

1. DIFÚZIA V KOVOCH A ZLIATINÁCH

Difúzia je jedným zo spôsobov prenosu hmoty na dlhú aj krátku vzdialenosť, pri ktorom sa jej častice (atómy, ióny, molekuly), ale aj vakencie pohybujú vzhľadom k susedným časticiam. Vzhľadom na to, že podstatou difúzie je tepelný pohyb častíc hmoty, je intenzita difúzie výrazne závislá od teploty. Difúzia prebieha v každom skupenstve, ale v tuhej fáze je to jediný spôsob prenosu hmoty. V mnohozložkovej heterogénnej sústave sa difúziou mení chemické zloženie jednotlivých fáz a prenos hmoty sa uskutočňuje aj cez fázové rozhranie za predpokladu, že difundujúci prvok je v danej fáze aspoň čiastočne rozpustný. Prenos hmoty medzi sústavou a okolím môže byť ovplyvnený aj inými fyzikálno-chemickými procesmi, napr. disociáciou¹ molekúl, adsorpciou² atómov apod. Difúziu sa spravidla zmenšujú koncentračné rozdiely, v opačnom prípade hovoríme o obrátenej difúzii. Difúzia v jednozložkovej sústave alebo fáze sa nazýva autodifúzia. Autodifúziu môžeme sledovať iba pomocou rádioaktívnych izotopov daného prvku. Vzhľadom na to, že podstatou difúzie je tepelný pohyb častíc hmoty, je intenzita difúzie výrazne závislá od teploty. V materiálovom inžinierstve môže mať difúzia pozitívny aj negatívny dopad. Príklad pozitívnej zmeny koncentrácie je zvýšenie obsahu vybraných prvkov v povrchovej vrstve pri chemicko-tepelnom spracovaní konštrukčných ocelí, ale oduhličenie nástrojových ocelí pri ich spracovaní pri vysokých teplotách je zas negatívny prípad zmeny koncentrácie. Prospešné fázové premeny, ku ktorým dochádza difúziou v celom objeme výrobku, sú premeny, ktoré prebiehajú pri niektorých druhoch žihania zliatin. Naproti tomu ku škodlivým štruktúrnym zmenám patrí difúzia vakancií, ktoré sa pri tečení (creepe) spájajú na hraniciach zŕn polykryštalického materiálu do kavít³, ktoré potom pôsobia ako iniciátor medzikrištálového lomu. Difúzia má významný dopad aj pri odievaní, tvárení za tepla, zvaraní, spájkovaní, plátavani, spekaní a v mnohých iných technologických procesoch. K problematike difúzie môžeme pristupovať buď len fenomenologicky, tj. Užívať všeobecných zákonov prenosových javov, ktoré popisujú ich kinetiku bez predpokladu nejakých mechanizmov, alebo zvoliť prístup fyzikálnych, ktorý vychádza z podrobných predstáv o pohybe častíc hmoty. Tento druhý prístup umožňuje vyjadriť vzťahy medzi neusporiadaným, náhodným pohybom častíc a ich makroskopickým tokom a vo zhode so všeobecnými poznatkami o prenosových javoch dôjsť k popisu koncentračných zmien pri nestacionárnych dejoch. Dňvodom pre fyzikálnu prístup je tiež výrazná závislosť kinetiky difúzie na poruchách kryštálovej mřížky, čo naopak dáva možnosť ich štúdiu.

Difúzia je jav, pri ktorom častice jednej látky samovoľne prenikajú medzi častice druhej látky. Je to proces, ktorým sa vo vnútri viaczložkovej sústavy dosahuje rovnomerné rozdelenie koncentrácií. Všetky látky majú tendenciu prechádzať z prostredia s jej vyššou koncentráciou do prostredia s jej nižšou koncentráciou. Prirodzenou vlastnosťou látok je, že pokiaľ sa jej

¹ **Disociácia** - rozklad, štiepenie: rozklad látok, rozštiepenie zložitej molekuly na dve alebo viaceré molekuly jednoduchších, atómových skupín, atómov alebo iónov.

² **Adsorpcia** - pohlcovanie plynnej alebo kvapalnej látky povrchovou vrstvou inej látky.

³ **Kavita** - dutina, ktorá vznikla v materiáli nahromadením vakancií.

