

Difusão em sólidos

Termodinâmica dos processos
irreversíveis e a difusão

Prof. Rodrigo Perito Cardoso

Introdução

- Até agora discutimos a descrição “convencional da difusão”

Lembrando:

- A primeira “lei” de Fick é um postulado:
 - “o fluxo difusivo é função linear do gradiente de concentração”
- Similar (análoga) a lei de Ohm (corrente -> linear com gradiente de potencial) e Fourier (fluxo de calor -> linear com o gradiente de temperatura)

Introdução

- Estas leis, por serem lineares, podem não ser suficientes em algumas situações
 - Ex: lei de Fick não descreve o equilíbrio se outra força motriz esta agindo (não reconhece todas as forças motrizes, ex: influência de uma espécie na difusão da outra)
- Difusão, Condução elétrica e fluxo de calor são processos irreversíveis:
 - Fenomenologia descrita pela termodinâmica fora do equilíbrio.

Introdução

- Neste capítulo falaremos brevemente da descrição macroscópica sugerida por OSANGER
- A termodinâmica fora do equilíbrio baseia-se principalmente em três pressupostos:
 1. Os coeficientes de transporte de Osanger para o transporte de átomos, elétrons e calor são relações lineares entre o fluxo e as respectivas forças motrizes:

Introdução

Coeficiente de transporte ou coeficiente fenomenológico (gera uma matriz de coeficientes, a matriz de Onsager - L)

Fluxo \longrightarrow $J_i = \sum_{j=1}^n L_{ij} X_j$ \longleftarrow Força motriz generalizada

$L_{ij} \longrightarrow$ Independente das força motrizes (ex: na difusão, L_{ij} será dependente da temperatura e da pressão mas não do potencial químico)

Introdução

2. Termos diagonais da Matriz de Onsager (L_{ii}) conectam a força motriz com seu fluxo conjugado, ex:

- Gradiente de potencial químico causa força motriz de difusão, e o transporte de átomos associado à mesma em um determinado material está ligado a sua difusividade
- Um gradiente de temperatura cria uma força motriz associada ao fluxo de calor que é função da condutividade térmica

Introdução

2. A Matriz de Onsager também contém termos cruzados (L_{ij}) que determina a influência de uma força motriz em um fluxo não conjugado, ex:
- Gradiente de concentração de uma espécie gerando fluxo de outra espécie (nitrocementação, boretação)
 - Campo elétrico gera corrente elétrica, mas pode também gerar fluxo de calor (Efeito Peltier)
 - Gradiente de calor pode gerar fluxo de elétrons (efeito Thomson)
 - Efeitos Peltier + Thomson levam a equipamentos termo-elétricos -> termopilhas, termopares, refrigeradores automotivos
 - Como vimos anteriormente, a corrente pode levar ao fluxo de matéria (*electron wind*)

Introdução

2. A Matriz de Onsager é simétrica (na ausência de campo magnético)

$L_{ij} = L_{ji}$ -> teorema da reciprocidade de Onsager

3. A idéia central da termodinâmica fora do equilíbrio é que cada força motriz age dissipando energia livre e gerando entropia (geração de entropia é a característica de um processo irreversível)

$$T\sigma = \sum_i^n J_i X_i + J_q X_q$$

X_i e X_q são medidas do desbalanço que permite o fluxo

Fluxo de átomos

Fluxo de calor

Taxa de produção de entropia

Introdução

$$T\sigma = \sum_i^n \mathbf{J}_i \mathbf{X}_i + \mathbf{J}_q \mathbf{X}_q$$

Força térmica Gradiente de temperatura

$$\mathbf{X}_q = -\frac{1}{T} \nabla T$$

Ex: Para uma espécie iônica de carga q_i submetida a um campo elétrico E , na presença de um gradiente de composição (potencial químico)

$$\mathbf{X}_i = \mathbf{F}_i - T \nabla \left(\frac{\mu_i}{T} \right) = \mathbf{F}_i - \nabla \mu_i$$

Força elétrica Gradiente de potencial devido ao gradiente de concentração

$$\mathbf{F}_i = q_i \mathbf{E}$$

Ao alcançar o equilíbrio termodinâmico a produção de entropia desaparece $\sigma = 0$
 -> o fluxo e as forças motrizes desaparecem (ausência de processos irreversíveis)

