

Difusão em sólidos

Mecanismos de difusão

Prof. Rodrigo Perito Cardoso

Introdução

- De um ponto de vista atômico precisamos responder: “Como um átomo se move de um ponto a outro?”
- A rede cristalina restringe o movimento de átomos e limita os caminhos de difusão -> pode ser descrito de maneira “simples”
- Gases -> desordenada “random”
- Líquidos e sólidos amorfos -> nem “random” nem ordenado

Introdução

- Em sólidos -> Mecanismo de saltos -> frequência de saltos + distância dos saltos
- Depende de:
 - Estrutura cristalina
 - Natureza química do átomo
 - Mecanismo de difusão (pode ser correlacionado -> difusão mediada por defeitos)

Mecanismo Intersticial

- Soluto menor que os átomos da rede (solvente) -> H, N, C, O
- Sítios intersticiais:

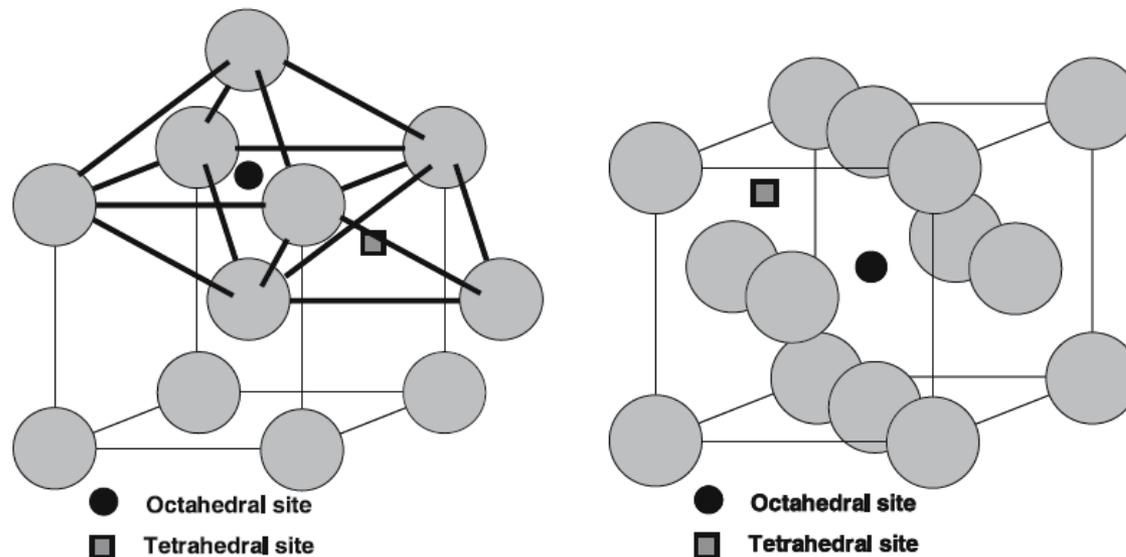


Fig. 6.1. Octahedral and tetrahedral interstitial sites in the bcc (*left*) and fcc (*right*) lattice

Mecanismo Intersticial

- Salto de um interstício para o outro (simples)
 - Não envolve defeitos
 - Energia de formação de defeitos não entra no coeficiente de difusão (elevado D)

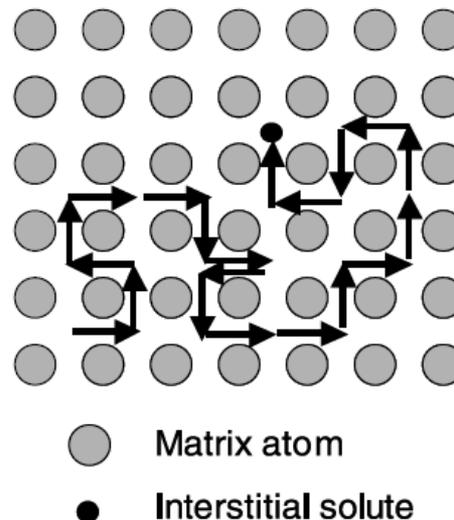


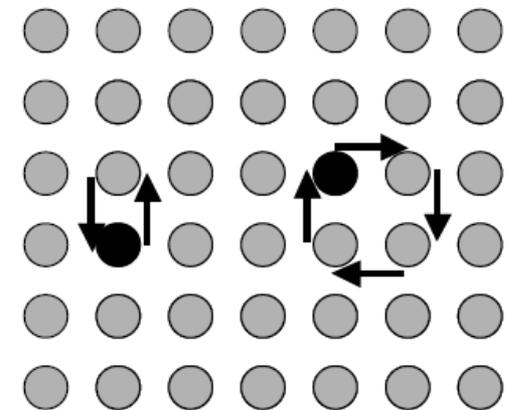
Fig. 6.2. Direct interstitial mechanism of diffusion

