Universidade Federal do Paraná
Setor de Tecnologia
Departamento de Engenharia Mecânica

Difusão em sólidos

Interdifusão e Efeito Kirkendall

Prof. Rodrigo Perito Cardoso

Introdução

- Até então só estudamos ligas diluídas (materiais “homogêneos”)
- Difusão em gradiente de concentração -> grande importância tecnológica
- na realidade o fluxo de difusão depende do gradiente de ***“Potencial Químico”***
  - ***Potencial Químico*** é proporcional à concentração para ligas diluídas e soluções sólidas ideais

Introdução

- O gradiente de potencial químico gera uma força motriz para difusão (*driving force)*
- Para interdifusão em uma liga binária AB o processo deve ser descrito por:
  - Coeficiente de difusão químico (*chemical coefficient)* ou
  - Coeficiente de interdifusão (*interdiffusion coefficient*)

Símbolo $\tilde{D}$

Introdução

- O coeficiente de interdifusão é normalmente dependente da concentração
- A interdifusão é devida ao movimento de átomos A e B -> com diferentes **coeficiente de difusão intrínsecos (D_A e D_B)**
- Esta diferença se manifesta no Efeito Kirkendall (deslocamento da zona de difusão com respeito aos extremos do par de difusão)

Exemplo de uma liga hipotética

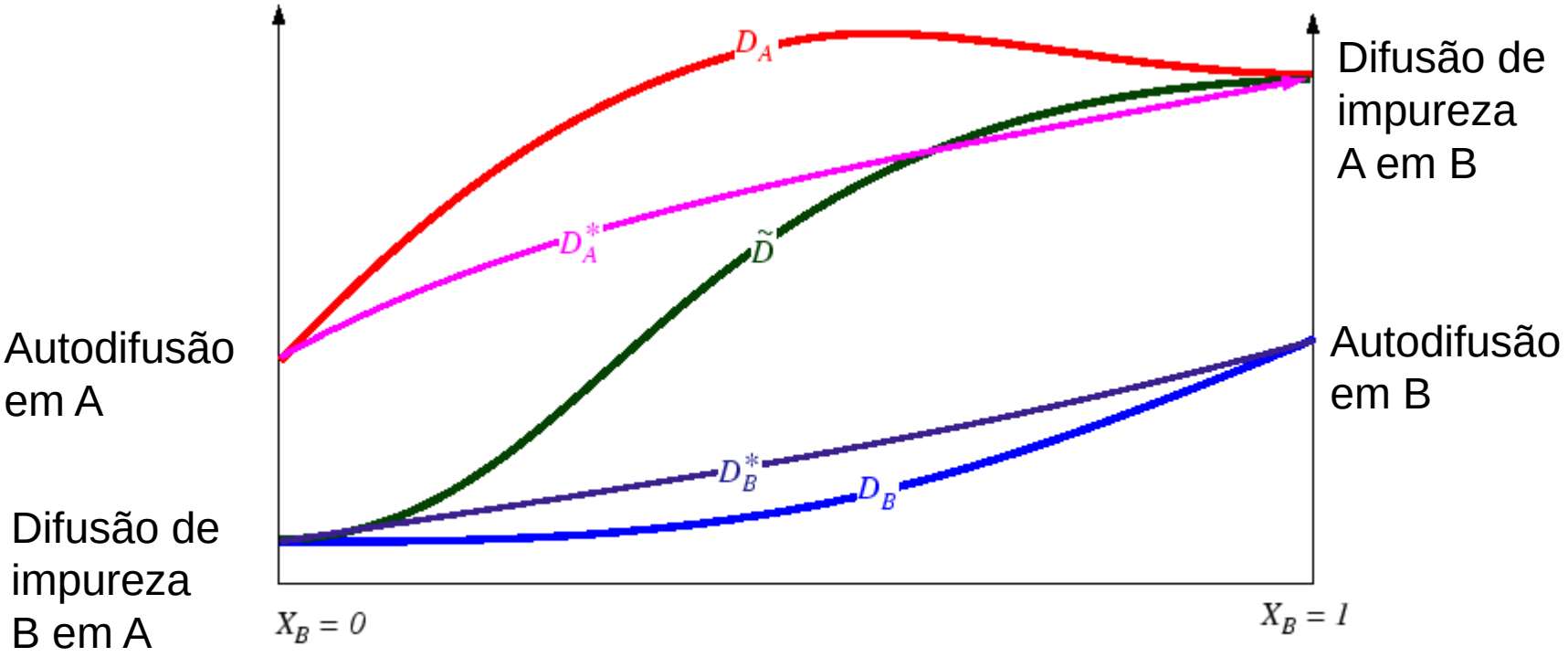


Figure 5-1: Graphical representation of the composition dependence of the various diffusivities.

Exemplo Fe-Ni

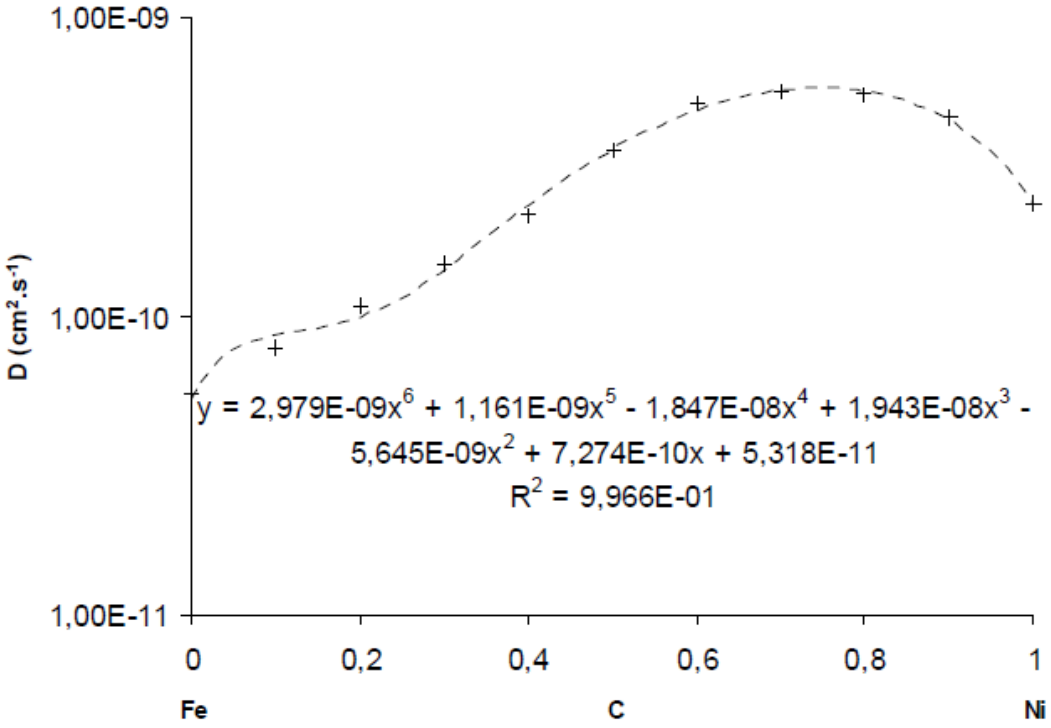


Fig. 2.13 – Coeficiente de difusão do níquel no ferro a 1150 °C para toda faixa de concentração, valores extraídos de SMITELLS (1992).