Equações fenomenológicas para difusão isotérmica

- Vamos tratar agora o caso da difusão no estado sólido à temperatura constante
- As equações fenomenológicas são muito poderosas, mas podem rapidamente se tornar complicadas (pouco utilizadas para descrever experimentos)
- Os coeficientes de transporte em termos de saltos atômicos devem sair de modelos atomísticos

Equações fenomenológicas para difusão isotérmica

- Em ligas binárias temos 3 coeficientes
- Em ligas ternárias 6 coeficientes
- Assim é importante saber quando os termos cruzados podem ser desprezados, simplificando a análise
- Tal aproximação é feita na equação de Darken para sistemas binários
- Entretanto, desprezar estes termos não é sempre justificado

Equações fenomenológicas para difusão isotérmica (Auto-difusão - Traçador radioativo)

- Considerando a difusão de um isótopo A^* na rede cristalina de A via vacâncias (lembrando que A^* e A são quimicamente idênticos) temos:

$$J_{A^*} = L_{A^*A^*}X_{A^*} + L_{A^*A}X_A + L_{A^*V}X_V$$

$$J_A = L_{A^*A}X_{A^*} + L_{AA}X_A + L_{AV}X_V$$

$$J_V = L_{A^*V}X_{A^*} + L_{AV}X_A + L_{VV}X_V$$

Equações fenomenológicas para difusão isotérmica (Auto-difusão - Traçador radioativo)

- Considerando que a concentração de vacâncias está sempre em equilíbrio, o potencial químico de vacâncias é o mesmo em todo o corpo ($X_V = 0$) (possível se fontes e sumidouros são abundantes):

$$J_{A^*} = L_{A^*A^*}X_{A^*} + L_{A^*A}X_A$$

$$J_A = L_{A^*A}X_{A^*} + L_{AA}X_A$$

- Para o potencial químico temos (da termodinâmica):
- $$\mu_{A^*} = \mu_{A^*}^0(p, T) + k_B T \ln C_{A^*}$$
- $$\mu_A = \mu_A^0(p, T) + k_B T \ln C_A$$

Equações fenomenológicas para difusão isotérmica (Auto-difusão - Traçador radioativo)

- Como $\mu_{A^*}^0(p, T)$ e $\mu_A^0(p, T)$ não dependem da concentração :

$$X_i = \cancel{F_i} - T \nabla \left(\frac{\mu_i}{T} \right) = \cancel{F_i} - \nabla \mu_i$$

$$X_{A^*} = -k_B T \frac{1}{C_{A^*}} \frac{\partial C_{A^*}}{\partial x}$$

$$X_A = -k_B T \frac{1}{C_A} \frac{\partial C_A}{\partial x}$$

Para a difusão de traçadores $J_{A^*} + J_A = 0$, além disto $C_{A^*} + C_A$ é constante e $\partial C_{A^*} / \partial x = -\partial C_A / \partial x$, assim temos:

$$J_{A^*} = - \underbrace{\left(\frac{L_{A^*A^*}}{C_{A^*}} - \frac{L_{A^*A}}{C_A} \right)}_{D_A^{A^*}} k_B T \frac{\partial C_{A^*}}{\partial x} \quad J_A = - \left(\frac{L_{AA}}{C_A} - \frac{L_{A^*A}}{C_{A^*}} \right) k_B T \frac{\partial C_A}{\partial x}$$

Equações fenomenológicas para difusão isotérmica (Auto-difusão - Traçador radioativo)

- Como $J_{A^*} = -J_A$:

$$\frac{L_{A^*A^*}}{C_{A^*}} - \frac{L_{A^*A}}{C_A} = \frac{L_{AA}}{C_A} - \frac{L_{A^*A}}{C_{A^*}}$$

Lembrando que $J_{A^*} = -D_A^{A^*} \frac{\partial C_{A^*}}{\partial x}$

$$D_A^{A^*} = \left(\frac{L_{A^*A^*}}{C_{A^*}} - \frac{L_{A^*A}}{C_A} \right) k_B T = \left(\frac{L_{AA}}{C_A} - \frac{L_{A^*A}}{C_{A^*}} \right) k_B T$$