Mecanismos Coletivos

- Átomos do soluto e solvente
- Mecanismos:
 - Troca direta (improvável para estruturas compactas)
 - Troca em anel
 - Mov. de vários átomos
- Mecanismos “derrubados”

por Kirkendall

Exceção Cu-Boro (próximo à mudança de fase)



○ Matrix atom

● Tracer atom

Mecanismos Coletivos

- Comum em estruturas amorfas
 - Movimento “de lagarta”

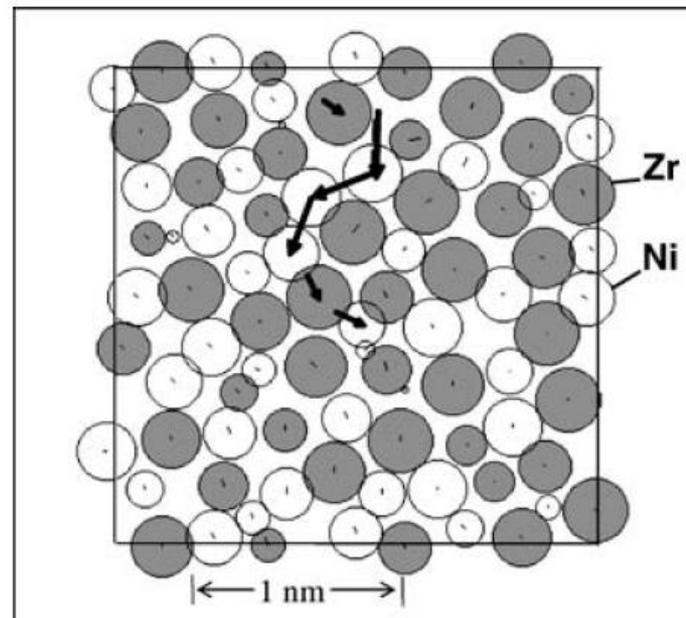


Fig. 6.4. Atom chain motion in an amorphous Ni-Zr alloy according to molecular dynamics simulations of TEICHLER [13]

Mecanismo das Vacâncias

- Aceito como mecanismo mais importante em cristais metálicos e iônicos

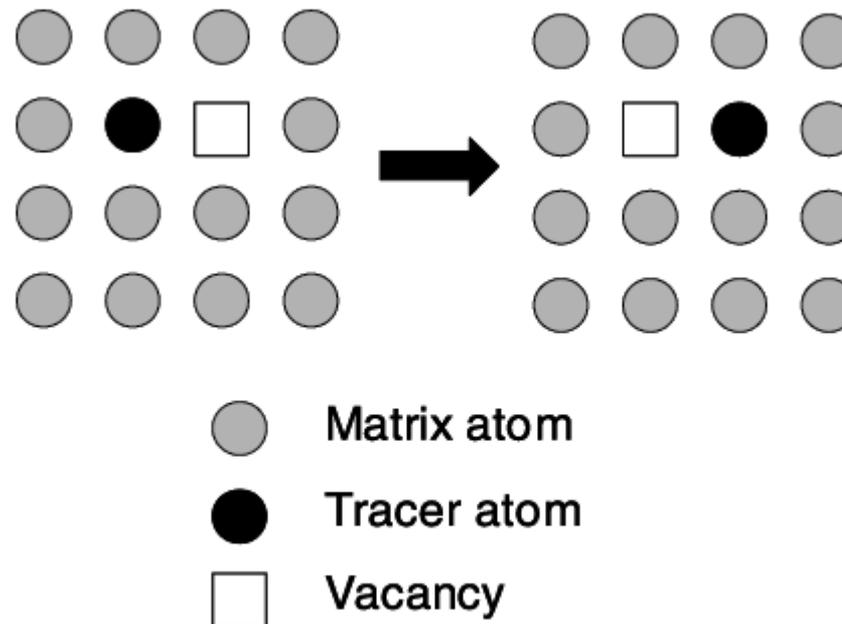


Fig. 6.5. Monovacancy mechanism of diffusion

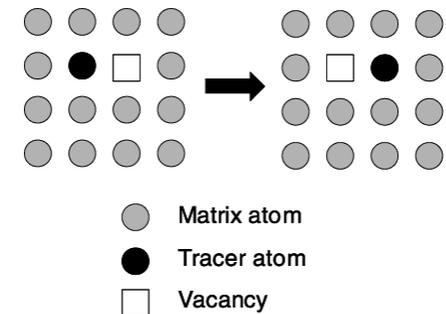
Mecanismo das Vacâncias

- Menor energia se comparado com troca direta ou anel

$$C_{1V}^{eq} = \exp\left(-\frac{G_{1V}^F}{k_B T}\right) = \exp\left(\frac{S_{1V}^F}{k_B}\right) \exp\left(-\frac{H_{1V}^F}{k_B T}\right)$$