Interdifusão ou difusão química

- Átomos difundindo estão sujeitos a ambientes químicos diferentes (Coeficiente de difusão dependente da concentração). Assim temos a segunda lei de Fick:

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

Driving force interna

- Eq. Diferencial parcial não linear
  - Sem solução analítica geral
  - Difícil de acessar $\tilde{D}$ teoricamente
  - Entretanto é possível calcular $\tilde{D}$ de um perfil de difusão

Transformação de Boltzmann

(essencial para a determinação de $\tilde{D}$)

- Em 1894, Boltzmann propôs uma mudança de variáveis para transforma a Eq. Dif. Parcial não linear em uma Eq. Dif. Ordinária não linear

Regra da cadeia

$$\eta \equiv \frac{x - x_M}{2\sqrt{t}}$$

$$\frac{\partial}{\partial x} \equiv \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\eta}\frac{\partial \eta}{\partial x} = \frac{1}{2\sqrt{t}}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\eta}$$

$$\frac{\partial}{\partial t} \equiv \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\eta}\frac{\partial \eta}{\partial t} = -\frac{x - x_M}{4t^{3/2}}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\eta} = -\frac{\eta}{2t}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\eta}$$

Variável combina variável espacial e temporal

x_M -> plano de referência (Plano de Matano a ser definido)

Transformação de Boltzmann

$$\eta \equiv \frac{x - x_M}{2\sqrt{t}}$$

$$\begin{cases} \dfrac{\partial}{\partial x} \equiv \dfrac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\eta}\dfrac{\partial \eta}{\partial x} = \dfrac{1}{2\sqrt{t}}\dfrac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\eta} \\ \dfrac{\partial}{\partial t} \equiv \dfrac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\eta}\dfrac{\partial \eta}{\partial t} = -\dfrac{x - x_M}{4t^{3/2}}\dfrac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\eta} = -\dfrac{\eta}{2t}\dfrac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\eta} \end{cases}$$

Aplicando a transformação em

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x}\left[\tilde{D}(C)\frac{\partial C}{\partial x}\right]$$

obtemos

$$\frac{\partial}{\partial x}\left[\tilde{D}(C)\frac{\partial C}{\partial x}\right] = \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\eta}\frac{\partial \eta}{\partial x}\left[\frac{\tilde{D}(C)}{2\sqrt{t}}\frac{\mathrm{d}C}{\mathrm{d}\eta}\right] = \frac{1}{4t}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\eta}\left[\tilde{D}(C)\frac{\mathrm{d}C}{\mathrm{d}\eta}\right]$$

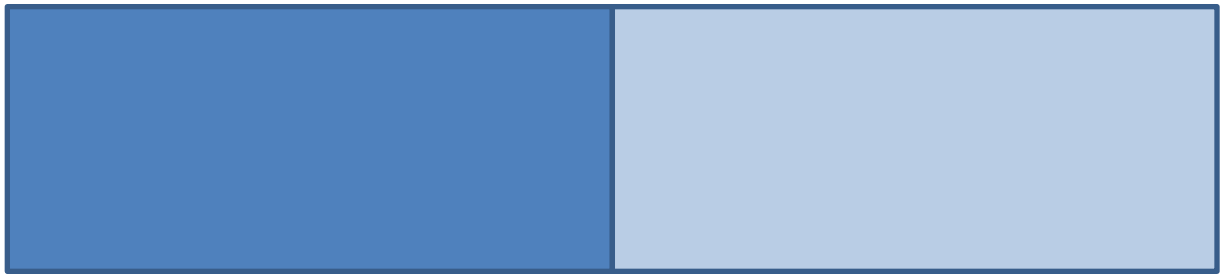
$$-2\eta\frac{\mathrm{d}C}{\mathrm{d}\eta} = \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\eta}\left[\tilde{D}(C)\frac{\mathrm{d}C}{\mathrm{d}\eta}\right]$$

Segunda lei de Fick como uma equação diferencia ordinária para $C(\eta)$

Método de Boltzmann-Matano

- Com a eq. transformada podemos deduzir o coeficiente de difusão de um perfil de concentração experimental. Se, conforme sugerido por Matano o seguinte experimento for realizado:

$$C = C_L \quad \text{for} \quad (x < 0,\, t = 0)$$
$$C = C_R \quad \text{for} \quad (x > 0,\, t = 0)$$



Par de difusão deve ser semi-infinito

Método de Boltzmann-Matano

- Para um tempo t de tratamento um perfil de difusão irá se desenvolver

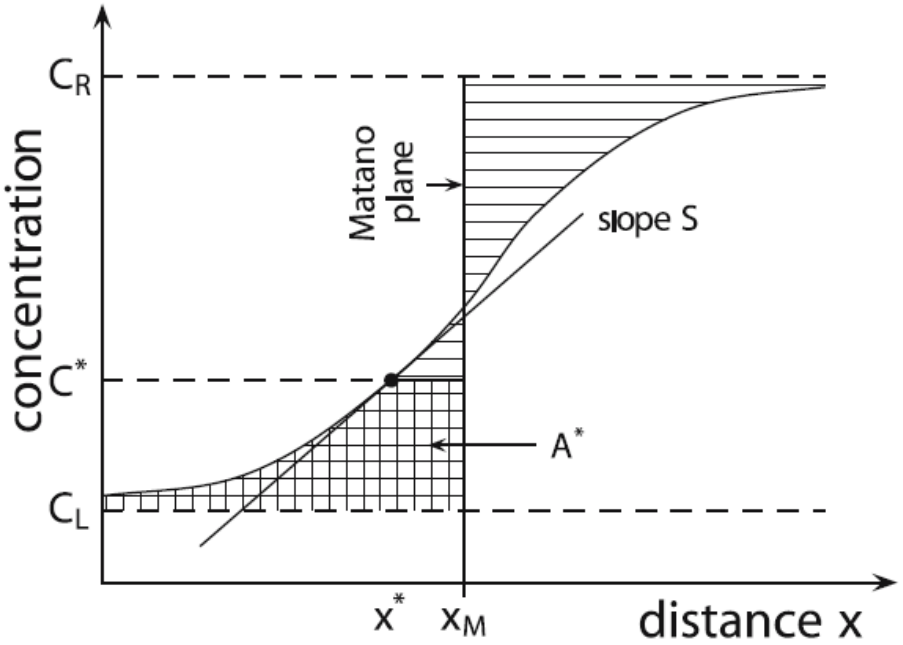
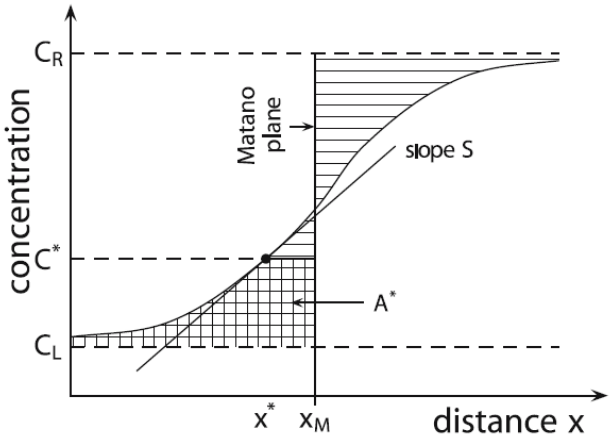


Fig. 10.1. Schematic illustration of the Boltzmann-Matano method for a binary diffusion couple with starting compositions C_L and C_R

Método de Boltzmann-Matano

$$-2\eta\frac{\mathrm{d}C}{\mathrm{d}\eta} = \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\eta}\left[\tilde{D}(C)\frac{\mathrm{d}C}{\mathrm{d}\eta}\right]$$



Integrando entre C_L e uma concentração aleatória C*

$$-2\int_{C_L}^{C^*}\eta\mathrm{d}C = \tilde{D}\left(\frac{\mathrm{d}C}{\mathrm{d}\eta}\right)_{C^*} - \tilde{D}\left(\frac{\mathrm{d}C}{\mathrm{d}\eta}\right)_{C_L}$$

$$\tilde{D}(C^*) = -2\frac{\int_{C_L}^{C^*}\eta\mathrm{d}C}{(\mathrm{d}C/\mathrm{d}\eta)_{C=C^*}}$$

"zero" corpo semi-infinito

Retornando as variáveis, lembrando que $\eta \equiv \dfrac{x - x_M}{2\sqrt{t}}$

$$\tilde{D}(C^*) = -\frac{1}{2t}\frac{\int_{C_L}^{C^*}(x - x_M)\mathrm{d}C}{(\mathrm{d}C/\mathrm{d}x)_{C^*}}$$

$$\frac{\partial}{\partial x} \equiv \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\eta}\frac{\partial\eta}{\partial x} = \frac{1}{2\sqrt{t}}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\eta}$$

