Universidade Federal do Paraná
Setor de Tecnologia
Departamento de Engenharia Mecânica

Difusão em sólidos

Difusão e forças motrizes externas

Prof. Rodrigo Perito Cardoso

Introdução

- Forças motrizes externas -> adicional ao caminho aleatório “random walk”
- Ex:

Table 11.1. Examples of driving forces for drift motion of atoms

Force	Expression	Remarks
Gradient of electrical potential $\boldsymbol{E} = -\boldsymbol{\nabla} U$	$q^* \boldsymbol{E}$	q^*: effective electric charge
Gradient of chemical potential (non-ideal part)	$-\boldsymbol{\nabla}\mu$	μ: chemical potential
Temperature gradient $\boldsymbol{\nabla} T$	$-(Q^*/T)\boldsymbol{\nabla} T$ or $-S\nabla T$	Q^*: heat of transport S: Soret coefficient
Stress gradient	$-\boldsymbol{\nabla} U_{el}$	U_{el}: elastic interaction energy due to stress field
Gravitational force	mgz	m: particle mass g: acceleration due to gravity
Centrifugal force	$m^*\omega^2 r$	m^*: effective atomic mass ω: angular velocity r: distance from rotation axis

Introdução

- Exemplo comuns:
  - Campo elétrico
  - Gradiente de potencial (mistura não ideal) -> tratado no capítulo de interdifusão
- Para sólidos iônicos:
  - Condutividade -> movimento de íons
  - Condutividade iônica (em corrente contínua σ_{dc})

$$j_e = \sigma_{dc} E$$

Densidade de corrente

Campo elétrico

Introdução

- Para diferentes tipos de de íons difundindo:

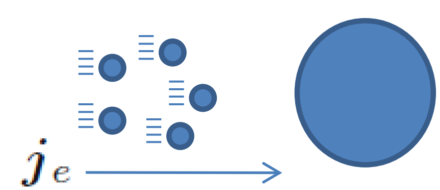
$$\sigma_{dc} = \sum_i C_i \mid q_i \mid u_i$$

mobilidade

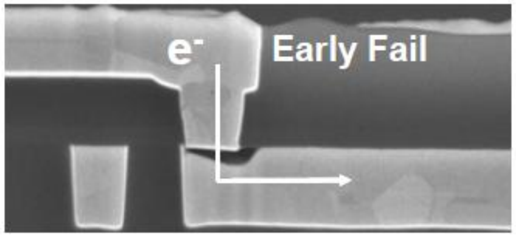
densidade

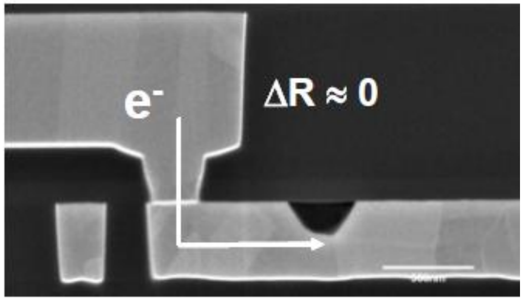
Carga

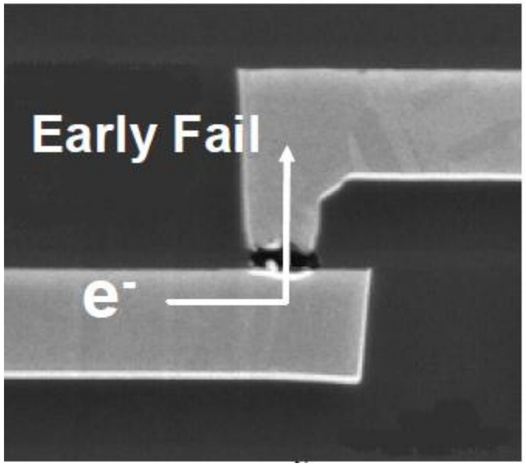
- Campo elétrico causa movimento de elétrons em metais -> Também pode exercer uma força motriz externa sobre os átomos
  - Deve-se ao espalhamento dos elétrons -> Transferência de quantidade de movimento (eletromigração importante a temperaturas elevadas)

