



ESCOLA POLITÉCNICA DA UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais

DIFUSÃO

**PMT 2100 - Introdução à Ciência dos
Materiais para Engenharia
2º semestre de 2005**

ROTEIRO DA AULA

- Conceito de difusão
- Algumas aplicações
- Par de difusão
- Mecanismos de difusão
- Fluxo de difusão
- Difusão em estado estacionário - Primeira lei de Fick
- Difusão em estado não-estacionário - Segunda lei de Fick
- O coeficiente de difusão
- Fatores que influenciam na difusão
- Caminhos de difusão
- Aplicações

CONCEITO DE DIFUSÃO

3

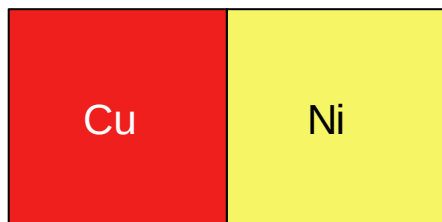
- Da mesma forma que a corrente elétrica está associada ao transporte de cargas elétricas através de um fio condutor quando este está sujeito a uma diferença de potencial elétrico, a DIFUSÃO está associada ao transporte de massa que ocorre em um sistema quando nele existe um gradiente de concentração química.
- 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 difusão no interior de um gás.
- Nesta aula, nos concentraremos no estudo da difusão no interior de sólidos. Sua presença em nosso cotidiano não é tão rotineira, mas é grande sua importância para a fabricação de componentes ou estruturas de engenharia.
- No interior dos sólidos, a difusão ocorre por movimentação atômica (no caso de metais), de cátions e ânions (no caso de cerâmicas) e de macromoléculas (no caso de polímeros).
- Daremos aqui atenção especial ao caso da difusão em metais.

ALGUMAS APLICAÇÕES

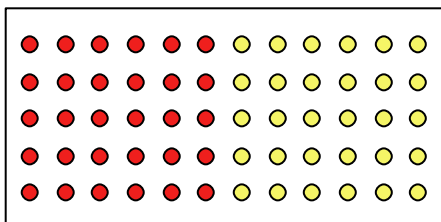
- Filtros para purificação de gases
- Homogeneização de ligas com segregação
- Modificação superficial de peças
- Dopagem de semicondutores
- Processadores de microcomputadores
- Sinterização

PAR DE 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.



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.

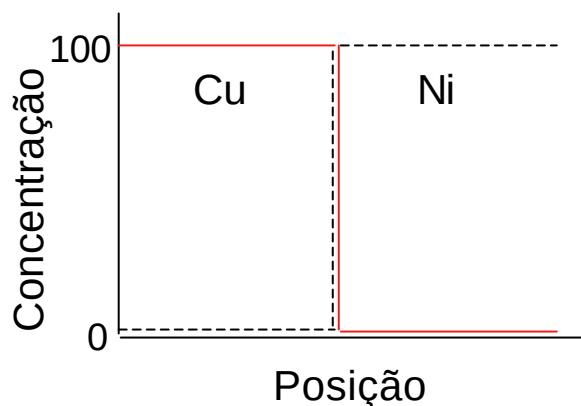


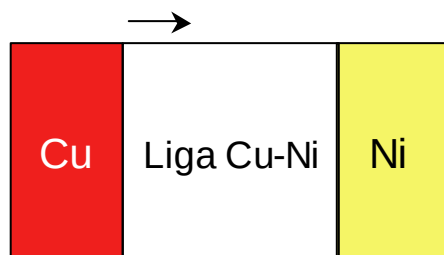
Gráfico das concentrações do cobre e do níquel em função da posição ao longo do par de difusão.

A linha sólida representa a concentração do Cu e a linha pontilhada a do Ni.

PAR DE DIFUSÃO

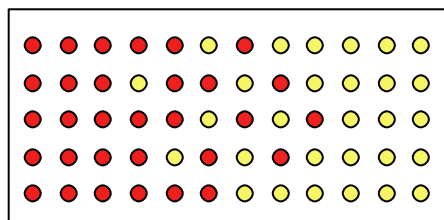
6

Difusão dos átomos de Cu

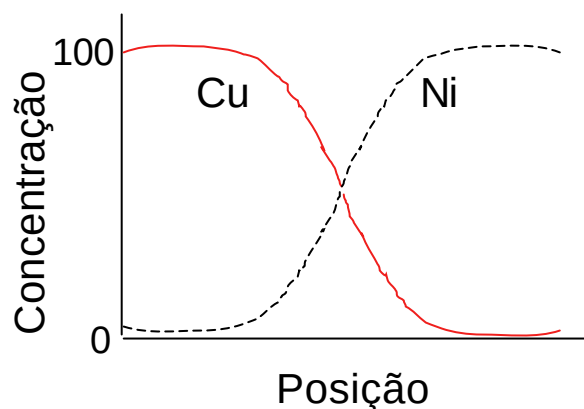


Difusão dos átomos de Ni

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.



