

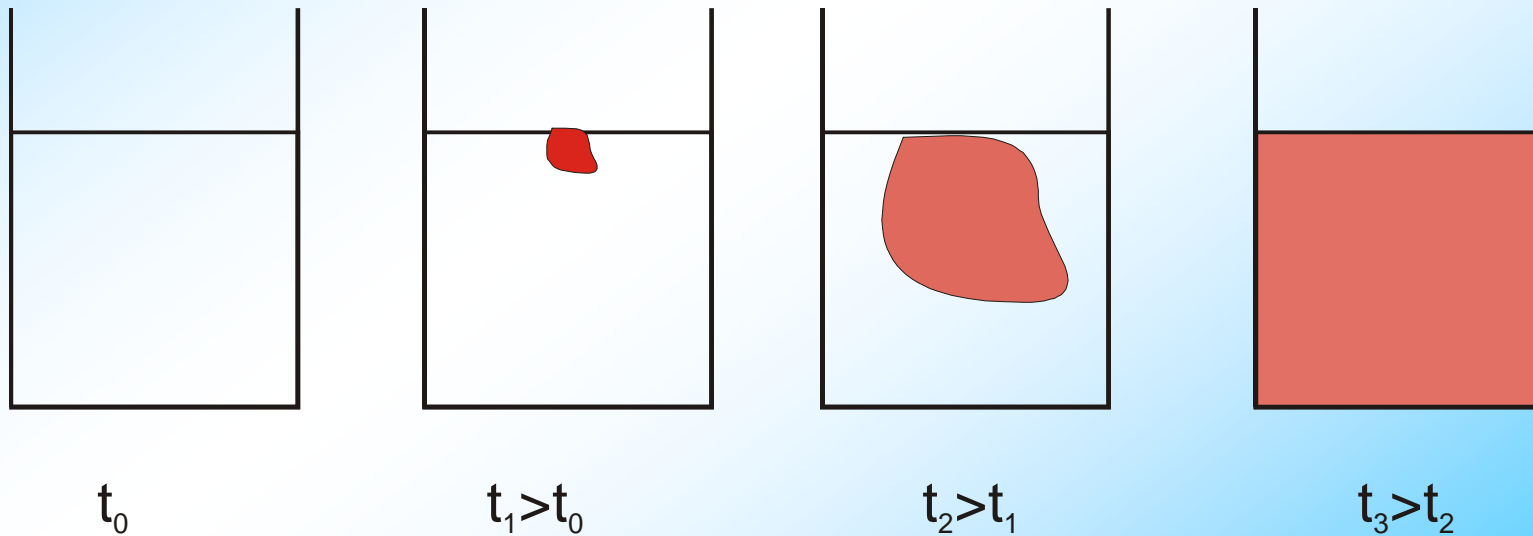
Difusão

Fenômeno de transporte de material por movimento atômico que implica na homogeneização dos átomos, moléculas ou íons envolvidos.

- Algumas questões:
- O Al oxida mais facilmente do que o Fe, por então se diz que o Al não “enferruja”?
- Que tipo de plástico deve ser usado para acondicionar bebidas gaseificadas?
- Como a superfície de certos aços é endurecida?
- Porque envolver fibras óticas com polímeros?

Difusão em líquidos e gases

- No caso de líquidos e gases existe a contribuição do movimento de convecção



Aplicações

- Carbonetação para endurecimento superficial dos aços
 - Aumento do teor de carbono a uma dada profundidade na peça ou componente

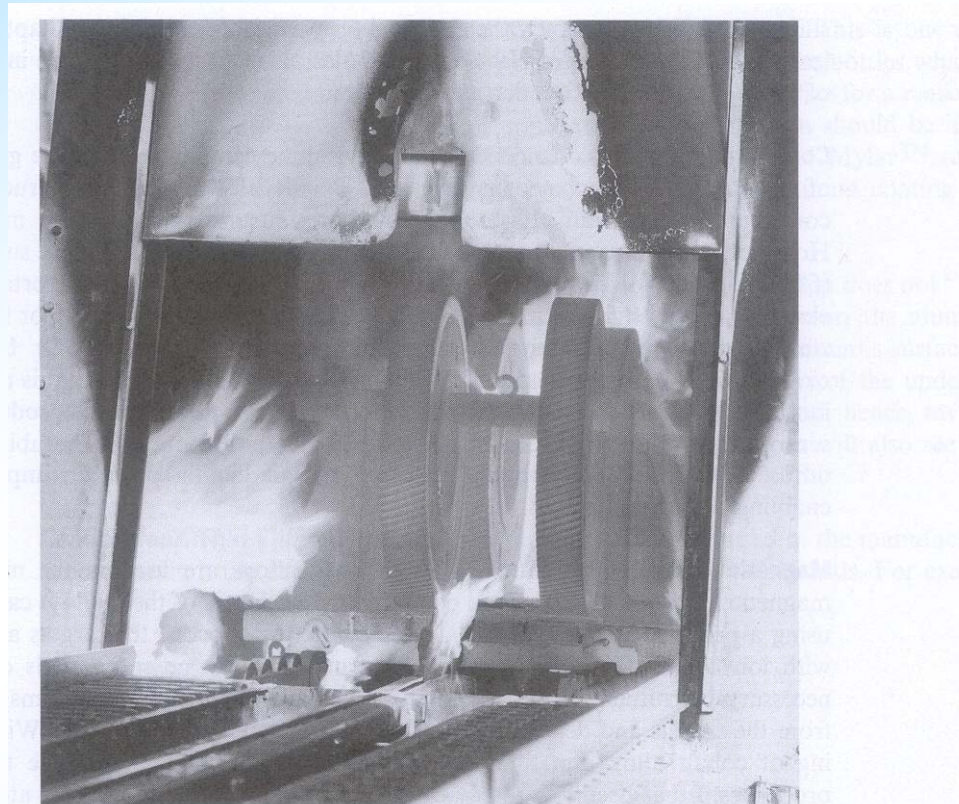
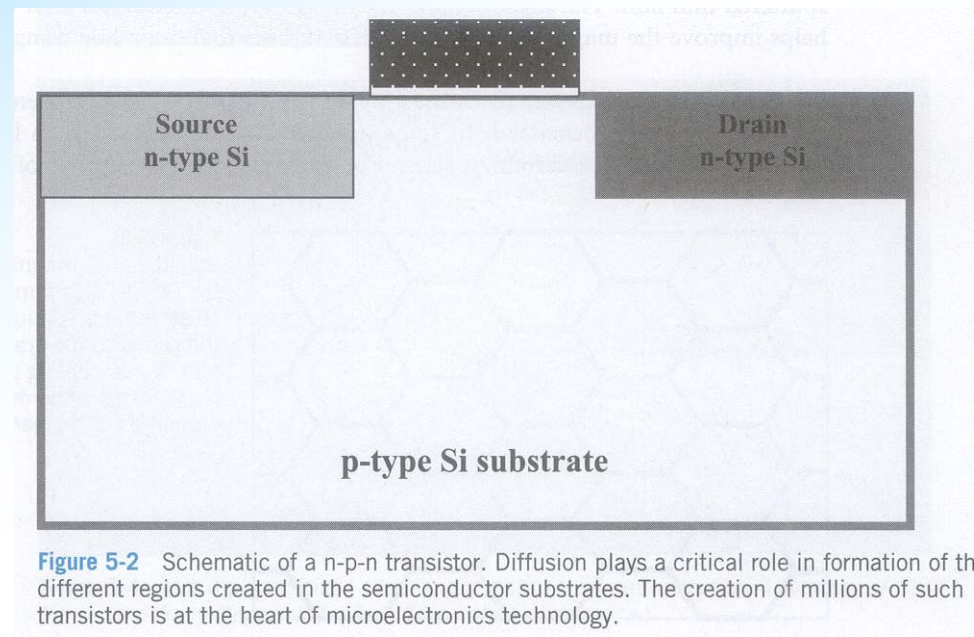


Figure 5-1 Furnace for heat treating steel using the carburization process. (Courtesy of Cincinnati Steel Treating.)

