

Difusão em sólidos

Teoria do Contínuo da Difusão

Prof. Rodrigo Perito Cardoso

Leis de Fick

- Representam uma abordagem do contínuo
- São puramente fenomenológicas
- Publicada em 1855 -> difusão de sal na água
- Introduziu o coeficiente de difusão e sugeriu uma relação linear entre o gradiente de concentração e o fluxo de espécies
- Usou a analogia com o trabalho de Fourier de 1807 em transferência de calor

Leis de Fick

- Sua descrição foi empírica sem se preocupar com os conceitos básicos.
- Entretanto todos enfoques posteriores não tiraram a validade do proposto por Fick, mostrando o poder da mesma.
- Um entendimento mais profundo só foi possível com os enfoques estatísticos e atomísticos.

Leis de Fick em Meios Isotrópicos

- *meio isotrópico = propriedades independentes da direção.
- Exemplos:
 - Gases
 - Líquidos
 - Sólidos amorfos
 - Materiais policristalinos sem textura
 - Cristais cúbicos (Fe, Cu, Ag, W, Cr, Ni,...)
- Coeficiente de difusão é escalar (não é vetor)

Primeira Lei de Fick

Unidimensional -> por simplicidade

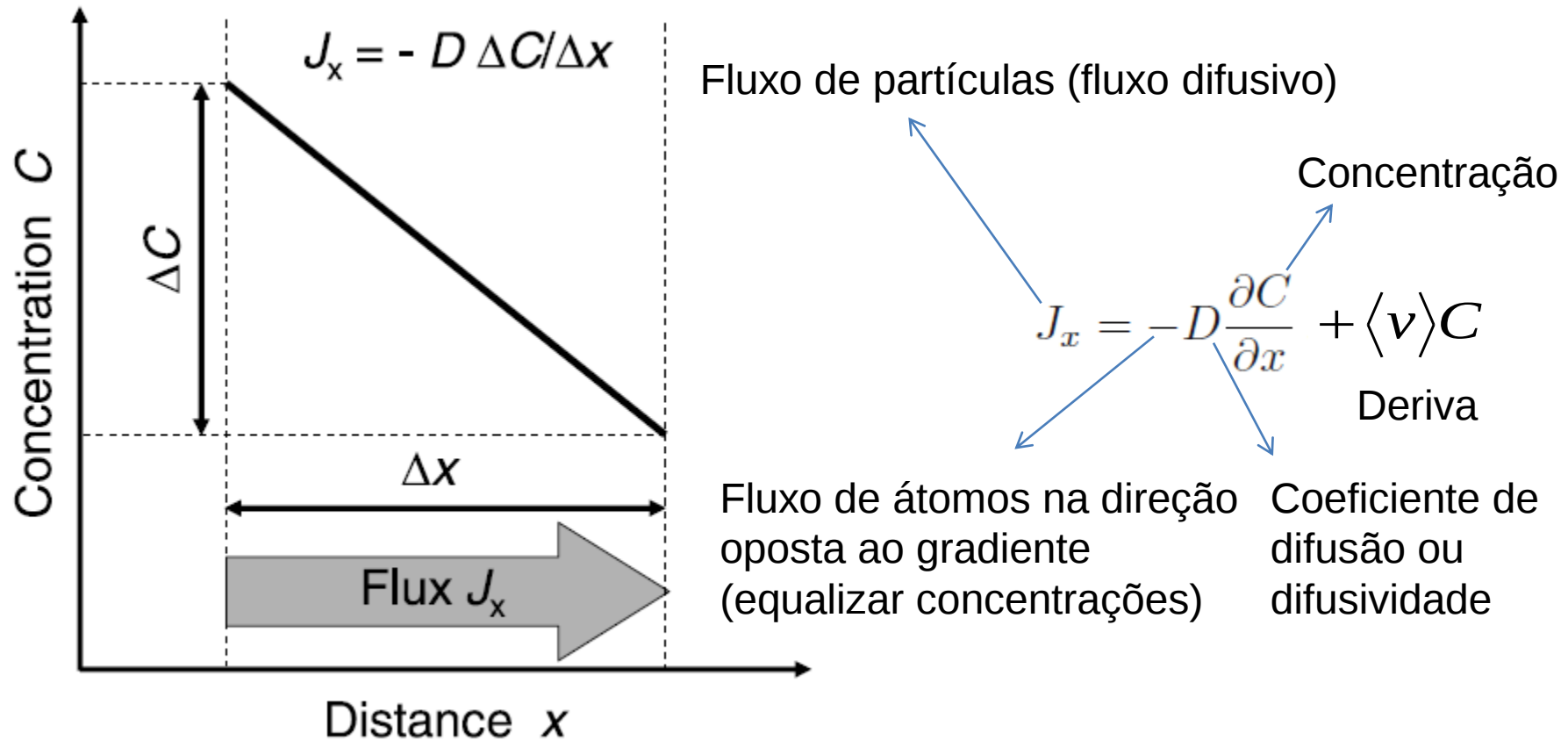


Fig. 2.1. Illustration of Fick's first law

Primeira Lei de Fick (unidades)

Unidimensional -> por simplicidade

Fluxo de partículas (fluxo difusivo)