Equação de Boltzmann-Matano (determina D para C*)

Resta ainda determinar x_M

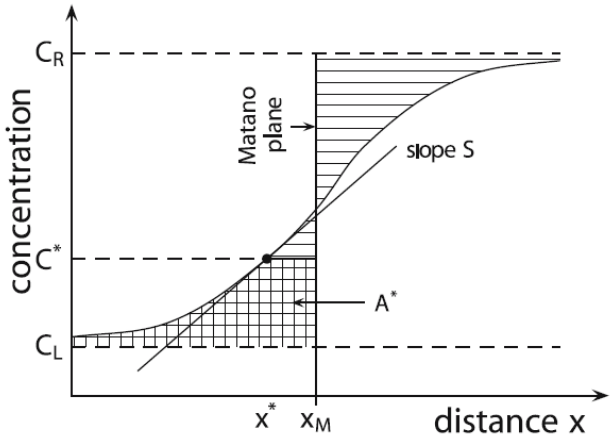
Método de Boltzmann-Matano

- Como determinar x_M (plano de Matano)

integrando $-2\eta\frac{\mathrm{d}C}{\mathrm{d}\eta} = \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\eta}\left[\tilde{D}(C)\frac{\mathrm{d}C}{\mathrm{d}\eta}\right]$

entre C_L e C_R

$$\int_{C_L}^{C_R} \eta \mathrm{d}C = 0$$



$$\underbrace{\int_{-\infty}^{x_M} [C(x) - C_L]\,\mathrm{d}x}_{gain} = \underbrace{\int_{x_M}^{\infty} [C_R - C(x)]\,\mathrm{d}x}_{loss}$$

Integrando por partes

$$(C_L - C_R)x_M + \int_{C_L}^{C_M} x\mathrm{d}C + \int_{C_M}^{C_R} x\mathrm{d}C = 0$$

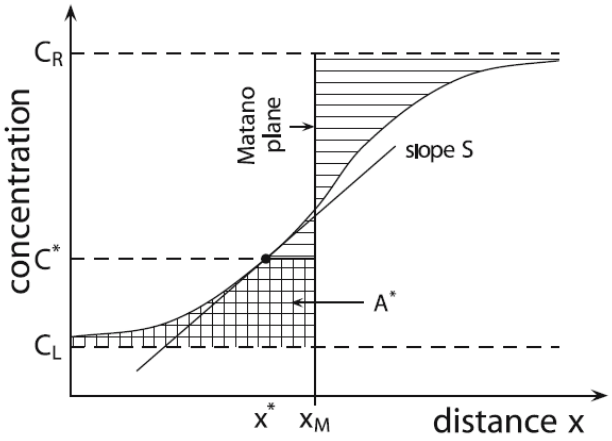
Método de Boltzmann-Matano

$$(C_L - C_R)x_M + \int_{C_L}^{C_M} x\mathrm{d}C + \int_{C_M}^{C_R} x\mathrm{d}C = 0$$

Se escolhermos x_M como a origem do sistema de coordenadas (x_M =0)

$$\int_{C_R}^{C_M} x\mathrm{d}C + \int_{C_M}^{C_L} x\mathrm{d}C = 0$$

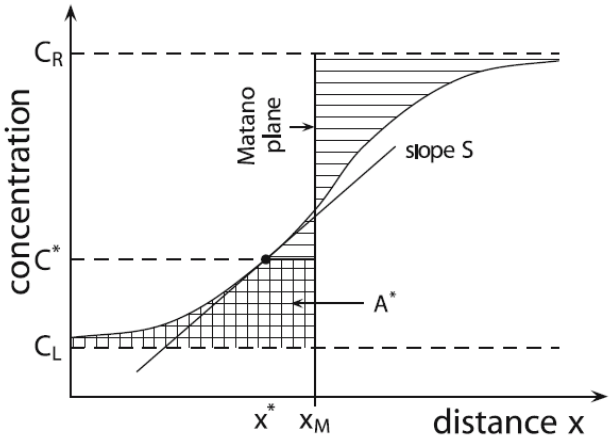
Áreas iguais -> determinação de x_M



Método de Boltzmann-Matano

- Determinação do coeficiente de difusão a partir de um perfil experimental:
  - Determinar o plano de Matano e usar esta posição como a origem de x
  - Escolher C* e determinar $\int_{C_L}^{C^*} x\mathrm{d}C$
  - Determinar $(\mathrm{d}C/\mathrm{d}x)_{C^*}$
  - Determinar $\tilde{D}(C^*)$ usando:

$$\tilde{D}(C^*) = -\frac{1}{2t}\frac{\int_{C_L}^{C^*}(x - x_M)\mathrm{d}C}{(\mathrm{d}C/\mathrm{d}x)_{C^*}} = -A^*/(2tS)$$



Método de Boltzmann-Matano

- Cuidados:
  - Válido para corpos infinitos (C não varia nas extremidades)
  - Grandes erros para pontos distantes do plano de Matano (área e inclinação pequenas)
  - Se usarmos marcadores o plano de Matano será normalmente diferente do plano de Kirkendall (marcadores) para $t \neq 0$
  - Método se aplica quando o volume do par de difusão não varia devido a interdifusão

Método de Boltzmann-Matano

- Modificação do método por Sauer e Freise
  - Perfil de concentração normalizado

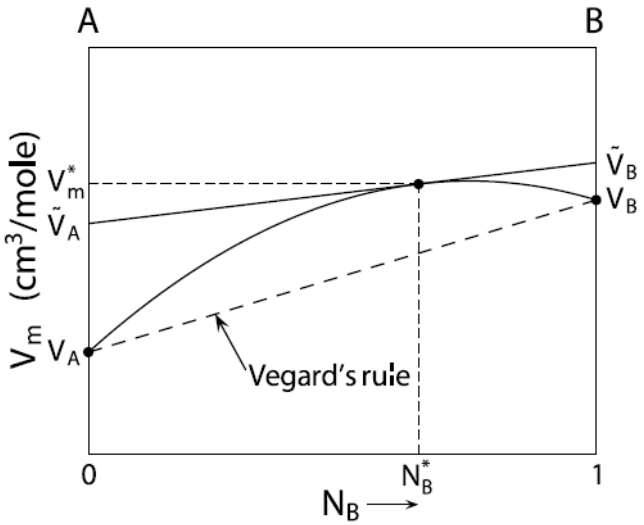
$$Y = \frac{C - C_R}{C_L - C_R}$$

$$\tilde{D}(C^*) = \frac{1}{2t(\mathrm{d}C/\mathrm{d}x)_{x^*}} \left[(1 - Y) \int_{x^*}^{\infty} (C^* - C_R)\mathrm{d}x + Y \int_{-\infty}^{x^*} (C_L - C^*)\mathrm{d}x \right]$$

Não necessita determinar o plano de Matano, eliminando possíveis erros, entretanto traz duas integrais

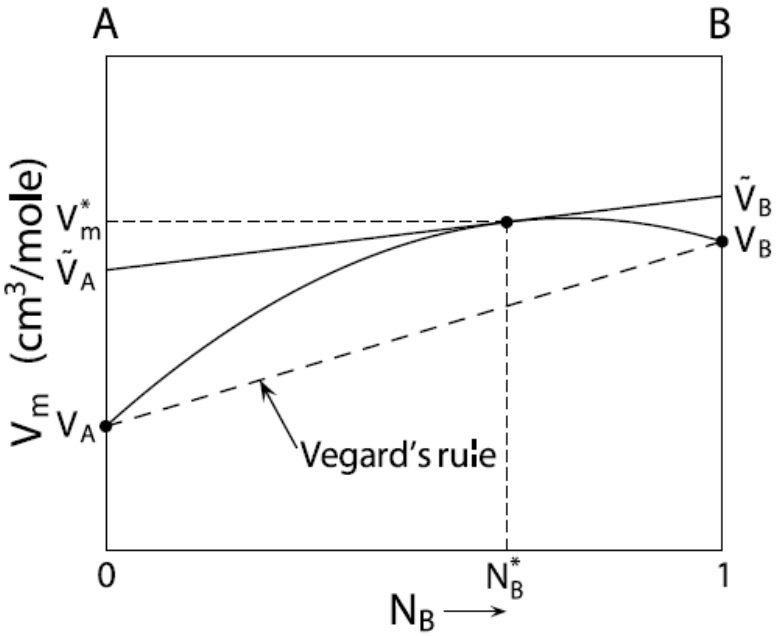
Método Sauer-Freise

- Se o volume do par te difusão varia a equação de Boltzmann-Matano não se aplica
- Lei de Fick necessita de um termo de correção
- Variação de volume acontece quando o volume molar da mistura desvia de $V_m = V_A N_A + V_B N_B$