- Aplicação de dopantes para fabricação de junções p-n (semicondutores)
 - São átomos dopantes o P, As, Sb, B, Al e outros.



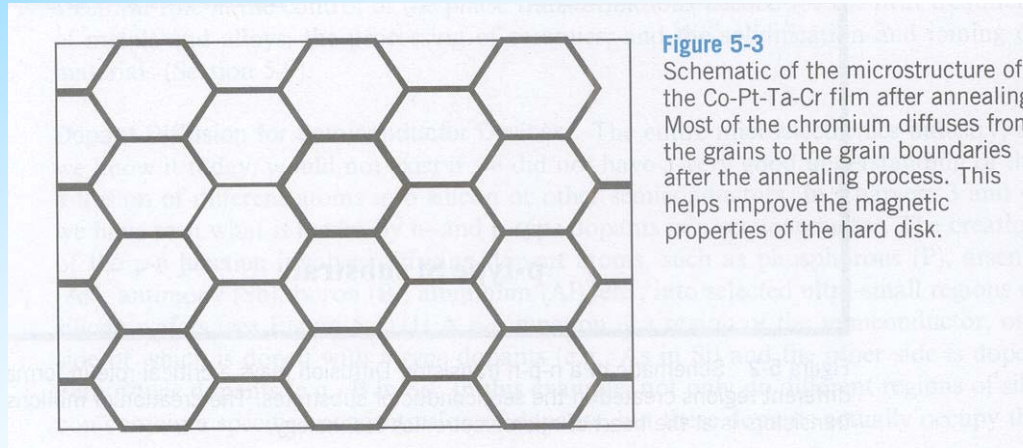
- Cerâmicas condutivas (sensores de oxigênio em automóveis)
 - zircônia estabilizada (ZrO_2)
 - óxido estanho-índio (ITO)
 - óxido cobalto-lítio ($LiCoO_2$)
- Barreiras Térmicas (TBCs)
 - Superligas de Ni com aplicação de (YSZ) Ytria-Zircônia Estabilizada para evitar a oxidação em altas temperaturas
 - Cobertura de ligação a base de platina ou liga de molibdênio



Figure 5-5

A thermal barrier coating on nickel-based superalloy.
(Courtesy of Dr. F.S. Pettit and Dr. G.H. Meier, University of Pittsburgh.)

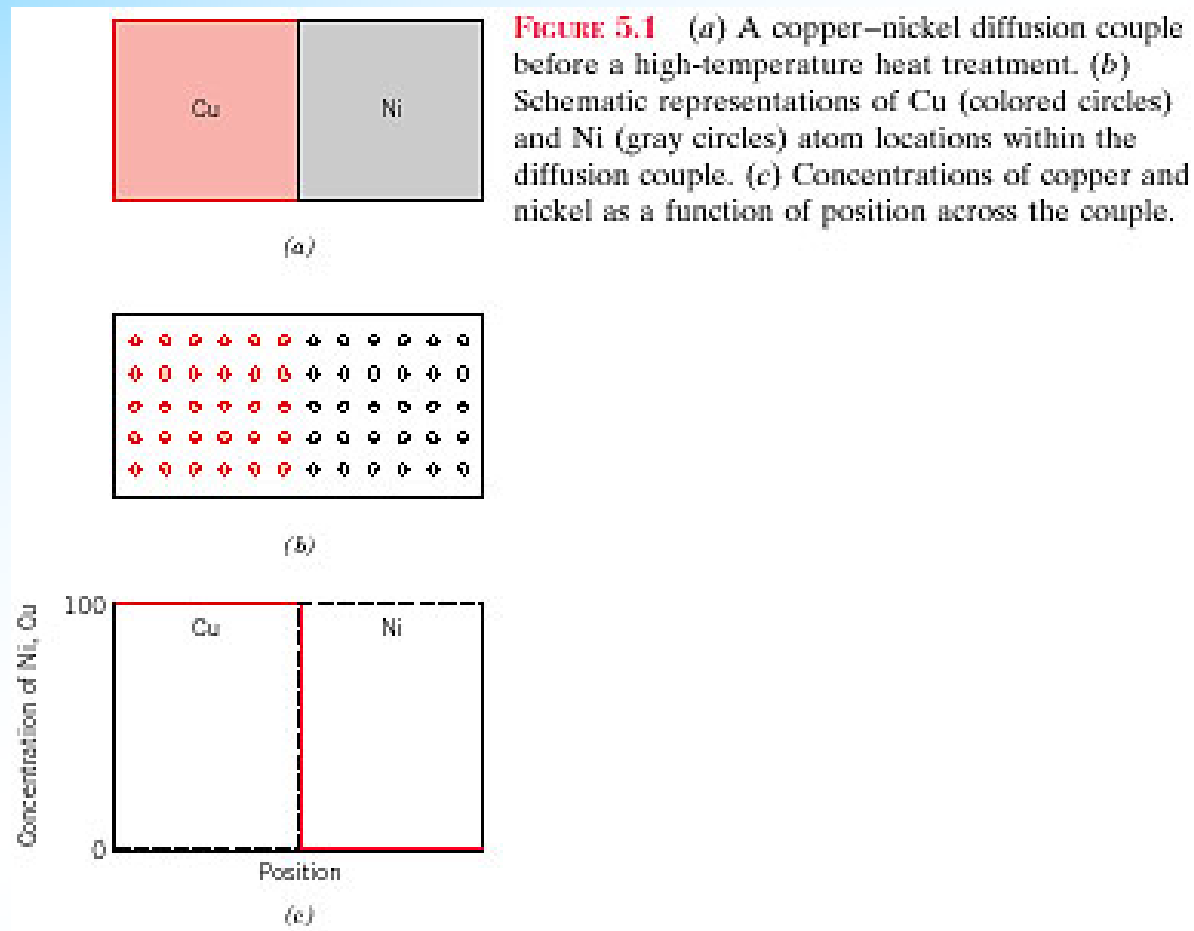
- Materiais magnéticos para discos rígidos
 - Ligas de cobalto (Co-Pt-Ta-Cr) aplicadas pela técnica de “sputtering”
 - Tratamento térmico para difundir o Cr para os contornos de grão



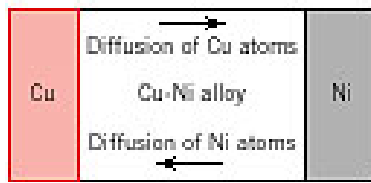
- Embalagens para bebidas gaseificadas
 - evitar a difusão do CO₂ (PET) polietileno tereftalato

Difusão em Sólidos

- Par de Difusão

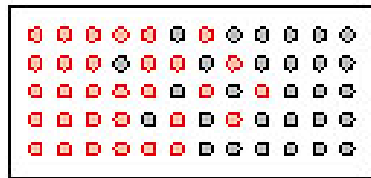


Difusão em Sólidos

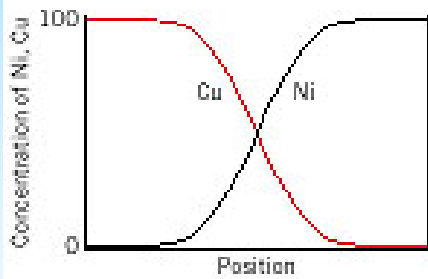


(a)

FIGURE 5.2 (a) A copper–nickel diffusion couple after a high-temperature heat treatment, showing the alloyed diffusion zone. (b) Schematic representations of Cu (colored circles) and Ni (gray circles) atom locations within the couple. (c) Concentrations of copper and nickel as a function of position across the couple.



