



***Instituto de Pesquisas Energéticas e
Nucleares
IPEN-CNEN/SP***



Disciplina TNM 5737
Defeitos Estruturais em Materiais



DIFUSÃO EM SÓLIDOS



Capítulo VI - PPDS TERMODINÂMICAS DE DP

Exposição Materiais
Sólidos à Radiação

Fenômenos de Produção
e Migração de Produtos de Fissão

e criação e aniquilação

vacâncias

e

intersticiais



Dependem **PPDS Cinéticas**
dos Defeitos Puntiformes

Para prever o **desempenho** do
combustível nuclear e de outros
componentes estruturais do
caroço



essencial

Compreensão do **mecanismo**
do movimento de vários tipos
de defeitos puntiformes.

MOVIMENTO DE DEFEITOS PUNTIFORMES

ESCALA

IMAGEM DE COMO SE REALIZA

ATÔMICA

por meio de saltos não correlacionados de espécies,

de um ponto para outro do sólido *

MACROSCÓPICA

fluxo resultante (ESPÉCIES MÓVEIS) da região de alta para baixa concentração

* Este tipo de movimento, que também é apresentado por moléculas num gás ou líquido, é chamado Movimento ao acaso (Random Walk)

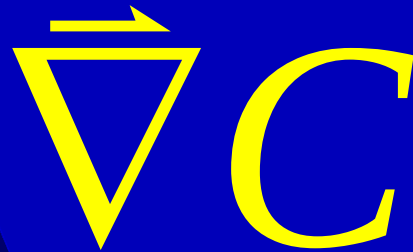
Quando a Distribuição
de Partículas não
é Uniforme

Movimento
ao
Acaso

Tende

Uniformizar
a
Concentração

A Difusão Atômica ou Molecular é a Manifestação Macroscópica do Processo do Movimento ao Acaso num



LEIS DE FICK

Num meio isotrópico a mobilidade de uma espécie particular é governada por um único parâmetro, o Coeficiente de Difusão (D). Esta quantidade é definida em termos de quantidades mensuráveis: o fluxo resultante das espécies difundentes e o gradiente da concentração.

A relação entre estas quantidades é dada para 1ª Lei de Fick:

$$\vec{J} = -D\vec{\nabla}C \quad (1)$$

onde $\vec{J}$ é o vetor fluxo da Espécie Difundente (ED) dado em unidades de

$$\frac{\text{Átomos (ou átomos – grama)}}{\text{Unidade de área e unidade de tempo}}$$

É a velocidade com que a ED passa através de uma área unitária perpendicular à direção do vetor fluxo.

C é a concentração da ED em

$$\frac{\text{Átomos (ou átomos-grama)}}{\text{Unidade de volume}}$$

$\vec{\nabla}C$ é o gradiente espacial da concentração

D é o coeficiente de difusão em unidades de comprimento ao quadrado por unidade de tempo, geralmente, (cm^2 / s)

Para concentrações muito baixas da ED no sólido hospedeiro, D é independente de C . Para um sistema particular,

$$D(T)$$

A equação 1 define o coeficiente de difusão, D .

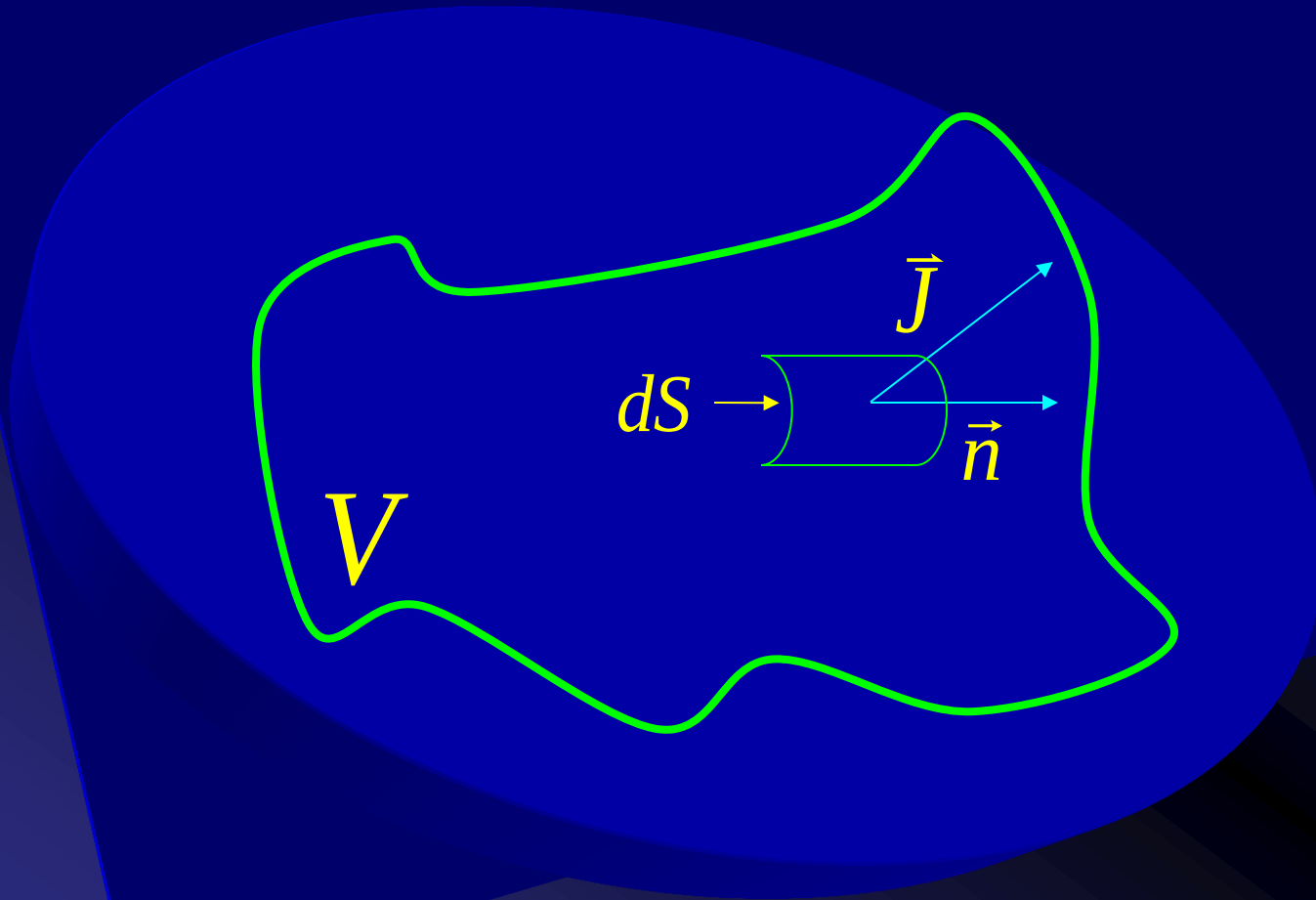
Como calcular uma Distribuição de Concentração ou um Fluxo numa situação particular?

Combinando

{ Eq. 1 e uma relação matemática da
Conservação da Matéria para ED.

Consideremos então a figura 17, que mostra uma região do
sólido hospedeiro, na qual $\exists$ um $\vec{\nabla}C$ e,
conseqüentemente, um $\vec{J}$ da ED.

Fig. 17 - Região no Sólido de Volume V e Superfície S .



Consideremos o pequeno elemento de área dS da superfície. $\vec{n}$ é o versor normal à superfície do elemento. A velocidade com que a ED deixa a região de volume V , através da pequena área dS , é o produto de dS pelo componente do fluxo na direção da normal, $\vec{n} \cdot \vec{J}$.