Método Sauer-Freise

- Ligas não ideais sempre desviam da regra de Vegard (variação de volume).
- Pares podem expandir (desvio positivo) ou encolher (desvio negativo)



Volume molar

Fração molar

$$V_m = V_A N_A + V_B N_B$$

regra de Vegard (mistura mecânica)

$$V_m = \tilde{V}_A N_A + \tilde{V}_B N_B$$

Método Sauer-Freise

- Usando a concentração molar normalizada Sauer-Freise deduziram a solução para interdifusão com variação de volume

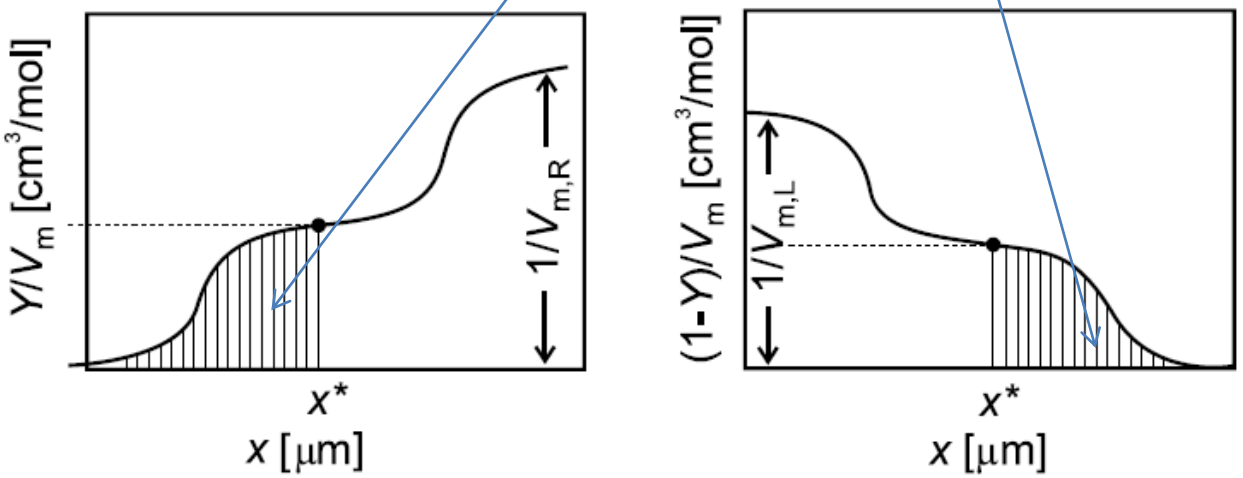
$$Y = \frac{N_i - N_i^R}{N_i^L - N_i^R}$$

$$\tilde{D}(Y^*) = \frac{V_m}{2t(dY/\mathrm{d}x)_{x^*}} \left[(1 - Y^*) \int_{-\infty}^{x^*} \frac{Y}{V_m} \mathrm{d}x + Y^* \int_{x^*}^{+\infty} \frac{1 - Y}{V_m} \mathrm{d}x \right]$$

Necessidade de determinar com precisão:

•Duas integrais

•Uma derivada



Gráficos construídos a partir do gradiente de concentração e do gráfico de volume molar

Difusão intrínseca e Efeito Kirkendall

- Até agora consideramos um único coeficiente de interdifusão para aos dois elementos
- Em geral existem dois coeficientes intrínsecos (dependentes da concentração) – referencial na rede cristalina

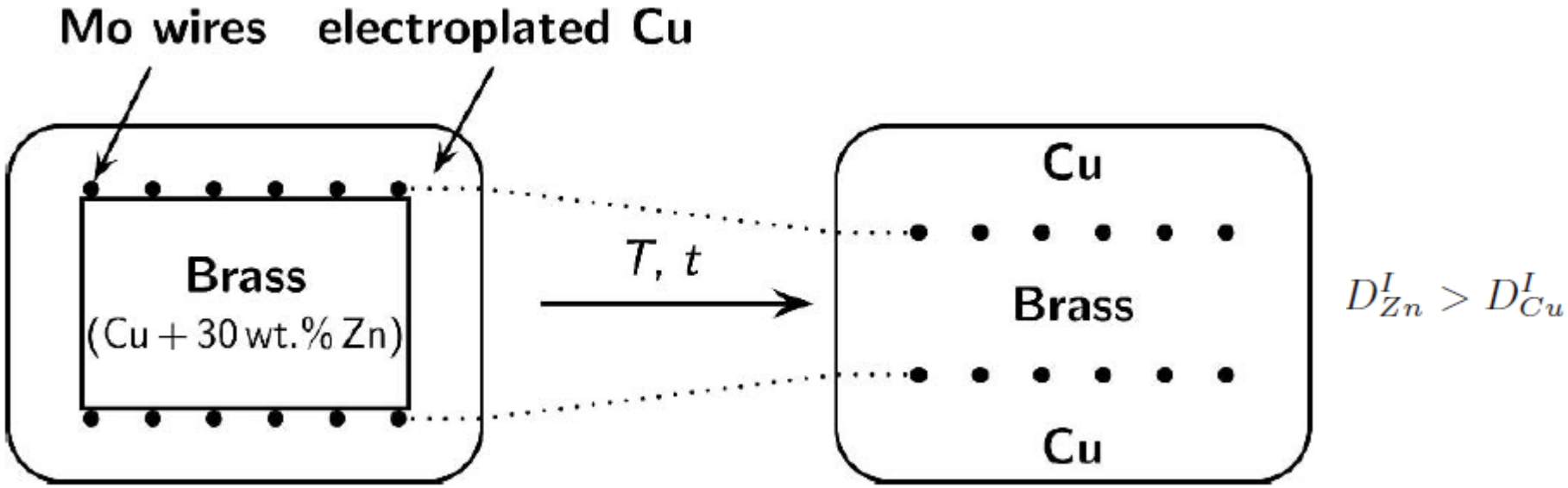
D_A^I D_B^I

- Existe um único processo difusivo (inter-mistura)
- Para uma referência fixa na rede cristalina

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

Difusão intrínseca e Efeito Kirkendall

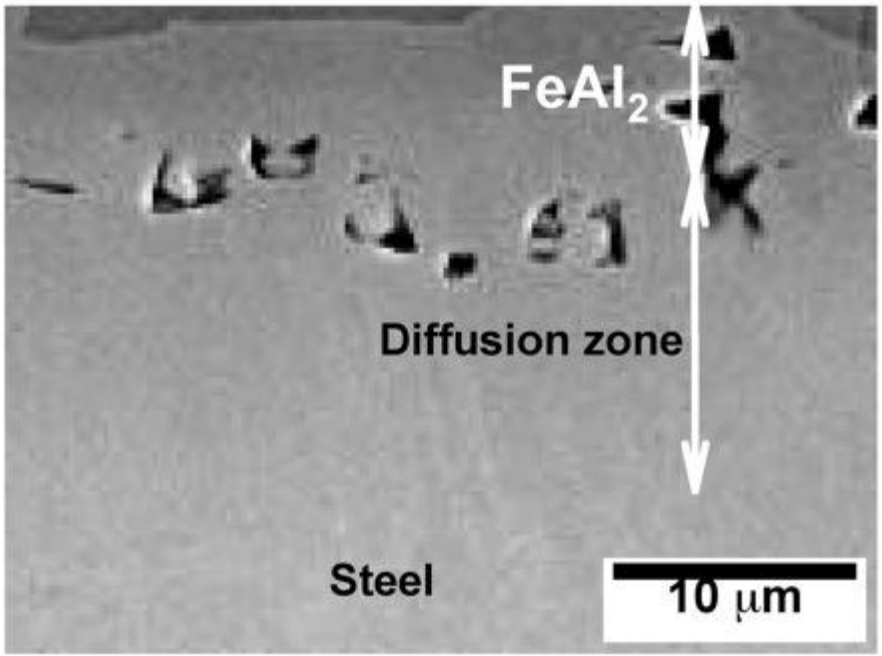
- Com fluxos da A e B normalmente diferentes
  - Um lado do par “cresce” outro “encolhe”
- Experimento de Kirkendall (1940):