Equações fenomenológicas para difusão isotérmica (Auto-difusão - Traçador radioativo)

- Como na difusão de isótopos $C_{A^*} \ll C_A$:

$$D_A^{A^*} = \left(\frac{L_{A^*A^*}}{C_{A^*}} - \cancel{\frac{L_{A^*A}}{C_A}} \right) k_B T = \left(\frac{L_{AA}}{C_A} - \frac{L_{A^*A}}{C_{A^*}} \right) k_B T$$

$$D_A^{A^*} = \frac{L_{A^*A^*}}{C_{A^*}} k_B T = \left(\underbrace{\frac{L_{AA}}{C_A}} - \frac{L_{A^*A}}{C_{A^*}} \right) k_B T$$

$$D_A^A \equiv \bar{k}_B T L_{AA} / C_A$$

Coeficiente de auto-difusão
“verdadeiro”
(na ausência de traçador,
difícil de ser medido)

$$D_A^{A^*} = \underbrace{\left[1 - \frac{L_{A^*A}}{L_{AA}} \frac{C_A}{C_{A^*}} \right]}_f D_A^A$$

Para $L_{A^*A} = 0$, $f=1$

Fator de correlação existe se
ao menos duas espécies
difundem como visto
anteriormente

Equações fenomenológicas para difusão isotérmica (Difusão em ligas binárias)

- Considerando o mecanismo de vacâncias, considerando um sistema isotérmico ($X_q = 0$) e isento de forças externas ($F_i = 0$):

Já considerando a
reciprocidade de
Osanger

$$J_A = L_{AA}X_A + L_{AB}X_B + L_{AV}X_V$$

$$J_B = L_{AB}X_A + L_{BB}X_B + L_{BV}X_V$$

$$J_V = L_{AV}X_A + L_{BV}X_B + L_{VV}X_V$$

A, B e V
difundem na
mesma rede

- Para manter o equilíbrio:

$$J_V = -(J_A + J_B)$$

Equações fenomenológicas para difusão isotérmica (Difusão em ligas binárias)

- Usando $J_V = -(J_A + J_B)$

$$(L_{AA} + L_{AB} + L_{AV})X_A = 0$$

$$(L_{AB} + L_{BB} + L_{BV})X_B = 0$$

$$(L_{AV} + L_{BV} + L_{VV})X_V = 0$$

- Como a expressão deve valer para qualquer X, o termo entre parênteses deve valer 0:

$$-L_{AV} = L_{AA} + L_{AB}$$

$$-L_{BV} = L_{AB} + L_{BB}$$

$$-L_{VV} = L_{AV} + L_{BV}$$

Coeficiente de transporte de vacâncias está relacionado ao transporte dos átomos

Equações fenomenológicas para difusão isotérmica (Difusão em ligas binárias)

- Reescrevendo os fluxos dos átomos:

$$J_A = L_{AA}(X_A - X_V) + L_{AB}(X_B - X_V)$$

$$J_B = L_{AB}(X_A - X_V) + L_{BB}(X_B - X_V)$$

$$-L_{AV} = L_{AA} + L_{AB}$$

$$-L_{BV} = L_{AB} + L_{BB}$$

$$-L_{VV} = L_{AV} + L_{BV}$$

$$J_A = L_{AA}X_A + L_{AB}X_B + L_{AV}X_V$$

$$J_B = L_{AB}X_A + L_{BB}X_B + L_{BV}X_V$$

$$J_V = L_{AV}X_A + L_{BV}X_B + L_{VV}X_V$$

- Reescrevendo o fluxo de vacâncias

$$J_V = L_{AV}(X_A - X_V) + L_{BV}(X_B - X_V)$$

Equações fenomenológicas para difusão isotérmica (Difusão em ligas binárias)

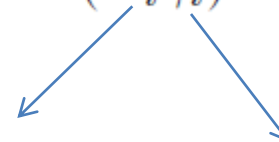
- Se assumirmos que as vacâncias estão aproximadamente em equilíbrio ($X_V = 0$):

$$J_A = L_{AA}X_A + L_{AB}X_B$$

$$J_B = L_{AB}X_A + L_{BB}X_B$$

o potencial químico de uma solução sólida real é:

$$\mu_i = \mu_i^0(p, T) + k_B T \ln(N_i \gamma_i)$$



Fração molar

Coeficiente de atividade

Equações fenomenológicas para difusão isotérmica (Difusão em ligas binárias)

