Materiais

Difusão em sólidos

M. Clara Gonçalves

clara.goncalves@ist.utl.pt

http://web.ist.utl.pt/ist12456

Tel. 3934

Sala 4-1.4A (4º Piso Torre Química)

Lisboa, 2019

Difusão em sólidos

*Os Engenheiros fazem coisas – e estas coisas são feitas de **Materiais**!*

Sem Materiais não há engenharia!

Questões a abordar

Qual o mecanismo da difusão?

Vantagens em processamento

Como prever a velocidade de difusão (em casos simples)?

Como depende a difusão da estrutura do material e da temperature?

Difusão em sólidos

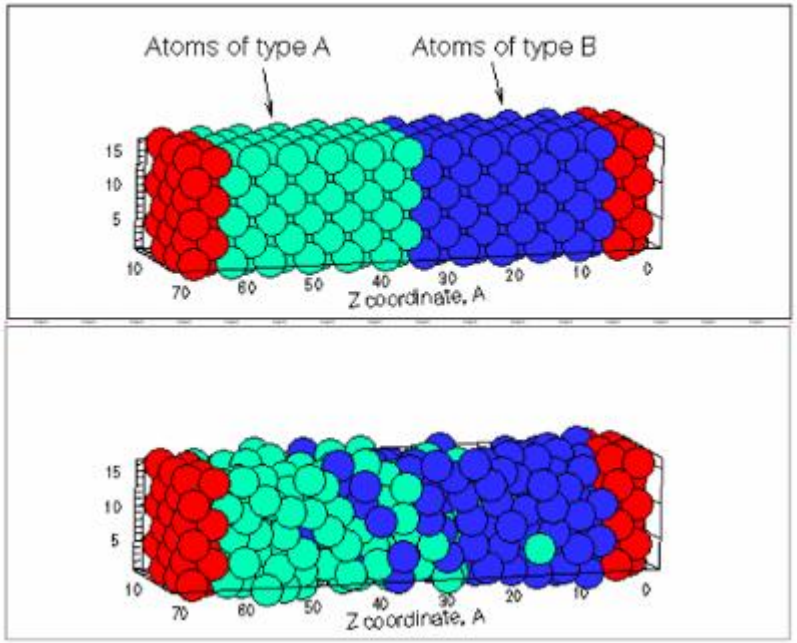
Difusão - transporte de massa através de movimento atómico

Mecanismos

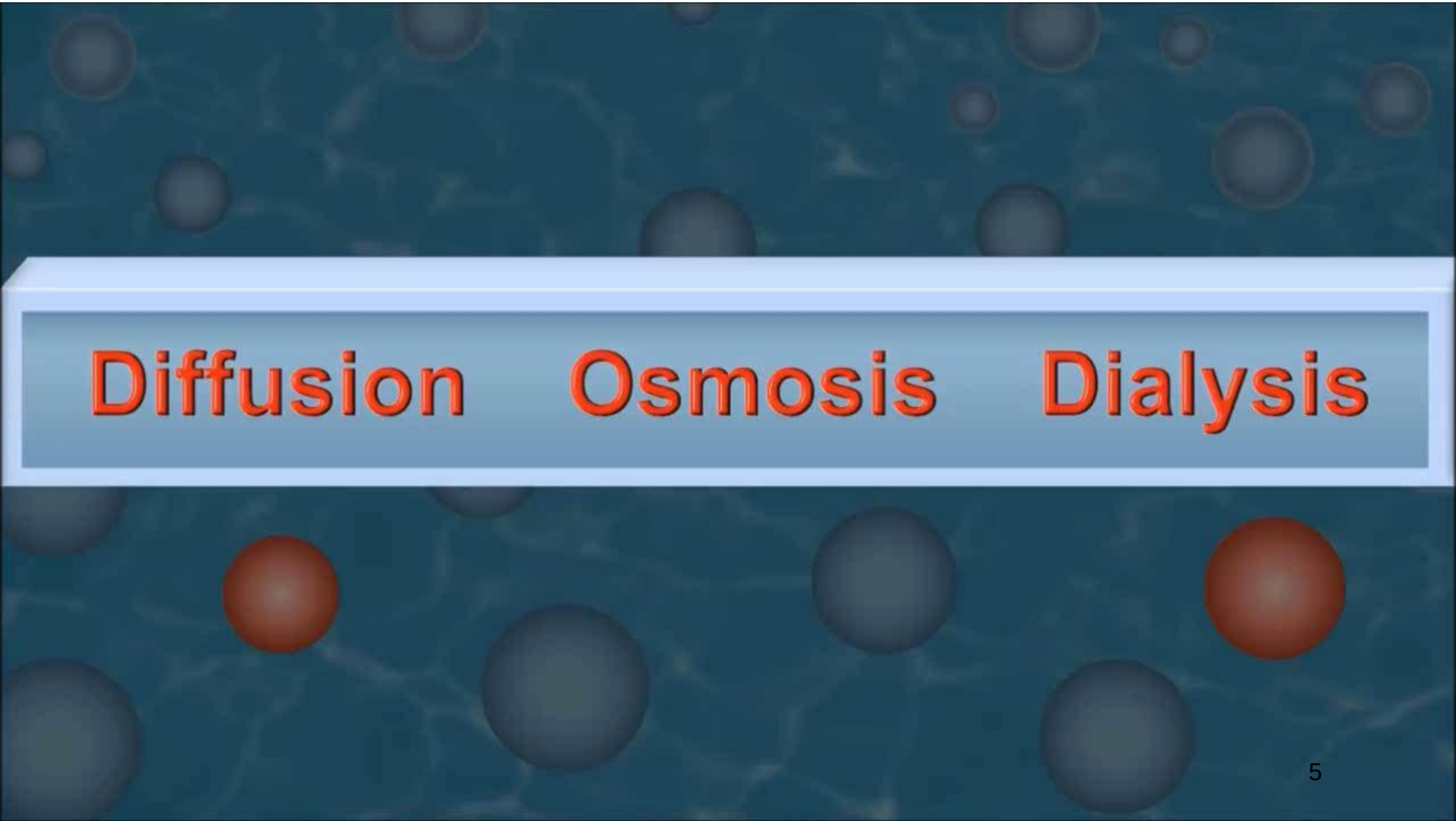
Gases & Líquidos – movimento aleatório (Browniano)

Sólidos – difusão por lacunas ou difusão intersticial

Diffusion is material transport by atomic motion.