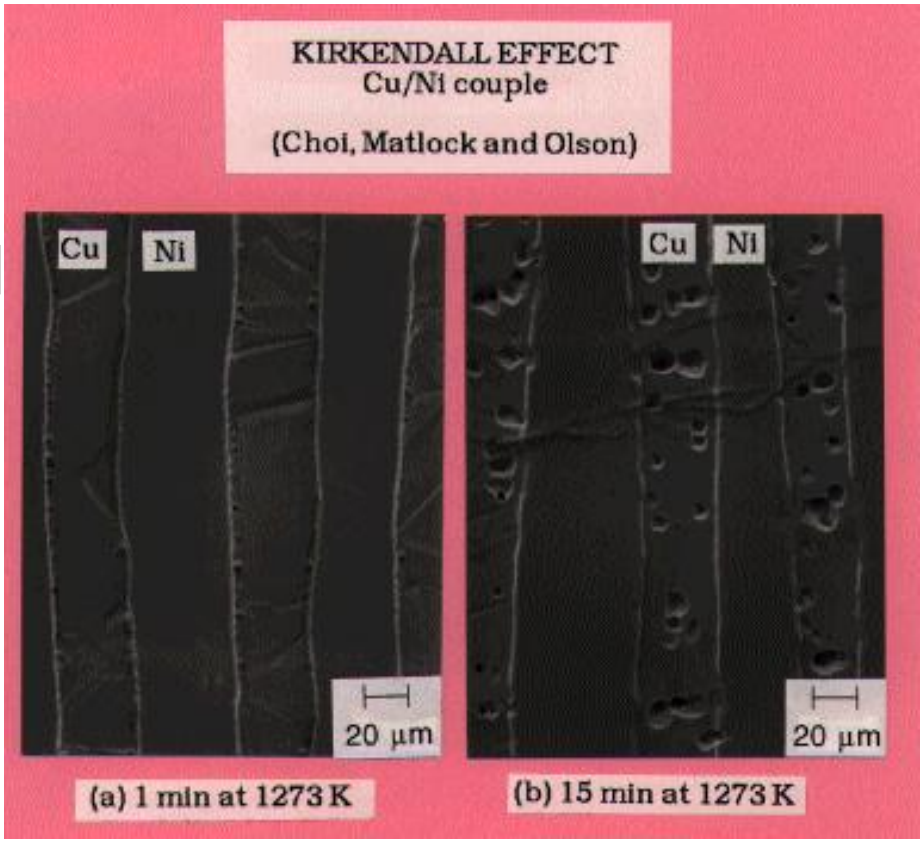


Efeito presente em muitos pares (substitucional)

Difusão intrínseca e Efeito Kirkendall

- Manifestações do efeito Kirkendall
  - Porosidade
  - Tensões internas
  - Deformação do material





Difusão intrínseca e Efeito Kirkendall

- Antes de 1940 aceitava-se que o mecanismo de difusão era troca direta ou em anel ($\therefore D_A=D_B$), que não explicam o efeito Kirkendall
- O efeito Kirkendall deu suporte para o mecanismo de vacâncias
- Movimento do plano de Kirkendall (marcadores) $x_K = K\sqrt{t}$ Comportamento parabólico

K depende da temperatura

- Dependência indica processo controlado por difusão

Difusão intrínseca e Efeito Kirkendall

- Velocidade do plano $x_K = K\sqrt{t}$

$$v_K \equiv \frac{dx_K}{\mathrm{d}t} = \frac{x_K}{2t}$$

- A parti da posição do plano pode-se deduzir

$$\frac{D_A^I}{D_B^I} = \frac{\tilde{V}_A}{\tilde{V}_B}\left[\frac{N_A^R \int_{-\infty}^{x_K} \frac{1}{V_m}(N_A - N_A^L)\mathrm{d}x - N_A^L \int_{x_K}^{\infty} \frac{1}{V_m}(N_A^R - N_A)\mathrm{d}x}{-(N_B^R)\int_{-\infty}^{x_K} \frac{1}{V_m}(N_A - N_A^L)\mathrm{d}x + N_B^L \int_{x_K}^{\infty} \frac{1}{V_m}(N_A^R - N_A)\mathrm{d}x}\right]$$

Equação de Darken

- Darken foi o primeiro a descrever o processo teoricamente
- A velocidade de Kirkendall pode ser escrita:

$$v_K = -(\tilde{V}_A j_A + \tilde{V}_B j_B)$$

$$\mathrm{d}C_A = -(\tilde{V}_B/\tilde{V}_A)\mathrm{d}C_B \longrightarrow v_K = \tilde{V}_B(D_B^I - D_A^I)\frac{\partial C_B}{\partial x}$$

Na referencia do laboratório $J = -D_i^I \frac{\partial C_i}{\partial x} \pm v_K C_i \quad i = A, B$

$$\tilde{D} = C_B \tilde{V}_B D_A^I + C_A \tilde{V}_A D_B^I$$

Possibilidade de medir o coeficiente de difusão intrínseca a partir da velocidade Kirkendall e do coeficiente de difusão químico

Equação de Darken

- De um ponto de vista fundamental

Potencial químico
(Verdadeira força motriz)

$$j_i = -B_i C_i \frac{\partial \mu_i}{\partial x} \qquad \mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i$$

Mobilidade

Atividade

Mobilidade e coeficiente de difusão de um traçador são correlacionados por

$$D_i^* = B_i RT$$

Equação de Darken

- De um ponto de vista fundamental

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i \qquad D_i^* = B_i RT$$

$$C_A = N_A / V_m \qquad \mathrm{d}N_A = (V_m^2 / \tilde{V}_A)\mathrm{d}C_A$$

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

Combinando tudo:

$$D_A^I = D_A^* \frac{V_m}{\tilde{V}_B} \frac{\partial \ln a_A}{\partial \ln N_A} \qquad D_B^I = D_B^* \frac{V_m}{\tilde{V}_A} \frac{\partial \ln a_B}{\partial \ln N_B}$$

Relação entre coeficiente de difusão intrínseco e de um traçador

Equação de Darken

$$D_A^I = D_A^* \frac{V_m}{\tilde{V}_B} \frac{\partial \ln a_A}{\partial \ln N_A} \qquad D_B^I = D_B^* \frac{V_m}{\tilde{V}_A} \frac{\partial \ln a_B}{\partial \ln N_B}$$

$$\Phi \equiv \partial \ln a_i / \partial \ln N_i$$

Fator termodinâmico

Da termodinâmica

Coeficiente de atividade termodinâmica

$$\Phi = \frac{N_A N_B}{RT} \frac{\mathrm{d}^2 G}{\mathrm{d} N_i^2} = \frac{\partial \ln a_i}{\partial \ln N_i} = 1 + \frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial \ln N_i} \qquad \gamma_i \equiv a_i / N_i$$

$$\Phi = \frac{\partial \ln a_A}{\partial \ln N_A} = \frac{\partial \ln a_B}{\partial \ln N_B}$$