Representações esquemáticas das localizações dos átomos de Cu (círculos vermelhos) e Ni (círculos amarelos) no interior do par de difusão.



Concentrações de cobre e níquel em função da posição ao longo do par de difusão.

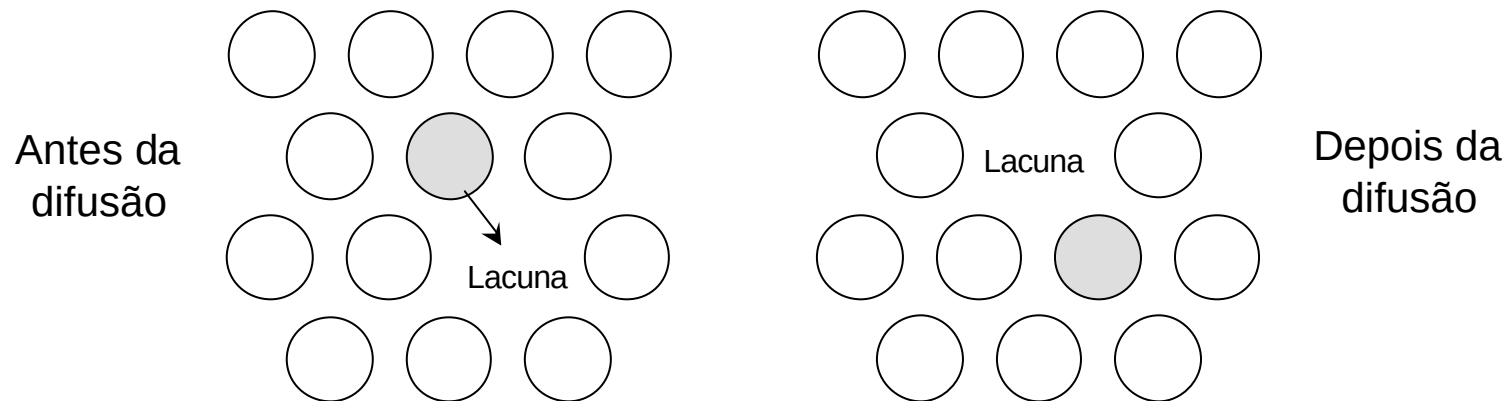
A linha sólida representa a concentração do Cu e a linha pontilhada a do Ni.

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 e então causar uma distorção no reticulado cristalino durante seu deslocamento.
- 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

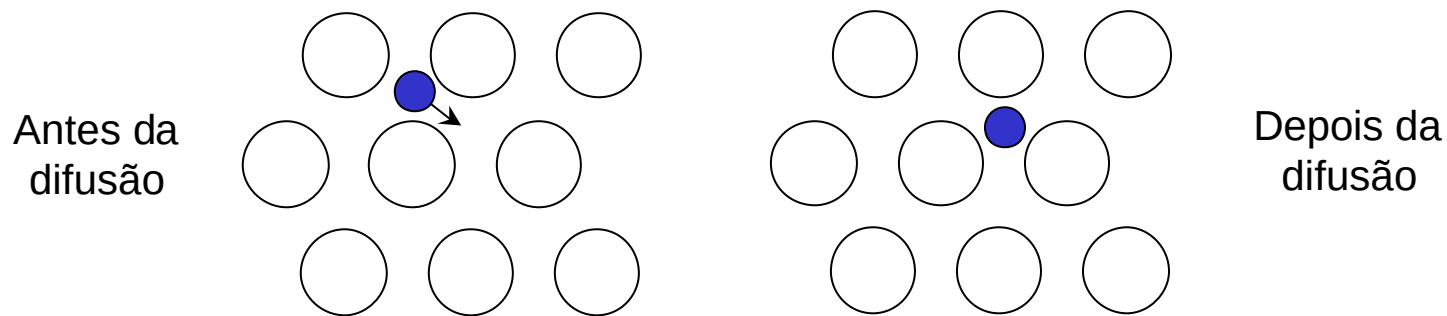
- Na DIFUSÃO POR LACUNAS um átomo (hospedeiro ou substitucional) se desloca de uma posição normal da rede cristalina para um sítio vago, ou lacuna, adjacente.