(b)



(c)

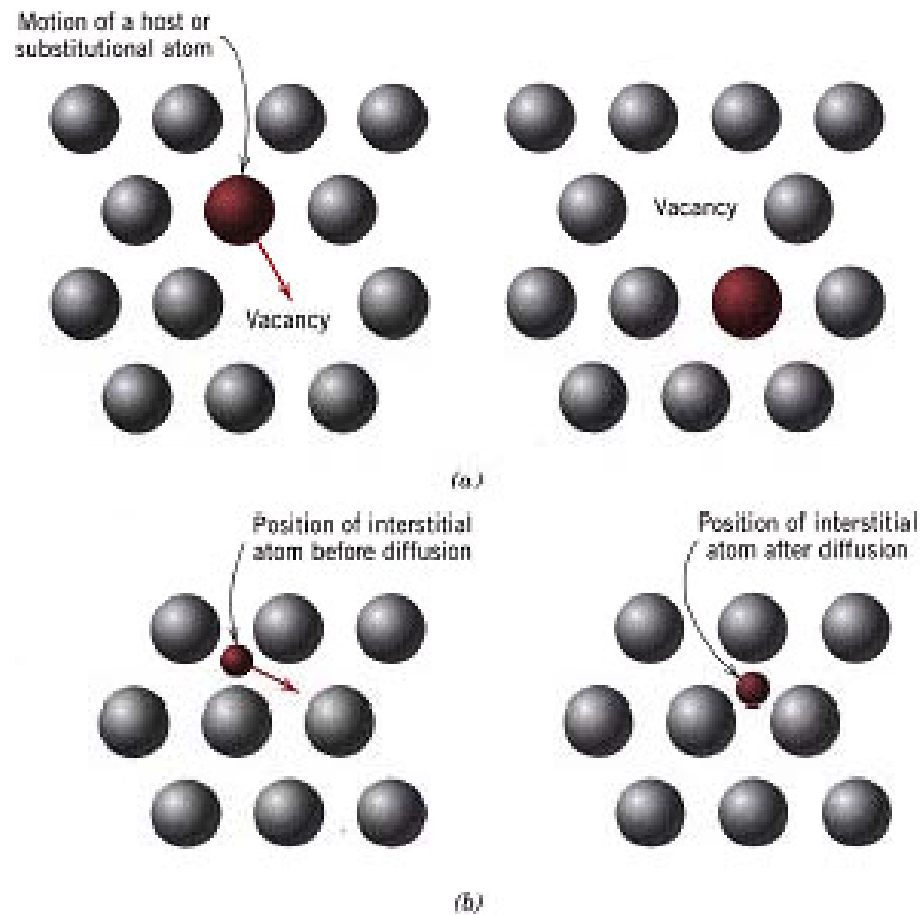
Interdifusão: átomos de cobre migram em direção ao níquel e átomos de níquel migram em direção ao cobre.
No caso de metais puros: auto-difusão

Mecanismos de Difusão

- Migração passo a passo de um ponto para outro na rede cristalina
- Condições:
 - Deve haver um vazio adjacente
 - Energia suficiente para romper ligações e causar alguma distorção da rede durante o deslocamento
 - Energia vibracional (depende da temperatura)
- Modelos para movimentação atômica
 - Difusão substitucional ou de lacunas: O processo necessita da existência de vazios, que por sua vez, depende da temperatura. A difusão de átomos em uma direção implica em difusão de lacunas na direção oposta.
 - Difusão intersticial: Neste caso um átomo soluto intersticial se desloca para outra posição intersticial disponível. É um mecanismo comum que envolve átomos de pequeno diâmetro como: H, C, O e N.

Modelos de Difusão substitucional e Intersticial

FIGURE 5.3 Schematic representations of (a) vacancy diffusion and (b) interstitial diffusion.



A difusão de um átomo intersticial é mas fácil do que a de uma lacuna.

Difusão no Estado Sólido

- A difusão é um processo dependente do tempo
- A quantidade de elementos transportados é função do tempo
- Velocidade (taxa) de transferência de massa
- Fluxo de Difusão (J) – É o número de átomos M difundindo através de uma seção perpendicular da área unitária de um sólido por unidade de tempo.