Número partículas por unidade de área
ou massa por unidade de áreas

$$\frac{\text{átomos}}{s.cm^2} \text{ ou } \frac{g}{s.cm^2} \text{ ou } \frac{mols}{s.cm^2}$$

Concentração

Número de partículas por
unidade de volume ou
massa do componente por
unidade de volume

$$\frac{\text{átomos}}{cm^3} \text{ ou } \frac{g}{cm^3} \text{ ou } \frac{mols}{cm^3}$$

$$J_x = -D \frac{\partial C}{\partial x} + \langle v \rangle C$$

Fluxo de átomos na direção oposta ao
gradiente (equalizar concentrações)

Coeficiente de difusão ou difusividade

$$\frac{cm^2}{s} \text{ ou } \frac{m^2}{s}$$

Prestar atenção, pois cm é unidade bastante empregada em difusão, verificar sempre se está utilizando cm ou m.

Primeira Lei de Fick

Tridimensional (notação Vetorial)

$$\mathbf{J} = -D \nabla C$$

Nabla

∇C Vetor de gradiente de concentração (aponta para o maior gradiente)
é antiparalelo com relação a $\mathbf{J}$ (caso isotrópico)

$$\nabla f(x, y, z) = \left(\frac{\partial f}{\partial x}, \frac{\partial f}{\partial y}, \frac{\partial f}{\partial z} \right) \quad \frac{\partial f}{\partial x} \hat{\mathbf{i}} + \frac{\partial f}{\partial y} \hat{\mathbf{j}} + \frac{\partial f}{\partial z} \hat{\mathbf{k}}$$

E se não for isotrópico????