A velocidade com a qual a *ED* deixa a região de volume *V* na Fig.17, é obtida $\int$ sobre a SUPERFÍCIE TOTAL, S :

$$v_t = \int_S \vec{n} \cdot \vec{J} dS \quad (2)$$

Onde *v_t* é a velocidade de Transporte da *ED* através de S.

Um elemento diferencial de volume dV dentro da região da Fig. 17, contém CdV átomos (ou átomos-grama) da ED . A velocidade de acúmulo das ED neste elemento de volume

é $\frac{\partial}{\partial t}(CdV)$ e, sobre o volume total V .

$$v_a = \int_V \frac{\partial C}{\partial t} dV$$

onde v_a é a velocidade de acúmulo das ED em V .

Existem Fontes e Sorvedouros das ED

PROCESSO

Fissão

Irradiação

Aniquilação (I,V)

Dcaimento Radioativo

PRODUTO

de Fissão

Intersticiais e vacâncias (I,V)

Rede Perfeita

Desaparecimento Espécies

Suponhamos que as ED sejam criadas à velocidade resultante de Q átomos (ou átomos-grama) por unidade de volume, por unidade de tempo. Então,

$$v_c = \int_V Q dV \quad (4)$$

onde v_c é a velocidade de criação da ED no volume V .

Combinando as equações 2,3 e 4, obtemos

$$\int_V \frac{\partial C}{\partial t} dV = - \int_S \vec{n} \cdot \vec{J} dS + \int_V Q dV \quad (5)$$

Pelo Teorema da Divergência

$$\int_S \vec{n} \cdot \vec{J} dS = \int_V \vec{\nabla} \cdot \vec{J} dV$$

E, substituindo na equação 5, obtemos facilmente

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -\vec{\nabla} \cdot \vec{J} + Q \quad (6)$$

Considerações:

1) Esta equação expressa uma condição geral da conservação da matéria, que é independente do Fenômeno Físico que produz o $\vec{J}$.

2) Se o $\vec{J}$ for devido somente à difusão atômica ou molecular, podemos substituir a equação 1 na equação 6.

No caso em que D é independente da posição e, portanto, pode ser excluído da operação de divergência, obtemos:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \nabla^2 C + Q$$

2ª Lei de Fick (7)

É a **combinação** de uma **condição de conservação** da ED e da definição do **Coeficiente de Difusão**.

É idêntica às equações {
 Condução de Calor $\frac{\partial T}{\partial t} = \lambda \nabla^2 T$
 Difusão de nêutrons

O que é necessário para obter a solução que fornece a Concentração da ED, $[C(r,t)]$?

A **equação 7** é uma equação diferencial de 2ª ordem

são
necessárias

- 1 **Condição inicial** mais
- 2 **Condições contorno**

para cada coordenada espacial representada no Laplaciano, ∇^2 .

Existe um número elevado de Soluções para a equação 7, que depende de:

- 1) Condições iniciais e de contorno
- 2) Sistema de coordenadas (cartesianas, esféricas, cilíndricas)
- 3) Natureza do termo da fonte Q

Usaremos soluções da equação 7 à medida que elas forem necessárias, sem detalhar matematicamente os métodos de cálculo.

IMAGEM ATÔMICA DA DIFUSÃO

A migração de uma espécie atômica num sólido ocorre por saltos ocasionais de **uma Posição de Equilíbrio (PE)** para **outra**.

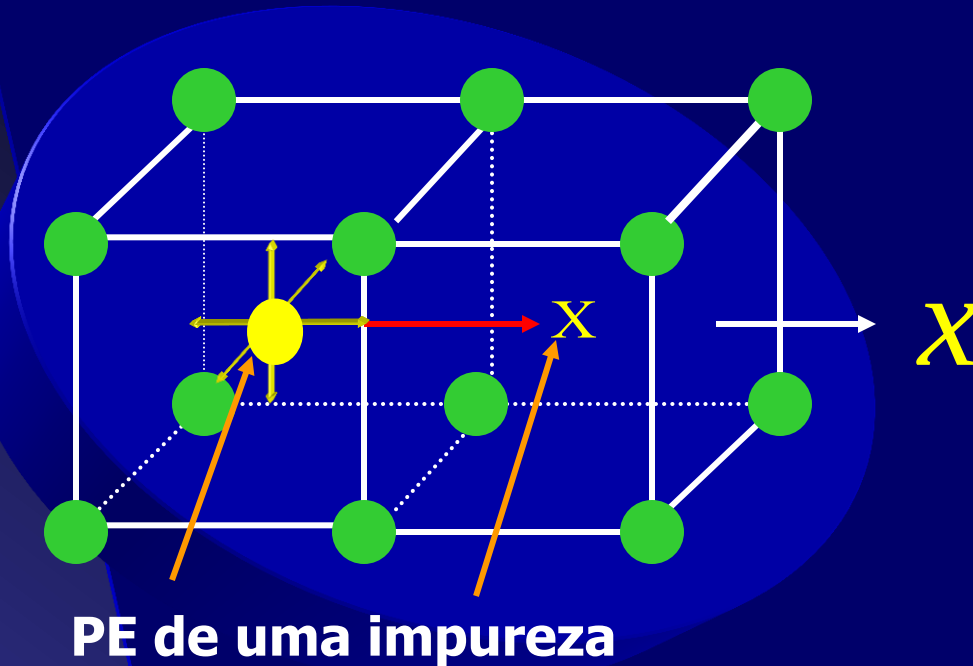


Fig.18 – Exemplo hipotético

A **ED** é uma **impureza** que ocupa, na maior parte do tempo, as posições do centro do cubo, numa rede hospedeira cúbica simples (**CS**).

A **PE** é no centro do cubo devido à **interação**

IMPUREZA – VIZINHOS.

Movimento Atômico: A **Ep** com o movimento do átomo em algumas direções (direções perpendiculares às faces do cubo).

SALTO DIFUSIVO

A impureza adquire energia suficiente para se mover para o cubo adjacente (no caso, o comprimento do salto é λ = constante da rede).

MAGNITUDE DA BARREIRA DE ENERGIA

Pode ser determinada pelo cálculo da E_p do sistema, que compreende, o átomo difundente e o cristal hospedeiro, quando o átomo ocupa várias posições ao longo da linha do **Salto Difusivo**.

