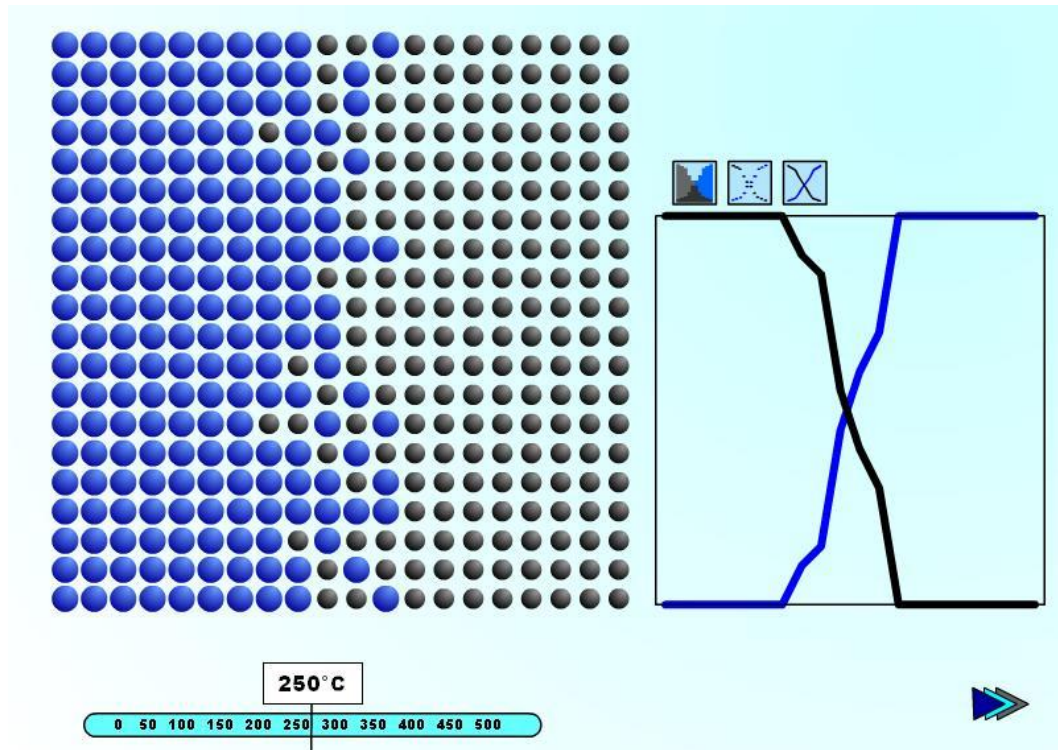
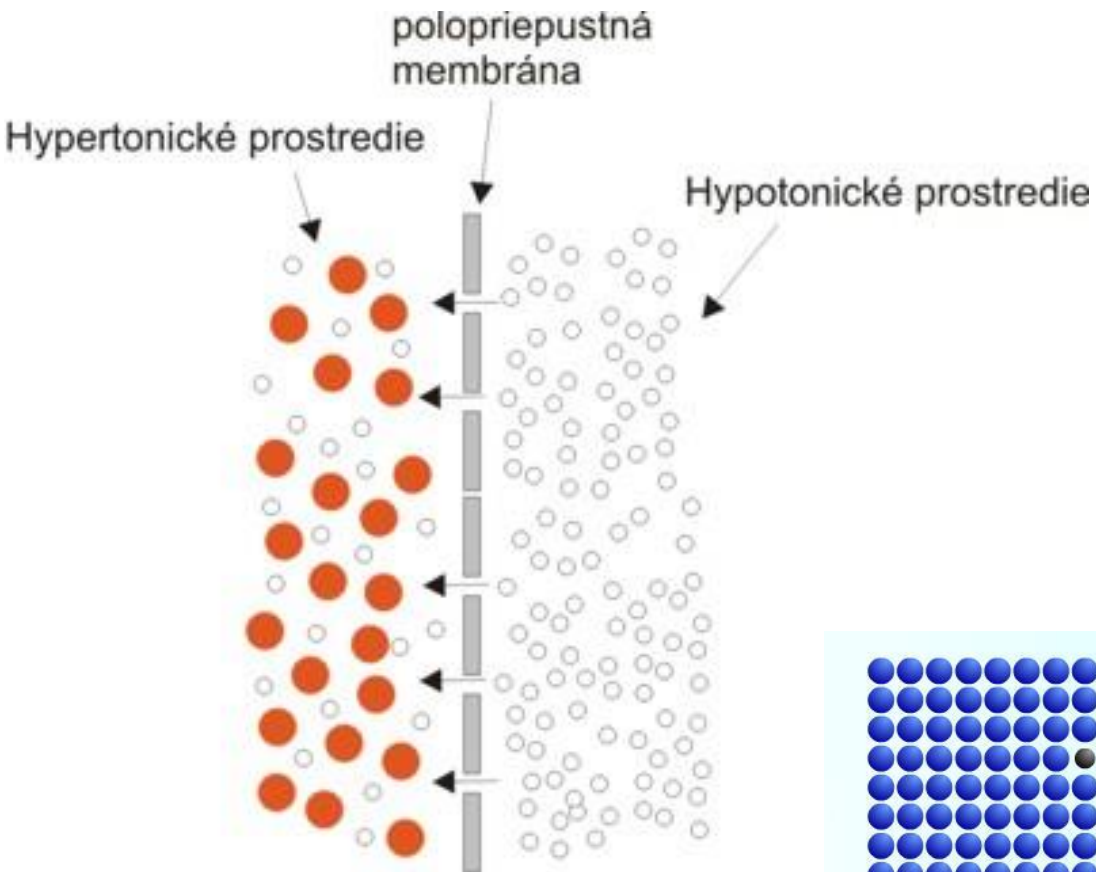