- A movimentação dos átomos ocorre em uma direção e a das lacunas ocorre na direção contrária.
- 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 carbono é quase 10^9 vezes mais rápida do que a autodifusão dos átomos de ferro.

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 tempo de difusão decorrido

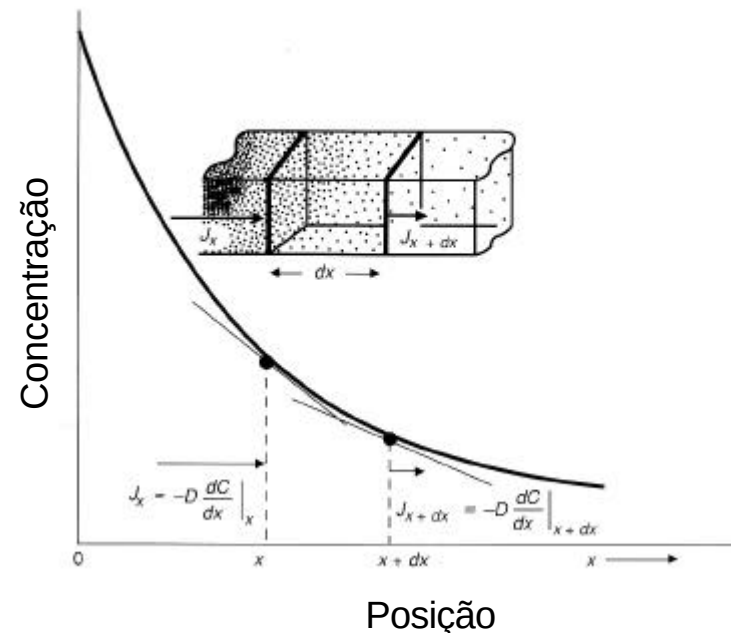
- Em forma diferencial,

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

- As unidades para J são kilogramas (ou átomos) por metro quadrado por segundo (kg/m²-s ou átomos/m²-s)

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 num dado x é proporcional ao valor de dC/dx em x



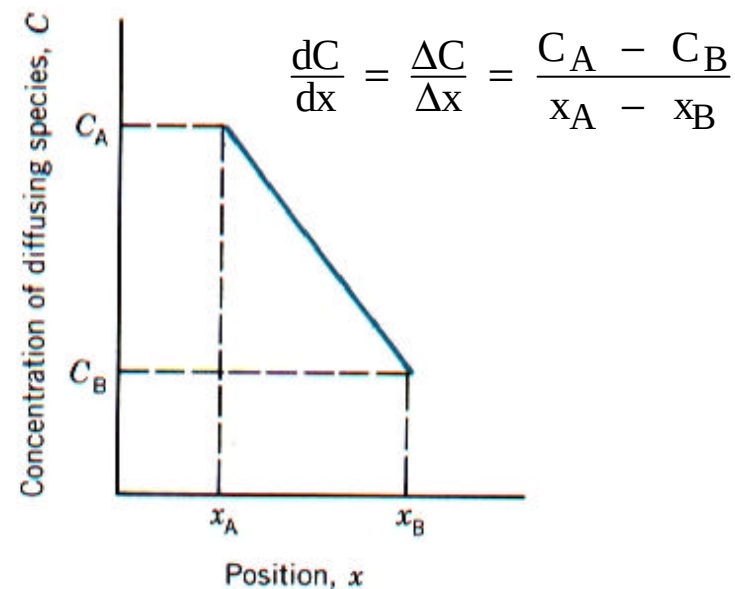
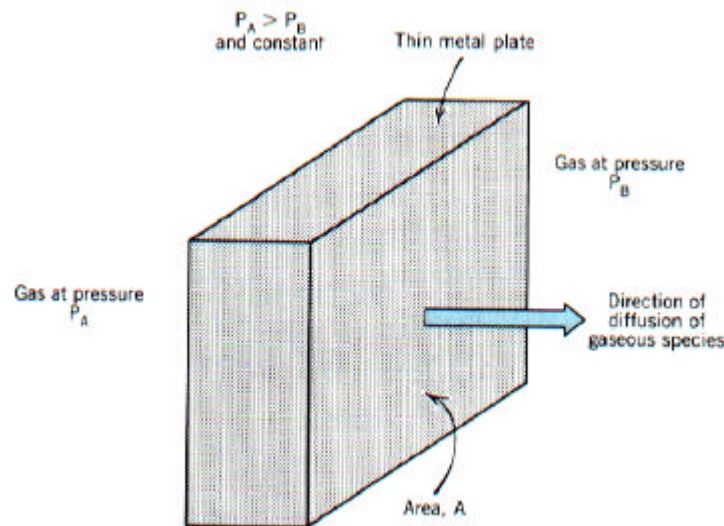
$$J_x = -D \left. \frac{dC}{dx} \right|_x$$

- A constante de proporcionalidade D é chamada de COEFICIENTE DE DIFUSÃO, e é expressa em m^2/s .