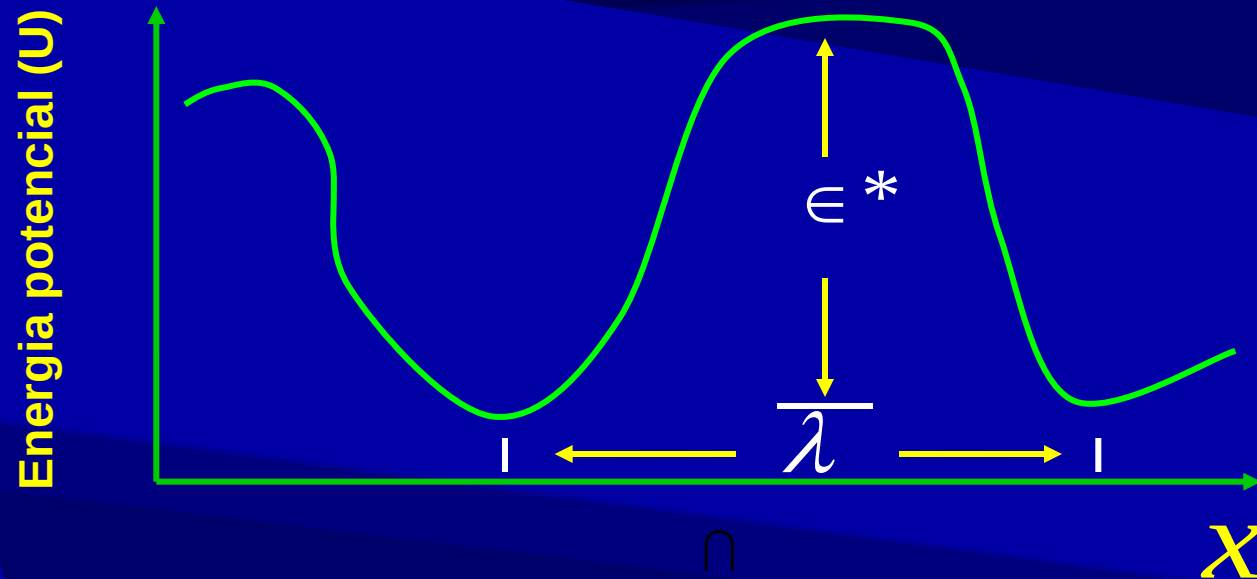


Fig.19 – E_p do sistema impureza-cristal hospedeiro quando a impureza se move através do cristal na direção x .

Conhecimento das forças
interatômicas

Impureza- Átomos cristal

PERMITE

Cálculo do contorno

da curva da figura 19

utilizando métodos similares aos
descritos quando da
determinação da E_{coe} dos
átomos do sólido.

Em particular

Se os átomos difundentes **interagirem** com os átomos que os cercam, **aos pares**



A E_p em cada ponto ao longo da sua trajetória será a $\sum$ das **Energias de Interação** entre a impureza e cada um dos átomos vizinhos, da matriz.

Além disso, os átomos da matriz podem relaxar-se para uma configuração que minimize a E_p total do sistema.

$E_{\min}$ - impureza na PE.

$E_{\max}$ - meio caminho entre as PE (**centro da face comum aos 2 cubos**). É devido à proximidade impureza- átomos da rede.

Energia de Ativação
para a difusão.

$$\epsilon^* = \underbrace{U(\text{ponto de sela}) - U(PE)}_{\text{(Estado Ativado)}}$$

A **impureza** passa a maior parte do seu tempo oscilando em torno da PE.

$$\left| K_{ij} - 4\pi^2 m \nu^2 \delta_{ij} \right| = 0$$

$$K_{ij} = \frac{\partial^2 E_p}{\partial \xi_i \partial \xi_j} = \frac{d^2 U}{dx^2}$$

$$\frac{d^2 U}{dx^2} = 4\pi^2 m \nu^2$$

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \left[\frac{1}{m} \left(\frac{d^2U}{dx^2} \right)_{x_{eq}} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (9)$$

Muito poucas vezes o átomo vibrante adquire energia suficiente para efetuar o **salto difusivo**.

Conhecendo a curva de E_p , as quantidades ν e ϵ^* estão determinadas. Antes de determinar a Mobilidade das ED, devemos responder a duas questões:

1ª - O conhecimento de ν e ϵ^* permite determinar a frequência com a qual um átomo pula de uma PE para outra?

2ª - Como D está relacionado à frequência e distância de pulo?

Frequência de salto para uma posição adjacente particular

W pode ser calculada pela Teoria da Velocidade Absoluta (Absolute Rate Theory)

Frequência de salto para qualquer PE vizinha (Frequência total de salto)

Γ é o produto da frequência de salto para uma única posição, W , pelo nº de posições vizinhas mais próximas, β

$$\Gamma = \beta W$$

(10)

Γ e λ podem ser relacionadas a D pela

TEORIA DO MOVIMENTO AO ACASO

Consideremos a ligação entre:

A descrição microscópica
do movimento atômico (Γ, λ)

e

o parâmetro puramente
macroscópico (D) definido
pela 1ª Lei de Fick

Teoria do Movimento ao Acaso

Consideremos uma **impureza** num cristal, numa posição designada como origem , no instante **t=0**.

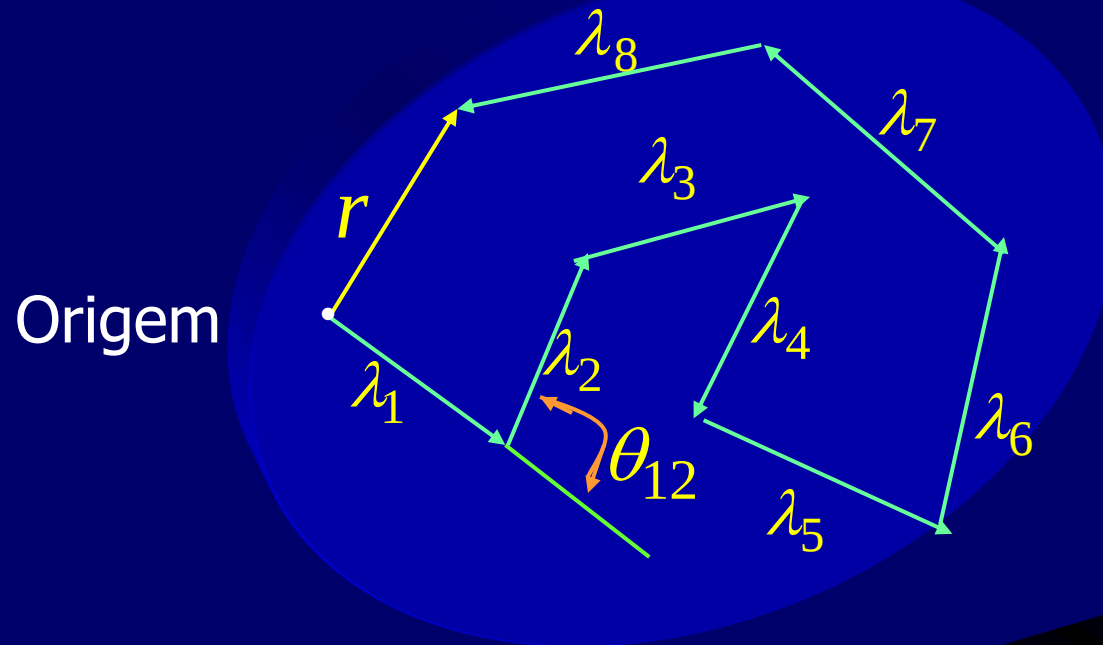


Fig.20 – Oito saltos ao acaso, de igual comprimento, λ .

Meio Isotrópico - Direção de cada salto arbitrária e independente das anteriores.

Após t medimos o deslocamento r da partícula à origem. Repetimos a medida várias vezes e obtemos r para o mesmo t .

Função

$$p_t(r)$$

$$p_t(r) d^3r$$

O que representa

Distribuição dos deslocamentos

probabilidade de encontrar a impureza num elemento de volume d^3r . A uma distância r da origem e após t .

A quantidade que melhor descreve a extensão de migração é o **deslocamento quadrático médio**, $\overline{r^2}$, dado por:

$$\overline{r^2} = \int_{\text{Todo o espaço}} r^2 p_t(r) d^3r = 4\pi \int_0^{\infty} r^4 p_t(r) dr \quad (11)$$

ALTERNATIVA: O **deslocamento quadrático médio** (DQM) pode ser **calculado** sem o conhecimento da função de distribuição completa, da seguinte forma:

Imaginemos que a **impureza** dê Γ saltos/unidade de tempo.