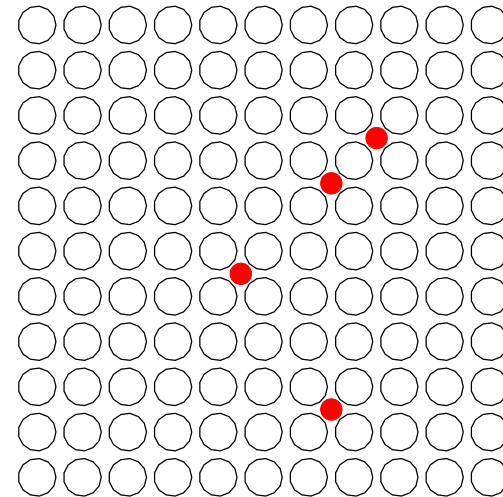
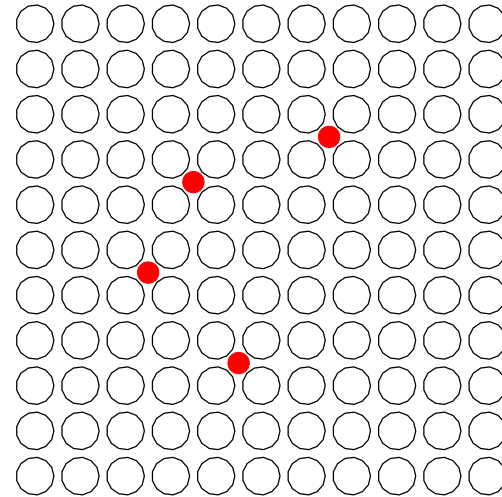
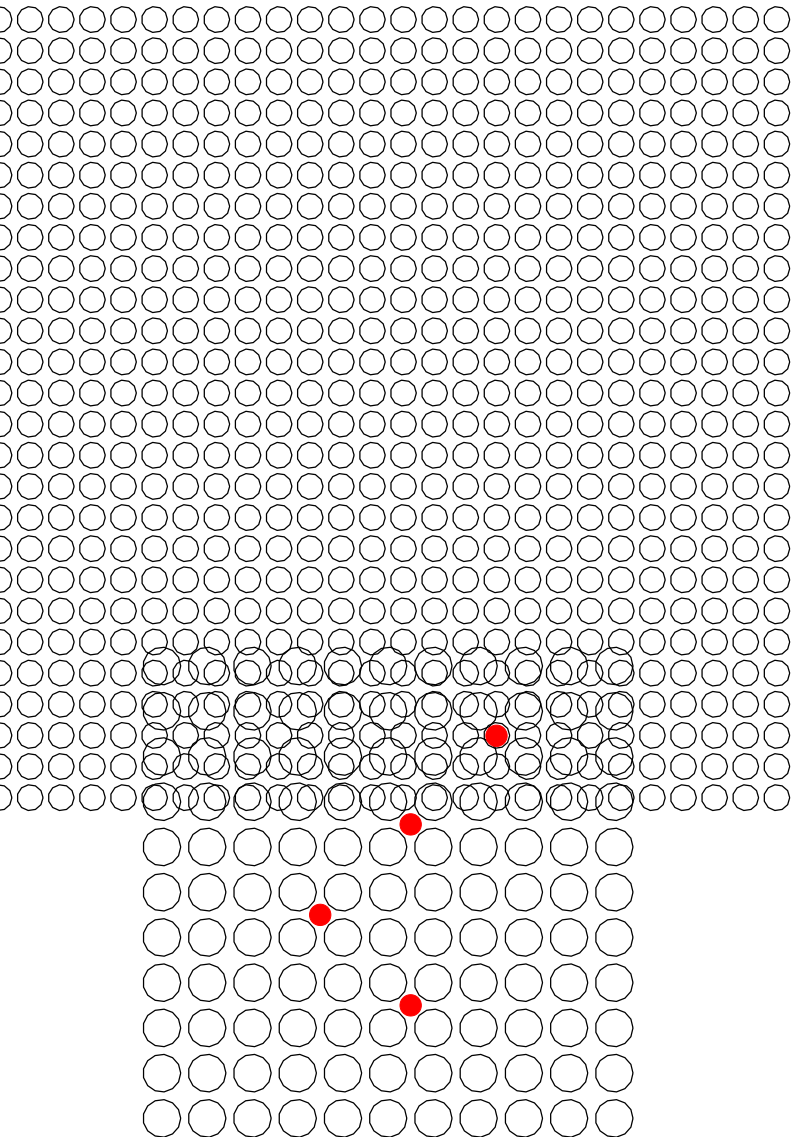
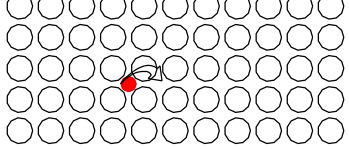
Difúzia v kovocho