- Com $N_A + N_B \approx 1$, $C_V \ll C_A + C_B$

$$J_A = - \underbrace{\left(\frac{L_{AA}}{N_A} - \frac{L_{AB}}{N_B} \right)}_{D_A^I} k_B T \Phi \frac{\partial N_A}{\partial x}$$

$$J_B = - \underbrace{\left(\frac{L_{BB}}{N_B} - \frac{L_{AB}}{N_A} \right)}_{D_B^I} k_B T \Phi \frac{\partial N_B}{\partial x}$$

Fator termodinâmico
único para ligas
binárias

$$\Phi = (1 + \partial \ln \gamma_A / \partial \ln N_A) = (1 + \partial \ln \gamma_B / \partial \ln N_B)$$

Equações fenomenológicas para difusão isotérmica (Difusão em ligas binárias)

- Assim os coeficiente de difusão intrínseca:

$$D_A^I = \frac{L_{AA}}{N_A} \left(1 - \frac{L_{AB}N_A}{L_{AA}N_B} \right) k_B T \Phi$$

$$D_B^I = \frac{L_{BB}}{N_B} \left(1 - \frac{L_{AB}N_B}{L_{BB}N_A} \right) k_B T \Phi$$

Estes são normalmente diferentes

- Coeficiente normalmente calculados a partir de:

\tilde{D} Coeficiente de difusão químico

v_K Velocidade de Kirkendall

Equações fenomenológicas para difusão isotérmica (Difusão em ligas binárias)

- Com o efeito Kirkendall:

$$\text{div} J_V = \text{div}(-J_A - J_B) \neq 0$$

necessidade de criação e aniquilação de vacâncias na zona de difusão.

Assim o fluxo relativo ao extremo do par de difusão (referência do laboratório)

$$J'_A = J_A - N_A(J_A + J_B)$$

$$J'_B = J_B - N_B(J_A + J_B)$$

Foi considerando que a velocidade local da rede com relação à velocidade dos extremos é

$$-v(J_A + J_B)$$

Sem mudança de seção transversal e volume

Equações fenomenológicas para difusão isotérmica (Difusão em ligas binárias)

- Assim, como o número de vacâncias é muito pequeno se comparado a do átomos $N_A + N_B = 1$

$$J'_A = -(N_B D_A^I + N_A D_B^I) \frac{\partial N_A}{\partial x}$$

$$J'_B = -(N_B D_A^I + N_A D_B^I) \frac{\partial N_B}{\partial x}$$

$$\tilde{D} = N_B D_A^I + N_A D_B^I$$

- A velocidade de Kirkendall $\partial N_A / \partial x = -\partial N_B / \partial x$

$$v_K = (D_A^I - D_B^I) \frac{\partial N_A}{\partial x}$$

O efeito Kirkendall é resultado de coeficientes de difusão intrínsecos diferentes, resultando em um fluxo não nulo de vacâncias

Equações fenomenológicas para difusão isotérmica (Difusão em ligas binárias)

- A partir da equação de Darken e Manning pode-se medir :

$$D_A^I \quad D_B^I$$

- Insuficientes para determinar os coeficientes fenomenológicos para uma liga binária

$$L_{AA}, L_{AB}, \text{ and } L_{BB}$$

- Esse caso não é incomum e revela o interesse de conhecer teoricamente estes coeficientes

Equações fenomenológicas para difusão isotérmica (Os Coeficientes Fenomenológicos)

- O sentido físico do coeficiente de difusão é bem conhecido, mas não podemos afirmar o mesmo dos coeficientes de fenomenológicos
- Em ligas binárias, considerando as vacâncias em equilíbrio temos apenas três coeficientes independentes

$$L_{AA}, L_{AB}, \text{ and } L_{BB}$$

pois $L_{AB} = L_{BA}$ (reciprocidade)

Coeficientes transversais podem ser positivos ou negativos (pode ampliar ou reduzir a difusão)