Num tempo **t** o nº de saltos terá sido $n = \Gamma t$.

Cada salto pode ser representado por um vetor $\vec{\lambda}_i$ (todos os vetores têm o **mesmo módulo** e **direção ao acaso**).

A posição do átomo difundente após **n saltos** é o vetor soma dos $\vec{\lambda}_i$, ou

$$\vec{r} = \vec{\lambda}_1 + \vec{\lambda}_2 + \dots + \vec{\lambda}_n \quad (12)$$

$$r^2 = \vec{r} \cdot \vec{r} = (\vec{\lambda}_1 + \vec{\lambda}_2 + \dots + \vec{\lambda}_n) \cdot (\vec{\lambda}_1 + \vec{\lambda}_2 + \dots + \vec{\lambda}_n)$$

$$r^2 = \sum_{i=1}^n \vec{\lambda}_i \cdot \vec{\lambda}_i + 2 \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=i+1}^n \vec{\lambda}_i \cdot \vec{\lambda}_j \quad (13)$$

Como os λ são todos de mesma magnitude

$$\vec{\lambda}_i \cdot \vec{\lambda}_j = \lambda^2 \cos \theta_{ij} \quad (14)$$

$$\therefore r^2 = \sum_{i=1}^n \lambda^2 + 2\lambda^2 \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=i+1}^n \cos \theta_{ij}$$

$$\lambda = cte \Rightarrow r^2 = n\lambda^2 \left(1 + \frac{2}{n} \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=i+1}^n \cos \theta_{ij} \right) \quad (15)$$

eq.15 expressa → Quadrado da distância à origem, alcançado numa única experiência de $\left\{ \begin{array}{l} n \text{ saltos de} \\ \text{comprimento } \lambda \end{array} \right.$

o **DQM** é obtido → fazendo-se a média de r^2 , com valores de r obtidos num grande número de experiências idênticas.

o termo θ_{ij} pode tomar $\forall$ valor entre -1 e $+1$

Devido à natureza do processo ao acaso, o valor médio de $\cos \theta_{ij}$ é zero

$$\therefore \overline{r^2} = n\lambda^2 \quad (16)$$

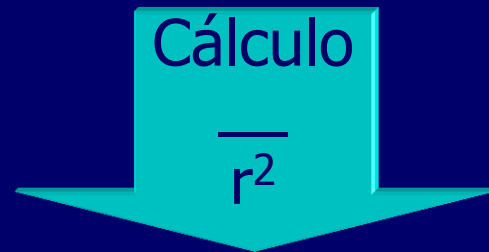
e, como

$$n = \Gamma t \Rightarrow \overline{r^2} = \lambda^2 \Gamma t \quad (17)$$

A equação 17 relaciona o **DQM** a PPDS Microscópicas do comprimento e frequência de salto.

Processo do Movimento ao
acaso no qual a equação 17
se baseia

≡ Processo de Difusão



pode ser realizado de um ponto de vista completamente
macroscópico.

Como?

Aplicando a solução apropriada da equação 7, ao problema
do movimento ao acaso agora considerado.

No tempo $t=0$, N átomos de impurezas são introduzidos numa região restrita de um cristal hospedeiro tomada como origem.

Em consequência
da **Difusão**



N átomos se espalham a partir da origem, de maneira descrita pela **distribuição de concentração** $C(r, t)$, que será obtida resolvendo-se a **equação 7**.

A forma da 2ª Lei de Fick apropriada para este problema é

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial C}{\partial r} \right) \quad (18)$$

Condição inicial $C(r,0) = 0 \quad (p/ \quad r \neq 0) \quad (19)$

N é cte. durante o processo $\therefore \int_0^{\infty} 4\pi r^2 C(r,t) dr = N \quad (20)$

A última condição é $C(\infty, t) = 0 \quad (21)$

A solução da equação 18, com as condições 19, 20, 21 é

$$C(r,t) = N \frac{e^{-\frac{r^2}{4Dt}}}{(4\pi Dt)^{3/2}} \quad (22)$$

Anteriormente tratamos { Problema do movimento ao acaso } colocando uma impureza na origem do sistema no instante $t=0$

A probabilidade de encontrar esta **impureza** numa **camada esférica** entre r e $r + dr$, após um instante t



Descrição
macroscópica de
difusão do mesmo
problema

Fração de N átomos localizada no **mesmo elemento de volume** após o tempo t .

Então,

Distribuição de
probabilidade
 $p_t(r)$

Distribuição de
concentração
 $C(r,t)$


estão
relacionadas
por

Problema do
movimento ao
acaso

Problema de difusão

$$p_t(r) = \frac{C(r,t)}{N} = \frac{e^{-\frac{r^2}{4Dt}}}{(4\pi Dt)^{3/2}}$$

(23)

$\overline{r^2}$ é obtido substituindo-se a equação 23 na equação 11, que fornece

$$\overline{r^2} = \frac{4\pi}{(4\pi Dt)^{3/2}} \int_0^{\infty} r^4 e^{-r^2/4Dt} dr$$

ou

$$\overline{r^2} = 6Dt \quad (24)$$

O **DQM** foi calculado considerando-se:

- 1 - Movimento ao acaso de uma única impureza e,
- 2 - O espalhamento macroscópico de um grande número de impurezas de acordo com a Lei de Fick.

Ambos os métodos devem fornecer resultados idênticos

$$\therefore 6Dt = \lambda^2 \Gamma t$$

$$D = \frac{1}{6} \lambda^2 \Gamma$$

Fórmula de Einstein (25)

fornece

PPDS atômicas

λ e Γ



Ligação essencial



Quantidade macroscópica **D**

Mecanismos de Difusão em Cristais Cúbicos

O que é necessário para aplicar a equação $D = \left(\frac{1}{6}\right)\lambda^2\Gamma$?

Especificar o mecanismo pelo qual o salto difusivo ocorre.

Consideraremos dois dos mecanismos de difusão mais importantes e limitaremos a discussão a cristais cúbicos elementares. Em cada mecanismo procuraremos:

- 1) Identificar a distância de salto λ , em termos da constante da rede, e
- 2) Determinar o número de posições possíveis de salto para uma posição de equilíbrio particular β .

1º) Difusão Intersticial de Impurezas em Cristais

$\left\{ \begin{matrix} C \\ C \\ C \end{matrix} \right\}$

Este mecanismo está ilustrado na **figura 21**. Supomos que a PE da impureza seja octaédrica.