Equações Análogas

Fluxo = cte x Gradiente

$$\mathbf{J} = -D\nabla C$$

Lei de Fick

$$\mathbf{J}_q = -\kappa\nabla T$$

Lei de Fourier

$$\mathbf{J}_e = -\sigma\nabla V$$

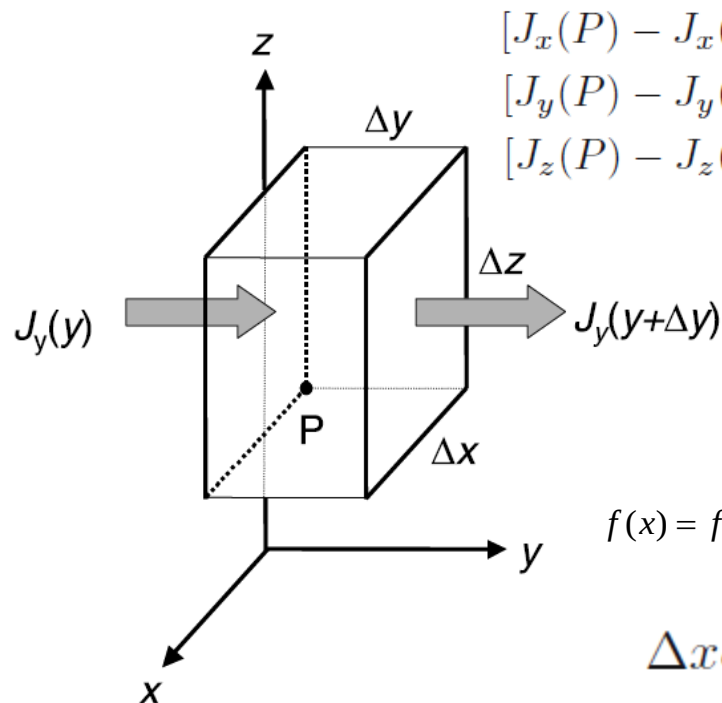
Lei de Ohm

Pode-se utilizar soluções das outras equações (elas são matematicamente idênticas)

Equação da continuidade

Fluxo entrando - Fluxo saindo = taxa da acumulação
(conservação do número de partículas, massa)

Desconsiderando
reações, fontes e
sumidouros



$$\begin{aligned}
 & [J_x(P) - J_x(P + \Delta x)] \Delta y \Delta z + \\
 & [J_y(P) - J_y(P + \Delta y)] \Delta x \Delta z + \\
 & [J_z(P) - J_z(P + \Delta z)] \Delta x \Delta y = \text{accumulation (or loss) rate.}
 \end{aligned}$$

O que significa se o termo de
acumulação for “zero”

Expansão em Taylor

$$f(x) = f(a) + f'(a)(x-a) + \frac{f''(a)}{2!}(x-a)^2 + \dots + \frac{f^{(n)}(a)}{n!}(x-a)^n + R_n(x),$$

$$\Delta x \partial J_x / \partial x, \Delta y \partial J_y / \partial y, \Delta z \partial J_z / \partial z$$

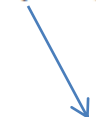
Fig. 2.2. Infinitesimal test volume. The in- and outgoing y -components of the diffusion flux are indicated by arrows. The other components (not shown) are analogous

$$f'(x) = \lim_{\Delta x \rightarrow 0} \frac{f(x + \Delta x) - f(x)}{\Delta x}$$

Equação da continuidade

$$-\left[\frac{\partial J_x}{\partial x} + \frac{\partial J_y}{\partial y} + \frac{\partial J_z}{\partial z}\right] \Delta x \Delta y \Delta z = \frac{\partial C}{\partial t} \Delta x \Delta y \Delta z$$

Escrevendo de forma compacta (notação vetorial)

$$-\nabla \cdot \mathbf{J} = \frac{\partial C}{\partial t}$$


Divergente

Segunda lei de Fick

$$J = -D\nabla C \quad \xrightarrow{\quad} \quad -\nabla \cdot J = \frac{\partial C}{\partial t}$$

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \nabla \cdot (D\nabla C)$$

Não linear se D depende da concentração (Solução analítica limitada – forte gradiente)

Para coeficiente de difusão independente de C (Eq. Dif. Linear – Sol. Ideal ou meio Homogêneo)

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D\Delta C$$

Ainda isotrópico!!

Laplaciano

$$\Delta\phi = (\nabla \cdot \nabla)\phi = \nabla^2\phi$$

$$\Delta\mathbf{A} = \nabla(\nabla \cdot \mathbf{A}) - \nabla \times (\nabla \times \mathbf{A}) = (\nabla \cdot \nabla)\mathbf{A}$$

Analogia

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \Delta C$$

Conservação de massa (difusão)

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\kappa}{\rho C_V} \Delta T$$