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,

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



PRIMEIRA LEI DE FICK

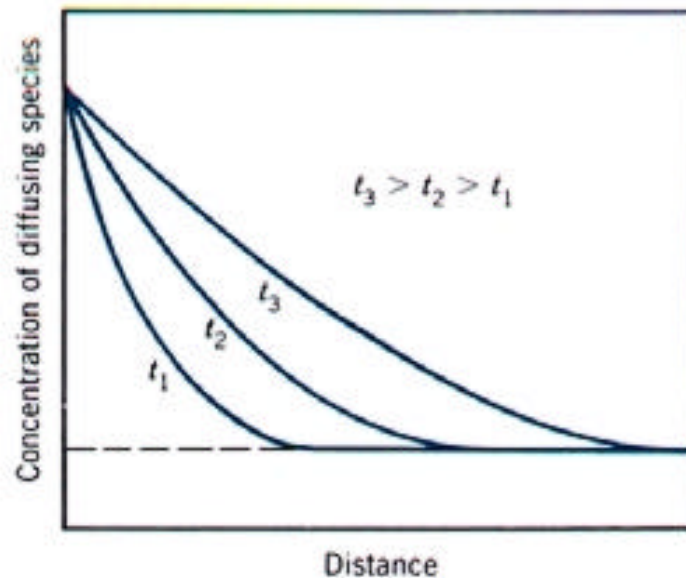
- Para processos de *difusão em estado estacionário*, a equação que correlaciona o fluxo de difusão J com o gradiente de concentração dC/dx é chamada de PRIMEIRA LEI DE FICK,

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

- 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.

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 de tempo diferentes do processo de difusão.

SEGUNDA LEI DE FICK

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

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

conhecida por 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 que possuem um sentido físico, é possível obter-se 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.

SEGUNDA LEI DE FICK

- 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 C_0 .
- 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 $t = 0$, $C = f(x,0) = C_0$ em $0 \leq x < \infty$.

Para $t > 0$, $C = f(0,t) = C_S$.

Para $t = 0$, $C = f(t,x) = C_0$ em $x = \infty$.

*Uma barra sólida é considerada semi-infinita se nenhum dos átomos em difusão é capaz de atingir a extremidade oposta da barra durante o tempo de procedimento da difusão. Uma barra de comprimento L pode ser considerada semi-infinita na prática quando $L > 10 (Dt)^{1/2}$.

SEGUNDA LEI DE FICK

- Com as condições de contorno consideradas na transparência anterior, a solução da segunda lei de Fick resulta

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

- A função $\operatorname{erf}(z)$ 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.



Corte de uma engrenagem cementada

DISTÂNCIAS DE DIFUSÃO

- Consideremos a solução da segunda lei de Fick

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

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

EXEMPLO : CEMENTAÇÃO DE AÇO

19

- Consideremos uma peça de aço com concentração superficial de carbono inicial $C_0 = 0,25\%$ (porcentagem mássica de C). Em um tratamento de cementação, a concentração de C na superfície (C_s) foi subitamente aumentada para 1,20%, e mantida nesse valor. Depois de quanto tempo a concentração de C atingirá um valor de 0,80% numa posição situada a 0,5mm abaixo da superfície?
- **Dado** : O coeficiente de difusão do carbono no ferro D é considerado constante na temperatura de tratamento, e vale $1,6 \times 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$