Peter Palček

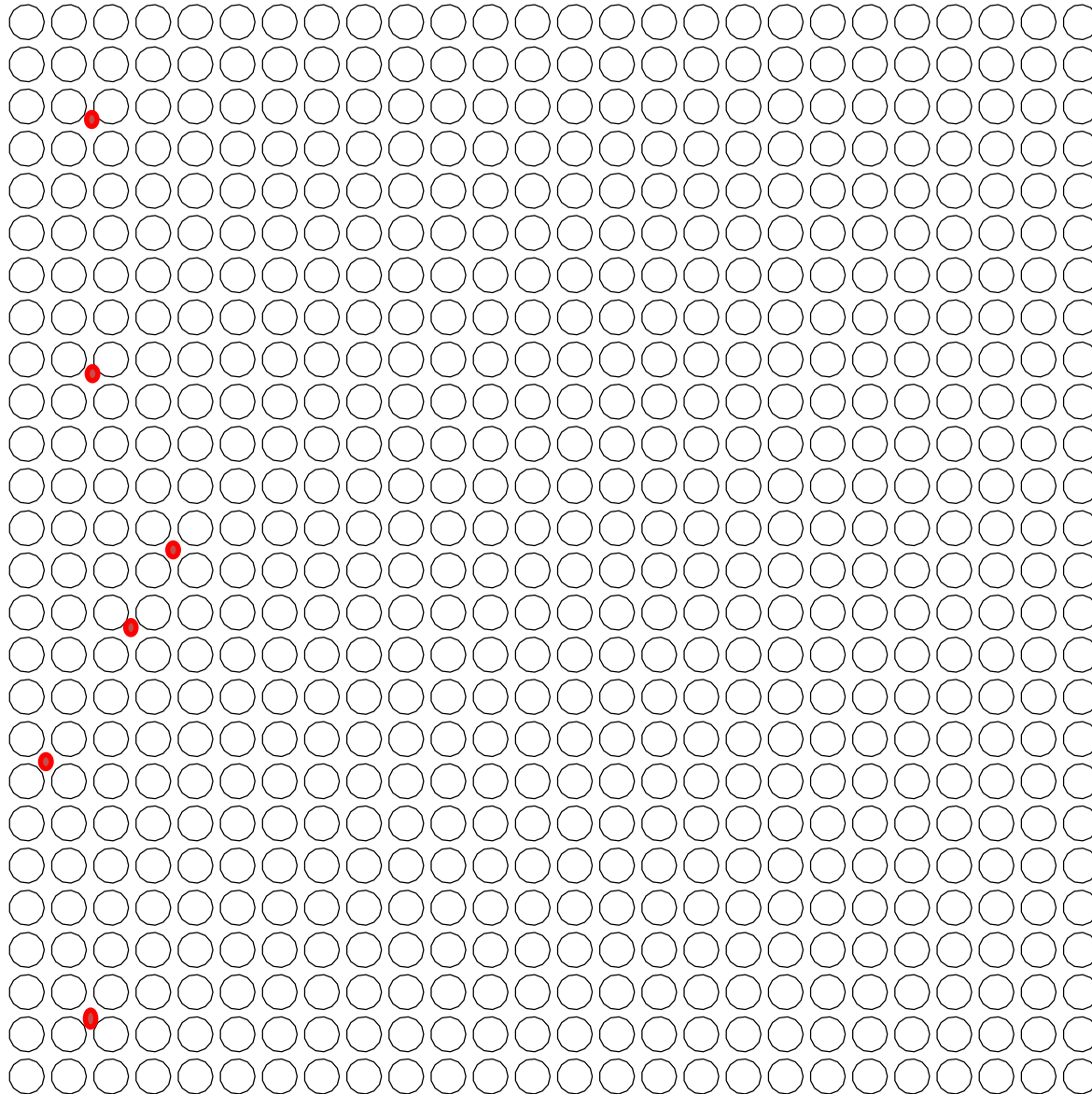
Katedra materiálového inžinierstva



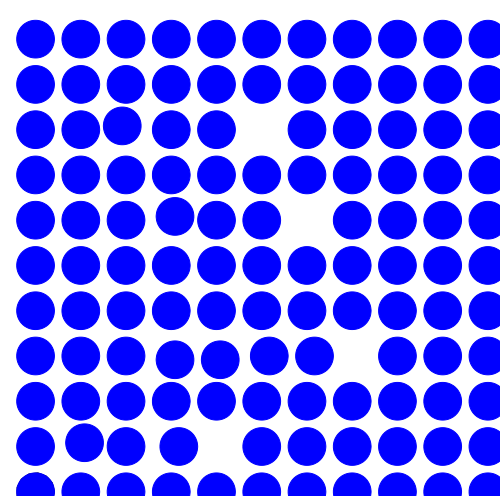
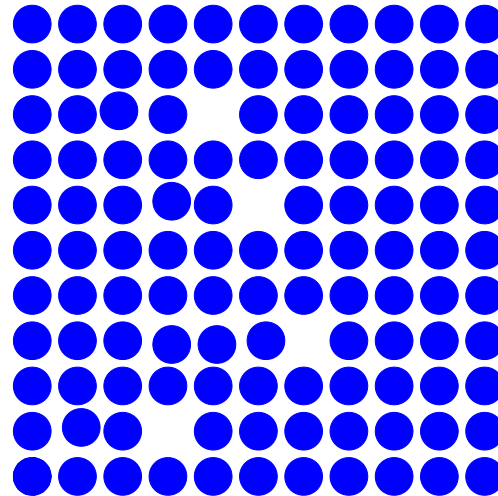
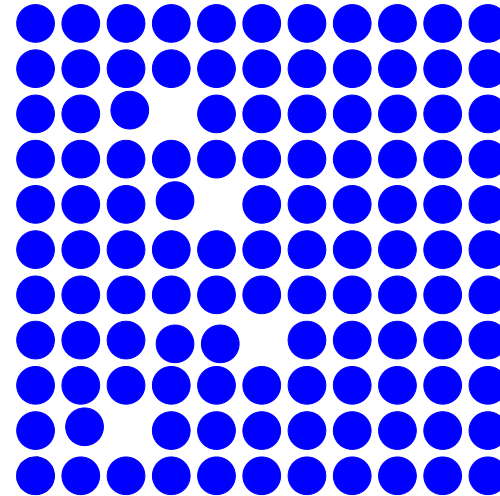
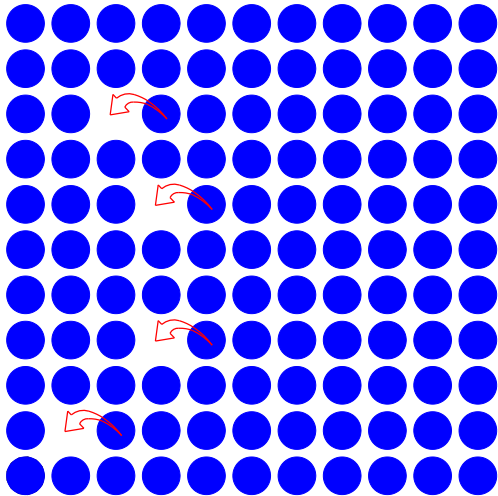
Mechanismus difúzie - pohyb interstícií



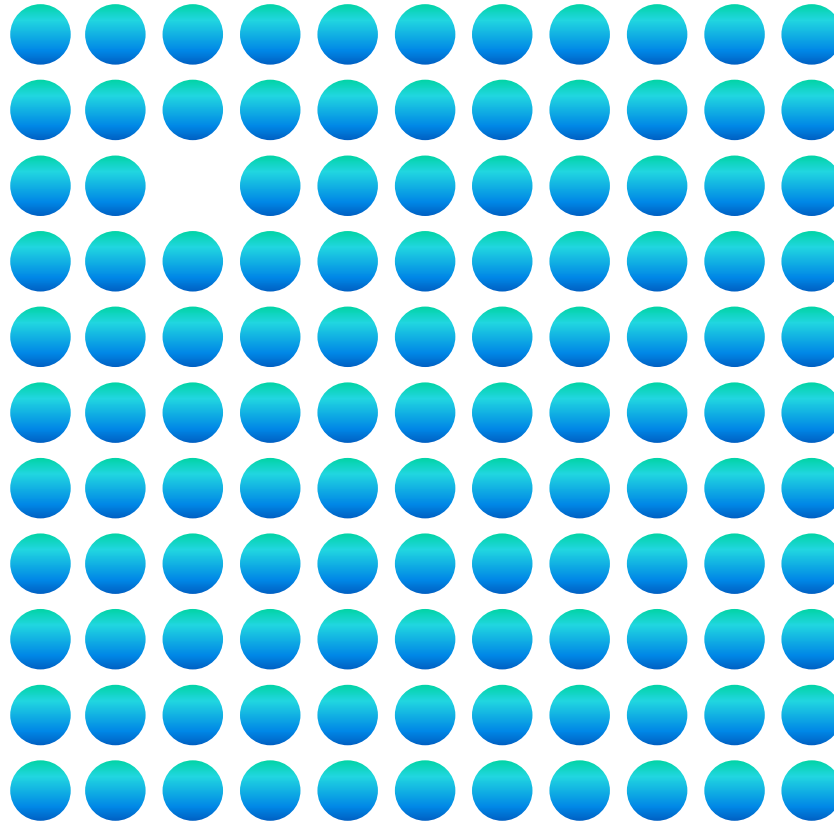
Mechanizmus difúzie - pohyb interstícií



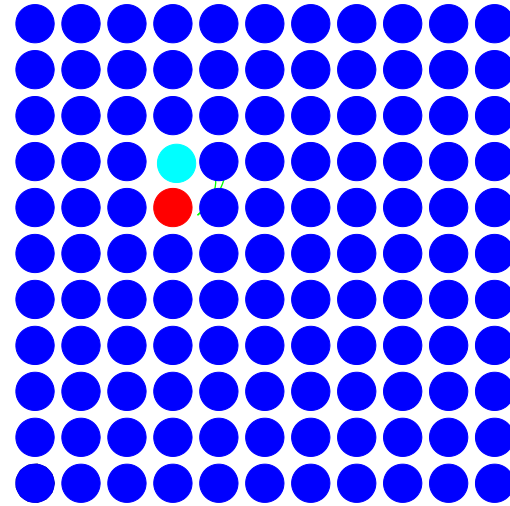
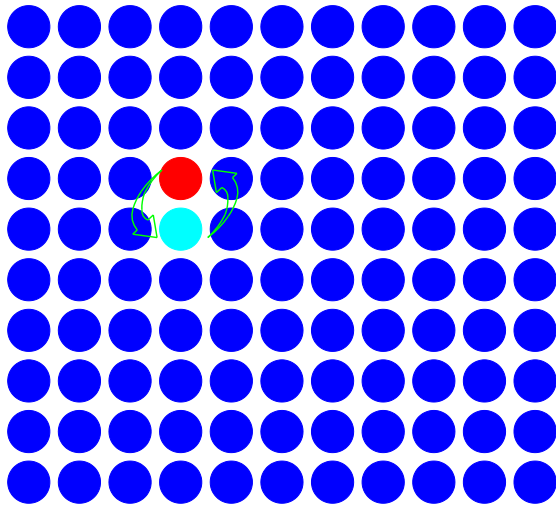
Mechanizmus difúzie - pohyb vakancií



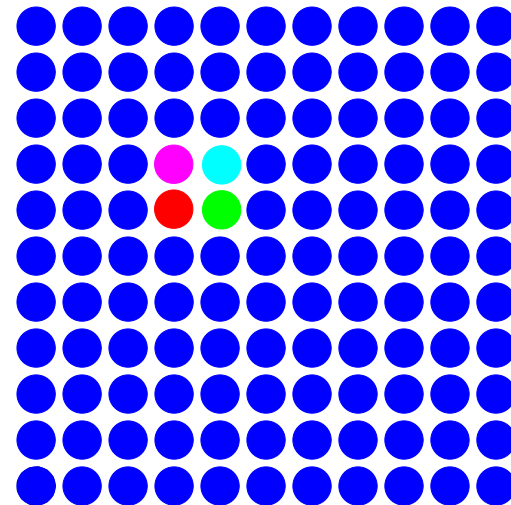
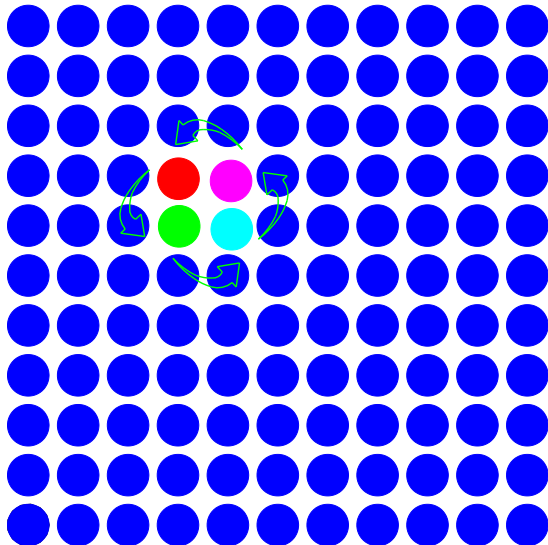
Mechanizmus difúzie - pohyb vakancií