$$\Gamma = \omega_{1V} C_{1V}^{eq} = \nu^0 \exp\left(\frac{S_{1V}^F + S_{1V}^M}{k_B}\right) \exp\left(-\frac{H_{1V}^F + H_{1V}^M}{k_B T}\right)$$

$$\Gamma_{tot} = Z\Gamma$$



6.5. Monovacancy mechanism of diffusion

- Dominante em auto-difusão e difusão substitucional

Mecanismo das Vacâncias

- Em ligas substitucionais -> importância as interações atrativas e repulsivas entre soluto e vacâncias

- Probabilidade de encontrar vacância próxima ao soluto

$$p = C_{1V}^{eq} \exp\left(\frac{G^B}{k_B T}\right)$$

← Energia de ligação Solute-vacância

$G_{1V}^F - G^B$ Energia de formação de uma vacância próxima ao soluto

$G^B > 0$ Atrativo

$G^B < 0$ Repulsivo

$$\Gamma_2 = Z\omega_2 p = Z\omega_2 C_{1V}^{eq} \exp\left(\frac{G^B}{k_B T}\right)$$

Frequência resultante

Mecanismo das divacâncias

- Significante para temperaturas elevadas
- Para CFC mono-vacância dominante até $2/3$ de T_f
- Equacionamento (comportamento) similar a mono-vacância

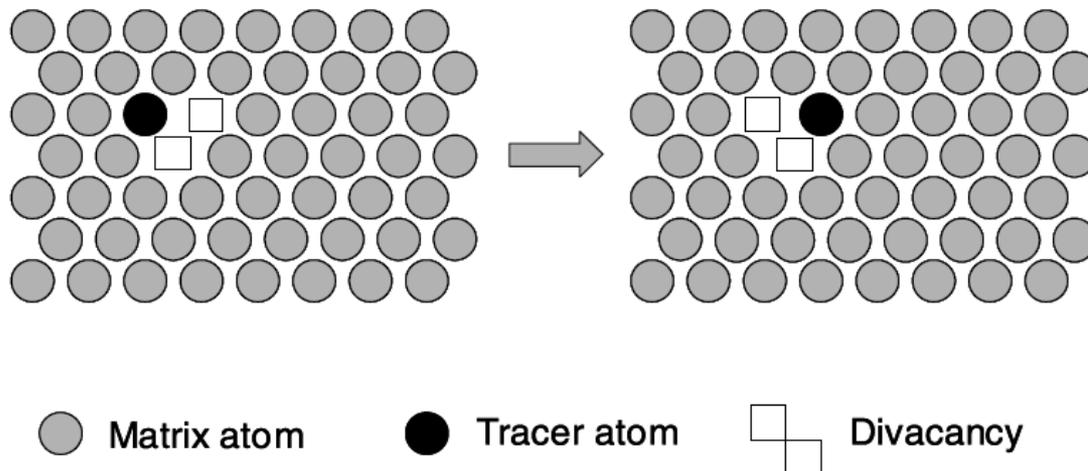


Fig. 6.6. Divacancy mechanism of diffusion in a close-packed structure

Mecanismo intersticial indireto

Interstitialcy

- Intersticial de tamanho próximo aos átomos da rede
- Mecanismo coletivo
- Menor importância em metais (exceto quando irradiados por prótons, nêutrons, elétrons...)
- Importante para estruturas “abertas” (ex: Si)