$$J = \frac{M}{A \cdot t} (\text{átomos} / m^2 \cdot s)$$

M - número de átomos

A - área da seção transversal

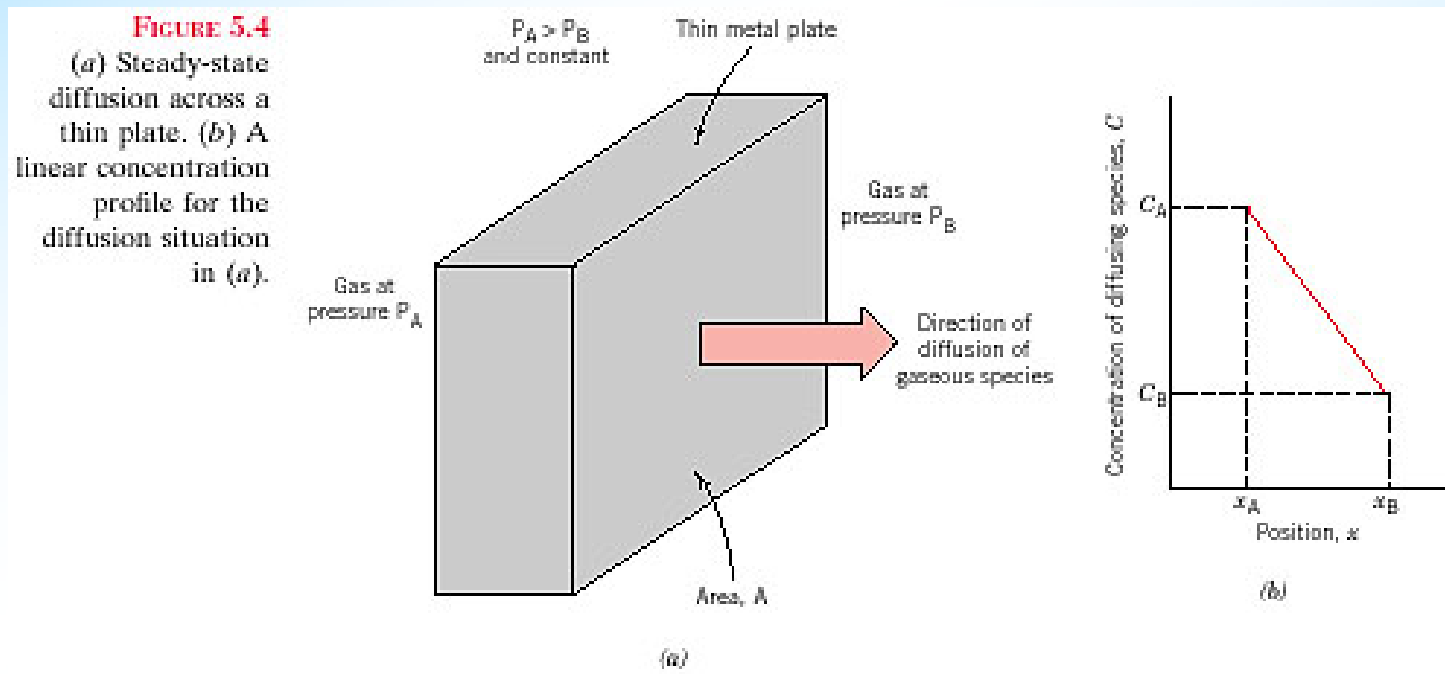
t – tempo decorrido

Em forma diferencial

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

- Se o fluxo de difusão não varia com o tempo, então fica estabelecida uma condição de difusão em regime permanente ou estacionário

Ex.: Difusão de átomos de gás através de uma placa metálica



Neste caso, a partir do perfil linear apresentado pode-se definir o gradiente de concentração como:

$$\frac{\Delta C}{\Delta x} = \frac{C_A - C_B}{x_A - x_B} = \frac{dC}{dx}$$

- Para problemas de difusão é mais conveniente expressar a concentração em termos da massa das espécies difusivas por unidade de volume do sólido (kg/m^3 ou g/m^3).

A difusão no estado estacionário em uma direção X é aquela em que o fluxo é proporcional ao gradiente de concentração pela expressão:

1ª Lei de Fick:
$$J = -D \frac{dC}{dx} \left(\frac{\text{átomos}}{\text{m}^2 \cdot \text{s}} \right)$$

- Ex.: 1
- Uma placa de ferro é exposta a uma atmosfera carburante (rica em carbono) de um lado e descarburante (pobre em carbono) do outro a uma temperatura de 700°C. Considerando a condição de regime estacionário, calcule o fluxo de difusão de carbono através placa, sabendo que as concentrações de carbono nas posições de 5,0 mm e 10 mm entre as superfícies são de 1,2 e 0,8 kg/m³.
- Para esta temperatura $D = 3 \times 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$.

$$J = -D \frac{dC}{dx} \left(\frac{\text{átomos}}{\text{m}^2 \cdot \text{s}} \right)$$

$$\Rightarrow J = -D \frac{C_A - C_B}{X_A - X_B} = -(3 \times 10^{-11} \text{ m}^2 / \text{s}) \frac{(1,2 - 0,8) \text{ kg} / \text{m}^3}{(5 \times 10^{-3} - 10^{-2}) \text{ m}} = 2,4 \times 10^{-9} \text{ kg} / \text{m}^2 \cdot \text{s}$$

Difusão em Regime Não Estacionário

- Neste caso, o fluxo de difusão e o gradiente de concentração em um ponto particular no sólido variam com o tempo, com uma taxa de acumulação ou depleção das espécies em difusão.

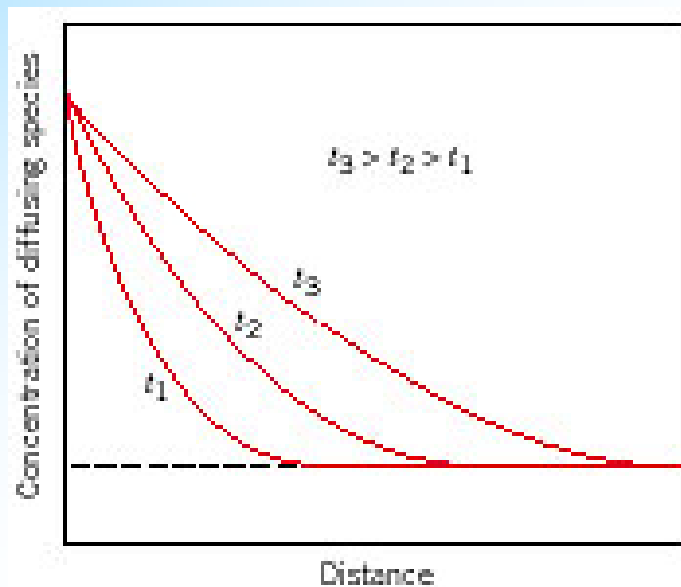


FIGURE 5.5 Concentration profiles for nonsteady-state diffusion taken at three different times, t_1 , t_2 , and t_3 .

2ª Lei de Fick:
$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial C}{\partial x} \right)$$

Sendo o coeficiente de difusão independente da composição temos:

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

A equação acima tem solução para condições de contorno definidas em cada situação particular.

Aplicação aos processos de endurecimento superficial dos aços por carbonetação:

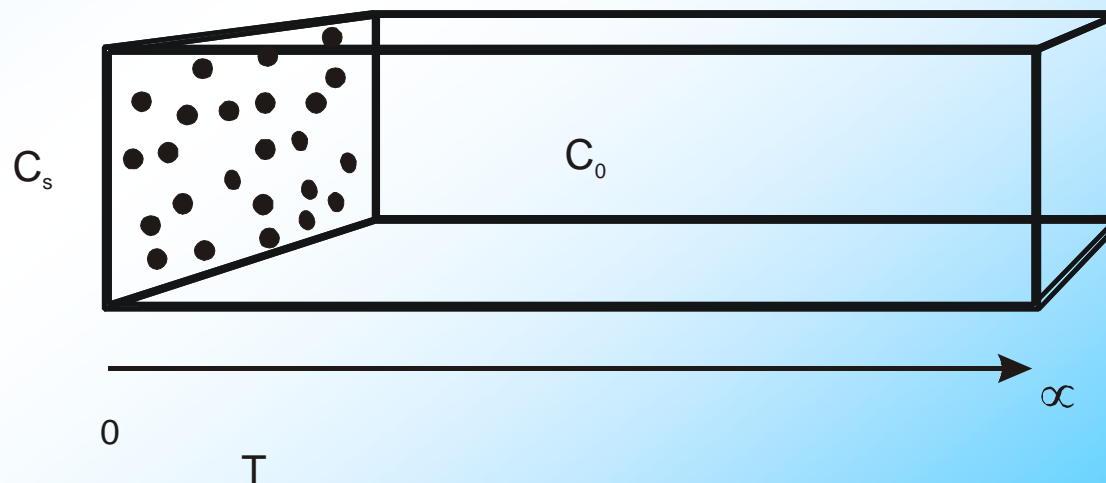
Considerando o modelo do sólido semi-infinito onde a concentração na superfície (C_s) e a concentração no sólido (C_0) para grandes distâncias são mantidas constantes.