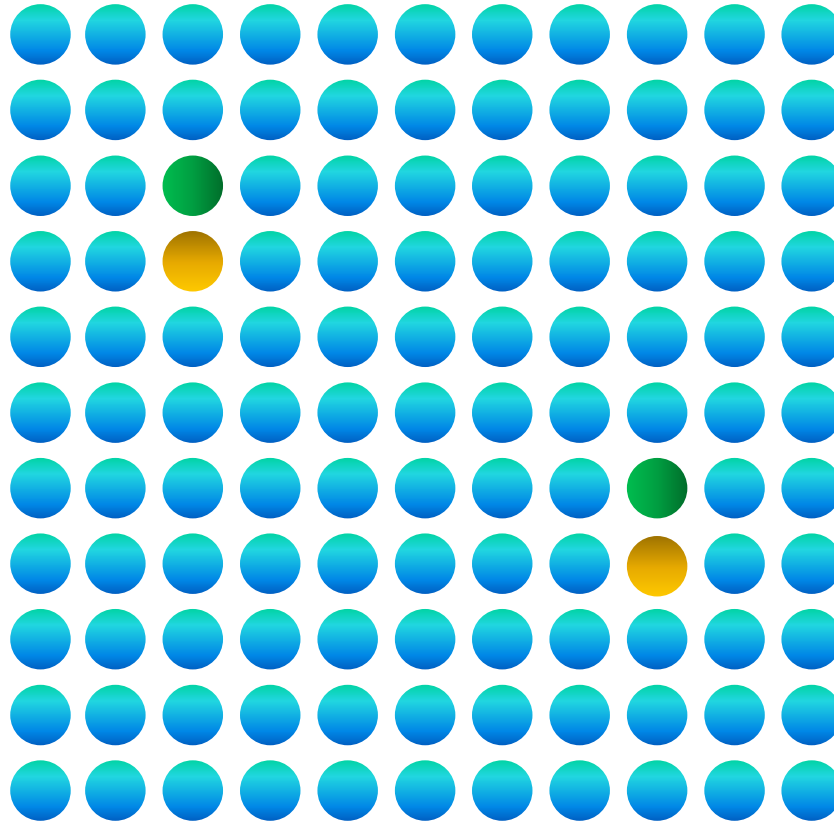
Mechanizmus difúzie - výmenný dvojoblúkový - samodifúzia



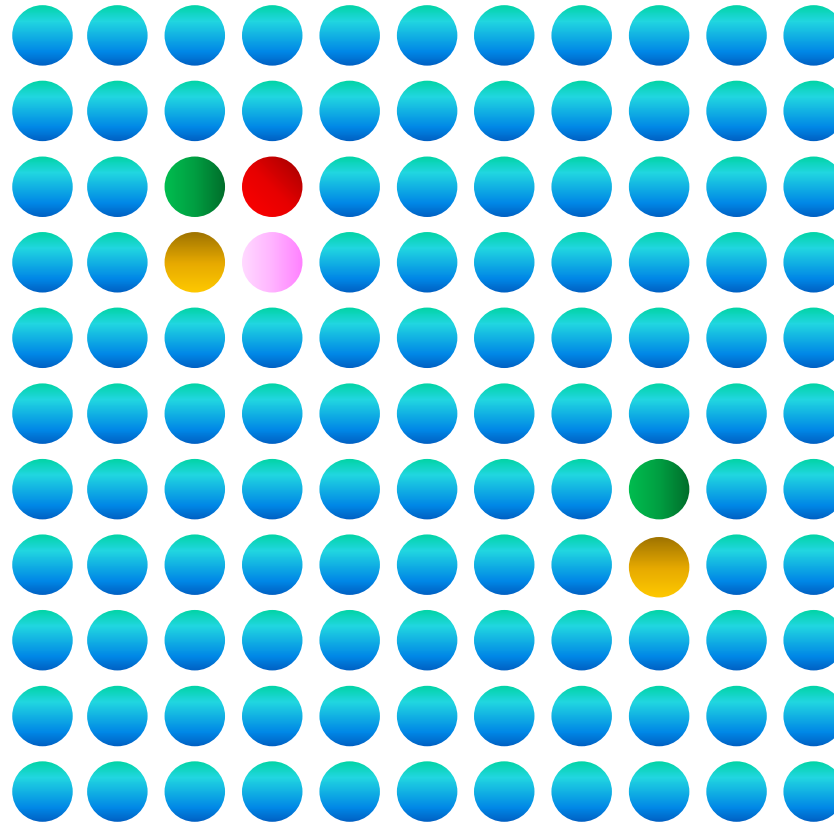
Mechanizmus difúzie - výmenný dvojoblúkový - samodifúzia