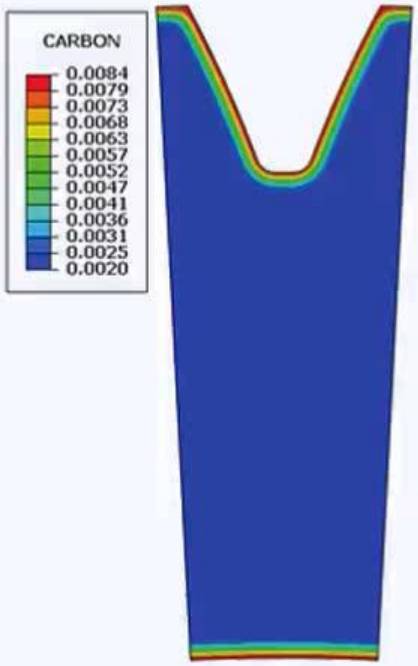


Difusão em processos químicos



Difusão em processos químicos

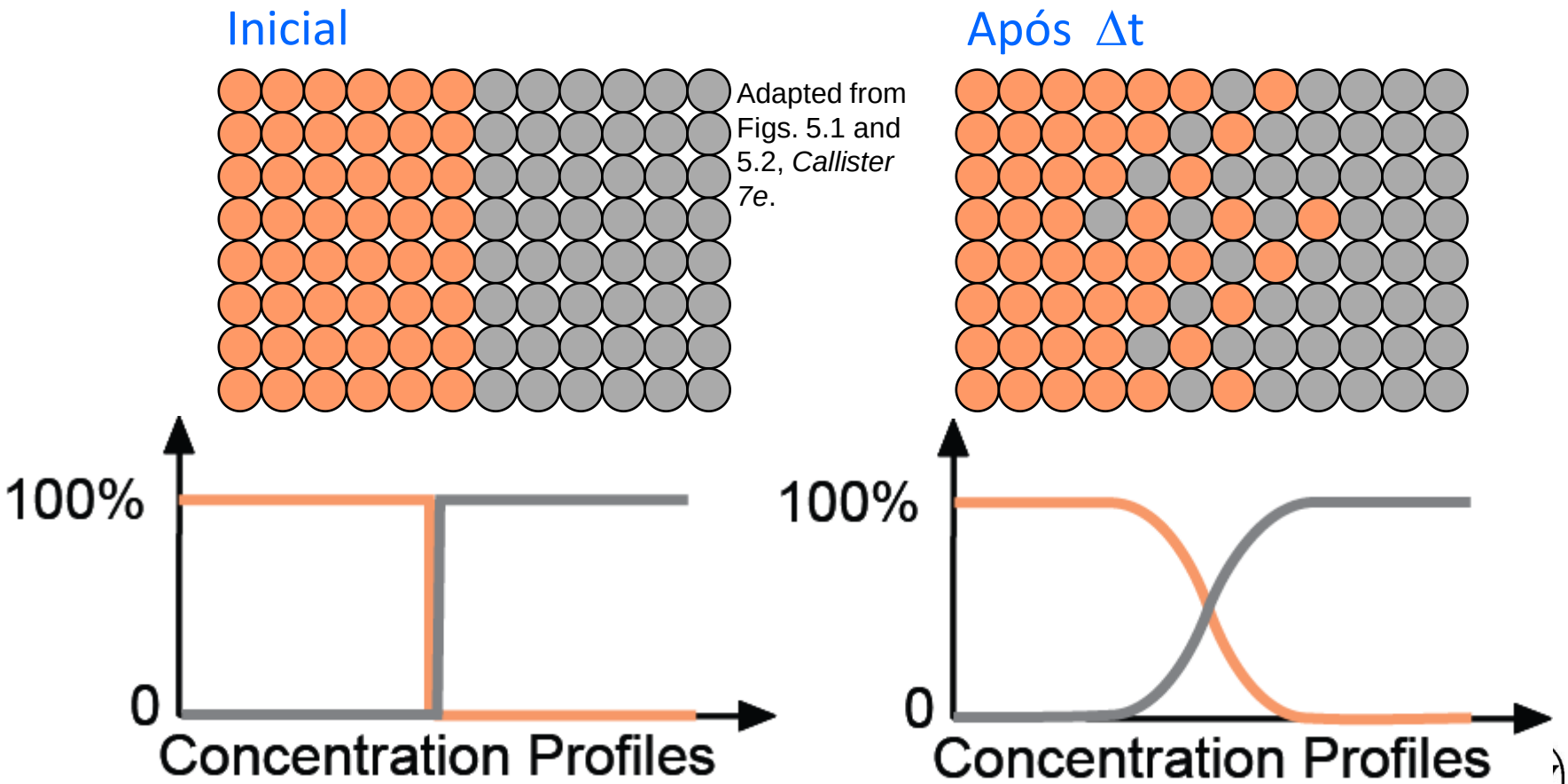
Diffusion



http://www.thermalprocessing.com/article/detail/6268/typical-heat-treatment-defects-of-gears-and-solutions-using-fea-modeling

Difusão em sólidos

- **Difusão**: numa liga, os átomos movimentam-se de regiões de concentração elevada para regiões de conc. baixa

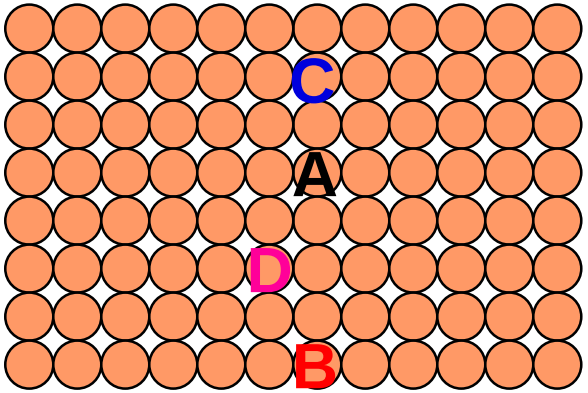


Adapted from Figs. 5.1 and 5.2, *Callister 7e*.