Equações fenomenológicas para difusão isotérmica (Os Coeficientes Fenomenológicos)

- Do capítulo 4:

$$D^* = \frac{\langle R^2 \rangle}{6t}$$

Para uma rede cúbica $D^* = \frac{1}{6} d^2 \Gamma f$ Modelo de saltos

Lembrando que $f = 1 + 2 \sum_{j=1}^{\infty} \langle \cos \theta^{(j)} \rangle$

É possível deduzir $L_{ii} = \frac{\langle R_i \cdot R_i \rangle}{6V k_B T t}$
 $L_{ij} = \frac{\langle R_i \cdot R_j \rangle}{6V k_B T t}$ Útil para simulação Monte Carlo

Equações fenomenológicas para difusão isotérmica (Os Coeficientes Fenomenológicos)

- Pode-se escrever também:

$$L_{ii} = \frac{f_{ii} d^2 C_i n_i}{6k_B T t}$$

$$L_{ij} = \frac{f_{ij}^{(i)} d^2 C_i n_i}{6k_B T t}$$

ou

$$L_{ij} = \frac{f_{ij}^{(j)} d^2 C_j n_j}{6k_B T t}$$

n_i é o número de saltos.

O fator de correlação dos termos da diagonal é:

$$f_{ii} = 1 + 2 \sum_{k=1}^{\infty} \langle \cos \theta_{ii}^{(k)} \rangle$$

Equações fenomenológicas para difusão isotérmica (Os Coeficientes Fenomenológicos)

- Para os termos transversais:

$$f_{AB}^{(A)} = \sum_{k=1}^{\infty} \langle \cos \theta_{AB}^{(k)} \rangle + \frac{C_B n_B}{C_A n_A} \sum_{k=1}^{\infty} \langle \cos \theta_{BA}^{(k)} \rangle$$

$$f_{AB}^{(B)} = \frac{C_A n_A}{C_B n_B} \sum_{k=1}^{\infty} \langle \cos \theta_{AB}^{(k)} \rangle + \sum_{k=1}^{\infty} \langle \cos \theta_{BA}^{(k)} \rangle$$

Equações fenomenológicas para difusão isotérmica (Os Coeficientes Fenomenológicos)

- Para difusão de um traçador o coeficiente pode ser medido diretamente.
- Relações para auto-difusão

$$L_{A^*A^*} \approx \frac{C_{A^*} D_A^{A^*}}{k_B T}$$

$$L_{AA^*} = L_{A^*A} = \frac{C_{A^*} D_A^{A^*}}{k_B T} \frac{(1-f)}{f}$$

- Se $f=1 \rightarrow L_{AA^*}=0$

Equações fenomenológicas para difusão isotérmica (Os Coeficientes Fenomenológicos)

- Para ligas binárias (ligas diluídas $N_B \rightarrow 0$ $\Phi \rightarrow 1$):

$$L_{AB}/N_A \rightarrow 0$$

L_{AB}/N_A goes to zero

L_{BB}/N_B approaches a finite value

$$\begin{aligned} D_A^I &= \frac{L_{AA}}{N_A} \left(1 - \frac{L_{AB}N_A}{L_{AA}N_B} \right) k_B T \Phi \\ D_B^I &= \frac{L_{BB}}{N_B} \left(1 - \frac{L_{AB}N_B}{L_{BB}N_A} \right) k_B T \Phi \end{aligned} \rightarrow D_B^I(0) = k_B T \frac{L_{BB}}{N_B} = D_A^{B*}(0)$$

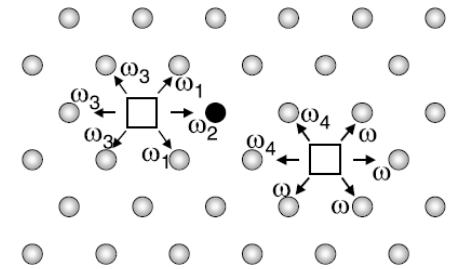
Para diluição infinita (possível de ser medida com traçador)

$$\rightarrow D_A^I(0) = \frac{L_{AA}}{C_A} \left(1 - \frac{L_{AB}N_A}{L_{BB}N_B} \right) k_B T \neq \frac{L_{AA}}{N_A} k_B T$$