častice môžu pohybovať (molekuly v nehybnom roztoku sa pohybujú na základe Brownovho pohybu) tak sa rozptyľujú do celého priestoru, ktorý môžu dosiahnuť, a postupne vo všetkých jeho častiach vyrovnajú svoju koncentráciu. Tento jav sa nazýva difúzia.

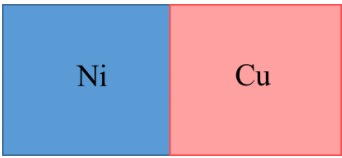
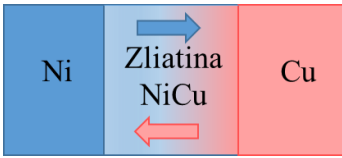
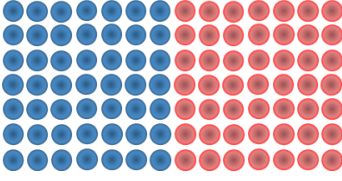
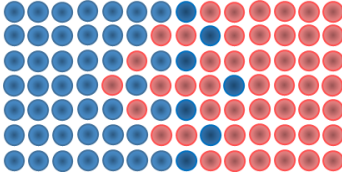
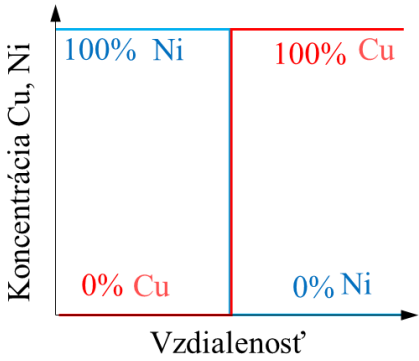
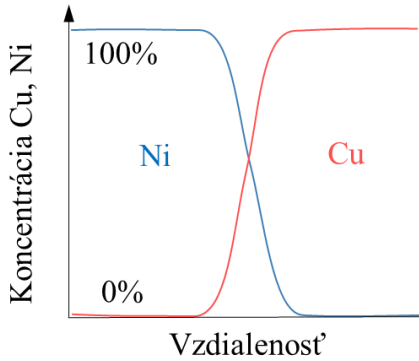
Difúzia patrí medzi prenosové javy v tuhých látkach, pri ktorých sa častice hmoty (molekuly, ióny, atómy) alebo vakancie pohybujú vzhľadom na susedné častice. V taveninách a parách sa prenos častíc môže uskutočniť aj prúdením alebo mechanickým miešaním.

Difúzia atómov alebo vakancií v tuhých látkach sa uskutoční len vtedy, ak je dostatočná amplitúda tepelných kmitov atómov, t.j. dostatočne vysoká teplota. Prenos atómov v čistých kovoch sa označuje ako samodifúzia (autodifúzia). Samodifúziu možno sledovať pomocou rádioaktívnych izotopov. Zmeny chemického zloženia pri difúzii vedú k zníženiu koncentračných rozdielov, ale môžu viesť aj k zvýšeniu koncentračných rozdielov (obrátená difúzia) pri vzniku chemických zlúčenín a intermetalických fáz. Príčinou difúzie je gradient chemického potenciálu.

Difúzia je riadiacim faktorom pri mnohých technicky významných fázových premenách s tepelne aktivovaným rastom, pri vzniku difúzných povrchových vrstiev, pri vytváraní kovových spojení zvaráním, spájkovaním a plátovaním, pri spekaní kovových práškov, pri tečení materiálu, ale aj pri oxidácii, oduhličení a pod.