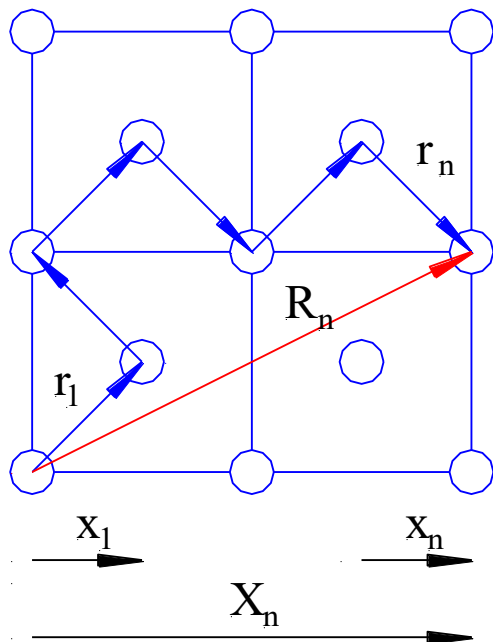


Mechanizmus difúzie - výmenný dvojoblúkový - samodifúzia



Mechanizmus difúzie - výmenný štvoroblúkový - samodifúzia





$$R_n = r_1 + r_2 + r_3 \dots \dots + r_n = \sum_{i=1}^n r_i$$

R - rádiusvektor okmžitej polohy atómu,

r_i - vektor zodpovedajúci i -tému náhodnému preskoku

stredná veľkosť premiestnenia častíc

$$\left(\bar{R}_n\right)^2 = n \cdot \left(\bar{r}\right)^2$$

kde

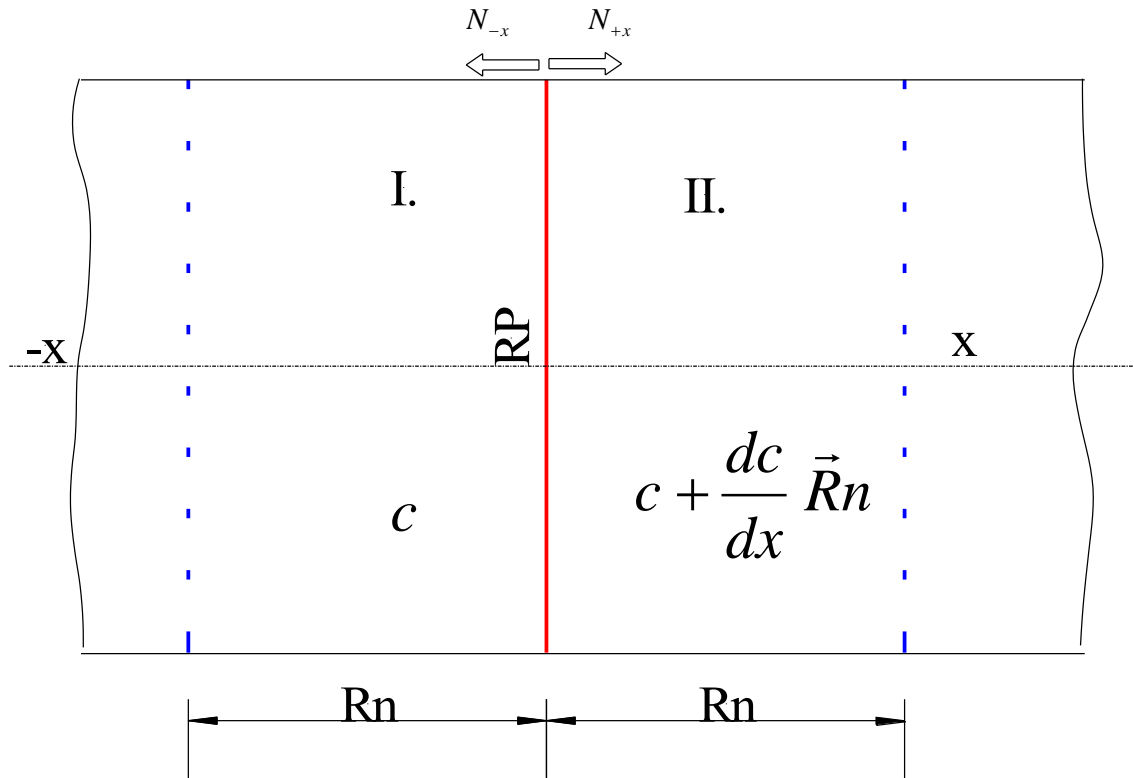
n - počet preskokov

t - čas

f - frekvencia

\bar{r} - stredná veľkosť preskoku

$$n = f \cdot t$$



počet atómov, ktoré preskočia referenčnú rovinu za čas t v smere osi $+x$

$$N_{+x} = \frac{1}{6} S \cdot \bar{R}_n \cdot c$$

počet atómov, ktoré prejdú v smere $-x$ referenčnou rovinou za čas t

$$N_{-x} = \frac{1}{6} \left[c \cdot \bar{R}_n + \frac{dc}{dx} (\bar{R}_n)^2 \right] S$$

difúzny tok cez referenčnú rovinu je

$$J = \frac{N_{+x} - N_{-x}}{S \cdot t} = -\frac{1}{6} \cdot \frac{(\bar{R}_n)^2}{t} \cdot \frac{dc}{dx}$$

Po úprave dostaneme - 1. Fickov zákon

pre súčiniteľ difúzie potom platí

D – súčiniteľ difúzie

$$J = \frac{1}{6} \cdot f \cdot (\bar{r})^2 \cdot \frac{dc}{dx} = -D \cdot \frac{dc}{dx}$$

$$D = \frac{1}{6} \cdot \frac{(\bar{R}_n)^2}{t}, \quad \text{resp.} \quad (\bar{R}_n)^2 = 6 \cdot D \cdot t$$

$$D = \frac{1}{6} \cdot f \cdot (\bar{r})^2 \quad \text{parabolický zákon}$$

Difúzia vakancií a samodifúzia

$$J_v = -D_v \frac{dc_v}{dx} = -\frac{1}{12} f_v \cdot a^2 \frac{dc_v}{dx}$$

$\left(\frac{dc_v}{dx} \right)$ - gradient koncentrácie vakancií

$\bar{r} = \frac{a}{\sqrt{2}}$ - diúzny tok vakancií

f_v - frekvenci preskoku vakancií

ν_D - Dbeyova frekvencia

χ - koordinačné číslo

ak $\exp(-\Delta G/RT)$

- počet pravdepodobnosti, že atóm bude mať dostatočnú energiu k preskoku, potom

$$f_v = \chi \cdot \nu_D \cdot \exp\left(-\frac{\Delta G_m}{RT}\right)$$

potom pre D_s - sčiniteľ samodifúzie platí

$$D_s = \frac{1}{12} k_f f_v N_v a^2$$

k_f – korelačný faktor

N_v – mólový zlomok rovnovážnych vakancií

$f_v N_v$ – stredná hodnota frekvencie preskokov atómov $N_v = \exp(-\Delta G_f / RT)$,

kde

ΔG_f je zmena voľnej entalpie spojená so vznikom vakancií

$$D_s = k_f \nu_D a^2 \exp\left[\frac{(\Delta S_f + \Delta S_m)}{R}\right] \exp\left[-\frac{(\Delta H_f + \Delta H_m)}{RT}\right]$$

$\Delta S_f, \Delta S_m, \Delta H_f, \Delta H_m$ sú entropie a entalpie spojené so vznikom a migráciou vakancií

pre frekvenčný faktor potom platí

$$D_0 = k_f \nu_D a^2 \exp\left[\frac{(\Delta S_f + \Delta S_m)}{R}\right]$$

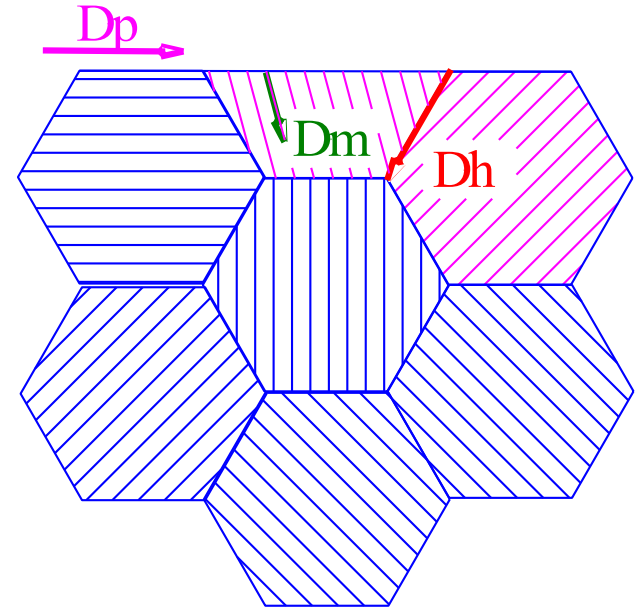
ΔH_a - aktivačná entalpia

$$\Delta H_a = \Delta H_f + \Delta H_m$$

$$D = D_0 \exp(-Q / RT)$$

Q – aktivačná energia

$$D_p > D_h > D > D_m$$



Vplyv mriežkových porúch

V binárnych sústavách môžu nastať tri druhy preskokov

- a) f_{AA} pre výmenu s atómom základného kovu A, ktorý nie je susedom prísady, takže vakancia sa oddelí od atómu prísady B
- a) f_{AB} pre výmenu s atómom A, ktorý je susedom B
- b) f_B pre výmenu s atómom B