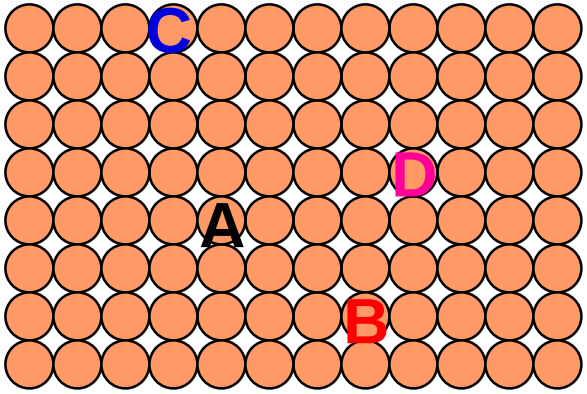
Difusão em sólidos

- **Auto-difusão**: Num sólido formado por 1 só elemento, átomos também difudem

Átomos marcados



Após Δt

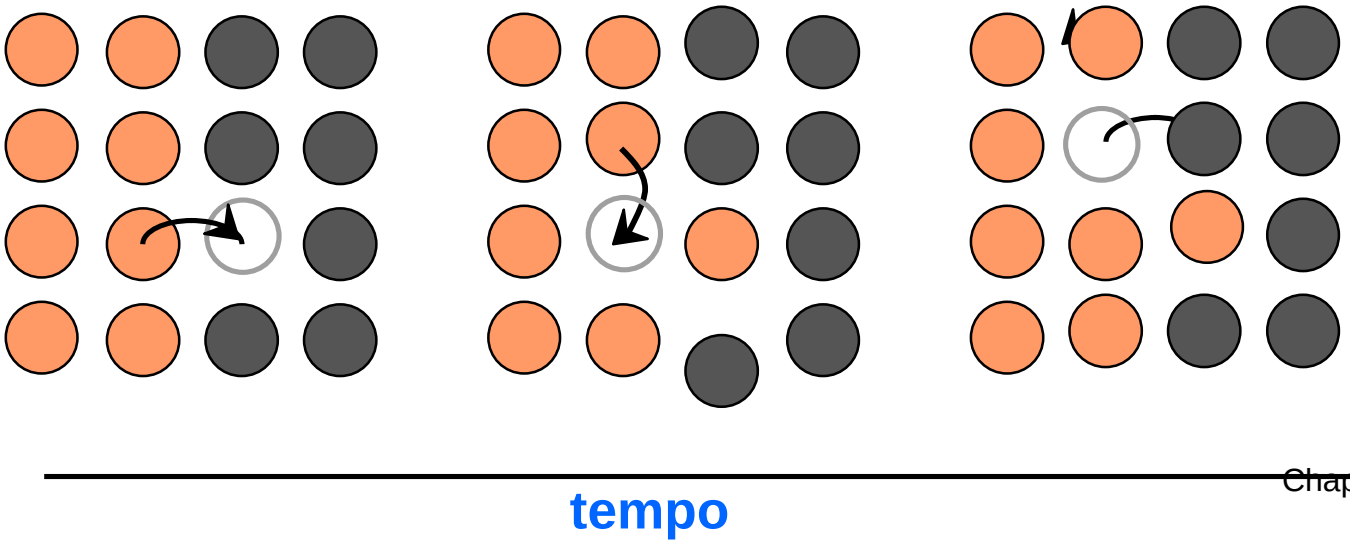


Mecanismos de difusão – Lacunas

- átomos deslocam-se para lacunas
- aplica-se a impurezas substitucionais
- velocidade de difusão depende de:

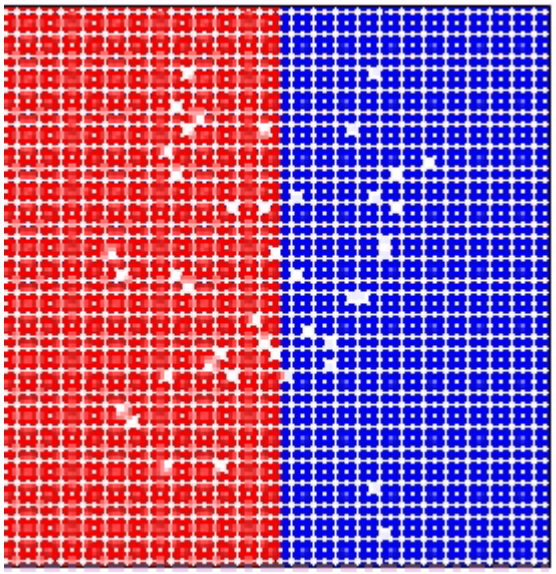
  --nº de lacunas

  --**energia activação para difusão**



Mecanismos de difusão – Simulação

- Simulação de difusão através de uma interface



(Courtesy P.M. Anderson)