Tem-se que:

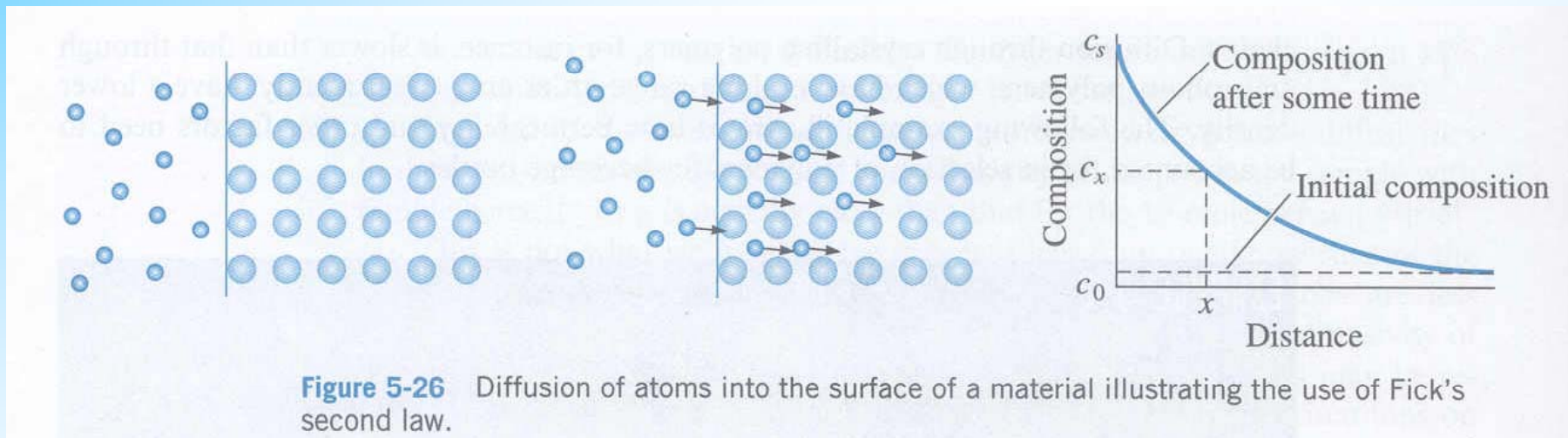
para $t=0$, $C = C_0$ em $0 \leq x \leq \infty$

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

$C = C_0$ em $x = \infty$



Modelo da barra semi-infinita



Solução conforme as condições de contorno

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

Onde:

C_x = concentração em uma posição x

C_0 = concentração inicial da liga

C_s = concentração do meio imposto

x = distância da superfície

D = coeficiente de difusão na temperatura de carbonetação

t = tempo de tratamento

$\operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{D \cdot t}}\right)$ Função erro Gaussiana

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

Table 5.1 Tabulation of Error Function Values

z	$\operatorname{erf}(z)$	z	$\operatorname{erf}(z)$	z	$\operatorname{erf}(z)$
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

Ex: Determine quanto tempo será necessário para que seja obtida uma concentração de 0,8%C a uma distância de 0,5 mm da superfície de uma peça de aço com 0,25%C. A concentração do meio é de 1,20%C e a temperatura de tratamento é de 950°C. $D = 1,6 \times 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$.

Solução:

Condição não estacionária

$C_0 = 0,25\%C$; $C_s = 1,20\%C$; $C_x = 0,80\%C$ e $x = 0,5 \text{ mm}$

$$\frac{0,80 - 0,25}{1,20 - 0,25} = 1 - \operatorname{erf}\left(\frac{5 \times 10^{-4}}{2\sqrt{1,6 \times 10^{-11} \cdot t}}\right) \therefore 0,4210 = \operatorname{erf}\left(\frac{62,5}{\sqrt{t}}\right)$$

z	erf (z)
0	0
0,025	0,0282
0,05	0,0564
0,10	0,1125
0,15	0,1680
0,20	0,2227
0,25	0,2763
0,30	0,3286
0,35	0,3794
z	0,4210
0,40	0,4284
0,45	0,4755
0,50	0,5205

Interpolando na tabela:

$$\frac{z - 0,35}{0,40 - 0,35} = \frac{0,4210 - 0,3794}{0,4284 - 0,3794} = 0,392 \Rightarrow \frac{62,5}{\sqrt{t}} = 0,392 \therefore t = 25.400\text{s} \cong 7,1 \text{ horas}$$

Outra solução

$$\text{Se } \frac{C_x - C_0}{C_s - C_0} = \text{cte} \Rightarrow \frac{x}{2\sqrt{D \cdot t}} = \text{cte} \therefore x \cong \sqrt{D \cdot t}$$

Fatores que afetam a difusão

- Temperatura e Coeficiente de Difusão

A cinética do processo é fortemente dependente da temperatura. O coeficiente de difusão está relacionado com a temperatura por um equação do tipo Arrhenius

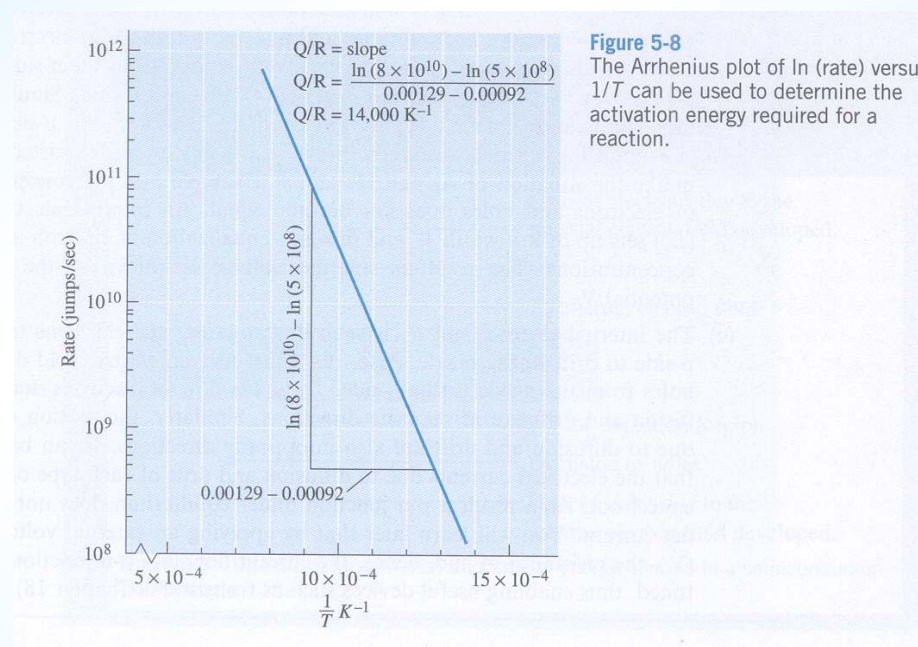
$$D = D_0 \exp\left(\frac{-Q}{R \cdot T}\right)$$

D - coeficiente de difusão (m^2/s)

D_0 - termo pré-exponencial (ou valor de D quando $(1/T) = 0$)

Q - energia de ativação (cal/mol)

R - constante dos gases ($1,987 \text{ cal/mol.K}$)



Termo pré-exponencial e energia de ativação (quanto menor a energia de ativação, mais fácil é a difusão)

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.