Table 5.1 Tabulation of Error Function Values

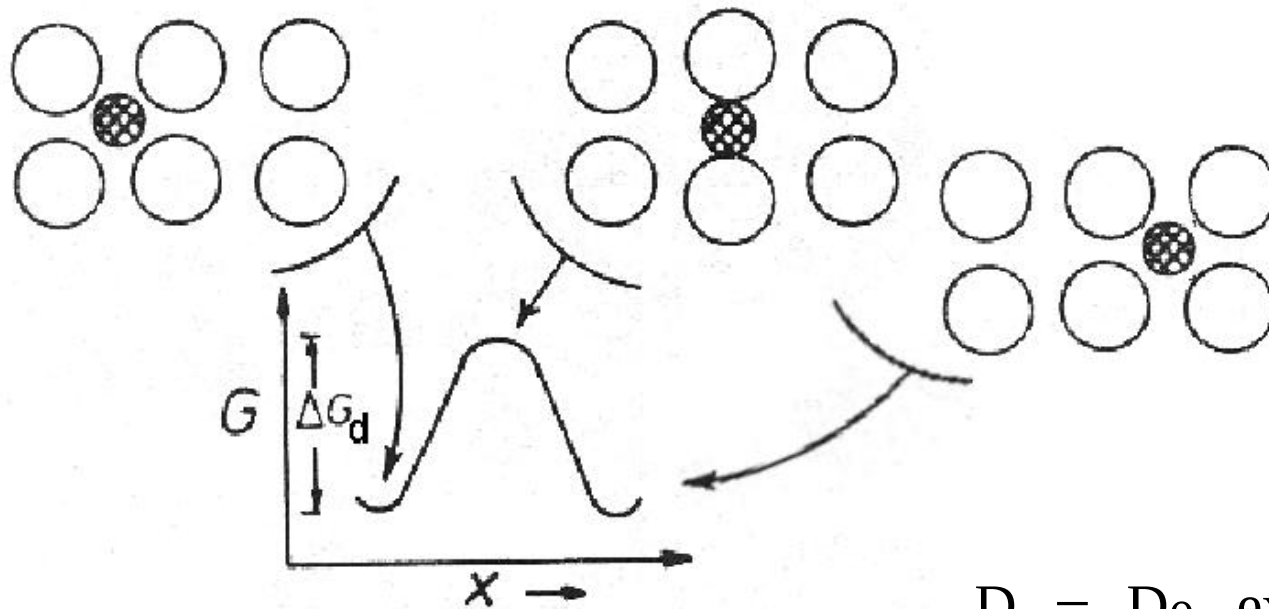
Tabela da
Função Erro de
Gauss

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

Para a resolução desse exemplo com os dados apresentados, é necessário saber a temperatura em que acontece o tratamento? Onde ela é considerada?