1.1. Podstata difúzie

Chemickou podstatou difúzie (podľa druhého termodynamického zákona) je, že chemický systém sa snaží dostať do stavu s najnižšou vnútornou energiou. To sa deje presunom atómov z energeticky nevýhodných do energeticky najvýhodnejších polôh. Presun atómov je podmienený uvoľnením atómov z ich rovnovážnych polôh. V pevnom skupenstve sú atómy viazané v mriežke chemickými väzbami a na ich uvoľnenie je potrebné relatívne veľké množstvo energie (vysoká teplota). Teplota zvyšuje amplitúdu kmitov a dovoľuje následné uvoľnenie atómu. Difúziu, prenos hmoty, si môžeme ukázať na difúznom článku, ktorý je tvorený dvoma rôznymi kovmi v tvare valca spojenými tak, aby ich čelá boli v priamom kontakte. Na obr. 1.1 je znázornený difúzny článok tvorený meďou a niklom. Ak článok vystavíme dlhší čas vyššej teplote (ale nižšej ako teplota topenia oboch kovov) a potom ho ochladíme na teplotu okolia, chemickou analýzou a štruktúrnou analýzou sa preukáže stav znázornený na obr. 1.2. Čistá meď a nikel sú na vonkajších okrajoch článku a medzi nimi je zliatina tvorená atómami Cu a Ni. Zmena koncentrácie oboch kovov je znázornená na obr. 1.2c. Z obrázku vidieť, že atómy medi sa presunuli, čiže difundovaly do niklu a naopak, nikel difundoval do medi. Proces difúzie (presunu) atómov jedného kovu do druhého, nazývame vzájomná difúzia alebo difúzia prímiesí. Difúzia v jednozložkovej sústave sa nazýva autodifúzia. V heterogénnych sústavách sa difúziou mení chemické zloženie jednotlivých fáz, obyčajne sa znižujú koncentračné rozdiely medzi fázami. Pokiaľ dochádza k zvyšovaniu koncentračných rozdielov, ide o obrátenú difúziu.

 <p style="text-align: center;">a)</p>	 <p style="text-align: center;">a)</p>
 <p style="text-align: center;">b)</p>	 <p style="text-align: center;">b)</p>
 <p style="text-align: center;">c)</p>	 <p style="text-align: center;">c)</p>
<p><i>Obr. 1.1 Difúzny článok pred tepelným spracovaním;</i></p> <p>a) Kontakt kovových povrchov Ni a Cu, b) schéma rozmiestnenia atómov Ni a Cu, c) zmena koncentrácie Ni a Cu</p>	<p><i>Obr. 1.2 Difúzny článok po tepelnom spracovaní;</i></p> <p>a) Vznik zliatiny Cu-Ni, b) schéma rozmiestnenia atómov Ni a Cu, c) zmena koncentrácie Ni a Cu</p>

1.2. Mechanizmy difúzie

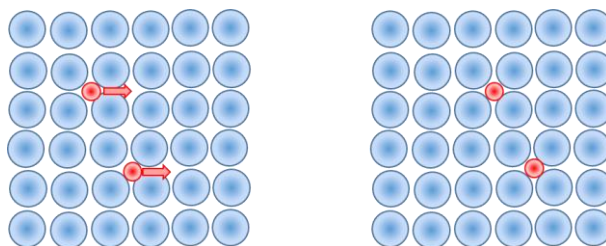
Ako vyplýva z predchádzajúcich informácií, difúzia je samovoľný proces prenikania častíc jednej látky medzi častice druhej látky. Difúzia vzniká ako dôsledok vyrovnávania koncentračného gradientu. Dovoľuje prerozdeľovanie atómov jednotlivých zložiek látky, ktoré často vedie ku vzniku novej fázy. Jedným z najjednoduchších foriem difúzie, je prechádzanie jednej zložky do druhej v mieste kontaktu. V kovových materiáloch podľa typu rozlišujeme principiálne dva mechanizmy: *individuálny a skupinový*.

1.2.1. Individuálne mechanizmy

Pri individuálnych mechanizmoch prebieha presun častice (atómu) alebo vakancie nezávisle od ostatných atómov. Z toho vyplýva, že mechanizmus môže byť intersticiálny alebo vakančný.

Intersticiálny mechanizmus sa uplatňuje vtedy, ak sú splnené podmienky pre vznik intersticiálneho tuhého roztoku. Atómy difundujúceho prvku musia byť dostatočne malé, aby