Zrýchlenie difúzie čiarovými a plošnými poruchami:

$$D = D_m(1 - \tau) + D_d\tau$$

D – výsledný súčiniteľ difúzie

D_m – súčiniteľ difúzie mriežkou

D_d – súčiniteľ difúzie pozdĺž dislokácií zrn

τ - relatívny čas difúzie pozdĺž dislokácií alebo hraníc zrn

$$\frac{D}{D_m} = 1 + \frac{D_d}{D_m}\tau$$

potom platí: $Q_p < Q_h < Q < Q_m$ a tiež $D_p > D_h > D > D_m$

Fenomenologická teória difúzie

Základné závislosti

sila na časticu $f_i = -\frac{1}{N} \vec{\nabla} z_i$

N – počet častíc

$\vec{\nabla} z_i$ - gradien potenciálu i -tej zložky

rýchlosť pohybu častice $\vec{v}_i = B_i \cdot \vec{f}_i$ B_i – mobilita (pohyblivosť)

difúzny tok častíc $\vec{J}_i = c_i \cdot \vec{v}_i = -B_i \cdot c_i \cdot \vec{\nabla} z_i$

c_i – objemová koncentrácia i -tej zložky

1. Fickov zákon

$$J_i = -D \cdot \vec{\nabla} c_i = -D \frac{\partial c(x,t)}{\partial x} \cdot dt$$

J_i – predstavuje počet molov látky, ktoré prejdú plochou 1 m^2 za 1 s , keď plocha je orientovaná kolmo na gradient koncentrácie ∇c_i

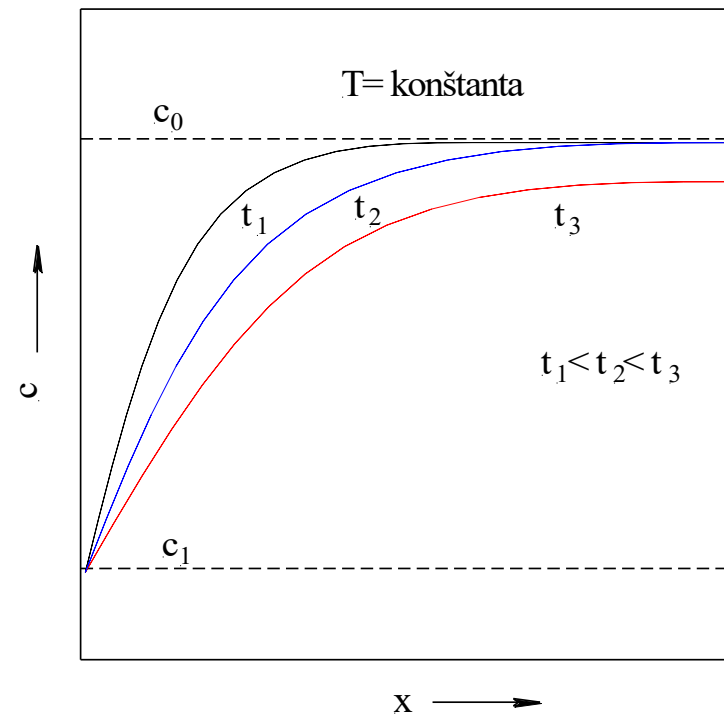
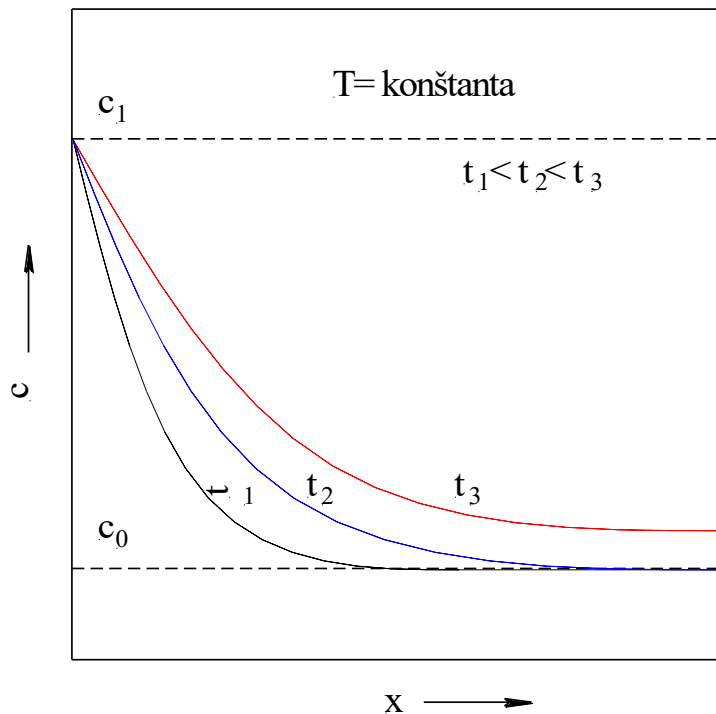
2. Fickov zákon pre izotropné prostredie

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = D \cdot \partial^2 \cdot c_i \quad D - \text{nie je funkciou koncentrácie}$$

- 2. Fickov zákon pre anizotropné (v rôznych smeroch rôzne vlastnosti) prostredie

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = \nabla(D \nabla c_i) \quad D - \text{je funkciou koncentrácie}$$

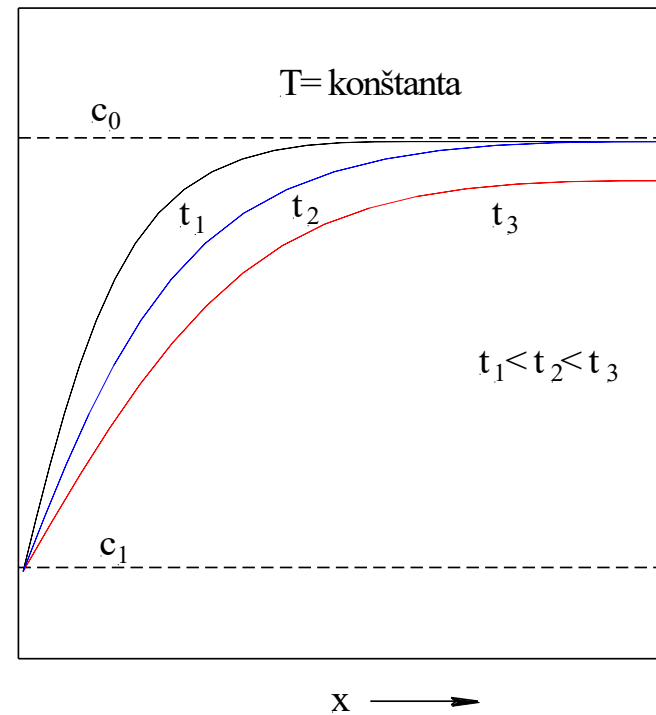
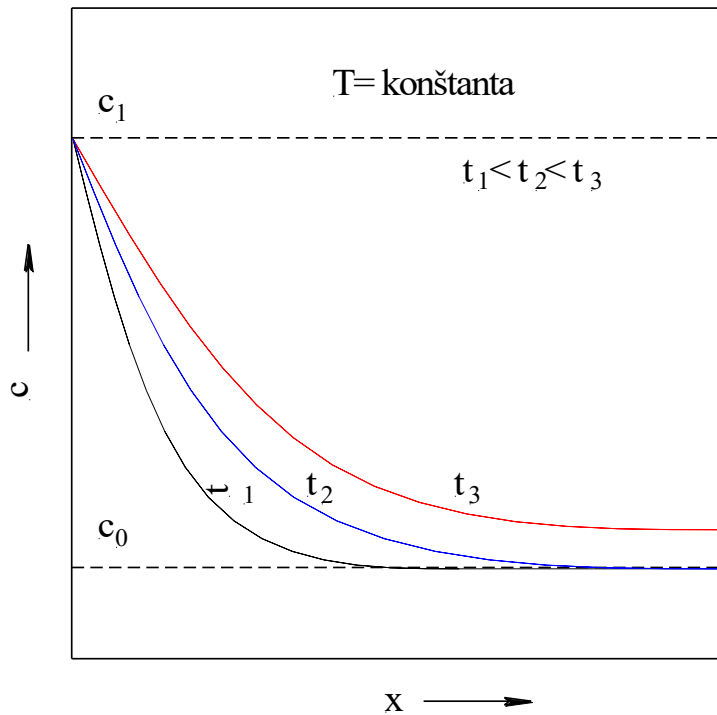
Pre jednorozmerný difúzny tok v izotropnom prostredí $\frac{\partial c_i}{\partial t} = D \cdot \frac{\partial^2 c_i}{\partial x^2}$