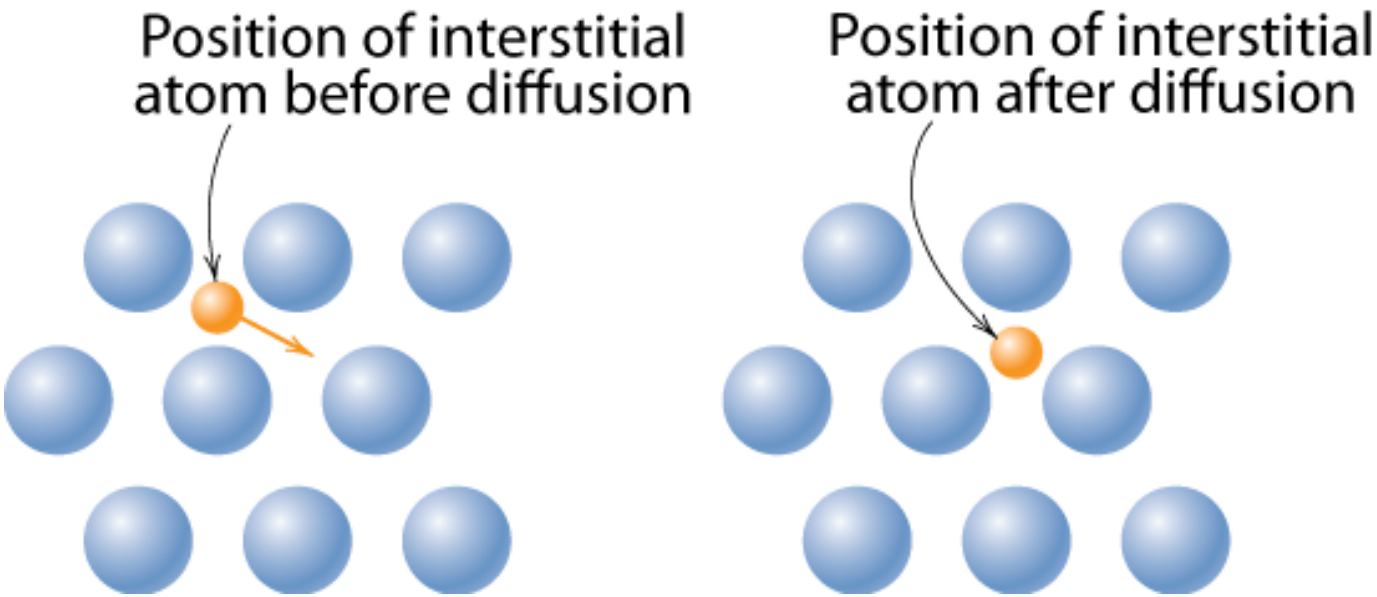
- Velocidade de **difusão substitucional** depende de:

--**concentração de lacunas**

--**frequência de saltos**

Mecanismos de difusão – Simulação

- **Difusão interstitial** – átomos de menor raio difundem-se para espaços intersticiais



Difusão intersticial apresenta velocidade **superior** à difusão por lacunas

Endurecimento de peças metálicas

Difusão de átomo de C em Fe metálico (hospedeiro), numa camada à superficie

Ex. endurecimento de peças metálicas por difusão intersticial

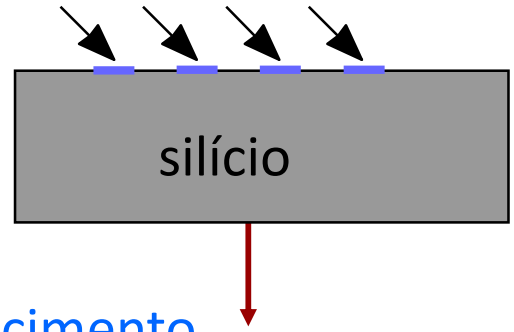
A presença de átomos de C torna o ferro (aço) mais duro

Adapted from chapter-opening photograph, Chapter 5, *Callister 7e.* (Courtesy of Surface Division, Midland-Ross.)

Dopagem de semicondutores tipo-n

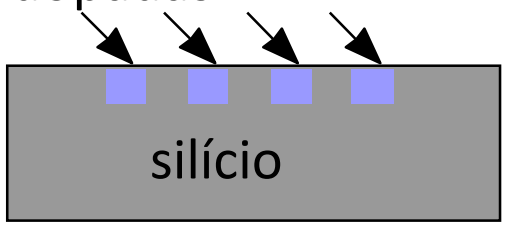
- Dopagem de silício com fósforo (P), em semicondutores tipo-n:

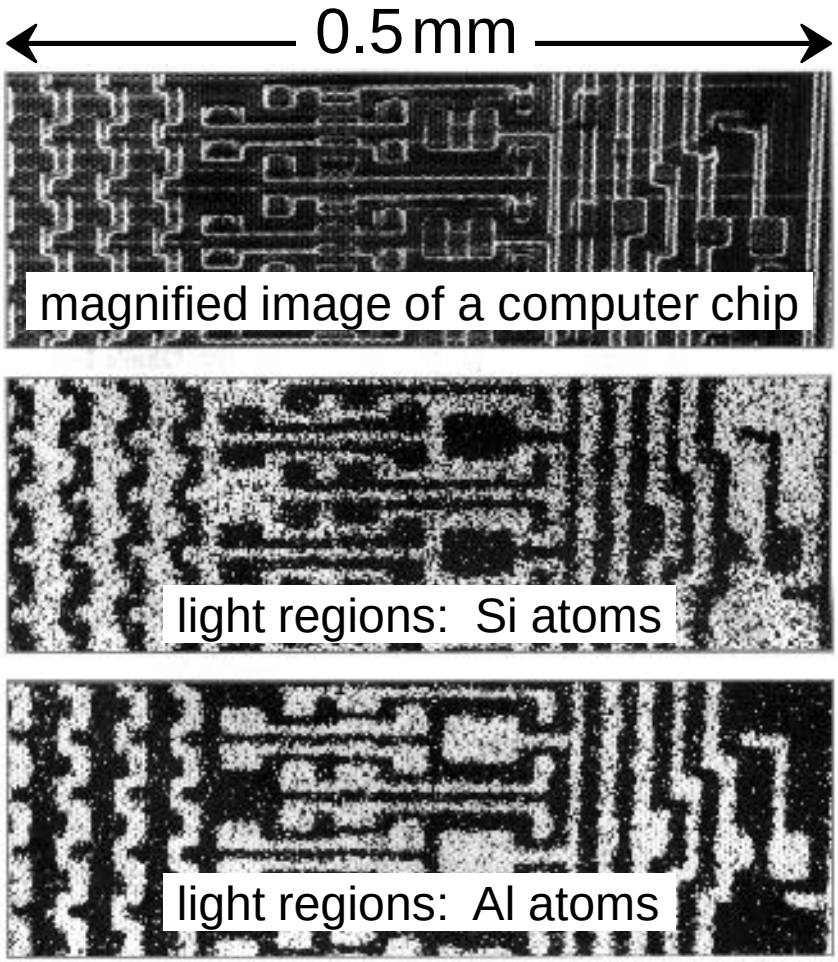
1. Depósito de P à superfície



2. Aquecimento

3. Resultado: semiconductor com regiões dopadas





Adapted from chapter-opening photograph, Chapter 18, *Callister 7e.*

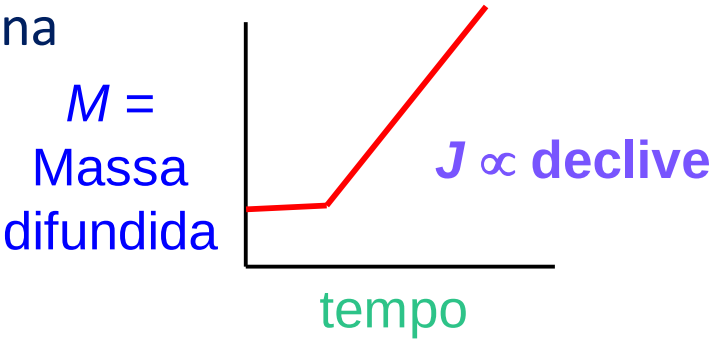
Difusão

- Como se calcula a velocidade de difusão?

$$J \equiv \text{Flux} \equiv \frac{\text{moles (or mass) diffusing}}{(\text{surface area})(\text{time})} = \frac{\text{mol}}{\text{cm}^2\text{s}} \text{ or } \frac{\text{kg}}{\text{m}^2\text{s}}$$

- Medida empírica
  - Considere um filme fino (membrane) de área superficial conhecida
  - Imponha um gradiente de concentrações
  - Meça a velocidade de difusão de átomos ou moléculas através da membrana

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



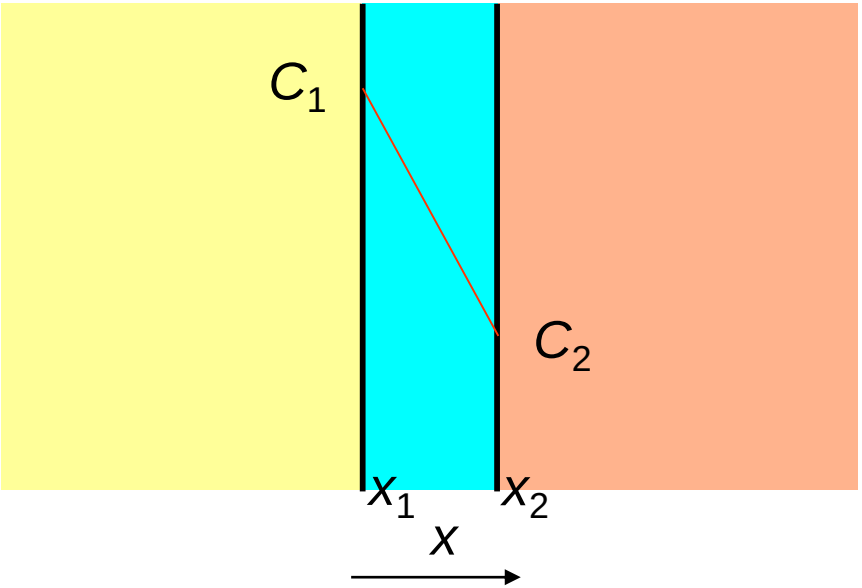
Difusão

[redacted]

Difusão: estado estacionário

Velocidade de difusão indepenedente do tempo

Fluxo proporcional ao gradiente de concentrações = $\dfrac{dC}{dx}$



1ª lei de Fick da difusão

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

$D \equiv$ diffusion coefficient

$$\text{if linear } \frac{dC}{dx} \cong \frac{\Delta C}{\Delta x} = \frac{C_2 - C_1}{x_2 - x_1}$$

Exemplo: difusão através de luvas de laboratório

- Cloreto de metileno é um constituinte comum em removedores de tinta. Porém, para além de irritante (das vias respiratórias), pode ser absorvido pela pele. O uso de luvas torna-se então indispensável!
- Se se usarem luvas de borracha (de 0.04 cm de espessura), qual o fluxo de difusão de cloreto de metileno através das luvas?

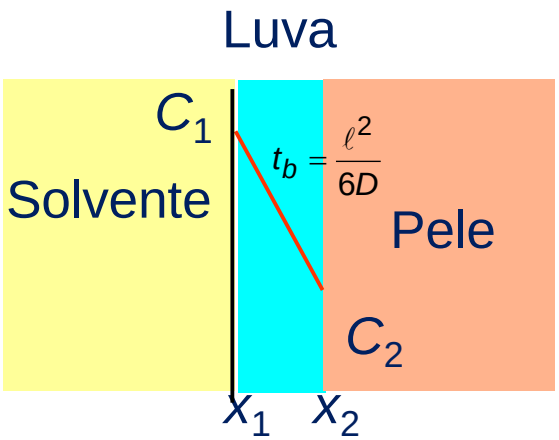
- **Dados**:
  - Coeficiente de difusão de borracha:

    $D = 110 \times 10^{-8}\ cm^2/s$
  - Conc. à superficie: $C_1 = 0.44\ g/cm^3$

    $C_2 = 0.02\ g/cm^3$

Difusão em sólidos

- **Solução** – assume-se um gradiente de concentrações linear



$$J = -D\frac{dC}{dx} \cong -D\frac{C_2 - C_1}{x_2 - x_1}$$

Dados:

$D = 110 \times 10^{-8}\ \text{cm}^2/\text{s}$

$C_1 = 0.44\ \text{g/cm}^3$

$C_2 = 0.02\ \text{g/cm}^3$

$x_2 - x_1 = 0.04\ \text{cm}$

$$J = -(110 \times 10^{-8}\ \text{cm}^2/\text{s})\frac{(0.02\ \text{g/cm}^3 - 0.44\ \text{g/cm}^3)}{(0.04\ \text{cm})} = \boxed{1.16 \times 10^{-5}\ \frac{\text{g}}{\text{cm}^2\text{s}}}$$

Difusão: efeito de Temperatura

- Coeficiente de difusão aumenta com *T*.