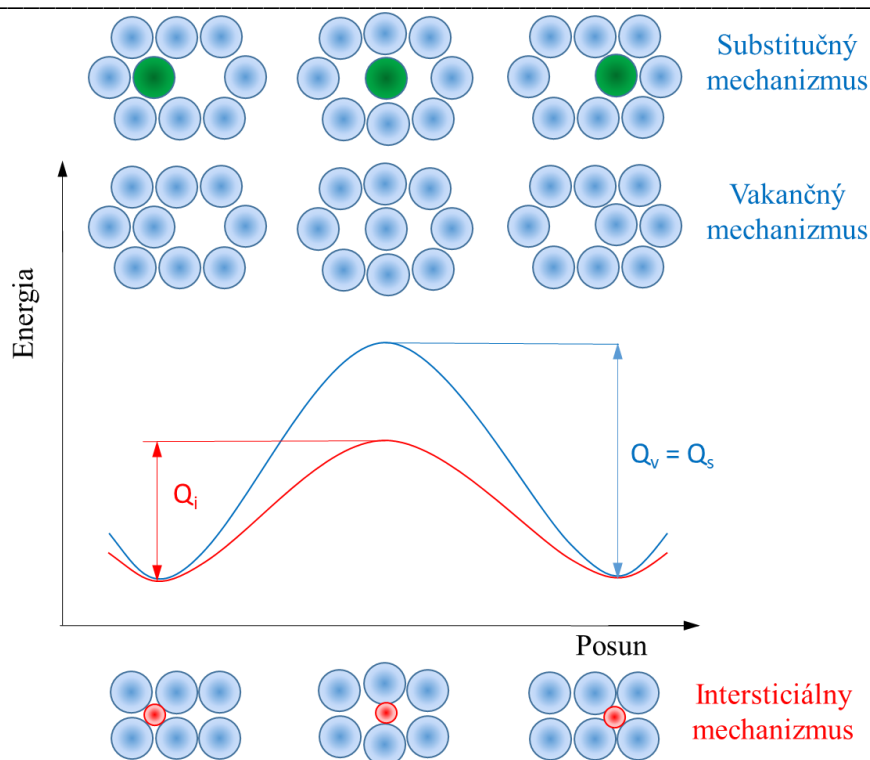
sa mohli pohybovať vo voľnom priestore v mriežke základného prvku. Princíp je znázornený na obr. 1.3



Obr. 1.3 Schéma intersticiálneho mechanizmu

Vakančný mechanizmus je charakteristický preskokom atómov do blízkych vakancií. Uplatňuje sa tam, kde sú veľkosti difundujúcich častíc približne rovnako veľké ako častice základnej látky. Týmto mechanizmom môžu vnikať substitučné tuhé roztoky, v ktorých sú atómy základného prvku nahradené atómami prídavného prvku (obr. 1.4), alebo sa presúvajú atómy vlastného prvku (samodifúzia) (obr. 1.5) pri znižovaní úrovne vnútornej energie (voľnej entalpie). Aktivačná energia vakančného mechanizmu je vyššia ako pri intersticiálnom mechanizme, pretože vakancie sa musia vytvoriť a následne premiestniť (obr. 1.6)

<p>Pohyb vakancie ←</p> <p>→ Pohyb atómu</p>	<p>Pohyb vakancie →</p> <p>← Pohyb atómu</p>
<p>Obr. 1.4 Uplatnenie vakančného mechanizmu pri difúzii substitučných atómov</p>	<p>Obr. 1.5 Uplatnenie vakančného mechanizmu pri difúzii vlastných atómov</p>

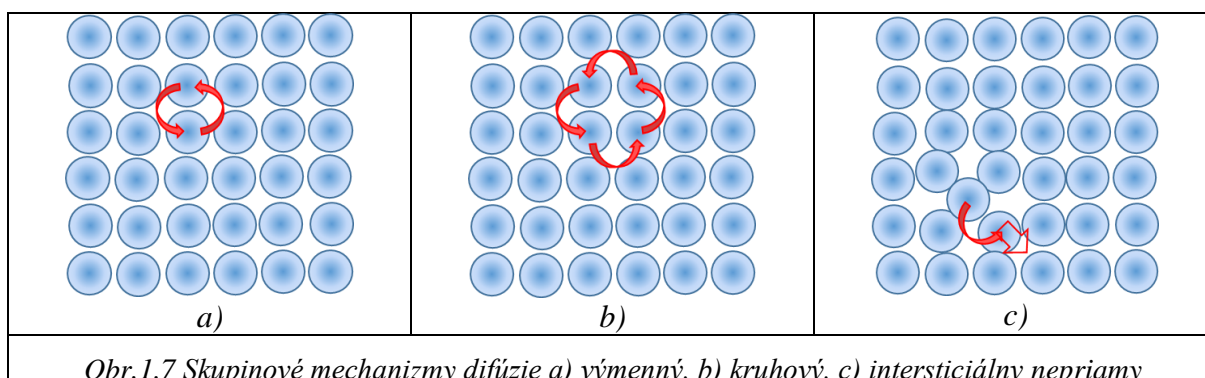


Obr. 1.6 Aktivačné energie difúzie. Vakančný mechanizmus- Q_v , substitučný mechanizmus Q_s , intersticiálny mechanizmus Q_i