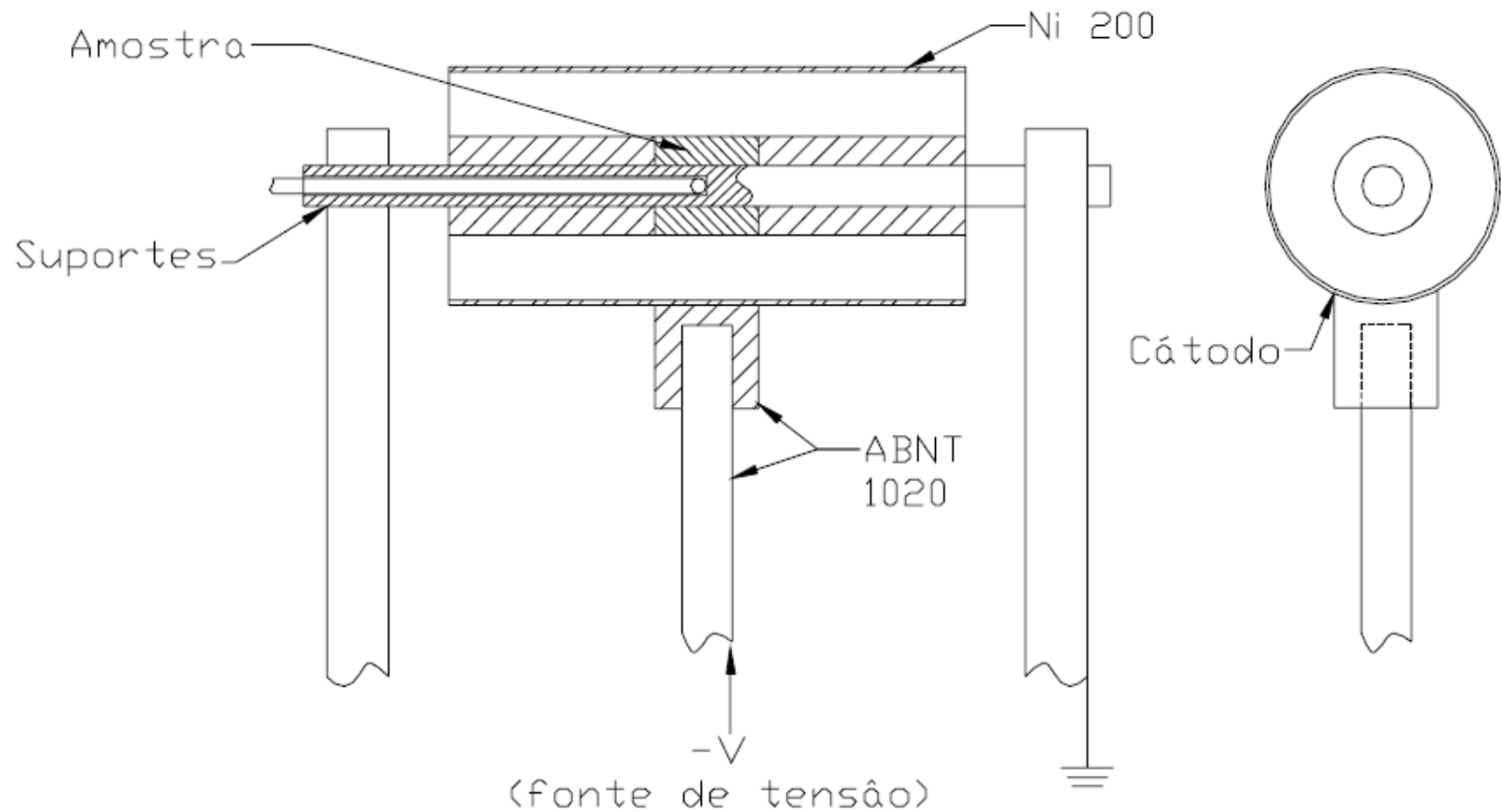
Conservação de energia

Matematicamente
idênticas

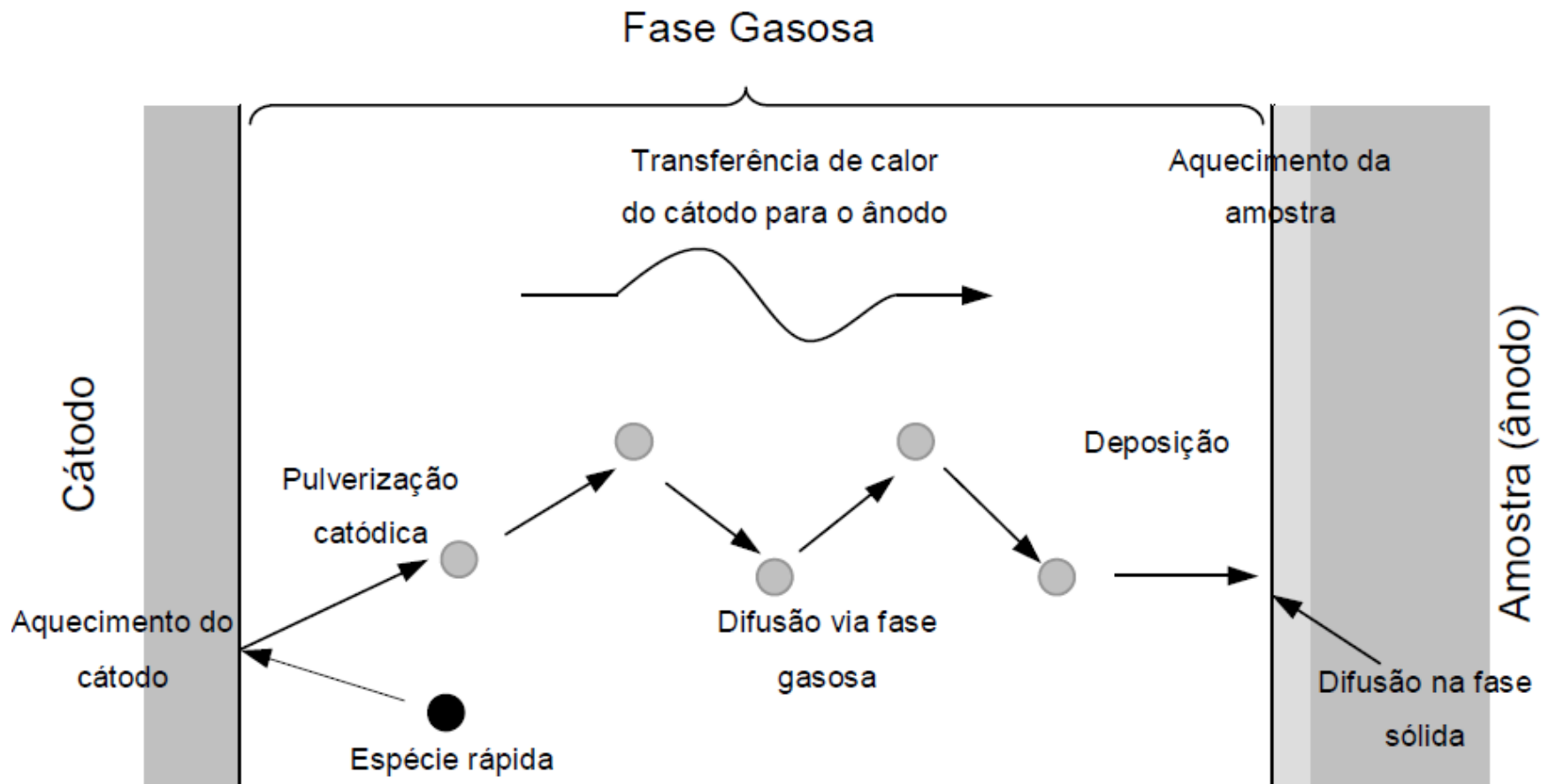
$$\frac{\partial \Psi}{\partial t} = \frac{i}{\hbar} \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \right) \Delta \Psi$$