Závislosť koncentrácie c difundujúceho prvku od vzdialenosti x od povrchu:

a) v smere x ,

b) proti smeru x



Závislosť koncentrácie c difundujúceho prvku od vzdialenosti x od povrchu:
 a) v smere x , b) proti smeru x

Koncentráciu c v mieste x a v čase t určíme pri difúzii v smere rastúceho x z rovnice

$$\frac{c - c_0}{c_1 - c_0} = 1 - \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right) \quad \text{erf – chybová funkcia}$$

a pri difúzii v smere klesajúceho x z rovnice

$$\frac{c - c_1}{c_0 - c_1} = \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right) \quad \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right) - \text{Gausov integrál chýb argumentu } \left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right)$$

Hĺbka difúznej vrstvy h

Ak $\frac{c - c_1}{c_0 - c_1}$ resp. $\frac{c - c_0}{c_1 - c_0}$ dosiahne hodnotu 0,5 potom platí

$$\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right) = 0,48 \quad a \quad h = \sqrt{Dt}$$

Celkové množstvo difundujúceho prvku M, ktoré prešlo jednotkou plochy fázového rozhrania v smere x za čas t je určená rovnicou

$$M = \int_0^{\infty} (c - c_0) dx = \dots = 1,13\sqrt{D \cdot t}(c_1 - c_0)$$

Difúzia v dvojzložkovej sústave

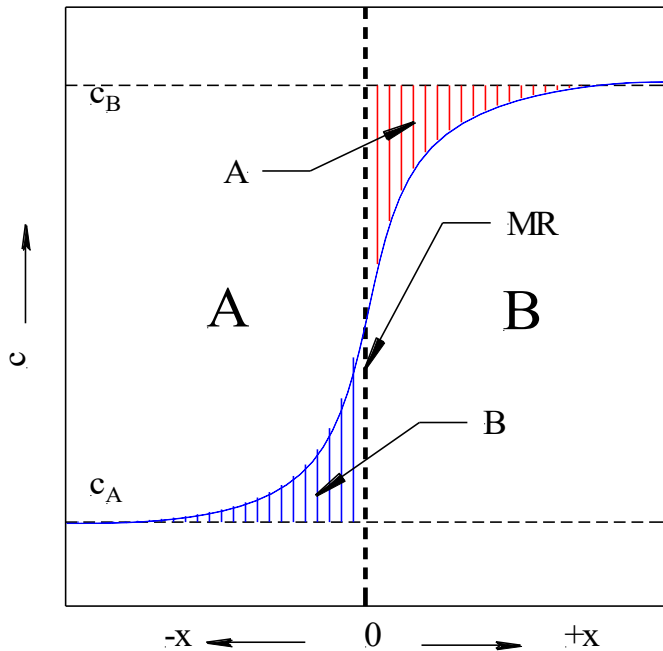
pre binárnu sústavu je 1. Fickov zákon v tvare

$$c_A + c_B = 1, \quad \frac{d c_A}{d x} = - \frac{d c_B}{d x}$$

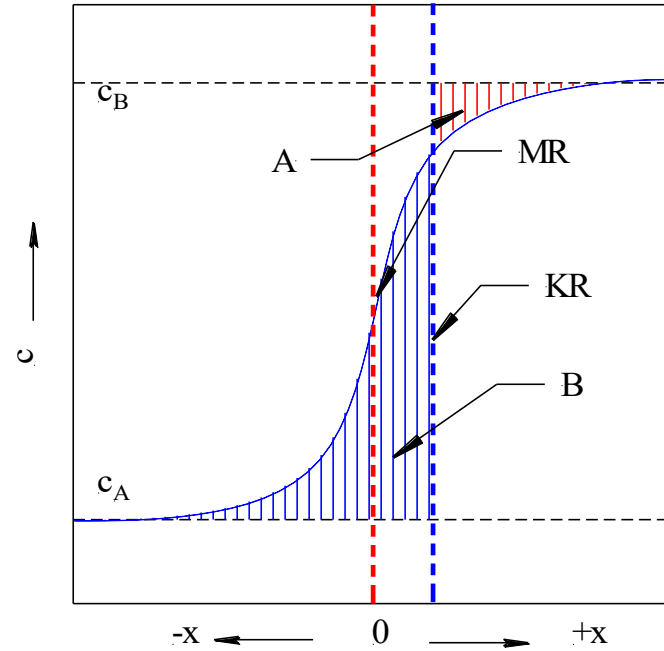
$$J'_A = -D_A \frac{d N_A}{d x}, \quad J'_B = -D_B \frac{d N_B}{d x}$$

N_A, N_B – molárne zlomky zložiek A, B

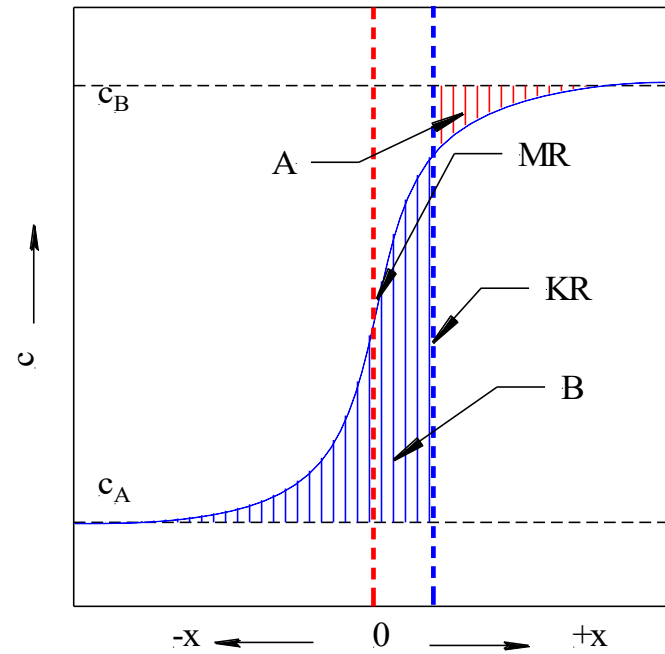
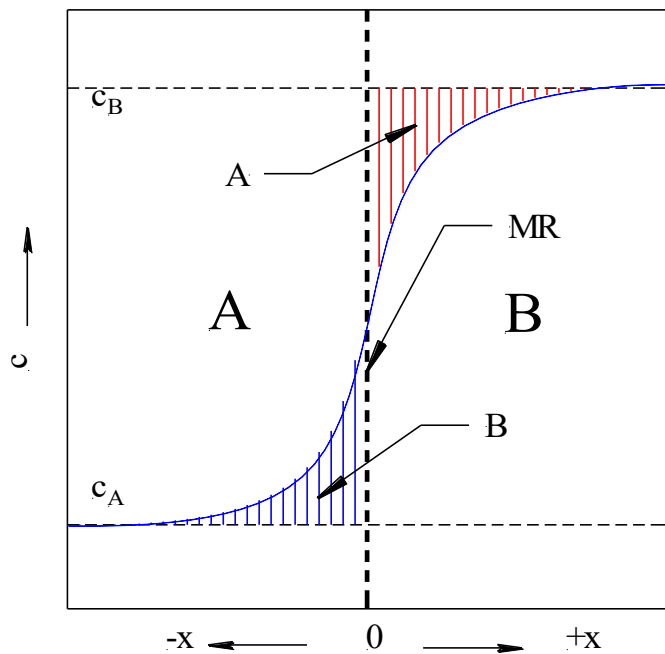
J'_A, J'_B - transformované difúzne toky zložiek A, B