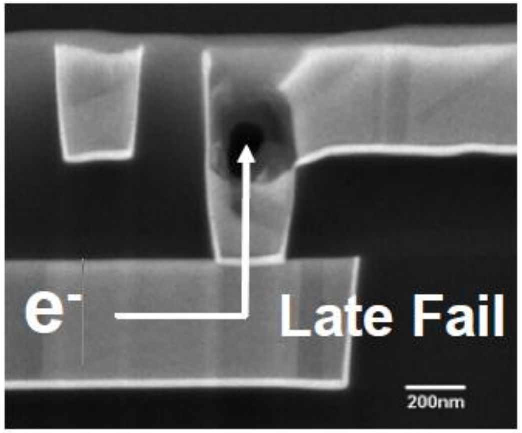


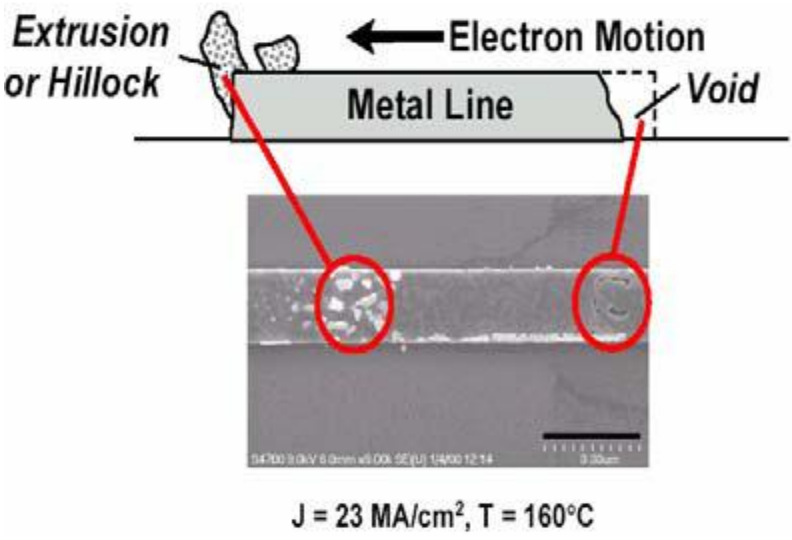
Exemplo de eletromigração (problemas em micro-circuitis)











Degradação de conexões metálicas

Introdução

- Gradiente de temperatura -> Também é força motriz externa (termotransporte ou termomigração -> efeito de Soret)

Coeficiente de Soret

$$j = -D\frac{\partial C}{\partial x} - S\frac{\partial T}{\partial x}$$

Termo de difusão (+) Termo de termotransporte (+ ou -)

- Em regime permanente

$j = 0.$

Em regime permanente:

$$\left(\frac{\partial C}{\partial x}\right)_{ss} = -\frac{S}{D}\left(\frac{\partial T}{\partial x}\right)_{ss}$$

Fenômeno complicado de ser tratado por não ser isotérmico

- Efeito de Soret:
  - Importante em gases e líquidos
  - Partículas leves difundem para o lado quente
  - Partículas pesadas difundam para o lado frio

  - Colunas de enriquecimento de urânio

- Ligas não ideais (interdifusão)
  - Gradiente de potencia químico

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x}\left[\tilde{D}(C)\frac{\partial C}{\partial x}\right] = \tilde{D}(C)\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + \frac{\mathrm{d}\tilde{D}(C)}{\mathrm{d}C}\left(\frac{\partial C}{\partial x}\right)^2$$