EFEITO DA TEMPERATURA – ATIVAÇÃO TÉRMICA

20

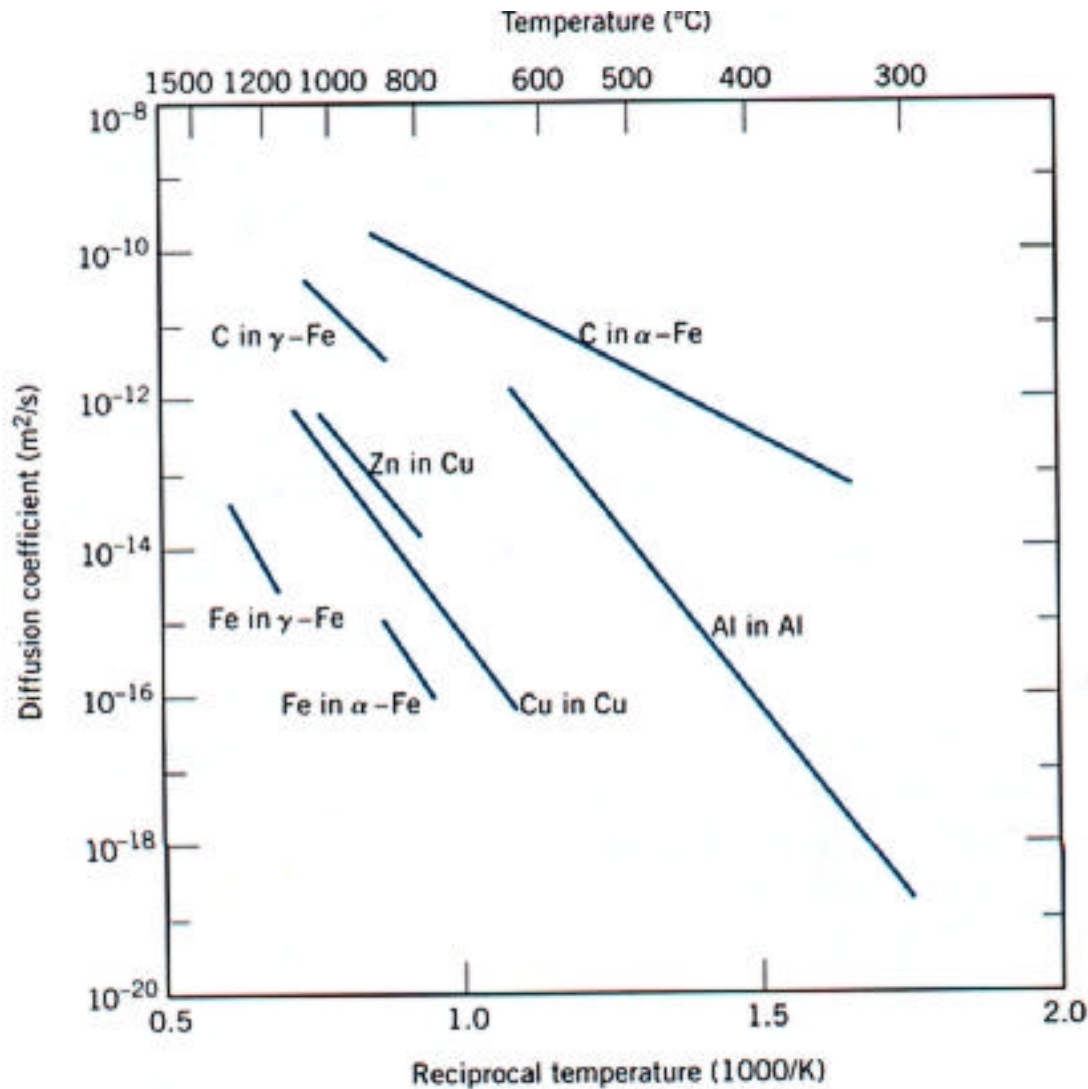


$$D = D_0 \exp \left(- \frac{\Delta G_d}{RT} \right)$$

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

EFEITO DA TEMPERATURA – ATIVAÇÃO TÉRMICA

21



Para linearizar

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

consideramos

$$\ln D = \ln D_0 - \frac{\Delta G_d}{R} \left(\frac{1}{T} \right)$$

COEFICIENTE DE DIFUSÃO

Os fatores que influenciam o coeficiente de difusão são:

- Espécie que se difunde
- Meio onde ocorre a difusão
- Temperatura

Exemplo de algumas constantes de difusão típicas

<i>Diffusing Species</i>	<i>Host Metal</i>	<i>D₀ (m²/s)</i>	<i>Activation Energy Q_a</i>		<i>Calculated Values</i>	
			<i>kJ/mol</i>	<i>eV/atom</i>	<i>T(°C)</i>	<i>D(m²/s)</i>
Fe	α -Fe (BCC)	2.8×10^{-4}	251	2.60	500	3.0×10^{-21}
					900	1.8×10^{-15}
Fe	γ -Fe (FCC)	5.0×10^{-5}	284	2.94	900	1.1×10^{-17}
					1100	7.8×10^{-16}
C	α -Fe	6.2×10^{-7}	80	0.83	500	2.4×10^{-12}
					900	1.7×10^{-10}
C	γ -Fe	2.3×10^{-5}	148	1.53	900	5.9×10^{-12}
					1100	5.3×10^{-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}

CAMINHOS PARA DIFUSÃO

- A movimentação de átomos pode ocorrer:
 - 1) No volume do material
 - 2) Ao longo de defeitos lineares: discordâncias
 - 3) Ao longo de defeitos bidimensionais: contornos de grão, superfícies externas.
- A movimentação de átomos pelos defeitos cristalinos é muito mais rápida que pelo volume
- Em alguns casos, a contribuição do fluxo de átomos através dos defeitos cristalinos é insignificante (a seção transversal das suas áreas é bem pequena comparada com o interior do material)

APLICAÇÃO : SINTERIZAÇÃO

24

- SINTERIZAÇÃO é o estabelecimento de junções entre partículas submetidas a altas temperaturas por meio da difusão em volume e em superfície.