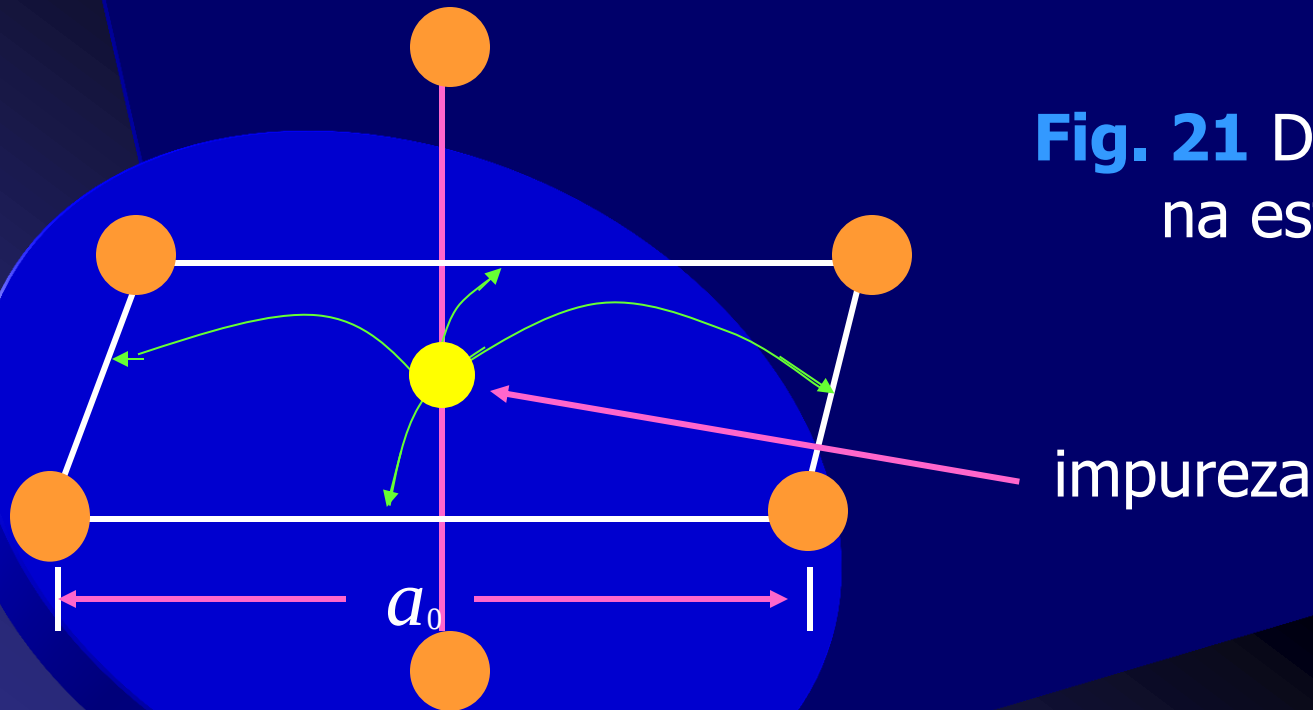


Fig. 21 Difusão intersticial na estrutura CCC.

O **salto difusivo** elementar se efetua no plano, a partir do centro, para as quatro **PE** adjacentes no meio dos lados do quadrado.

O **nº de saltos equivalentes** para este mecanismo é **$\beta=4$** e a frequência total de saltos é **$\Gamma=4\omega$**

O **salto difusivo** é metade do parâmetro da rede, **$a_0/2$** . Portanto, o coeficiente de difusão é (inserindo estes valores na **equação 25**):

$$D = \frac{1}{6} \left(\frac{a_0}{2} \right)^2 (4\omega) = \frac{1}{6} a_0^2 \omega \quad (26)$$

Importância prática considerável - É a maneira como o **C** migra no **Fe- α**

Ex: H, C, B, O, N.... Mecanismo Intersticial

2º) **AUTO – DIFUSÃO** EM CRISTAIS CFC
(Mecanismo via vacâncias)

Auto-Difusão – É o processo de migração no qual a **ED** é o átomo (íon) do cristal.

COMO

$\left\{ \begin{array}{l} \cancel{J} \text{ Fluxo} \\ \text{nem } \vec{\nabla} C \end{array} \right\}$ da ED, a auto-difusão $\left\{ \begin{array}{l} \text{só é observada} \\ \text{usando-se} \\ \text{isótopos}^* \text{ da ED} \end{array} \right\}$

A interpretação teórica dos conceitos de auto-difusão é mais fácil no caso de átomos da mesma espécie pois eles apresentam as mesmas propriedades químicas.

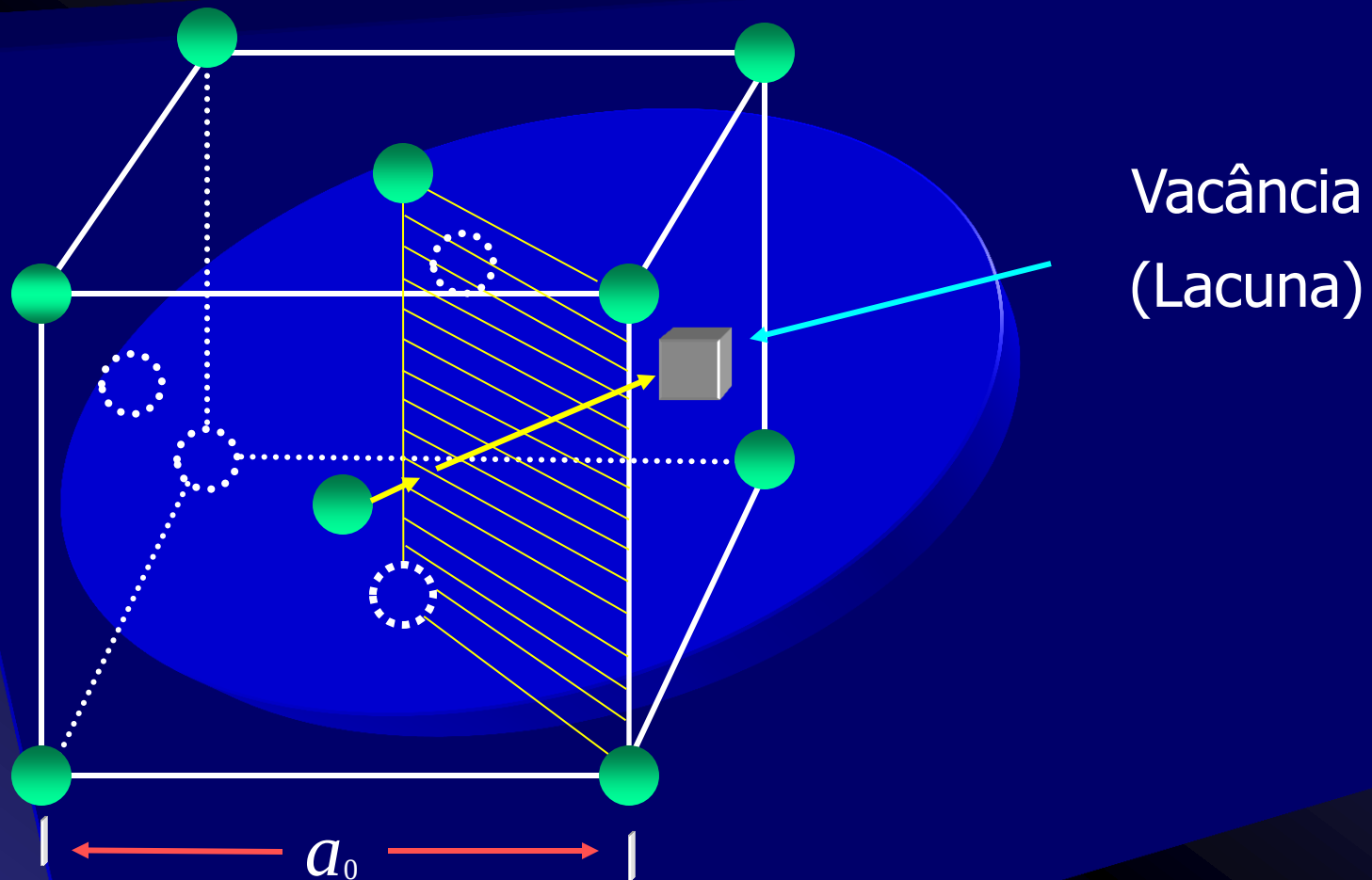


Fig. 22 - Auto-difusão por um mecanismo de vacâncias na estrutura CFC.