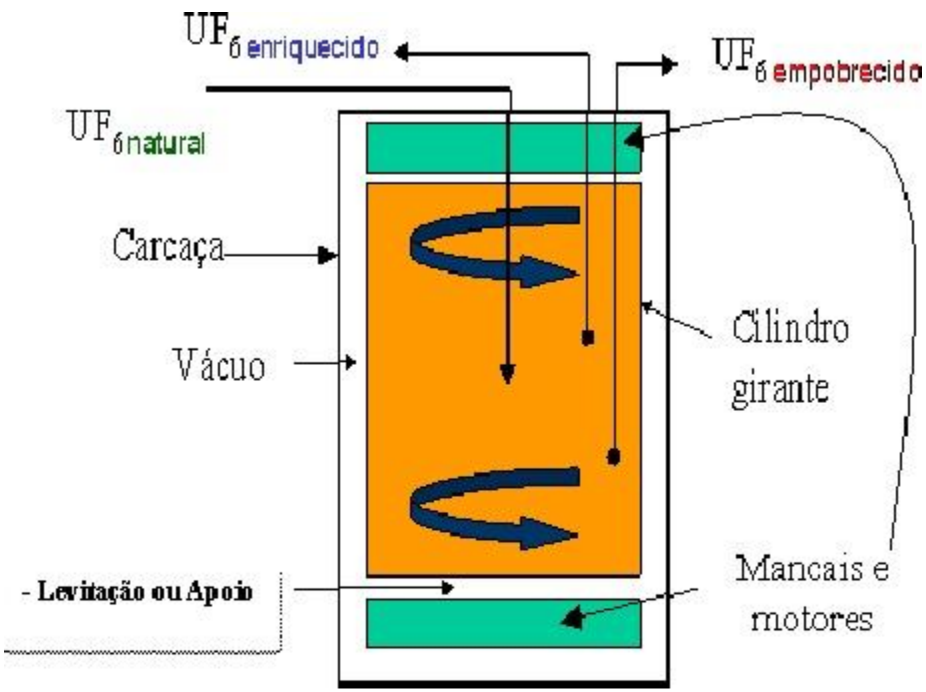
Driving force interna

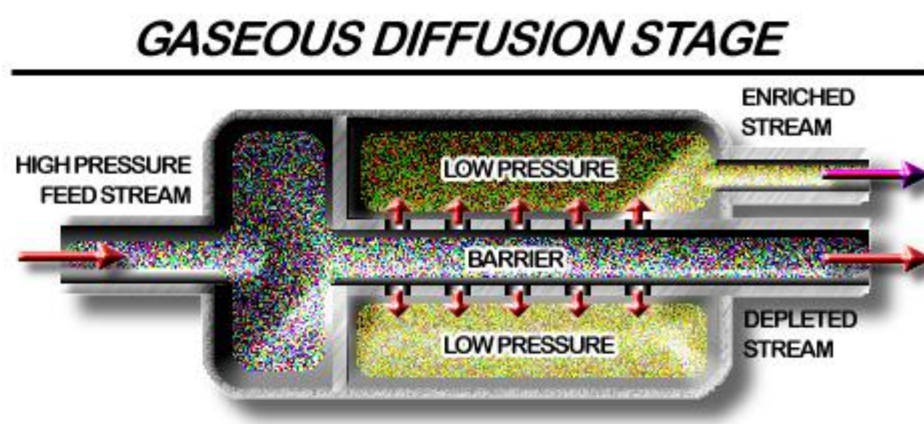
Introdução

- Tensões
  - Se uniforme -> não atua
  - Atuante em gradiente de tensão (fluência)
- Força gravitacional
  - Muito fraca para atuar em sólidos
  - Pode atuar em líquidos e gases (sedimentação)

Introdução

- Centrifugação
  - Au em Na
  - Enriquecimento de urânio





Equação de Fick com "deriva" (*Drift*)

- Força externa agindo (F) cauda movimento de partículas

$$\bar{v} = uF$$

Velocidade

Mobilidade

- Fluxo de partículas $C\bar{v} = CuF$
- Fluxo total de partículas:

$$j = -D\frac{\partial C}{\partial x} + \bar{v}C$$

  – Na realidade o segundo termo pode ser correlacionado a um gradiente (interdependentes)

Equação de Fick com “deriva” (*Drift*)

- Reescrevendo a equação da continuidade com drift

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

- Se D e $\bar{v}$ forem independentes de x

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

- Substituindo variáveis

$$C = C^* \exp\left(\frac{\bar{v}}{2D}x - \frac{\bar{v}^2 t}{4D}\right) \xrightarrow{\text{Obtemos}} \frac{\partial C^*}{\partial t} = D\Delta C^*$$

Matematicamente idêntica à segunda lei de Fick

Equação de Fick com "deriva" (*Drift*)

- Solução para filme fino

$$C(x,t) = \frac{N}{2\sqrt{\pi D t}} \exp\left[-\frac{(x-\bar{v}t)^2}{4Dt}\right]$$