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

D = coeficiente de difusão [m^2/s]

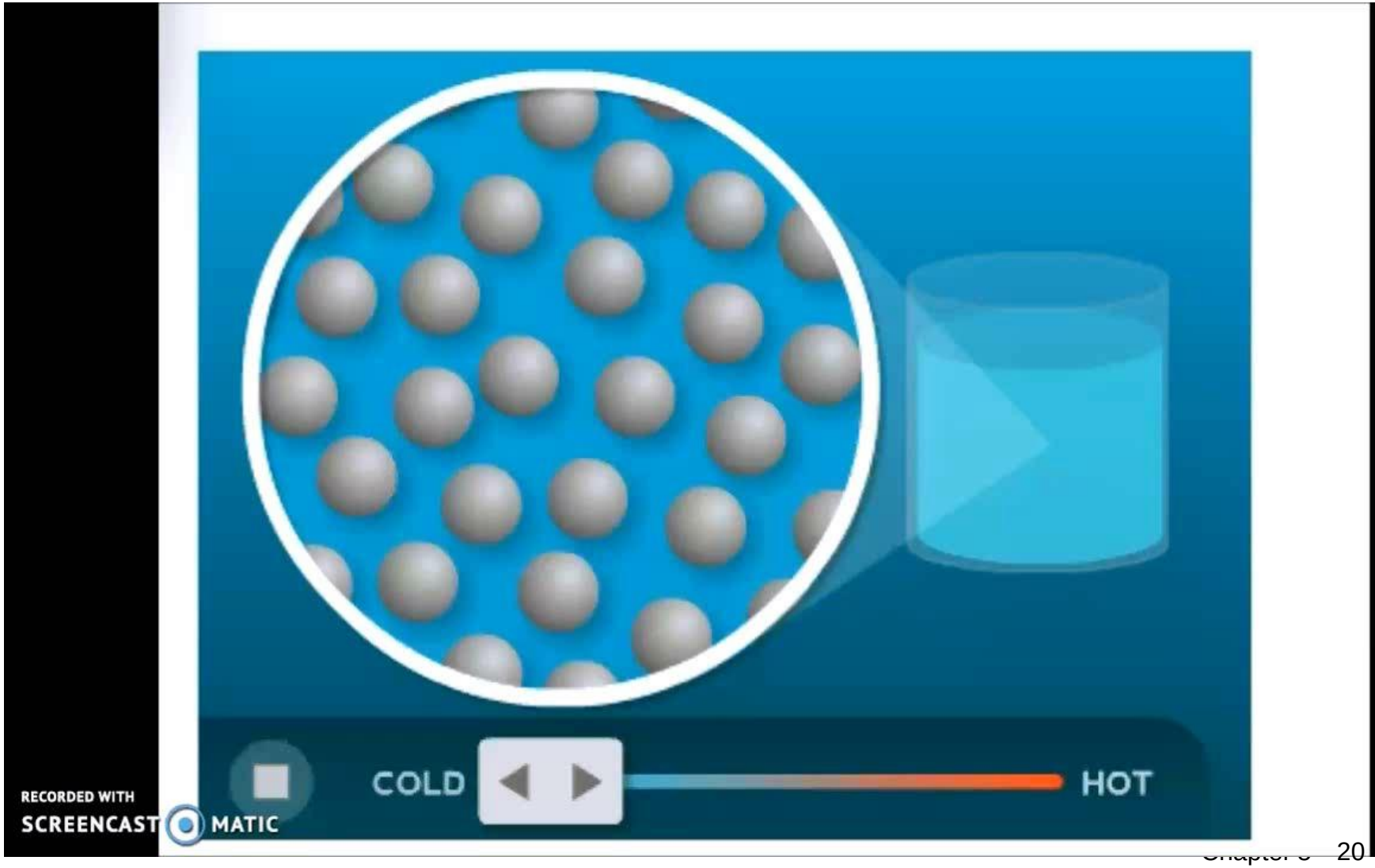
D_o = factor pré-exponencial [m^2/s]

Q_d = energia de activação [J/mol ou eV/atom]

R = ct gases perfeitos [8.314 J/mol-K]

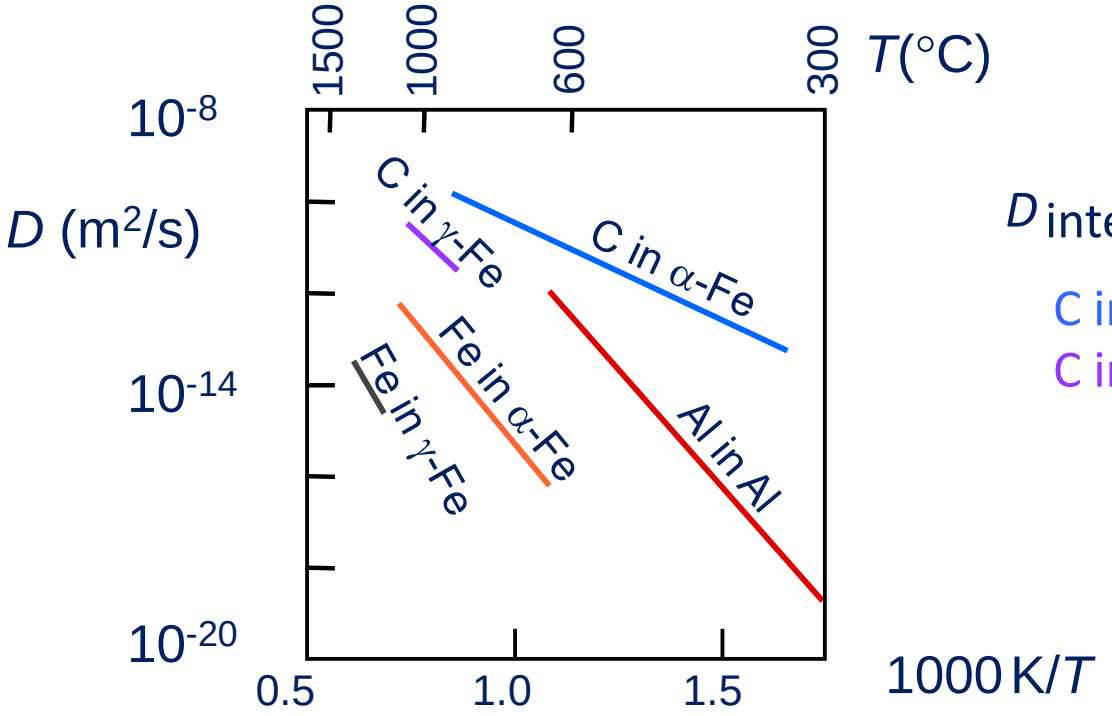
T = temperature absoluta [K]