A **Auto Difusão** ocorre, na maioria dos metais, por meio de um **salto difusivo** de um átomo da rede para uma posição da rede, adjacente, que está vazia (**figura 22**).

Estado Ativado – Acontece a meio caminho entre as posições do centro das faces.

Energia Potencial Máxima no Salto, ocorre quando o átomo difundente atravessa o retângulo hachuriado, isto é, a meio caminho.

Determinação da Frequência de Salto

W representa a frequência de salto do átomo da rede para uma posição adjacente da rede, particular, que deve estar vazia. Na estrutura CFC, $\beta =$

A probabilidade de que alguma posição particular na rede esteja vazia é igual à fração de equilíbrio de vacâncias no cristal, dada pela equação VI – 14, assim

$$\Gamma = 12x_v W = 12 e^{s_v/k} e^{-\epsilon_v/kT} W \quad (27)$$

A distância de salto, na figura 22 é $\lambda = a_0 / \sqrt{2}$

$$\therefore D = \frac{1}{6} \lambda^2 \Gamma = \frac{1}{6} \frac{a_o^2}{2} 12 e^{s_v/k} e^{-\epsilon_v/kT} W$$

$$D = a_o^2 W e^{s_v/k} e^{-\epsilon_v/kT} \quad (28)$$

A equação 28 fornece o **coeficiente de difusão (D)** da espécie atômica da qual o cristal é composto.

Salto de um átomo numa direção $\equiv$ salto vacância $\left\{ \begin{array}{l} \text{direção} \\ \text{oposta} \end{array} \right.$

Difusão de Vacâncias – D é obtido analogamente ao caso dos átomos, não levando em conta o termo χ_v pois partimos do princípio de que a vacância já existe

$$\therefore D_v = a_o^2 W \quad (29)$$

W é o mesmo da equação 28.

Expressões para o D
baseadas em outras

imagens atomísticas
de processo de salto
e estruturas

foram propostas e algumas verificadas experimentalmente.

Frequência de Salto de Acordo com a Teoria da Velocidade Absoluta

Escolhido o Mecanismo → o problema que resta é calcular W para obter D , pelas equações:

$$D = \frac{1}{6} a_o^2 W$$

$$D = a_o^2 W e^{s_v/k} e^{-\epsilon_v/kT}$$

$$D = a_o^2 W$$

W (frequência de salto) é obtida por meio da **Teoria da Velocidade Absoluta** de reação (também chamada **Teoria da Transição de Estado**), proposta em 1930 por H. Eyring, para explicar a Cinética das Reações Homogêneas na fase gasosa.

É uma teoria bastante geral que tem sido aplicada, com sucesso, a muito outros processos de velocidade de reações, sendo a **Difusão em Sólidos**, somente um exemplo.

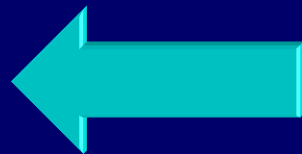
Ponto chave
da Teoria



em qualquer processo que
apresente uma velocidade
de reação



para que a etapa
elementar
ocorra



uma **barreira** deve ser
vencida pela espécie que se
move

Definições

1. Átomo no topo da Barreira - **Complexo Ativado**
2. Sistema com um átomo nesta posição metaestável

Estado de Transição
ou **Ativado**

Suposição: O **estado ativado (EA)** é um Estado Termodinâmico **Verdadeiro** do Sistema.

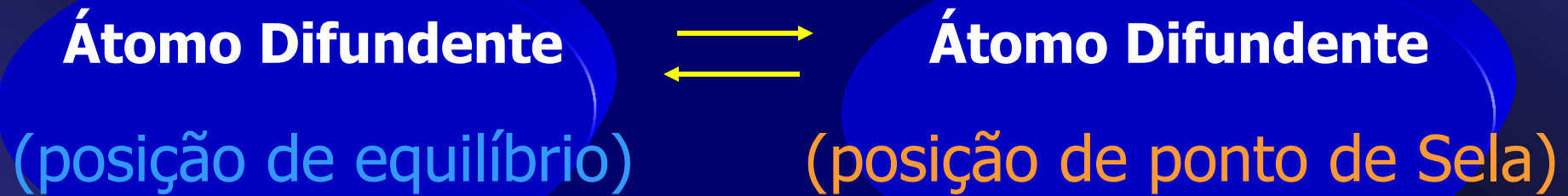
Esta suposição tem conseqüências abrangentes por que implica em que:

(1) - o EA pode ser descrito por uma FP e

(2) - a distribuição dos átomos difundentes, entre posições normais de equilíbrio e posições ativadas, no cristal, é governada por uma Lei de Ação das Massas.

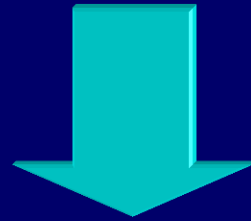
O EA é tratado como qualquer outro tipo de defeito puntiforme no cristal, e a Concentração de Átomos no EA pode ser obtida por considerações Termodinâmicas (CAP.V).

Simplificando – Consideremos o caso de uma impureza se difundindo num cristal hospedeiro. A distribuição de impurezas entre posições normais de equilíbrio e posições de ponto de sela (ou EA) é representada pela reação:



Suposição (por simplicidade)

N° Posições Intersticiais de Equilíbrio = N° Posições de Ponto de Sela



A Razão entre as frações de ocupação das posições, na Lei de ação das Massas

é a mesma que

A Razão entre o número de átomos nas duas posições, de Equilíbrio e de Ponto de Sela

A razão entre o número de átomos difundentes nos Estados Ativados, N^* , e o número de átomos difundentes em posições Intersticiais Normais, N_{eq} , é dada por:

$$\frac{N^*}{N_{eq}} = \left[\frac{(\nu_r / \nu_r^*)^{\alpha^*}}{(\nu_r / \nu_{req})^{\alpha_{eq}}} \right] \left(\frac{z^*}{z_{eq}} \right) e^{-\epsilon^*/kT} \quad (30)$$

pois ν_r - frequência de vibração dos átomos no cristal perfeito (modelo de Einstein)

Átomo difundente - posição de equilíbrio $\longrightarrow$ altera α_{eq} modos de vibração $\nu_r \longrightarrow \nu_{req}$

Analogamente, α^* modos vibracionais dos vizinhos do átomo na posição de ponto de sela, passam de $\nu_r \longrightarrow \nu_r^*$

Estas vibrações **NÃO** incluem as contribuições da **vibração do átomo difundente** que aparecem

em $\left\{ \begin{array}{l} z_{eq} \\ e \\ z^* \end{array} \right\}$

Funções de partição para uma única partícula do átomo difundente, no estado de **equilíbrio** e **ativado**, respectivamente.

As energias nestes estados são comparadas à **Energia de Ponto Zero** como Energia de referência. Portanto, ϵ^* é a diferença, em energia, entre os **Estados Vibracionais Fundamentais** dos estados **ativado** e de **equilíbrio**.

Se as **energias de ponto zero** forem supostas como sendo as mesmas para os dois estados, a quantidade ϵ^* também representa a **Altura da Barreira** (Figura 19), que é a diferença da energia potencial entre os dois estados.

Posições intersticiais
(normal ou **ativada**)

são consideradas como
sendo Estados de Equilíbrio
do cristal



ϵ^* , ν_r^* e ν_{req} são calculados com os átomos do cristal relaxados, em torno das impurezas, em ambos os estados.

Na figura 23 estão mostrados os Estados Termodinâmicos da impureza nos Estados Ativado e de Equilíbrio.