a) Matanovo rozhranie



b) Kirkendallove rozhranie



Podľa Darkena platia rovnice

$$D = N_B D_A + N_A D_B,$$

$$v_K = (D_A - D_B) \frac{d N_A}{dx}$$

D – stredný súčiniteľ difúzie

v_K – rýchlosť pohybu Kirkendallovho rozhrania

$$\frac{\partial z_A}{\partial x} = \frac{\partial}{\partial x} (z_A^0 + RT \ln a_A) = RT \frac{\partial \ln a_A}{\partial x}$$

z_A^0 – konštanta závislá od voľby štandardného stavu

z_A – chemický potenciál zložky A

a_A – ativity zložky A v tuhom roztoku

$$J'_A = -D_A^* \frac{\partial \ln a_A}{\partial \ln N_A} \cdot \frac{\partial N_A}{\partial x}$$

$$D_A = D_A^* \left(\frac{\partial \ln a_A}{\partial \ln N_A} \right), \quad D_B = D_B^* \left(\frac{\partial \ln a_B}{\partial \ln N_B} \right)$$

členy v zátvorkách označujeme ako termodynamický faktor danej zložky.

Pre ideálny tuhý roztok platí, že $a_A = N_A$, $a_B = N_B$ a teda aj $D_A = D_A^*$, $D_B = D_B^*$

Potom stredný súčiniteľ difúzie $D = (N_B D_A^* + N_A D_B^*) \cdot \left(\frac{\partial \ln a_A}{\partial \ln N_A} \right)$

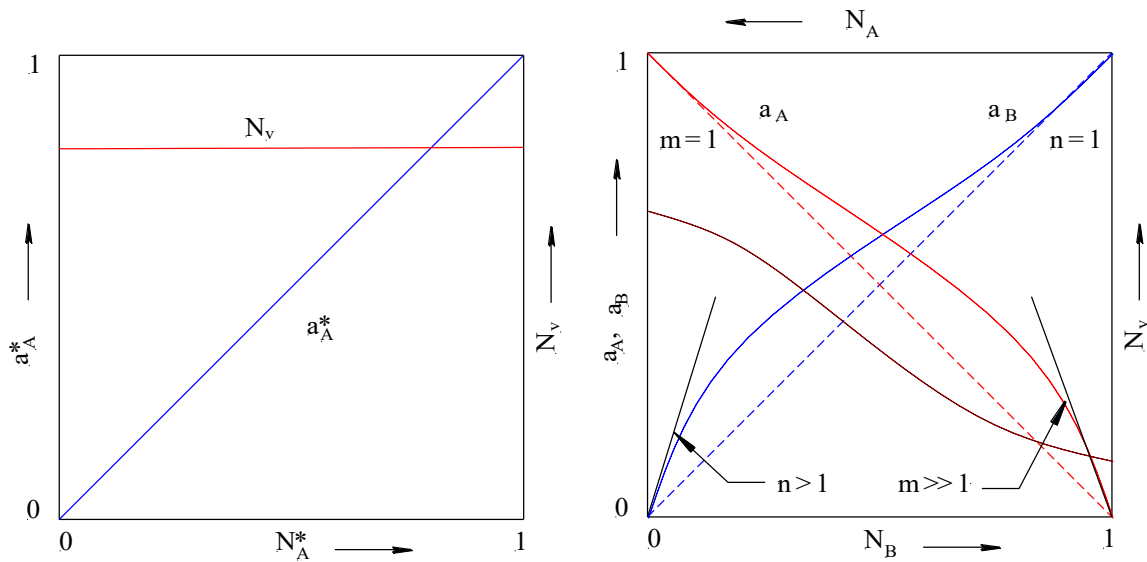
S prijateľnou npresnosťou sa predpokladá, že hnacou silou difúzie určitej zložky je gradient jej aktivity.

Potom 1. Fickov zákon možno upraviť tak, aby obsahoval termodynamický člen ∂_a / ∂_N

Potom

$$J'_A = -a_{D_A} \frac{\partial a_A}{\partial N_A} \cdot \frac{\partial N_A}{\partial x}, \quad J'_B = -a_{D_B} \frac{\partial a_B}{\partial N_B} \cdot \frac{\partial N_B}{\partial x}$$

kde a_{D_A}, a_{D_B} sú súčinitele difúzie zložiek A, B.



a) ideálny roztok

b) reálny roztok

pričom $\frac{\partial a_A}{\partial N_A} = m$ $\frac{\partial a_B}{\partial N_B} = n$

V ternárnych sústavách môžeme pre vakančný mechanizmus určiť

$$J_A = -D_{AA} \frac{\partial c_A}{\partial x} - D_{AB} \frac{\partial c_B}{\partial x} - D_{AC} \frac{\partial c_C}{\partial x}$$

D_{AA}, D_{AB}, D_{AC} – súčinitele difúzie

Pri popise viacložkovej difúzie je však treba zvoliť koncentráciu jednej zložky ako závisle premennú od koncentrácie ostatných zložiek, napr.

$$c_C = 1 - (c_A + c_B). \quad \text{potom} \quad \frac{\partial c_C}{\partial x} = - \left(\frac{\partial c_A}{\partial x} + \frac{\partial c_B}{\partial x} \right)$$

dosadením získame

$$J_A = -(D_{AA} - D_{AC}) \frac{\partial c_A}{\partial x} - (D_{AB} - D_{AC}) \frac{\partial c_B}{\partial x}$$

Pre difúzny tok zložky B platí

$$J_B = -(D_{BA} - D_{BC}) \frac{\partial c_A}{\partial x} - (D_{BB} - D_{BC}) \frac{\partial c_B}{\partial x}$$

ale pre výpočet difúzneho toku zložky C využijeme, že $J_A + J_B + J_C = 0$.

$$\frac{a_I - a_{I2}}{a_{I1} - a_{I2}} = \frac{1}{2} \left[1 - \operatorname{erf} \left(\frac{x}{2\sqrt{D_I t}} \right) \right]$$
$$\frac{N_B - N_{BI}}{N_{B2} - N_{BI}} = \frac{1}{2} \left[1 + \operatorname{erf} \left(\frac{x}{2\sqrt{D_B t}} \right) \right]$$

Pre časť 1 difúznej sústavy sa v rovniciach zmení len znamienko pre erf.
Keď poznáme zloženie $a_1=a_1(x)$ a $N_B=N_B(x)$ pri konštantnej teplote T_1 a v danom čase t_1 ,
môžeme určiť zloženie $N_1=N_1(x)$.

Treba poznať koncentráciu prvku I a ako B ovplyvňuje aktivitu a_1 .

Táto závislosť sa obvykle vyjadruje pomocou Wagnerových interakčných
súčiniteľov $\varepsilon_{IB}, \varepsilon_{II}$

$$a_I = N_I \exp(\varepsilon_{II} N_I + \varepsilon_{IB} N_B)$$

$$h = k_h \sqrt{D(t - t_p)}$$

h - hĺbka,

t - čas,

k_h - konštanta, ktorá závisí od štruktúry danej fázy,

D - súčiniteľ difúzie prvku v danej fáze,

t_p - čas potrebný k dosiahnutiu minimálneho obsahu prvku v danej fáze podľa
rovnovážneho diagramu