Neste caso não é possível desconsiderar o termo transversal

Equações fenomenológicas para difusão isotérmica (Os Coeficientes Fenomenológicos)

- Do modelo de cinco freqüências



$$L_{AA} = \frac{d^2 \omega C_V}{k_B T} \left(1 - 12 N_B \frac{\omega_4}{\omega_3} \right) \omega - \frac{d^2 C_V N_B}{k_B T} \frac{\omega_4}{\omega_3} \left[\frac{40 \omega_1 \omega_3 + 40 \omega_2^2 + 14 \omega_2 \omega_3 + 4 \omega_1 \omega_2}{\omega_1 + \omega_2 + 7 \omega_3 / 2} + \frac{7 \omega_3 \omega}{\omega_4} \right]$$

$$L_{BB} = \frac{d^2 C_V N_B}{k_B T} \frac{\omega_4}{\omega_3} \frac{\omega_2 (\omega_1 + 7 \omega_3 / 2)}{\omega_1 + \omega_2 + 7 \omega_3 / 2}$$

$$L_{AB} = \frac{d^2 C_V N_B}{k_B T} \frac{\omega_4}{\omega_3} \frac{\omega_2 (-2 \omega_1 + 7 \omega_3)}{\omega_1 + \omega_2 + 7 \omega_3 / 2}$$

No limite $C_B \rightarrow 0$

$$\frac{L_{AB}(0)}{L_{BB}(0)} = \frac{D_A^{A*}(0)}{D_A^{B*}(0)} \left[\frac{1}{f} - \frac{D_A^I(0)}{D_A^{A*}(0)} \right]$$

Equações fenomenológicas para difusão isotérmica (Os Coeficientes Fenomenológicos)

- Para ligas binárias concentradas:

Considerando a aproximação (termo não diagonal nulo -> Darken)

$$L_{AA} \approx \frac{N_A D_A^{A*}}{k_B T} \quad L_{BB} \approx \frac{N_B D_B^{B*}}{k_B T} \quad L_{AB} = 0$$

Normalmente uma boa aproximação, mas pode ser perigoso

Equações fenomenológicas para difusão isotérmica (Os Coeficientes Fenomenológicos)

- Modelo da liga “aleatória” (Manning –ligas desordenadas – inclui vancancy wind)

$$L_{ii} = \frac{N_i D_i^{i*}}{k_B T} \left[1 + \frac{(1-f)}{f} \frac{N_i D_i^{i*}}{N_A D_A^{A*} + N_B D_B^{B*}} \right]$$

$$L_{AB} = \frac{(1-f)}{f} \frac{N_A D_A^{A*} N_B D_B^{B*}}{k_B T (N_A D_A^{A*} + N_B D_B^{B*})}$$

- Este modelo tem se mostrado válido em vários casos

Equações fenomenológicas para difusão isotérmica (Os Coeficientes Fenomenológicos)

- “Regra das somas” (*Sum Rules*):
- Relações identificadas para ligas “aleatórias”
-> reduzindo o número de coeficientes independentes.
- Para uma liga “randômica” com n elementos pelo mecanismo de vacâncias:

$$\sum_{i=1}^n L_{ij} \frac{\omega_j}{\omega_i} = \frac{Zd^2}{6k_B T} C_V \omega_j N_j, \quad j = 1, \dots, n$$

$$\sum_{i=1}^n f_{ij}^{(j)} \frac{\omega_j}{\omega_i} = 1, \quad j = 1, \dots, n$$

Equações fenomenológicas para difusão isotérmica (Os Coeficientes Fenomenológicos)

- Para uma liga “randômica” binária

$$L_{AA} + L_{AB} \frac{\omega_A}{\omega_B} = \frac{Zd^2}{6k_B T} C_V \omega_A N_A$$

$$L_{BB} + L_{AB} \frac{\omega_B}{\omega_A} = \frac{Zd^2}{6k_B T} C_V \omega_B N_B$$

Assim temos somente um coeficiente independente e não 3.

Em ligas ternária passamos de 6 para 3 coeficientes independentes.

Regras de soma para outros mecanismos e para ligas multi-componentes estão disponíveis na literatura