Dependência do Coeficiente de Difusão Com a Temperatura para o Caso de Alguns Metais e Cerâmicos

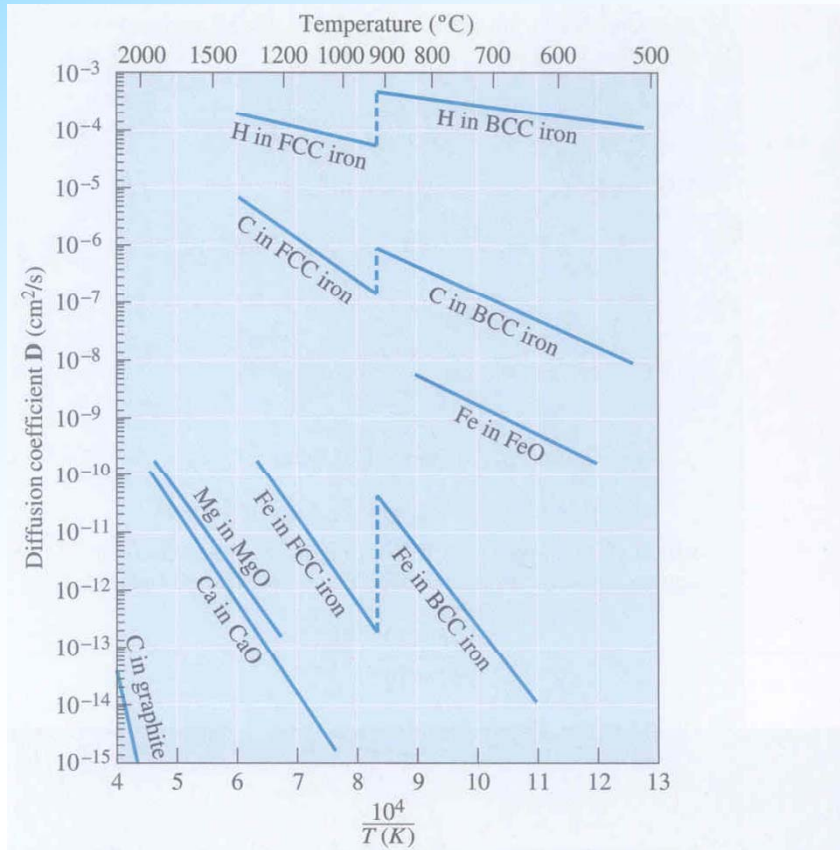
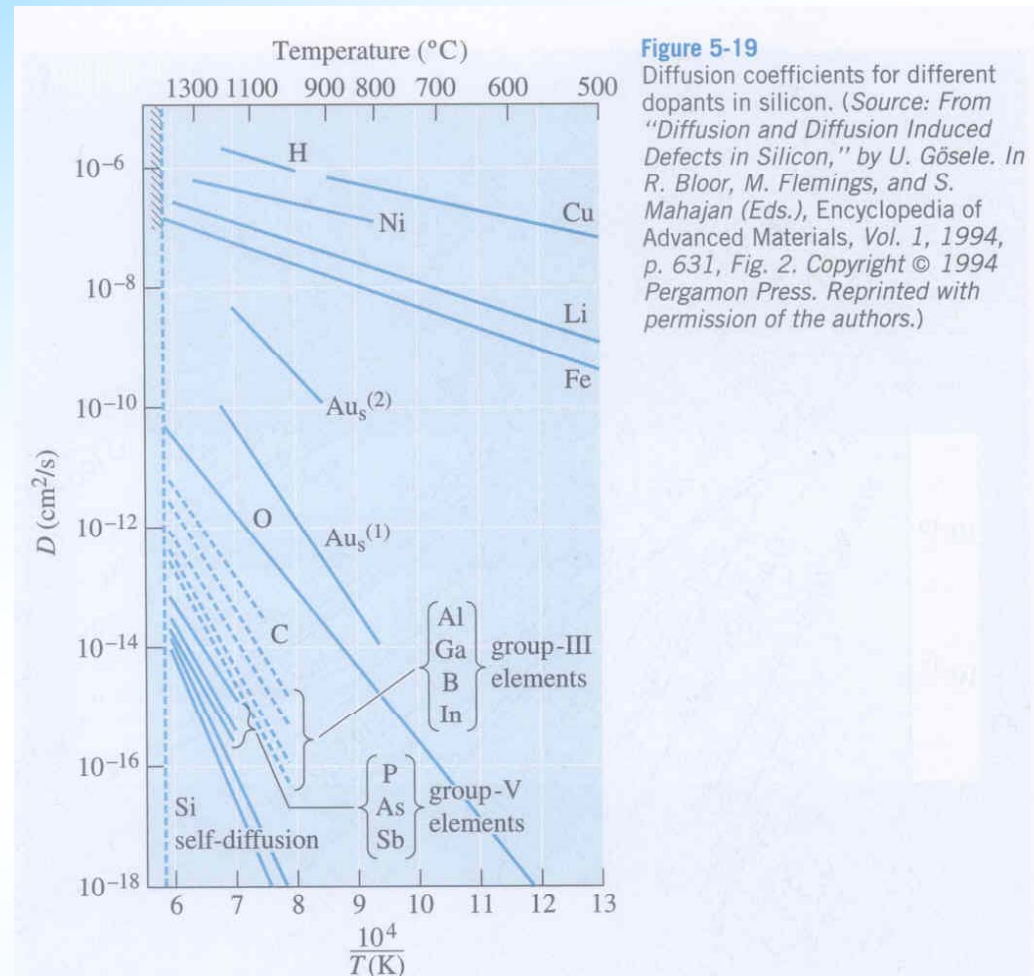


Figure 5-18 The diffusion coefficient D as a function of reciprocal temperature for some metals and ceramics. In this Arrhenius plot, D represents the rate of the diffusion process. A steep slope denotes a high activation energy.

- Materiais com ligações covalentes como C e Si possuem elevados valores para a energia de ativação consistente com a alta resistência de suas ligações interatômicas
- Em materiais como óxidos cerâmicos, um íon difusível somente entra em um sítio se este apresentar a mesma carga, o que acarreta maiores distâncias a serem percorridas pela espécie em difusão



Tipos de Difusão

- Difusão Volumétrica – Os átomos se movem através do cristal de um sítio regular ou intersticial para outro. Devido aos átomos vizinhos, a energia de ativação é elevada e a velocidade de difusão é relativamente lenta.
- Difusão em Contornos de Grão- Devido ao fator de empacotamento nos contornos ser menor do que no interior do grão, neste caso a energia de ativação é menor sendo mais fácil o deslocamento dos átomos pela região desordenada do contorno
- Difusão de Superfície- É a mais fácil por haver menor restrição ao movimento