Relação de Gibbs-Duhem

Equação de Darken

Retrabalhando as equações

$$\tilde{D}_{Darken} = (N_A D_B^* + N_B D_A^*)\,\Phi$$

Para solução ideal

$$\gamma_i = 1$$

$$a_i = N_i$$

$$\Phi = 1$$

$\Phi = 1$ Para ligas diluídas

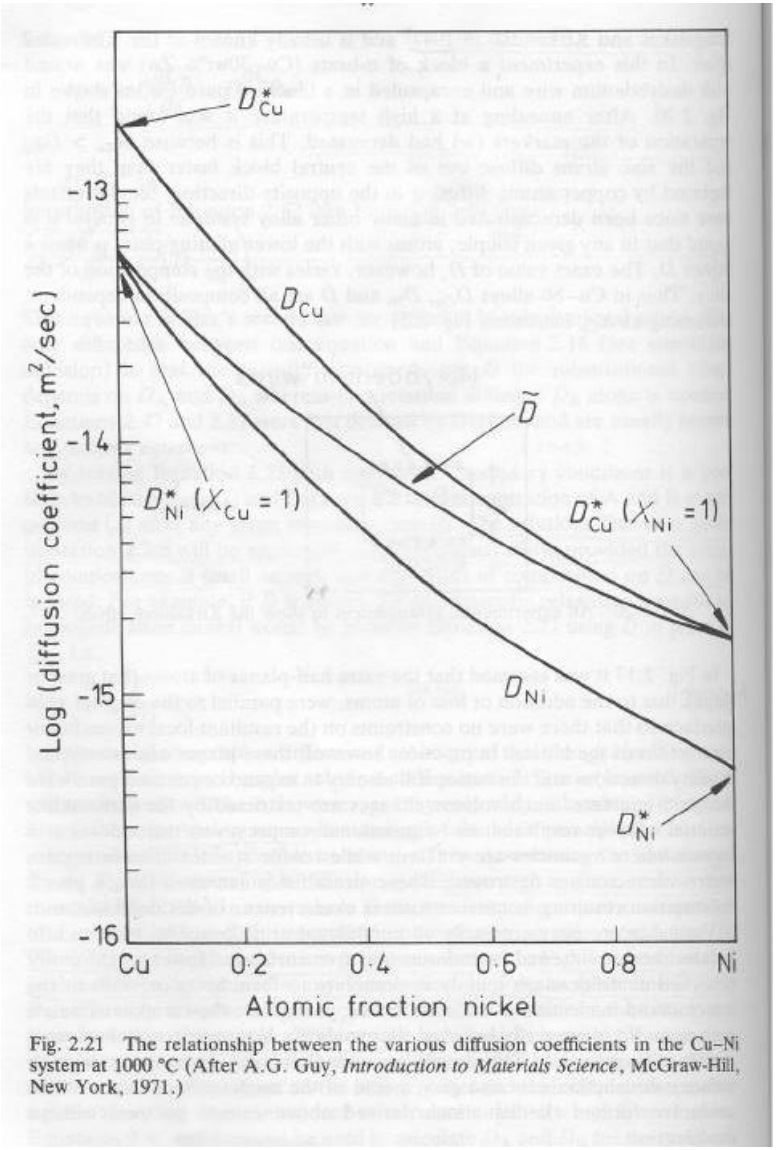


Fig. 2.21 The relationship between the various diffusion coefficients in the Cu–Ni system at 1000 °C (After A.G. Guy, *Introduction to Materials Science*, McGraw-Hill, New York, 1971.)

Equação de Darken-Manning

- Foi detectado que as equações de Darken são aproximações (considera a concentração de vacâncias em equilíbrio térmico)
- Para a ocorrência do efeito Kirkendall em um lado devem ser geradas vacância e em outro estas devem "desaparecer" -> fluxo de vacâncias para manter o equilíbrio
- "*Vacancy-wind*" -> adicionar termo de correção

Equação de Darken-Manning

- Causa da diferença -> fator de correlação
- Com a correção do “vacancy wind”:

$$D_A^I = D_A^* \frac{V_m}{\tilde{V}_B} \Phi r_A \qquad D_B^I = D_B^* \frac{V_m}{\tilde{V}_A} \Phi r_B$$

- O fator de vacancy-wind pode ser expresso:

$$r_A = \frac{f_{AA} - N_A f_{AB}^{(A)}/N_B}{f_A} \qquad r_B = \frac{f_{BB} - N_A f_{AB}^{(B)}/N_A}{f_A}$$

f_i Fator de correlação do isótopo

f_{ij} Fator de correlação coletivo

Equação de Darken-Manning

- Fator de correção total S

$$Darken\text{-}Manning\ equation$$

$$\tilde{D} = (N_A D_B^* + N_B D_A^*)\, \Phi S = \tilde{D}_{Darken} S$$

$$S = \frac{N_A D_B^* r_B + N_B D_A^* r_A}{N_A D_B^* + N_B D_A^*} \qquad Manning\ factor$$

- Aproximação de Manning (liga randomica)

$$r_A = 1 + \frac{(1-f)}{f} \frac{N_A (D_A^* - D_B^*)}{(N_A D_A^* + N_B D_B^*)}$$

$$r_B = 1 + \frac{(1-f)}{f} \frac{N_A (D_B^* - D_A^*)}{(N_A D_A^* + N_B D_B^*)}$$

Átomos distribuídos aleatoriamente com taxa de troca vacância-átomo diferente

Equação de Darken-Manning

- Se $D_A^* \geq D_B^*$

Nos limites

$$1.0 \leq r_A \leq \frac{1}{f} \qquad 0.0 \leq r_B \leq 1.0$$

- Zona proibida $N_A \leq 1 - f$
  - r_B pode tomar valores negativos (fisicamente incompatível)

$$S = 1 + \frac{(1-f)}{f} \frac{N_A N_B (D_A^* - D_B^*)^2}{(N_A D_A^* + N_B D_B^*)(N_A D_B^* + N_B D_A^*)}$$

Nos limites

$$1 \leq S \leq 1/f$$

Normalmente próximo a 1

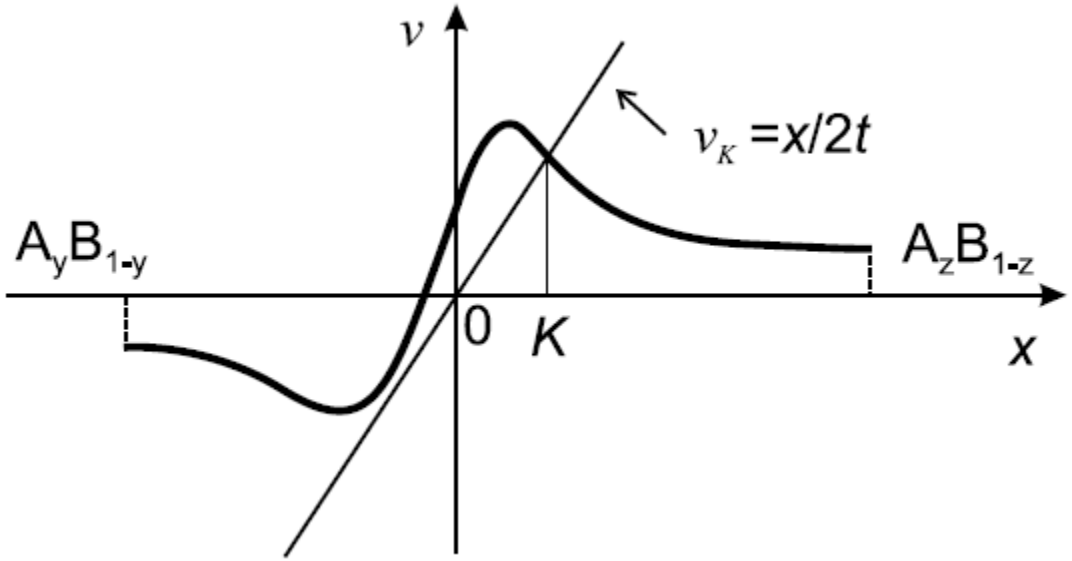
Estabilidade do plano de Kirkendall

- Migração de marcadores e Unicidade do plano de Kirkendall não foi questionada por muito tempo.
- Recentemente -> hipótese de mais de um plano de Kirkendall possível
- O plano pode ser Estável, Instável ou Múltiplo