Equação de Schrödinger para partículas livres

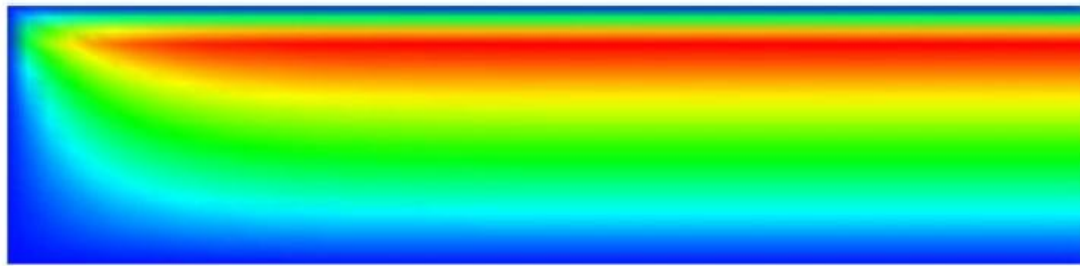
Analogia (exemplo)



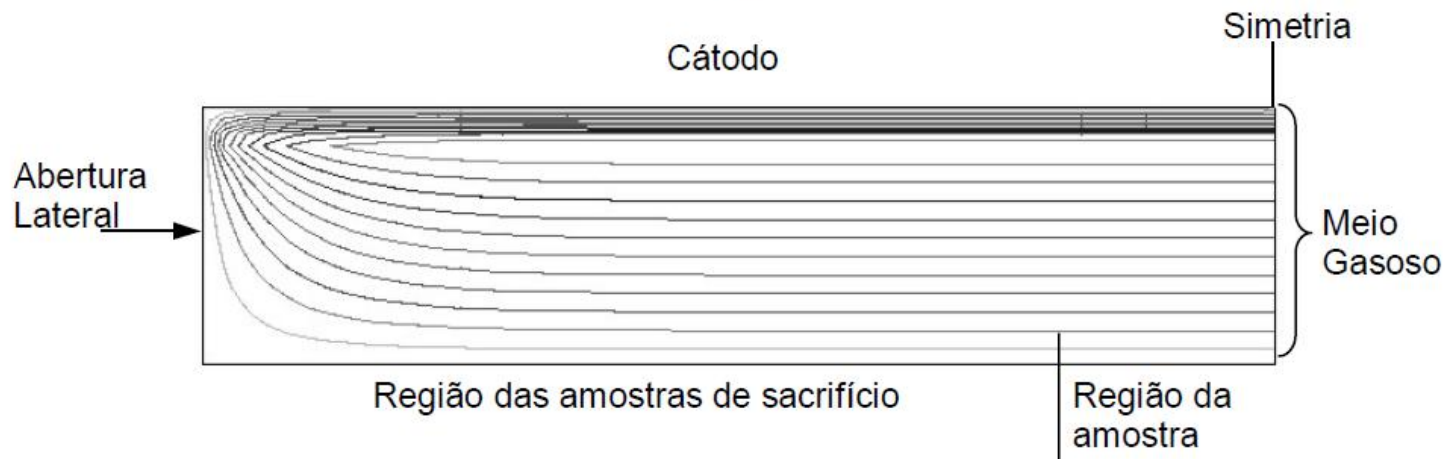
Analogia (exemplo)



Analogia (exemplo)



(a)



(b)