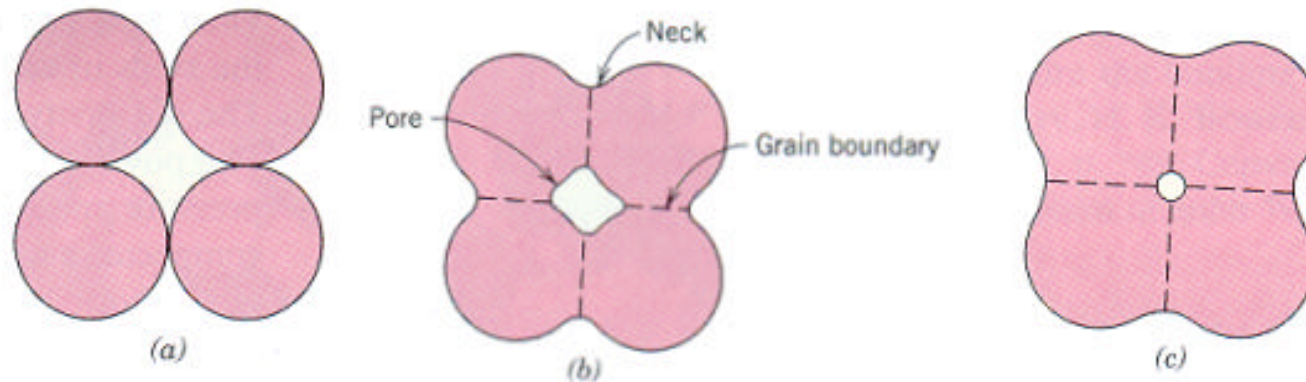
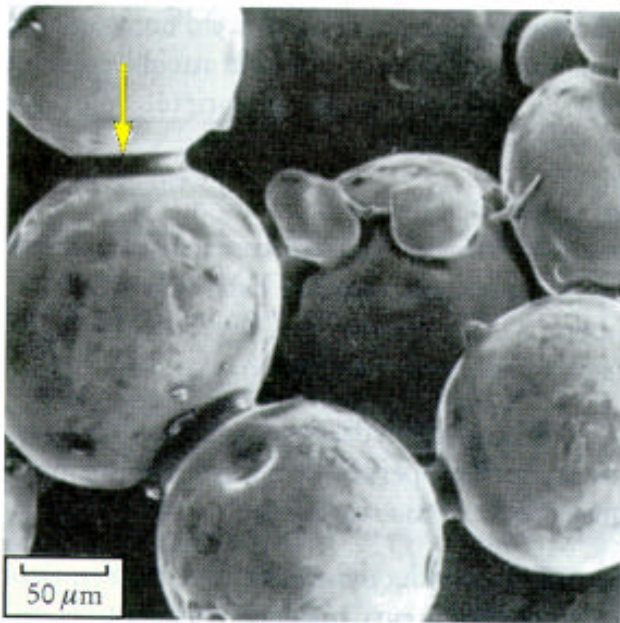


FIGURE 14.13 For a powder compact, microstructural changes that occur during firing. (a) Powder particles after pressing. (b) Particle coalescence and pore formation as sintering begins. (c) As sintering proceeds, the pores change size and shape.