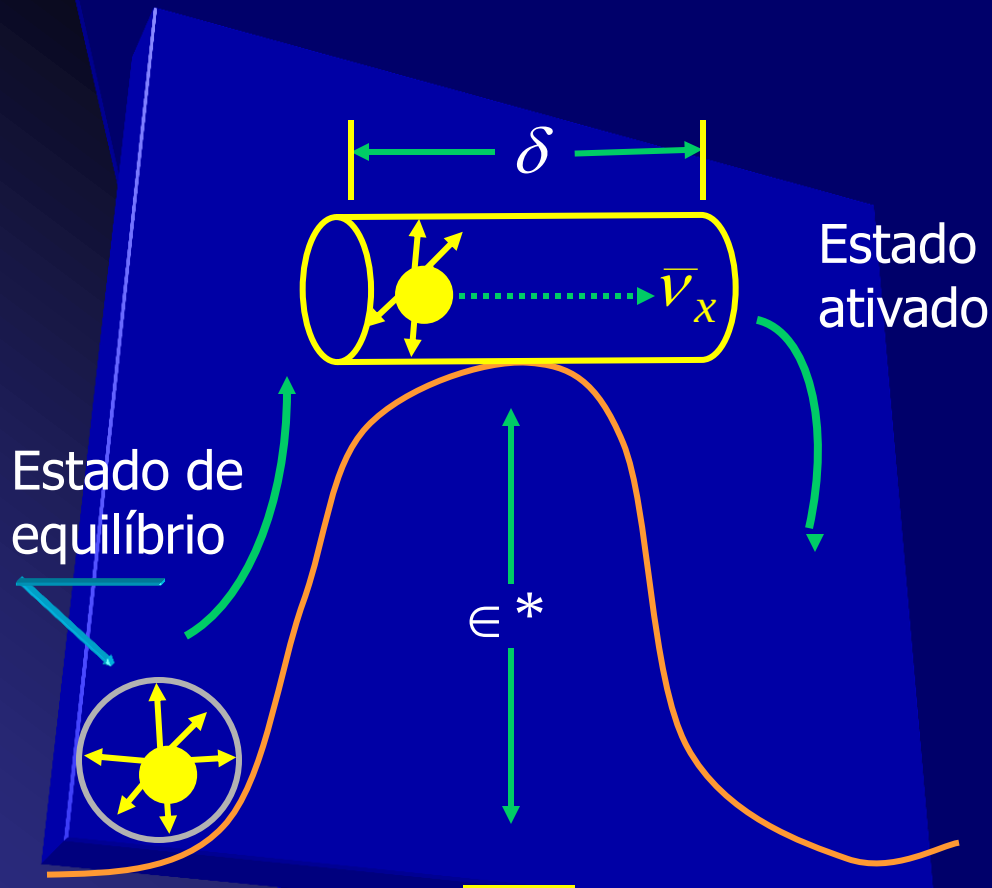
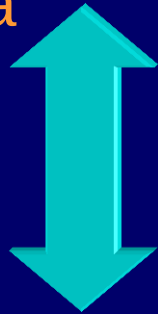


Figura 23 – Teoria da Velocidade Absoluta de Difusão.

Átomo
Difundente

Posição
intersticial
de
equilíbrio

Posição
ponto de
sela



Oscilador harmônico 3-D

Não pode ser um OHT pois, na direção do salto, E_p é um máximo e não um mínimo. Entretanto, aumenta em direções perpendiculares à linha de salto.

Semelhança da superfície da E_p com sela de cavalo

Estado Termodinâmico no Ponto de Sela

Supomos consistir de:

1 grau de liberdade Translacional (na direção do salto)

2 graus de liberdade Vibracional (perpendicular à direção do salto)

O único grau de liberdade translacional, no **Estado Ativado**, está associado a :

um comprimento δ

uma velocidade média de um gás ideal unidimensional:

$$\overline{v_x} = \left(\frac{kT}{2\pi m} \right)^{1/2} \quad (31)$$

onde $\overline{v_x}$ é o componente x médio da distribuição de Maxwell-Boltzmann das velocidades moleculares de um gás ideal.

Uma vez que o átomo  supomos que caminha δ e cai na PE da direita (Fig.23)

 Estado Ativado

O tempo de vida médio de
um **átomo difundente** no
estado ativado



Tempo que ele leva
para percorrer
a distância δ

$$t \text{ de vida médio de um átomo no ponto sela} = \frac{\delta}{\bar{v}_x} \quad (32)$$

Alimentação
do
cilindro

{ fornecimento estacionário de **átomos difundentes**
(**AD**) para o cilindro é mantido pelo equilíbrio
(**equação 30**) que fixa a concentração de átomos
no **Estado Ativado**.

Velocidade de
passagem dos AD pelo
estado ativado



pode ser determinada
usando o argumento
aplicado ao **Dcaimento
Radioativo.**



No Decaimento Radioativo

com uma constante de decaimento λ , n átomos se desintegram
a uma velocidade λn

Como, o t de vida médio de uma espécie radioativa é $\tau = \frac{1}{\lambda}$

$$v_{desint.} = \frac{n}{\tau}$$

Velocidade com que os átomos passam pelo ponto de sela = $\frac{N^*}{\delta / \bar{v}_x}$

Frequência de Salto – W

- Probabilidade por segundo de um AD particular, estando em sua PE, executar um salto.
- Fração de átomos que pulam durante um segundo



Velocidade precedente $\div$ número de átomos em posições intersticiais normais.

$$W = \frac{N * \bar{v}_x}{N_{eq} \delta}$$

(33)

Substituindo a equação 30 na equação 33 obtemos:

$$W = \left[\frac{(\nu_r / \nu_r^*)^{\alpha^*}}{(\nu_r / \nu_{req})^{\alpha_{eq}}} \right] \left(\frac{z^*}{z_{eq}} \right) \frac{\bar{\nu}_x}{\delta} e^{-\epsilon^*/kT} \quad (34)$$

O que falta calcular agora? A FP do AD no EA.

A FP do AD no EA é:

$$z^* = z_{tr}^* z_{vibr}^* \quad (35)$$

z_{tr}^* – FP é uma única partícula em translação uni-dimensional

eq. I - 45

$$z_{tr}^* = \delta \left(\frac{2\pi m k T}{h^2} \right)^{1/2} \quad (36)$$

Supomos que, a frequência correspondente aos dois graus de vibração perpendicular à direção de salto, seja dada por ν^*

$$\therefore z_{vibr}^* = \left(1 - e^{-h\nu^*/kT}\right)^{-2} \cong \left(\frac{kT}{h\nu^*}\right)^2 \quad (37)$$

Supondo que $h\nu^* \ll kT$

A FP para os 3 modos vibracionais do AD na sua PE é

$$z_{eq} = \left(1 - e^{-h\nu/kT}\right)^{-3} \cong \left(\frac{kT}{h\nu}\right)^3 \quad (38)$$

onde ν é a frequência de vibração na PE e $h\nu \ll kT$.

Substituindo as equações 31 e 35 na equação 34, obtemos:

$$W = \nu \left[\left(\frac{\nu}{\nu^*} \right)^2 \cdot \frac{\left(\nu_r / \nu_r^* \right)^{\alpha^*}}{\left(\nu_r / \nu_{req} \right)^{\alpha_{eq}}} \right] e^{-\epsilon^* / kT} \quad (39)$$

A **freqüência de salto** é governada **principalmente** pela freqüência de vibração do **AD** na **PE**, ν , e pela energia de ativação, ϵ^* .