Difusão: efeito de Temperatura



Difusão: efeito de Temperatura

D varia exponecialmente com *T*



D interstitial >> *D* substitucional

C in α-Fe
C in γ-Fe

Al in Al
Fe in α-Fe
Fe in γ-Fe

Adapted from Fig. 5.7, *Callister 7e*. (Date for Fig. 5.7 taken from E.A. Brandes and G.B. Brook (Ed.) *Smithells Metals Reference Book*, 7th ed., Butterworth-Heinemann, Oxford, 1992.)

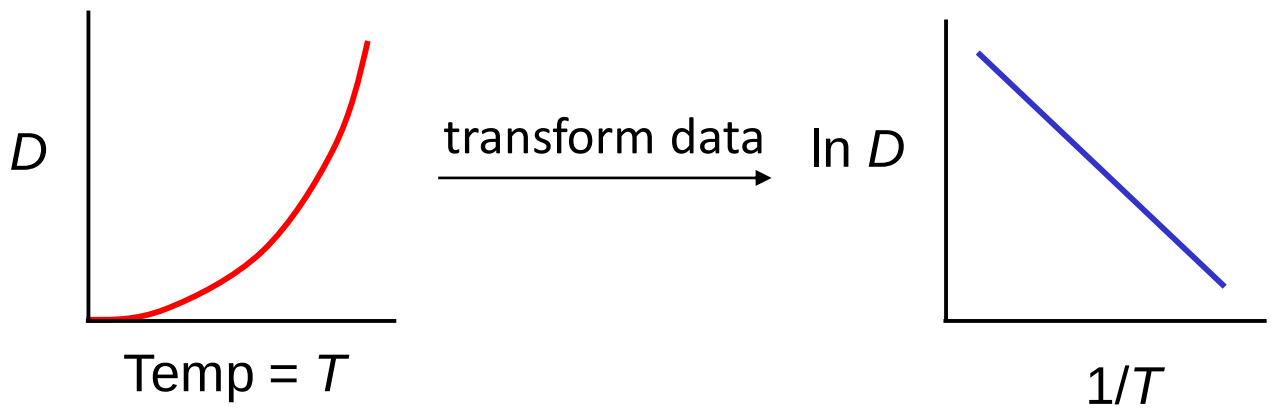
Difusão em sólidos

Exemplo: A 300ºC, o coeficiente de difusão e a energia de activação para a difusão de C em Si são:

D(300ºC) = 7.8 x 10^{-11} m^2/s

Q_d = 41.5 kJ/mol

Qual o valor do coeficiente de difusão a 350ºC?



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

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

Exemplo (cont.)

$$D_2 = D_1 \exp\left[-\frac{Q_d}{R}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)\right]$$

$$T_1 = 273 + 300 = 573\,K$$

$$T_2 = 273 + 350 = 623\,K$$

$$D_2 = (7.8 \times 10^{-11}\ m^2/s)\ \exp\left[\frac{-41{,}500\ J/mol}{8.314\ J/mol\text{-}K}\left(\frac{1}{623\,K} - \frac{1}{573\,K}\right)\right]$$

$$\boxed{D_2 = 15.7 \times 10^{-11}\ m^2/s}$$

Difusão: estado não estacionário

- A concentração das espécies que difundem é função simultaneamente do tempo e da posição $C = C(x,t)$
- Neste caso aplica-se a **Segunda Lei de Fick**

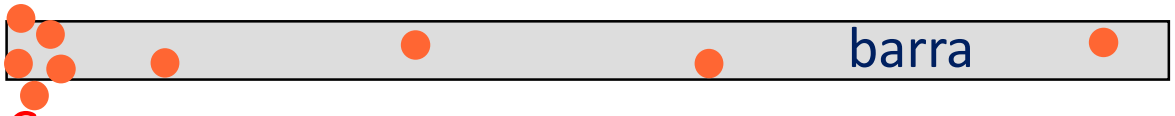
2ª lei Fick

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

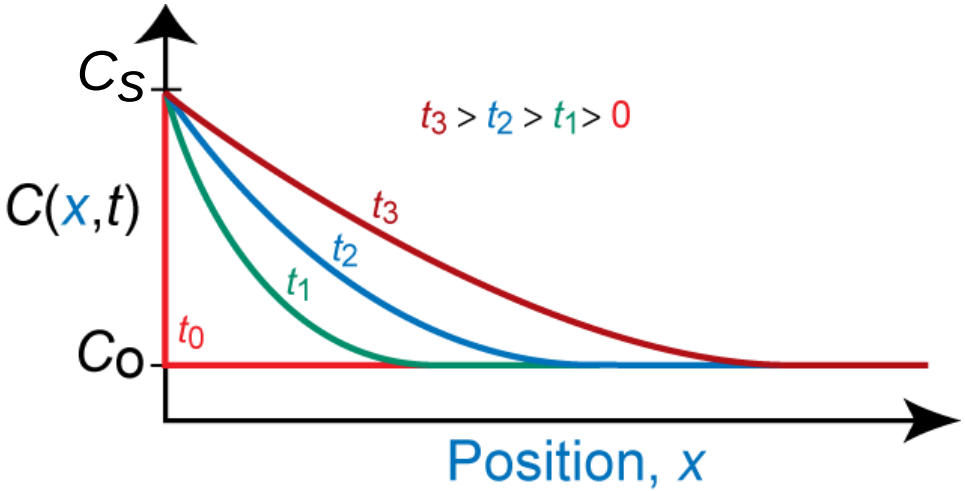
Difusão: estado não estacionário

- **Problema:** Difusão de Cu numa barra de Al

Conc. Superficial, C_S de átomos de Cu



Conc. Inicial C_o de átomos de Cu



Adapted from Fig. 5.5, *Callister 7e*.