Estabilidade do plano de Kirkendall

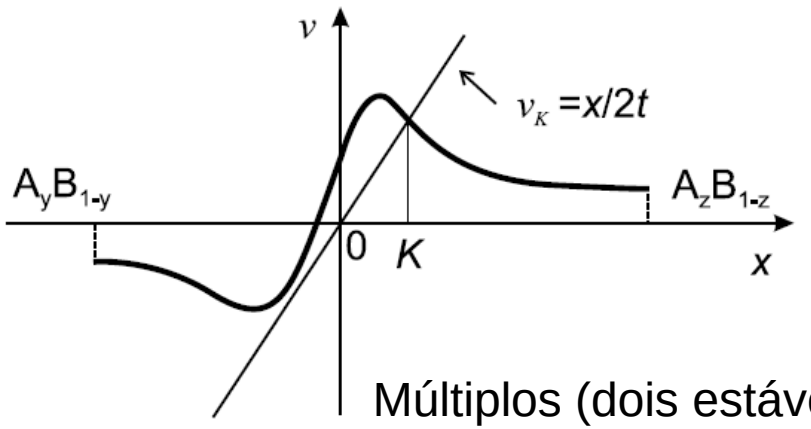
$$v = \tilde{V}_B (D_B^I - D_A^I) \frac{\partial C_B}{\partial x}$$

$$v_K = \frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}t} = \frac{x_K}{2t}$$

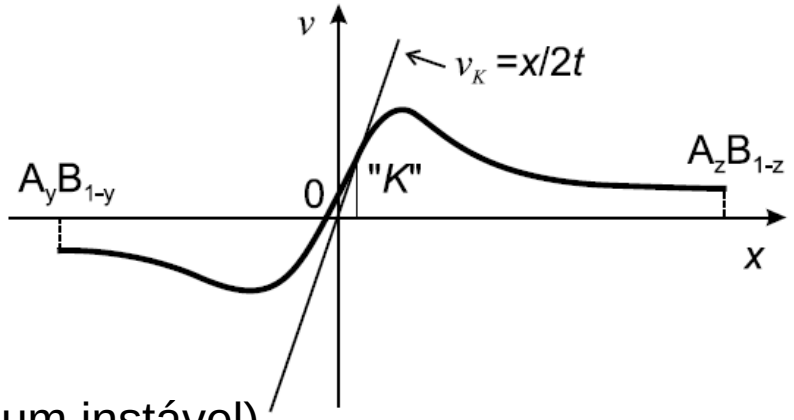


Estabilidade do plano de Kirkendall

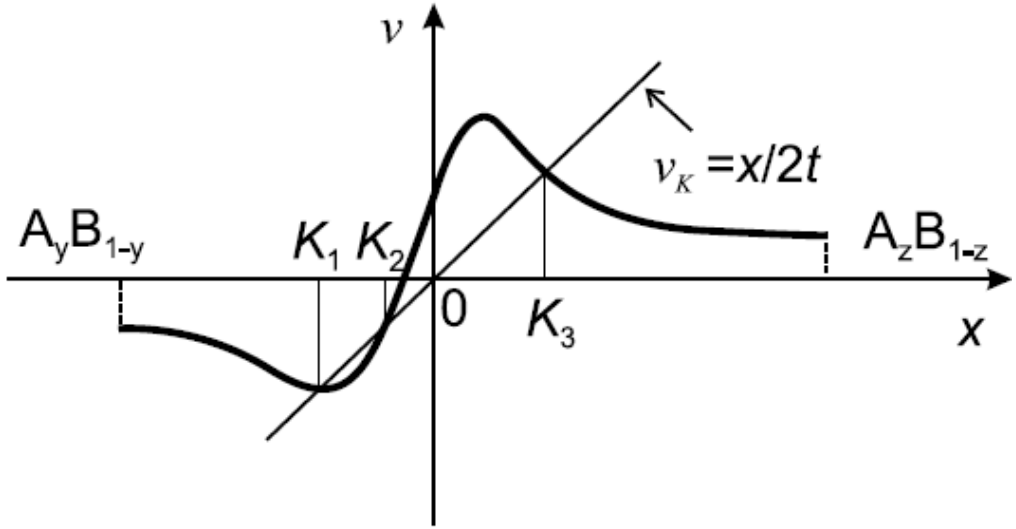
Estável



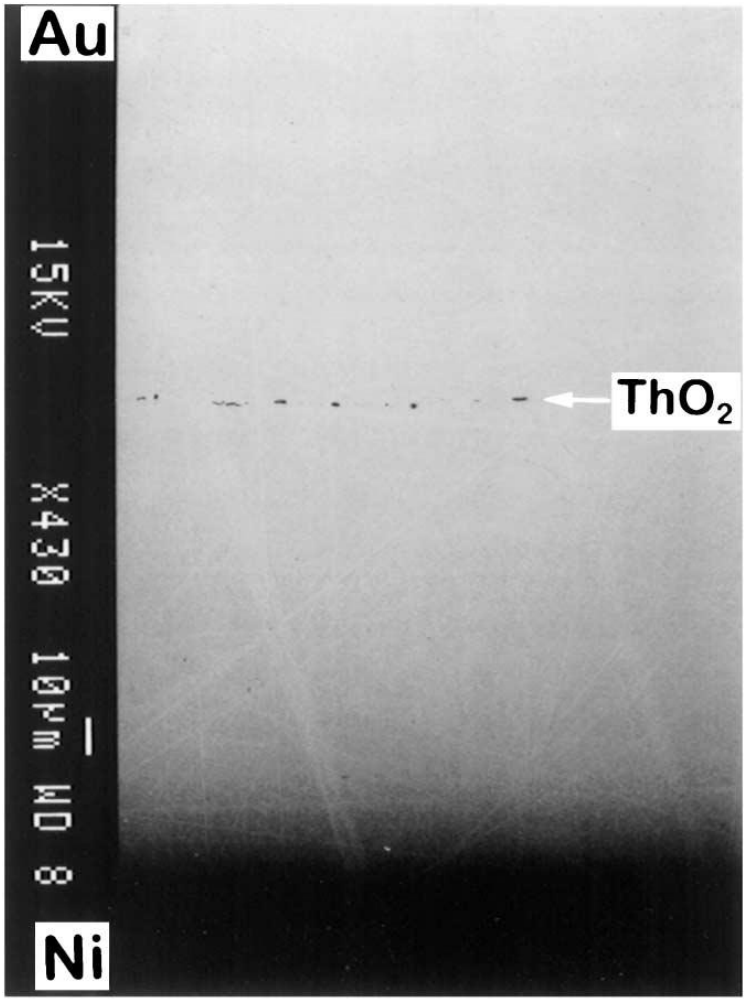
Instável



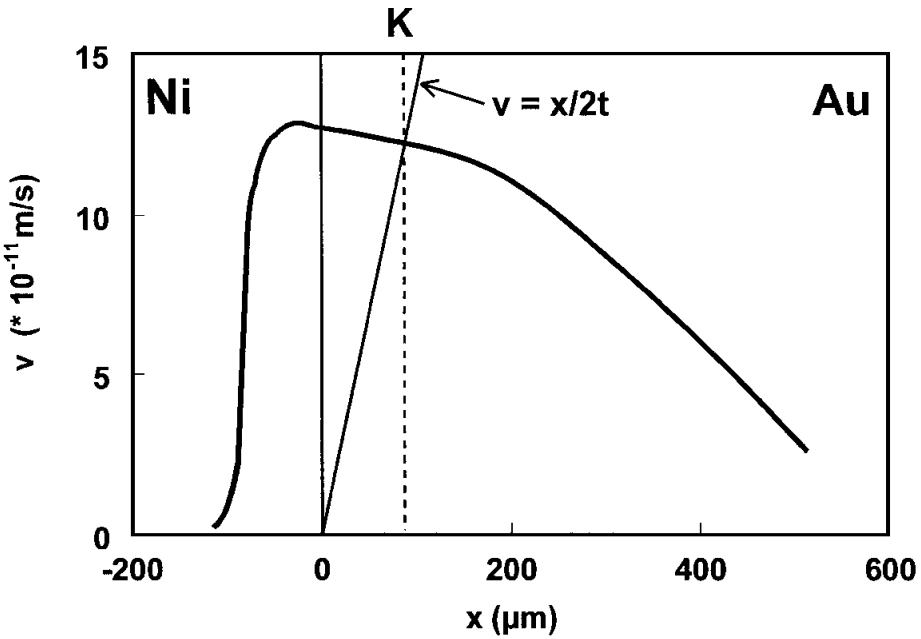
Múltiplos (dois estáveis e um instável)



