438}{7,2578} = 2,68 h$$

Sabe-se que $D_{Al/Cu}(200\text{ °C}) = 2,5 \cdot 10^{-24} \text{ (m}^2/\text{s)}$ e $D_{Al/Cu}(500\text{ °C}) = 3,1 \cdot 10^{-17} \text{ (m}^2/\text{s)}$.
 Calcular a energia de ativação para a difusão do alumínio no cobre.

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

$$\frac{D_{773}}{D_{473}} = \frac{D_0 \exp\left(\frac{-Q}{773\text{ K} \cdot R}\right)}{D_0 \exp\left(\frac{-Q}{473\text{ K} \cdot R}\right)} = \frac{\exp\left(\frac{-Q}{773\text{ K} \cdot 8,314 \text{ (J/mol K)}}\right)}{\exp\left(\frac{-Q}{473\text{ K} \cdot 8,314 \text{ (J/mol K)}}\right)} = \frac{3,1 \cdot 10^{-17} \text{ (m}^2/\text{s)}}{2,5 \cdot 10^{-24} \text{ (m}^2/\text{s)}} = 1,24 \cdot 10^{-7}$$

$$1,24 \cdot 10^{-7} = \frac{\exp\left(\frac{-Q}{6426,722 \text{ (J/mol)}}\right)}{\exp\left(\frac{-Q}{3932,522 \text{ (J/mol)}}\right)} \quad \ln(1,24 \cdot 10^{-7}) = \frac{Q}{3932,522 \text{ (J/mol)}} - \frac{Q}{6426,722 \text{ (J/mol)}}$$

$$-15,903 \text{ J/mol} = Q(2,5429 \cdot 10^{-4} - 1,5560 \cdot 10^{-4}) = 0,9869 \cdot 10^{-4} Q$$

$$Q = 161141 \text{ J/mol}$$

São dados a constante pré-exponencial ($D_0 = 1,1 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$) e a energia de ativação ($Q = 253300 \text{ J/mol}$) do Fe em cobalto. Em qual temperatura o coeficiente de difusão terá o valor $D = 2,1 \cdot 10^{-14} \text{ m}^2/\text{s}$?

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

$$\ln\left(2,1 \cdot 10^{-14} \left(\text{m}^2/\text{s}\right)\right) = \ln\left(1,1 \cdot 10^{-5} \left(\text{m}^2/\text{s}\right)\right) - \frac{253300 \text{ J/mol}}{8,314 \text{ J/mol} \cdot \text{K} \cdot T}$$

$$T = 1518,0 \text{ K}$$

Dado a energia de ativação para a difusão do C em Cr ($Q = 111000 \text{ (J/mol)}$) e o Coeficiente de difusão a 1400 K ($D_{1400} = 6,25 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$). Calcule o coeficiente de difusão na temperatura de 1100 K (D_{1100})?

$$\ln(D_{1100}) = \ln(D_{1400}) - \frac{Q}{R} \left(\frac{1}{1100 \text{ K}} - \frac{1}{1400 \text{ K}} \right)$$

$$\ln(D_{1100}) = \ln \left(6,25 \cdot 10^{-11} \text{ (m}^2/\text{s)} \right) - \frac{111000 \text{ (J/mol)}}{8,314 \text{ J/mol} \cdot \text{K}} \left(\frac{1}{1100 \text{ K}} - \frac{1}{1400 \text{ K}} \right)$$

$$D_{1100} = 4,62 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$$

Avalie o efeito do aumento da temperatura de 25 °C para 600 °C nas velocidades de reação de dois processos químicos, caracterizados pelas seguintes energias de ativação, $Q_A = 83,7 \text{ (kJ/mol)}$ e $Q_B = 251 \text{ (kJ/mol)}$.

$$\text{sabe-se: } \frac{K_2}{K_1} = \frac{A \exp\left(\frac{-Q}{R \cdot T_2}\right)}{A \exp\left(\frac{-Q}{R \cdot T_1}\right)} = \exp\left[\frac{-Q}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)\right] = \exp\left[\frac{-Q}{R} \left(\frac{T_1 - T_2}{T_2 \cdot T_1}\right)\right]$$

$$\text{Para o processo A: } \frac{K_{873}}{K_{298}} = \exp\left[\frac{-83700 \text{ (J/mol)}}{8,314 \text{ (J/mol.K)}} \left(\frac{298 \text{ K} - 873 \text{ K}}{873 \text{ K} \cdot 298 \text{ K}}\right)\right] = e^{22,25} = 4,6 \cdot 10^9$$

$$\text{Para o processo B: } \frac{K_{873}}{K_{298}} = \exp\left[\frac{-251000 \text{ (J/mol)}}{8,314 \text{ (J/mol.K)}} \left(\frac{298 \text{ K} - 873 \text{ K}}{873 \text{ K} \cdot 298 \text{ K}}\right)\right] = e^{66,73} = 9,5 \cdot 10^{28}$$

Note: (a) o processo B aumenta mais a velocidade com a temperatura do que o processo A; (b) o aumento de 3 vezes na energia de ativação resultou em um aumento de 10^3 na velocidade. Isto mostra que a sensibilidade da velocidade com a temperatura é maior para maiores energias de ativação (como a maioria das reações no estado sólido tem energia de ativação entre 40 e 300 kJ/mol, basta uma variação de centena de graus para cessar a reação). Porém, a velocidade da reação é menor quanto maior for a energia de ativação (sinal negativo).