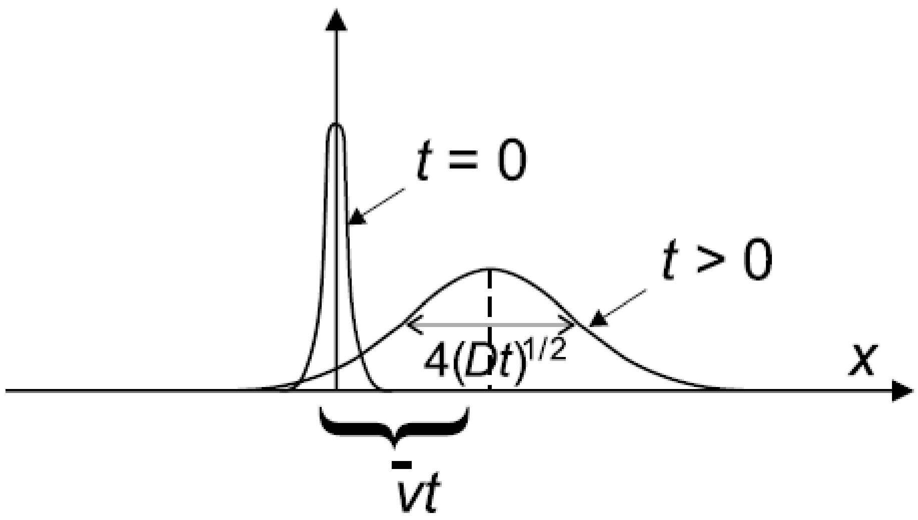


Fig. 11.1. Schematic illustration of diffusion and drift

Primeiro termo -> alargamento

Segundo termo -> Deriva

Ambos processos ocorrem por saltos indicando uma relação entre eles (relação de Nernst-Einstein)

Forma Gaussiana -> Random walk

Relação de Nernst-Einstein

- Considerando um sistema onde o fluxo devido a força externa anula o fluxo difusivo (regime permanente)

$$0 = -\tilde{D}\frac{\partial C}{\partial x} + \bar{v}C$$

Resolvendo:

$$C = C_0 \exp\left(-\frac{\bar{v}}{\tilde{D}}x\right) \qquad \bar{v} = uF$$

$$C_0 \Rightarrow x = 0$$

Relação de Nernst-Einstein

Se a força externa é derivada de um potencial U:

$$F = -\frac{\partial U}{\partial x}$$

No equilíbrio termodinâmico, para partícula sem interação (Distribuição de Boltzmann):

$$C(x) = \alpha \exp\left(-\frac{U}{k_{\mathrm{B}}T}\right)$$

Ex: atmosfera

$$C = C_0 \exp\left(-\frac{mgz}{k_{\mathrm{B}}T}\right)$$

$$\frac{\partial C}{\partial x} = -\frac{C}{k_{\mathrm{B}}T}\frac{\partial U}{\partial x} = \frac{CF}{k_{\mathrm{B}}T}$$

$$0 = -\tilde{D}\frac{\partial C}{\partial x} + \bar{v}C$$

$$\bar{v} = uF$$

Relação de Nernst-Einstein

$$R = k_{\mathrm{B}}N_A$$

$$\tilde{D} = \frac{\bar{v}}{F}k_{\mathrm{B}}T = uk_{\mathrm{B}}T = u\frac{RT}{N_A}$$

Relaciona **Difusividade** e **Mobilidade**
Logo, relaciona difusão e força externa

Relação de Nernst-Einstein para condutores iônicos

Força motriz: $F = qE$

$$\tilde{D} = \frac{\bar{v}}{F} k_{\mathrm{B}} T = u k_{\mathrm{B}} T = u \frac{RT}{N_A}$$

Fluxo de íons: $j = \bar{v} C = \dfrac{q C \tilde{D}}{k_{\mathrm{B}} T} E$

Corrente elétrica: $j_e = q j = \dfrac{q^2 C \tilde{D}}{k_{\mathrm{B}} T} E$

Leio de Ohm: $j_e = \sigma_{dc} E$

$$\sigma_{dc} = \frac{q^2 C \tilde{D}}{k_{\mathrm{B}} T}$$

Caso sem interação

Caso genérico, com interação entre partículas:

$$\sigma_{dc} = \frac{q^2 C \tilde{D}}{k_{\mathrm{B}} T} \left(\frac{\partial \ln N}{\partial \mu} \right)$$

Relação de Nernst-Einstein para condutores iônicos

- Para caso ideal: $\tilde{D} = D^*$ (fator termodinâmico = 1)

$$\sigma_{dc} = \frac{q^2 C D^*}{k_{\mathrm{B}} T}$$

- Para caso com fator de correlação (válido para ligas muito diluídas):

$$\sigma_{dc} = \frac{q^2 C D^*}{f k_{\mathrm{B}} T}$$

Relação de Nernst-Einstein para condutores iônicos

- Coeficiente de difusão da cargas

$$D_\sigma = \frac{k_B T \sigma_{dc}}{C q^2} = \frac{R T \sigma_{dc}}{N_A C q^2}$$