Estabilidade do plano de Kirkendall

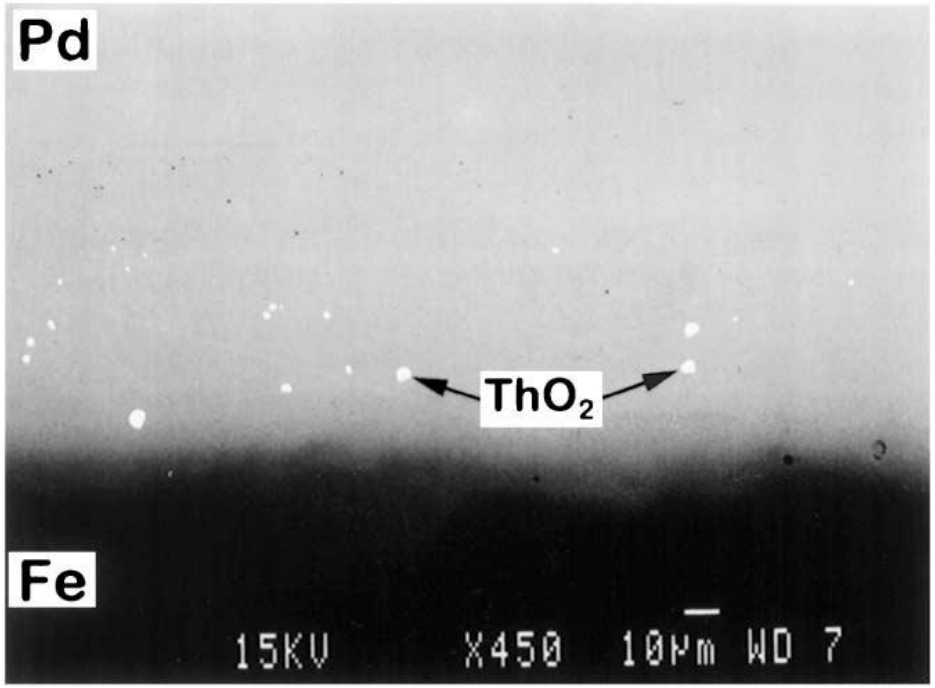


(a)

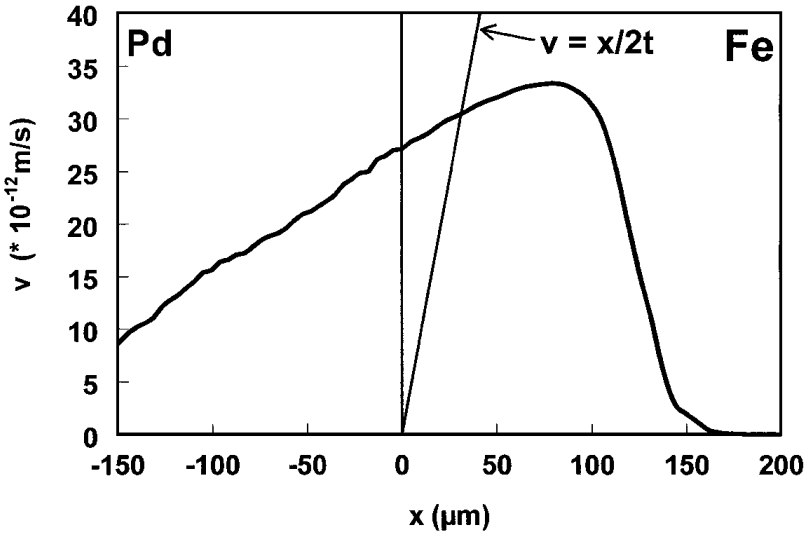


(a)

Estabilidade do plano de Kirkendall

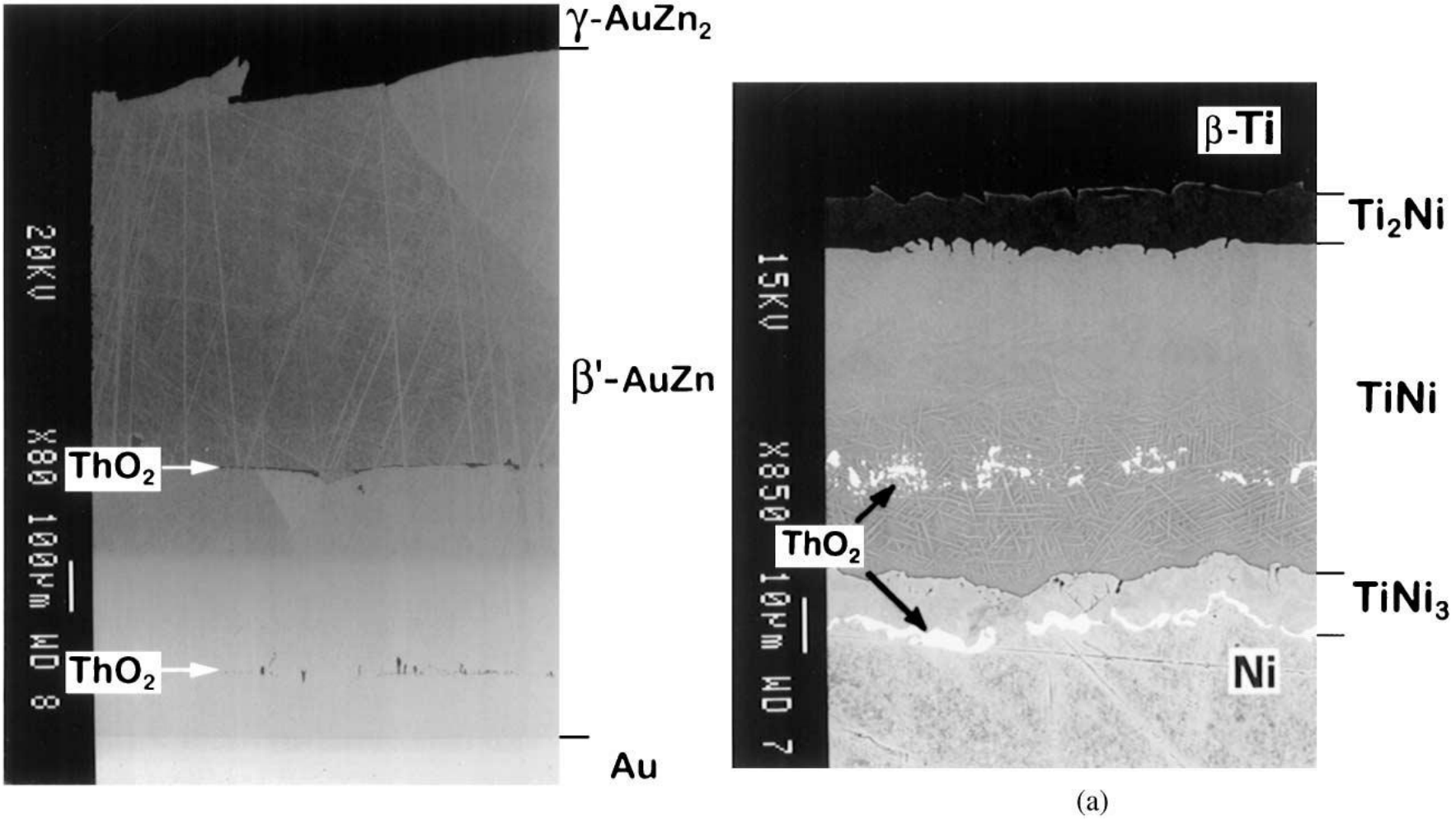


(b)



(b)

Estabilidade do plano de Kirkendall



(a)