ν e ϵ^*
podem ser
calculados

se forem
conhecidas

Átomos
difundentes

As forças
interatômicas
entre

Átomos
da rede

Os quocientes entre frequências (equação 39) são mais difíceis de calcular.

No Cap.V vimos que eles se relacionam ao excesso de entropia por

$$s = k \ln \left[\left(\frac{\nu}{\nu^*} \right)^2 \frac{\left(\nu_r / \nu_r^* \right)^{\alpha^*}}{\left(\nu_r / \nu_{req} \right)^{\alpha_{eq}}} \right] \quad (40)$$

A frequência de salto é então

$$W = \nu e^{s^*/k} e^{\epsilon^*/kT} \quad (41)$$

As quantidades s^* e ϵ^* são chamadas algumas vezes **Entropia** e **energia** do movimento. Como no caso da **Termodinâmica dos DP**, o excesso de entropia s^* , é muitas vezes ignorado, porque não difere da unidade por mais de uma ordem de grandeza, e porque é difícil de determinar teórica ou experimentalmente.

Se a **frequência de salto** for expressa pela **equação 41**, D para a **migração intersticial** na rede **CCC**, $D = (1/6) a_0^2 W$ será dado por

$$D = \frac{1}{6} a_0^2 \nu e^{s^*/k} e^{-\epsilon^*/kT} \quad (42)$$

Analogamente, para o mecanismo de vacância

$$D = a_0^2 \nu e^{(s^*+s_v)/k} e^{-(\epsilon^*+\epsilon_v)/kT} \quad (43)$$

e para o D das vacâncias

$$D_v = a_0^2 \nu e^{s^*/k} e^{-\epsilon^*/kT} \quad (44)$$

As equações 42 a 44 ilustram a variação exponencial característica do coeficiente de difusão com a temperatura.

O coeficiente de Difusão pode ser expresso de maneira geral por

$$D = D_0 e^{-E/kT} \quad (45)$$

Onde **D** é o fator pré-exponencial e **E** a energia de ativação.
E é bastante difícil de calcular, mas facilmente medida.

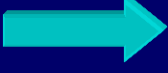
$$10kJ/mol(0,1eV) < E < 500kJ/mol(5,18eV)$$

H metais

Auto difusão U em UO_2

$$10^{12} / seg < \nu < 10^{14} / seg$$

DIFUSÃO TÉRMICA

$\vec{\nabla}$ (Potencial)		Força
$\vec{\nabla}$ (Potencial Elétrico)		Corrente elétrica
$\vec{\nabla}$ (Temperatura)		Fluxo de calor
$\vec{\nabla}$ (Potencial Químico)		

1ª Lei de Fick $\vec{J}_\alpha \vec{\nabla} C$, força motora é $\vec{\nabla} \mu$, mas para misturas ideais $\vec{\nabla} C \propto \vec{\nabla} \mu$

A relação entre **FLUXOS** e **FORÇAS** é tratada pela
Termodinâmica de Processos Irreversíveis (**TPI**)

POSTULADO BÁSICO: Um fluxo particular é o resultado da
combinação de **todas as forças presentes**. Ou seja, um dado
tipo de força pode causar mais do que um único tipo de fluxo.
Em particular, $\vec{\nabla}T$ pode causar $\vec{J}$ de massa de um
componente de uma mistura, mesmo ∇C .
É o fenômeno de **Difusão Térmica** (**efeito Soret**).

TPI - Supõe que ϕ_s vários tipos estão relacionados linearmente a todas as forças.

Caso particular: ϕ_s representados por transporte de calor e de massa e forças devidas a $\vec{\nabla}_s$ *de T e de μ* , as relações fluxo – força numa mistura binária de espécies A e B são:

$$\bar{J}_A = -L_{11}(\vec{\nabla}\mu_A)_T - L_{12}\frac{\vec{\nabla}T}{T} \quad (46)$$

$$\bar{q} = -L_{21}(\vec{\nabla}\mu_A)_T - L_{22}\frac{\vec{\nabla}T}{T} \quad (47)$$

$\bar{J}_A$ - Fluxo de massa da espécie A

μ_A - Potencial químico da espécie A

$\bar{q}$ - Fluxo de calor

$L_{11} \odot \text{D}$, $L_{22} \odot \text{Condutividade Térmica}$, $L_{12} \frac{\vec{\nabla} T}{T}$ - Difusão Térmica
 $L_{21} \left(\frac{\vec{\nabla} \mu_A}{T} \right)$ - representa a criação de um fluxo de calor para um
 $\vec{\nabla} \mu_A$ (efeito Dufour)

Na maioria misturas de importância prática

$\vec{\nabla} \mu$ pode ser relacionado a $\vec{\nabla} C$

$$\mu_A = -kT \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial N_A} \right)_{T, V, N_B}$$

$$\mu_A = -kT \ln \left(\frac{Z_A}{X_A} \right) \quad (48)$$

**mistura
ideal
A, B**

$$Z = \frac{(N_A + N_B)!}{N_A! N_B!} Z_A^{N_A} Z_B^{N_B}$$

$$X_A = \frac{N_A}{N_A + N_B} \quad (49)$$

como

$$\vec{\nabla} \mu_A = \left(\frac{\partial \mu_A}{\partial C_A} \right) \vec{\nabla} C_A \quad (50)$$

C_A – Concentração volumétrica da espécie A

$$X_A = \frac{C_A}{C_{TOT}} \quad (51)$$

Usando a equação 51 na equação 48 e supondo $C_{tot}=Cte$

$$\left(\frac{\partial \mu_A}{\partial C_A} \right)_T = \frac{kT}{C_A} \quad (52)$$

Substituindo (52) em (50)

$$\nabla \mu_A = \frac{kT}{C_A} \nabla C_A \quad (53)$$

Substituindo (53) em (46) e (47)

$$\vec{J} = -\overbrace{L_{11}}^D \frac{kT}{C} \left(\overbrace{\vec{\nabla} C + \frac{L_{12}}{L_{11}} \frac{C}{kT^2} \vec{\nabla} T}^{\text{Lei de Fick}} \right) \quad (54)$$

$$q = -\underbrace{\frac{L_{22}}{T}}_{\kappa} \left(\underbrace{\frac{L_{21}}{L_{22}} \frac{kT^2}{C} \vec{\nabla} C + \vec{\nabla} T}_{\text{Lei de Fourier}} \right) \quad (55)$$

$$\vec{J} = -D\vec{\nabla}C - \frac{DQ^*C}{kT^2}\vec{\nabla}T \quad (56)$$

$$\vec{q} = -\kappa\vec{\nabla}T - Q^*D\vec{\nabla}C \quad (57)$$

Q^* - Calor de transporte $D\vec{\nabla}C$ é praticamente = a $\vec{J}$
(fluxo de massa)

Significado físico – quantidade de calor transp/mole
mat. Difund.

Eq. 56 $\rightarrow \vec{J} = 0$
 Para não haver perda de material mistura

$$\frac{\vec{\nabla} C}{C} = - \left(\frac{Q^*}{kT} \right) \frac{\vec{\nabla} T}{T}$$

1) Reator rápido
 Mistura 20%
 PuO₂
 80% UO₂

Sob influencia $\vec{\nabla} T$
Pu migra Para a
 zona quente

Afeta neutrônica e a
 performance térmica
 do elemento
 combustível

2) Reator a água leve – No encamisante de Zircaloy de um elemento combustível, **H** migra rapidamente mesmo para $\vec{\nabla} T$ modestos, podendo provocar FRAGILIZAÇÃO.