- Não é um verdadeiro coeficiente de difusão -> lei de Fick não se aplica
- Relação de Haven

$$H_R \equiv \frac{D^*}{D_\sigma}$$

Pode trazer informação sobre mecanismos

$$H_R = \frac{f}{f_{AA}}$$

$$H_R \approx f$$

vacancy mechanism

Equação de Nernst-Planck Interdifusão em cristais iônicos

- Considerando dois sistemas AX BX (A e B móveis e X fixo) A e B competem por vacâncias na mesma sub-rede
- Sem força externa (solução ideal):

$$j_A = -D_A^* \frac{\partial C_A}{\partial x} \qquad j_B = -D_B^* \frac{\partial C_B}{\partial x}$$

$$\frac{\partial C_A}{\partial x} = -\frac{\partial C_B}{\partial x}$$

Equilíbrio de cargas

Equação de Nernst-Planck Interdifusão em cristais iônicos

- Se adicionarmos um campo elétrico :

$$j_A = -D_A^* \frac{\partial C_A}{\partial x} + \frac{q C_A D_A^*}{k_\mathrm{B} T} E \qquad j_B = -D_B^* \frac{\partial C_B}{\partial x} + \frac{q C_B D_B^*}{k_\mathrm{B} T} E$$

$$j_A + j_B = 0$$ Neutralidade elétrica

Assim:

$$E = \frac{k_\mathrm{B} T}{q} \frac{D_A^* - D_B^*}{C_A D_A^* + C_B D_B^*} \frac{\partial C_A}{\partial x}$$

Retomando a difusão intrínseca:

Equação de Nernst-Planck

$$j_A = -D_A^I \frac{\partial C_A}{\partial x} \qquad j_B = -D_B^I \frac{\partial C_A}{\partial x} \Rightarrow \overbrace{D_A^I = D_B^I = \frac{D_A^* D_B^*}{N_A D_A^* + N_B D_B^*}}$$

Equação de Nernst-Planck Interdifusão em cristais iônicos

Em cristal iônico não existe efeito Kirkendall (equilíbrio de cargas)

$$\frac{1}{D_A^I} + \frac{1}{D_B^I} = \frac{N_A}{D_B^*} + \frac{N_B}{D_A^*}$$

Para soluções não ideais

Fator termodinâmico

$$D_A^I = D_B^I = \frac{D_A^* D_B^*}{N_A D_A^* + N_B D_B^*} \Phi \equiv \tilde{D}_{Nernst-Planck}$$

Vermos que (termodinâmica dos processos irreversíveis):

$$\tilde{D}_{Nernst-Planck} = \frac{2f}{1-f} \frac{L_{AB}}{N_A N_B}$$

Termo da matriz de Onsager (não diagonal)

Difusão depende somente de termos truzados

Equação de Nernst-Planck X Equação de Darken

- Se a relação entre o coeficientes de difusão dos marcadores for muito diferente de 1

$$\tilde{D}_{Nernst-Planck} \neq \tilde{D}_{Darken}$$

- Nernst-Planck -> controlado pelo processo mais lento (Série) $D_A^I = D_B^I = \frac{D_A^* D_B^*}{N_A D_A^* + N_B D_B^*} \Phi \equiv \tilde{D}_{Nernst-Planck}$

Ligados para manter neutralidade

- Darken -> controlado pelo processo mais rápido (Paralelo) $\tilde{D}_{Darken} = \left(N_A D_B^* + N_B D_A^*\right) \Phi$

Equação de Nernst-Planck X Equação de Darken

- As duas equações representam casos limites para difusão em ligas metálicas binárias
- Darken -> vacâncias em equilíbrio (suficientes fontes e sumidouros) Macroscópico
- Vacâncias fora do equilíbrio (fontes e sumidouros insuficientes):

$$\tilde{D}_{Nazarov-Gurov} = \frac{D_A^* D_B^*}{N_A D_A^* + N_B D_B^*}\Phi \equiv \tilde{D}_{Nernst-Planck}$$

Considerando as vacâncias fora do equilíbrio

Equação de Nernst-Planck X Equação de Darken

- Diferentes escalas de espaço e tempo
  - Darken (tempo de difusão longo)

$$t \gg \frac{\tau_V}{C_V}$$

Tempo de vida de uma vacância

$$\sqrt{D_V \tau_V}$$

Distância entre criação e destruição pequena com relação com a zona de difusão

$$\tilde{D}_{Darken}\, t \gg D_V \tau_V$$

Nernst-Planck (tempo de difusão curto)

$$t \ll \frac{\tau_V}{C_V}$$

$$\tilde{D}_{Nazarov-Gurov}\, t \ll D_V \tau_V$$

Distância entre criação e destruição grande com relação com a zona de difusão

Nernst-Planck - >Importante para escala nanoscópica
Darken -> Importante para escala macroscópica