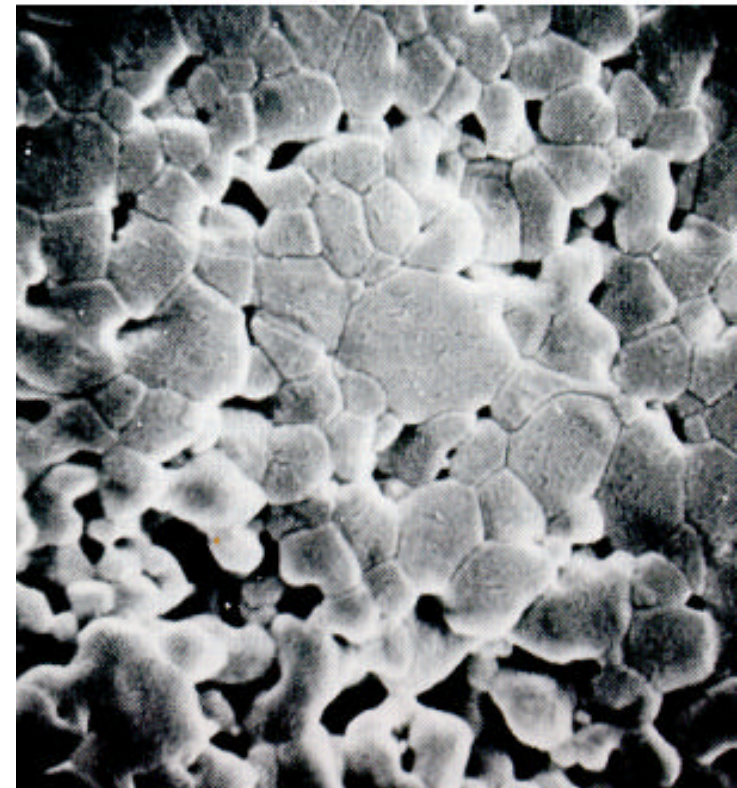
SINTERIZAÇÃO

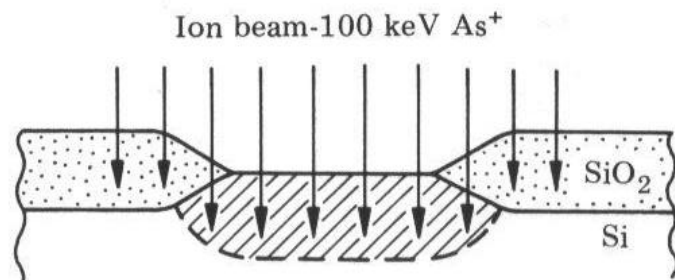
A sinterização é utilizada para a fabricação de peças em cerâmica ou de peças metálicas de formas complexas.



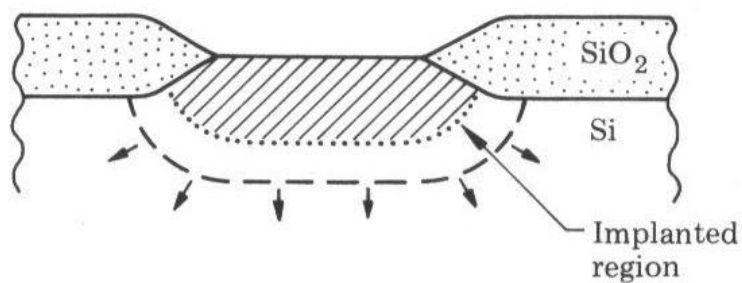
Poudre métallique partiellement frittée ; la flèche indique la jonction établie entre deux particules. Cette jonction est appelée le col de diffusion.

FIGURE 14.14 Scanning electron micrograph of an aluminum oxide powder compact that was sintered at 1700°C for 6 min. 5000×. (From W. D. Kingery, H. K. Bowen, and D. R. Uhlmann, *Introduction to Ceramics*, 2nd edition, p. 483. Copyright © 1976 by John Wiley & Sons, New York. Reprinted by permission of John Wiley & Sons, Inc.)





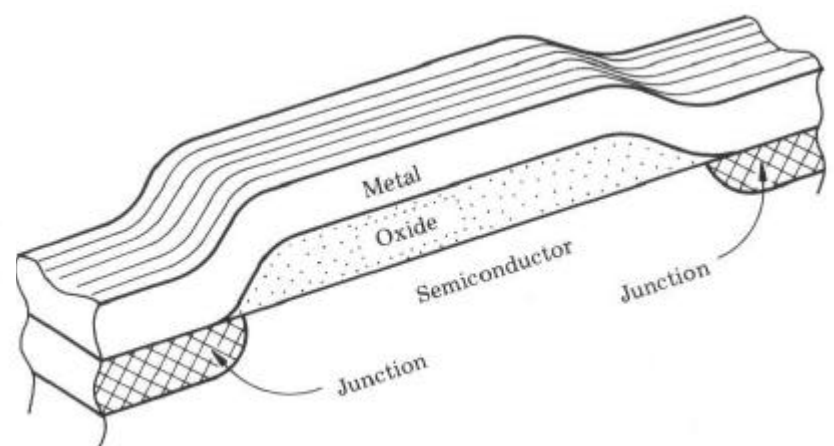
(a) Ion implantation of dopants (As)



(b) Drive-in diffusion-950-1050°C

APLICAÇÃO: PRODUÇÃO DE CIRCUITOS INTEGRADOS

- Junção tipo **n**: $\text{Si}^{4+} + (\text{P}^{5+} \text{ ou } \text{As}^{5+} \text{ ou } \text{Sb}^{5+})$
- Junção tipo **p**: $\text{Si}^{4+} + (\text{Al}^{3+} \text{ ou } \text{B}^{3+} \text{ ou } \text{Ga}^{3+})$



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.

- **Capítulos do Callister tratados nesta aula**
 - Capítulo 5 do Callister completo.
 - Aplicações :
 - A aplicação *sinterização* é mencionada no item 14.15 .
 - As transparências referentes à produção de circuitos integrados não se encontram no Callister.

- Outras referências importantes
 - Van Vlack, L. - Princípios de Ciência dos Materiais, 3ª ed.
 - Capítulo 4 : itens 4-10 a 4-14
 - Sinterização : item 13-6