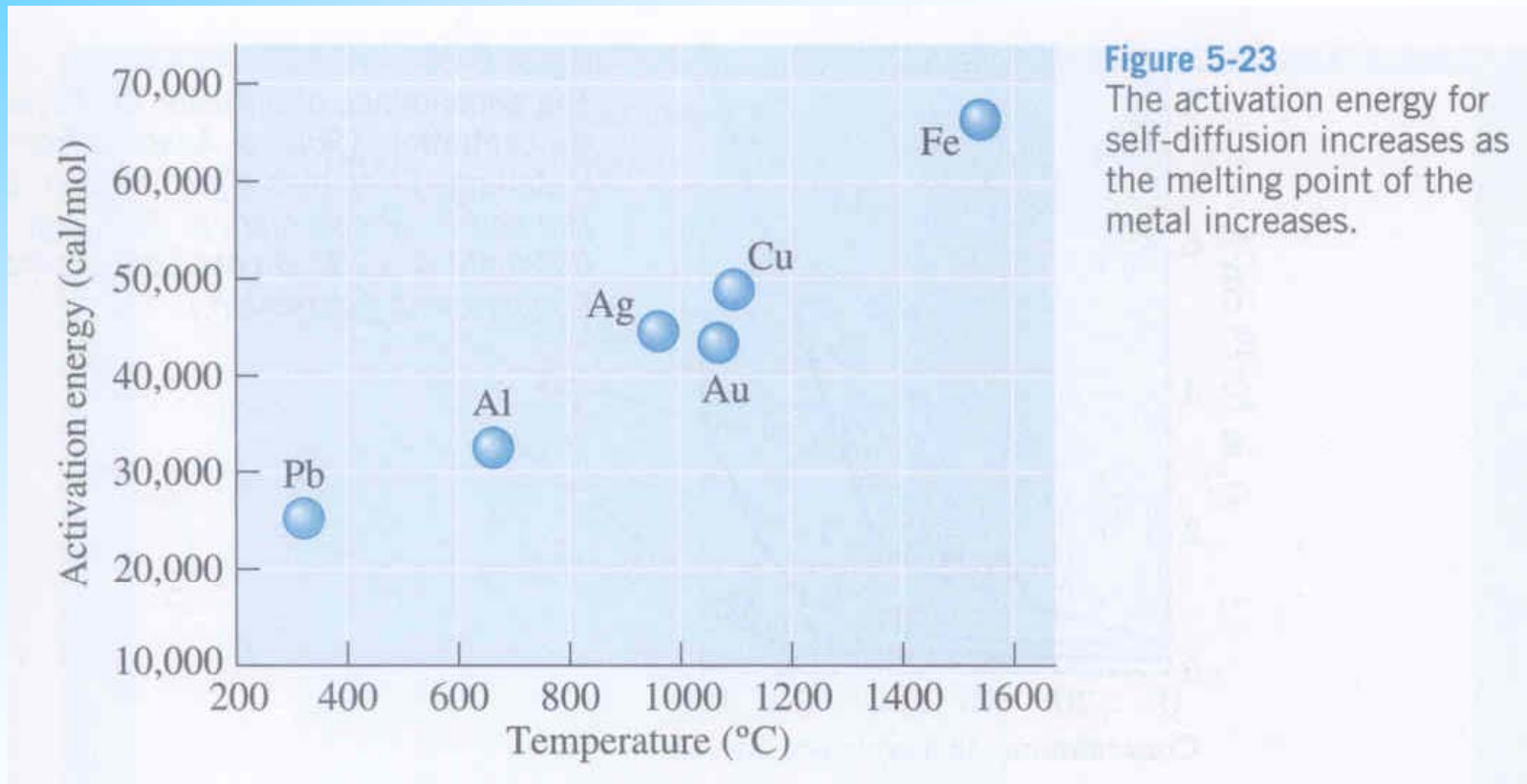
Tempo

- A difusão requer tempo, as unidades de fluxo são átomos/cm².s
- Se um grande número de átomos deve se difundir para produzir uma estrutura uniforme, longos tempos serão necessários mesmo em altas temperaturas
- Propriedades importantes podem ser obtidas evitando-se a difusão:
 - Resfriamento rápido dos aços produzindo estruturas de não equilíbrio
 - Formação de metais amorfos (“vidro metálico”) com taxas de resfriamento da ordem de 10⁶ °C/s

Dependência da Ligação e Estrutura Cristalina

- Vários fatores afetam a energia de ativação para a difusão
 - Difusão intersticial com baixa energia de ativação é mais rápida do que a difusão de lacunas ou substitucional
- Difusão mais fácil em estruturas abertas do que em estruturas compactas
 - CFC, HC
- A energia de ativação depende da temperatura de fusão
- A difusão depende do tamanho do cátion
 - No NaCl a energia de ativação do Cl^- é o dobro da energia do Na^+
- Difusão de íons = transferência de carga elétrica = cerâmicas condutivas
 - A condutividade das cerâmicas iônicas depende e aumenta com a temperatura

Dependência da Energia de Ativação com a Temperatura

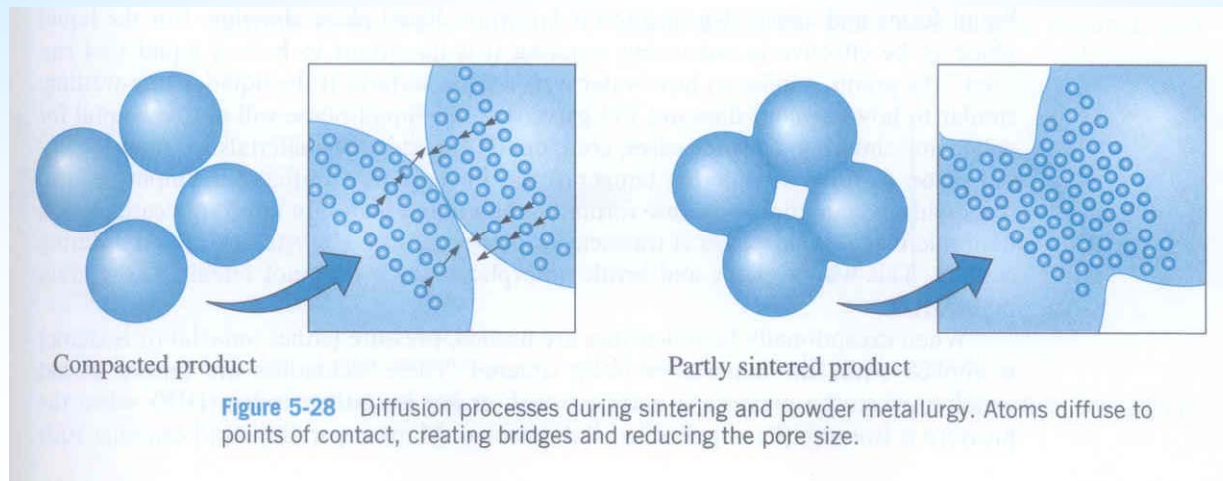


Permeabilidade dos Polímeros

- Difusão de átomos ou pequenas moléculas entre as longas cadeias do polímero.
 - Em engenharia usa-se o termo permeabilidade em substituição ao termo difusão
 - A permeabilidade é expressa em termos de volume de gás ou vapor que pode permear por unidade de área, unidade de tempo, ou por unidade de espessura a uma dada temperatura e umidade relativa.
Exemplos: Polímeros com grupos polares, como o etileno-vinil-álcool, possuem maior permeabilidade ao vapor d'água do que ao oxigênio.
- Em geral quanto mais compacta a estrutura menor a permeabilidade
 - Polietileno de alta e de baixa densidades
- Ex.: embalagens de alimentos; pneus de automóveis;
- Problemas de expansão (alteração dimensional) pela difusão de moléculas
 - Ex.: anéis de vedação (o-rings) absorvem óleo e se dilatam
- Aplicação na pigmentação de tecidos
- Difusão seletiva: dessalinização através de membranas de polímeros
- Mais fácil em polímeros amorfos do que em polímeros cristalinos

Difusão e Processamento de Materiais

- Fusão e Fundição – plásticos, vidros e metais
 - Crescimento dos cristais durante a solidificação
 - Difusão de dopantes
- Sinterização
 - Metalurgia do pó