B.C. $t = 0, C = C_o$ para $0 \leq x \leq \infty$

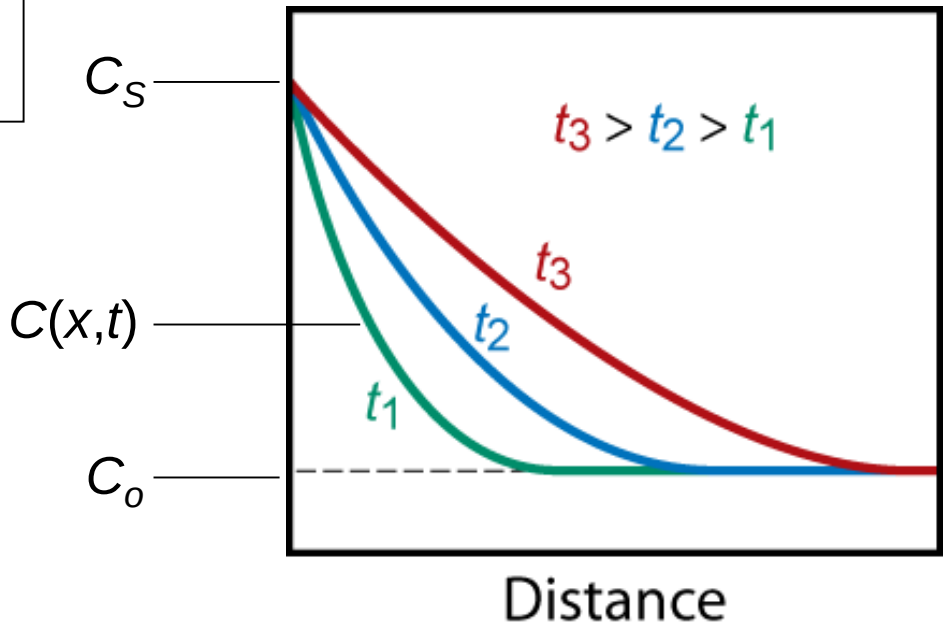
$t > 0, C = C_S$ para $x = 0$ (conc. surf. const.)

$C = C_o$ para $x = \infty$

Difusão: estado não estacionário

Solução:

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



$C(x,t)$ = Conc. no ponto x para tempo t

erf (z) = função erro

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

erf(z) valores na Tabela 5.1

Difusão: estado não estacionário

- **Problema**: Uma liga de Fe-C (cfc) contem inicialmente 0.20 wt% em C e é tratada a temperatura e numa atmosfera que fazem aumentar a conc. em C para 1.0 wt%. Após 49.5 h a conc. em C é de 0.35 wt%, a 4.0 mm sob a superfície. Determine a T à qual foi realizado o tratamento.

- **Solução**:

$$\frac{C(x,t)-C_o}{C_s-C_o}=1-\mathrm{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right)$$

Difusão: estado não estacionário

Solução (cont.):

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

- t = 49.5 h
- C_x = 0.35 wt%
- C_o = 0.20 wt%

x = 4 x 10^{-3} m

C_s = 1.0 wt%

$$\frac{C(x,t)-C_o}{C_s-C_o}=\frac{0.35-0.20}{1.0-0.20}=1-\text{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right)=1-\text{erf}(z)$$

$\therefore$ erf(z) = 0.8125

Difusão: estado não estacionário

Solução (cont.):

Cálculo do valor de z a partir da Tabela 5.1 para o qual a função erro tem o valor 0.8125. Cálculo por interpolação:

z	erf(z)
0.90	0.7970
z	0.8125
0.95	0.8209

$$\frac{z - 0.90}{0.95 - 0.90} = \frac{0.8125 - 0.7970}{0.8209 - 0.7970}$$

$$z = 0.93$$

Explicitando *D:*

$$z = \frac{x}{2\sqrt{Dt}} \quad \Rightarrow \quad D = \frac{x^2}{4z^2 t}$$

$$\therefore D = \left(\frac{x^2}{4z^2 t}\right) = \frac{(4 \times 10^{-3}\,\text{m})^2}{(4)(0.93)^2(49.5\,\text{h})}\,\frac{1\,\text{h}}{3600\,\text{s}} = 2.6 \times 10^{-11}\,\text{m}^2/\text{s}$$

Difusão: estado não estacionário

Solução (cont.):

- Para o cálculo de T ao valor de D calculado, usa-se a eq. (5.9a)

$$T = \frac{Q_d}{R(\ln D_o - \ln D)}$$

da Tabela 5.2, para a difusão de C em Fe cfc

$D_o = 2.3 \times 10^{-5}\ m^2/s$ $Q_d = 148{,}000\ J/mol$

$$\therefore \quad T = \frac{148{,}000\ J/mol}{(8.314\ J/mol\text{-}K)(\ln 2.3\times10^{-5}\ m^2/s - \ln 2.6\times10^{-11}\ m^2/s)}$$

$$\boxed{T = 1300\ K = 1027°C}$$

Sumário

A difusão é **RÁPIDA** para…

- estruturas cristalinas não compactas
- materiais com ligações secundárias
- átomos a difundir de < r
- materiais de densidade baixa

A difusão é **LENTA** para ….

- estruturas cristalians cfc, hc
- materiais com ligação covalente
- átomos a difundir de >r
- materiais de densidade elevada