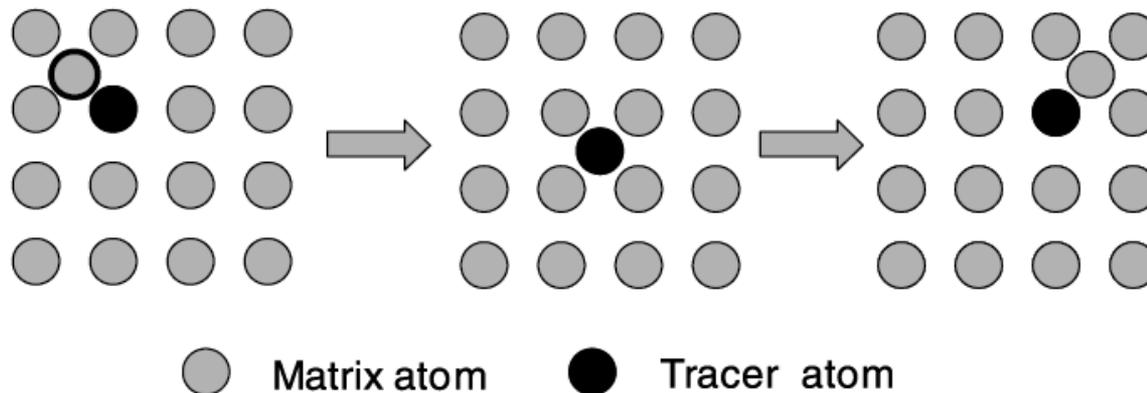


Fig. 6.7. Interstitialcy mechanism of diffusion (colinear jumps)

Troca intersticial Substitucional

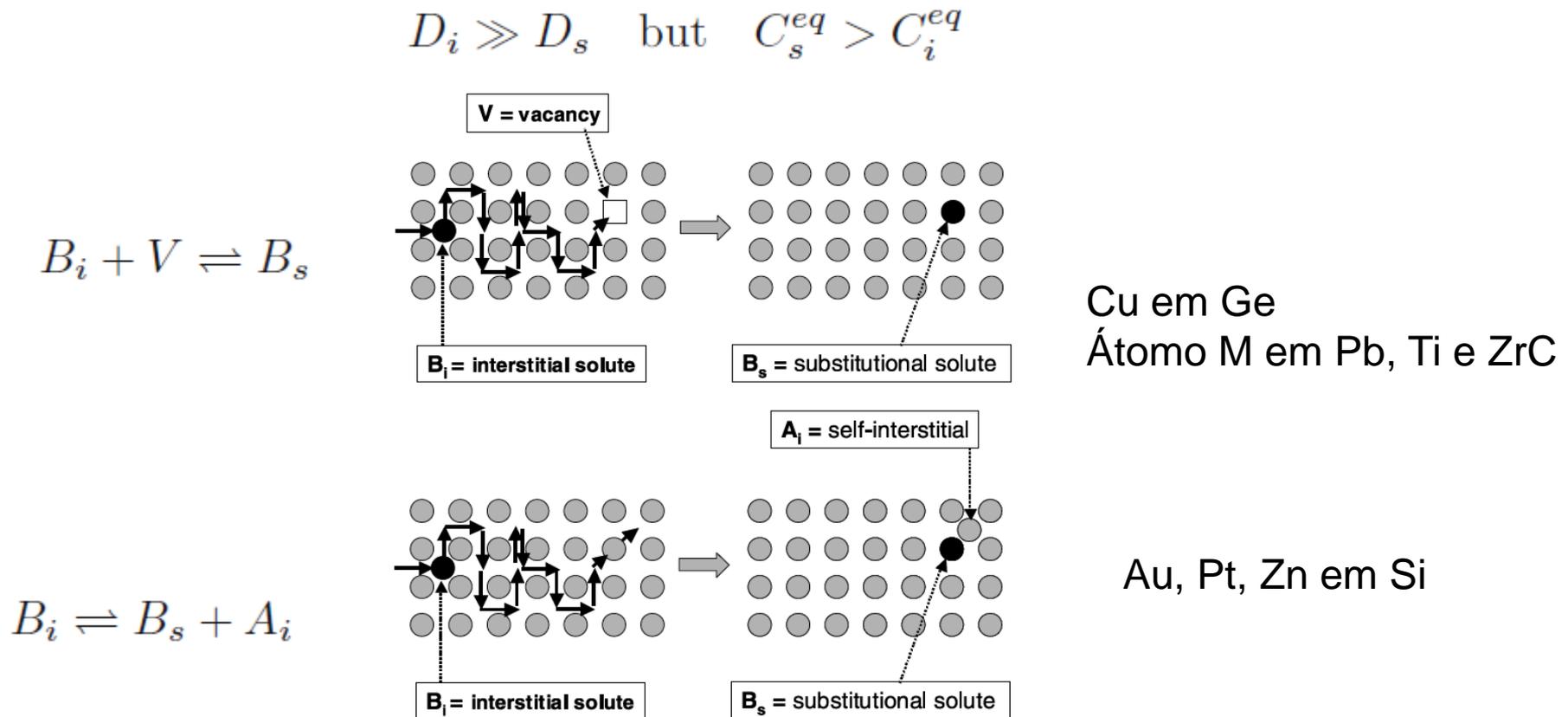


Fig. 6.8. Interstitial-substitutional exchange mechanisms of foreign atom diffusion.
Top: dissociative mechanism. Bottom: kick-out mechanism

- Eq. De Fick deve ser modificada (reação)
- Causa de perfil não “Fickniano”