- Sinterização de Tantalato Magnésio de Bário
 - ressonador dielétrico

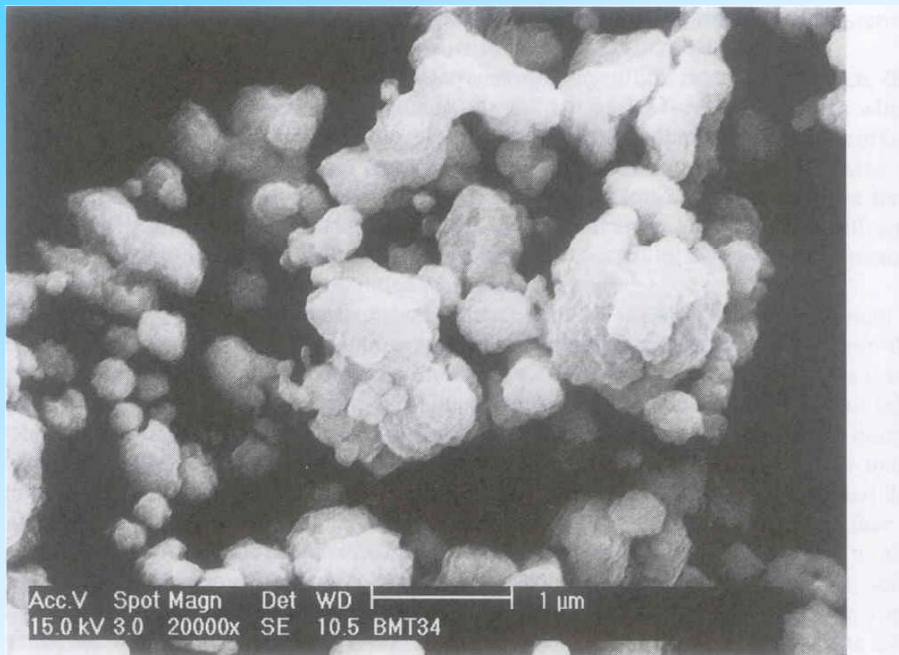


Figure 5-29 Particles of barium magnesium tantalate (BMT) ($\text{Ba}(\text{Mg}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$) powder are shown. This ceramic material is useful in making electronic components known as dielectric resonators that are used for wireless communications. (Courtesy of H. Shirey.)

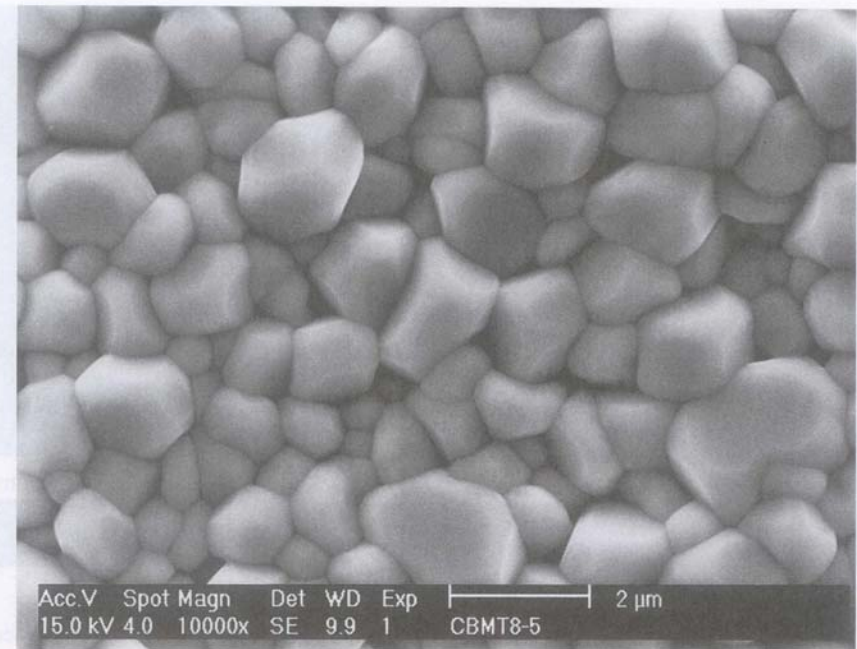
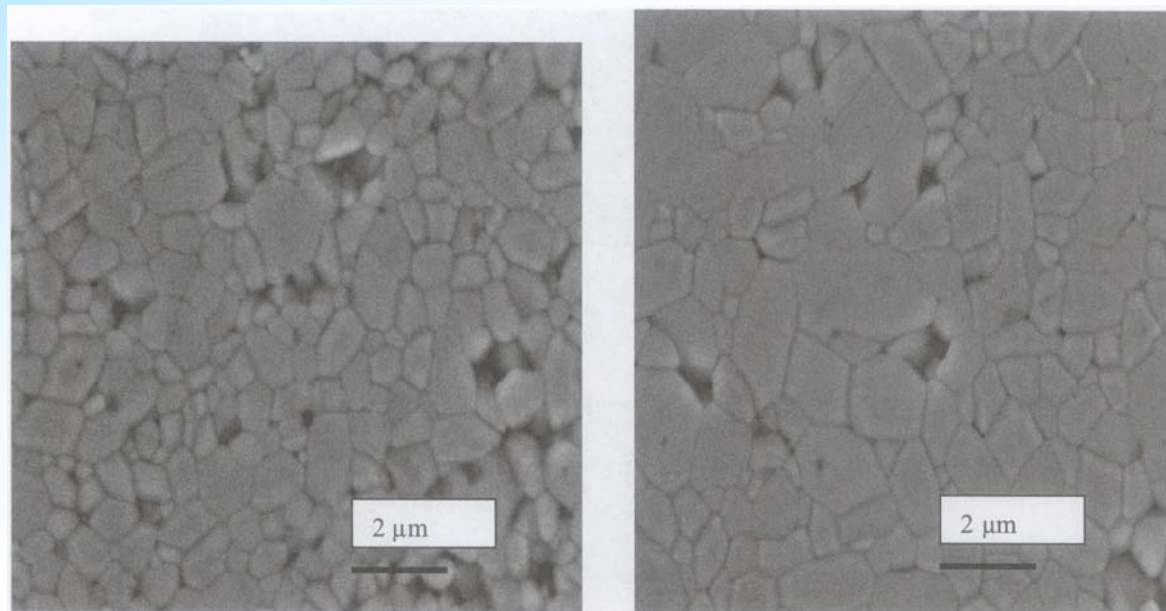


Figure 5-30 The microstructure of BMT ceramics obtained by compaction and sintering of BMT powders. (Courtesy of H. Shirey.)

- Crescimento de Grão

- Alta energia pelo empacotamento imperfeito dos átomos
- A redução da área total de superfícies de CG através do crescimento de grão (movimento de contornos) reduz a energia total do sistema



(a)

(b)

Figure 5-32 Grain growth in alumina ceramics can be seen from the SEM micrographs of alumina ceramics. (a) The left micrograph shows the microstructure of an alumina ceramic sintered at 1350°C for 15 hours. (b) The right micrograph shows a sample sintered at 1350°C for 300 hours. (Courtesy of I. Nettleship and R. McAfee.)

- Seqüência na Junção de Materiais por Difusão