Sistemas de coordenadas

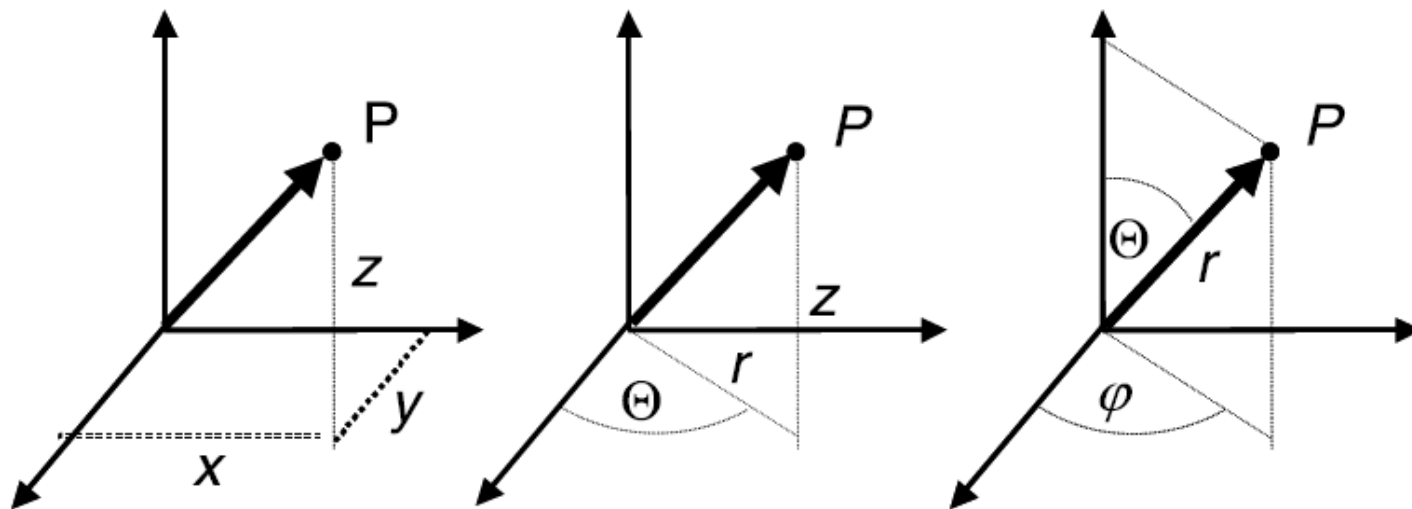


Fig. 2.3. Cartesian (*left*), cylindrical (*middle*), and spherical (*right*) coordinates

Sistemas de coordenadas

Para D constante

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} \right) \quad \text{Cartesiana}$$

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{D}{r} \left[\frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial C}{\partial r} \right) + \frac{\partial}{\partial \Theta} \left(\frac{1}{r} \frac{\partial C}{\partial \Theta} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(r \frac{\partial C}{\partial z} \right) \right] \quad \text{Cilíndrica}$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial C}{\partial t} &= \frac{D}{r^2} \left[\frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial C}{\partial r} \right) + \frac{1}{\sin \Theta} \frac{\partial}{\partial \Theta} \left(\sin \Theta \frac{\partial C}{\partial \Theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \Theta} \frac{\partial^2 C}{\partial \varphi^2} \right] \\ &= D \left[\frac{\partial^2 C}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial C}{\partial r} + \frac{1}{r^2 \sin^2 \Theta} \frac{\partial^2 C}{\partial \varphi^2} + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2 C}{\partial \Theta^2} + \frac{1}{r^2} \cot \Theta \frac{\partial C}{\partial \Theta} \right] \end{aligned}$$

Esférico

Sistemas de coordenadas - 1D

Para D constante

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad \text{Cartesiana} \quad \partial/\partial y = \partial/\partial z = 0$$

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 C}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial C}{\partial r} \right) \quad \text{Cilíndrica} \quad \partial/\partial z = \partial/\partial \Theta = 0$$

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 C}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial C}{\partial r} \right) \quad \text{Esférico} \quad \partial/\partial \phi = \partial/\partial \Theta = 0$$

Leis de Fick para meios Anisotrópicos

$$\mathbf{J} = -\mathbf{D}\nabla C$$

J não tem necessariamente a direção do gradiente de C

Ex: Estrutura não cúbica
compósitos
Policristais texturizados

$$\mathbf{D} = \begin{pmatrix} D_1 & 0 & 0 \\ 0 & D_2 & 0 \\ 0 & 0 & D_3 \end{pmatrix}$$

Simétrico

$$J_1 = -D_1 \frac{\partial C}{\partial x_1}$$

$$J_2 = -D_2 \frac{\partial C}{\partial x_2}$$

$$J_3 = -D_3 \frac{\partial C}{\partial x_3}$$

D pode ainda depender de C

Ex:

triclinic, monoclinic, and orthorhombic

$$D_1 \neq D_2 \neq D_3$$

uniaxial

trigonal, tetragonal, and hexagonal

$$D_1 = D_2 \neq D_3$$

cubic crystals

$$D_1 = D_2 = D_3 \equiv D$$