1.2.2. Skupinové mechanizmy

Skupinové mechanizmy sú charakteristické koordinovaným pohybom častíc (obr. 1.7). Podľa spôsobu presunu atómov rozoznávame tri mechanizmy: výmenný, kruhový a nepriamy intersticiálny.

Výmenný mechanizmus (dvojoblúkový) spočíva vo výmene pozícií dvoch susedných rovnako veľkých atómov, pričom pri vlastnej výmene dochádza k distorzii mriežky. Teoretické výpočty aktivačnej energie potrebnej na výmenu atómov dávajú hodnoty niekoľkonásobne väčšie ako pri preskoku interstície alebo vakancie. Nárast energie je zapríčinený distorziou mriežky pri presune. Z toho dôvodu je pravdepodobnosť výskytu takejto výmeny atómov veľmi malá (obr. 1.7a).



Obr.1.7 Skupinové mechanizmy difúzie a) výmenný, b) kruhový, c) intersticiálny nepriamy

Kruhový mechanizmus (Zenerov, alebo aj viacoblúkový) je založený na výmene rovnako veľkých atómov pomocou kruhového mechanizmu. Predstavuje presun viacerých susedných atómov. Tieto presuny sú asi o tretinu energeticky náročnejšie ako vakančný mechanizmus (obr. 1.7 b).

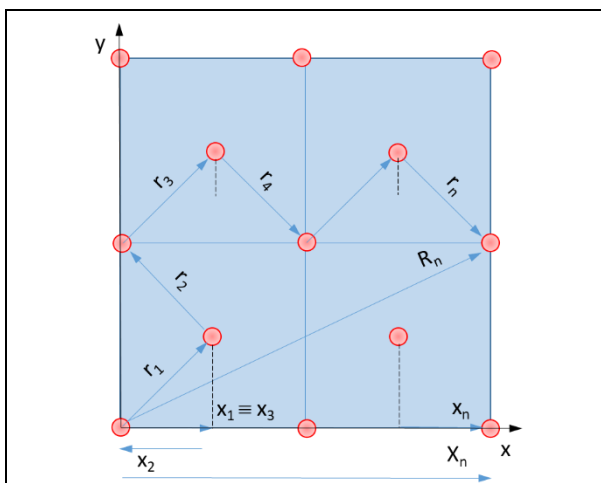
Nepriamy intersticiálny mechanizmus predstavuje presun atómu cez intersticiálne polohy v mriežke základného prvku z jednej uzlovej polohy do druhej (obr. 1.7 c)

1.3. Atómová teória difúzie

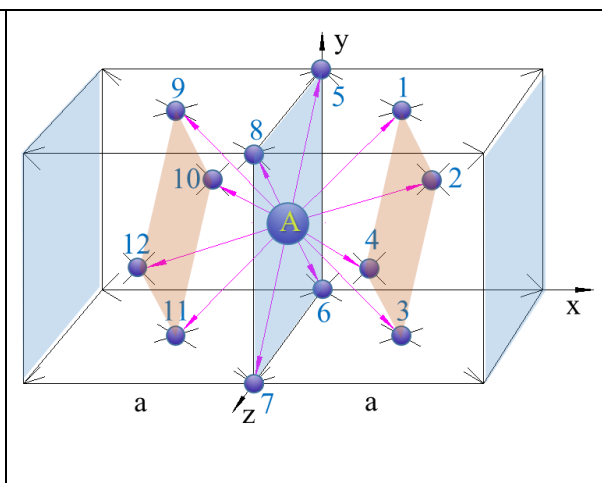
Fyzikálny prístup difúzie vychádza z predstavy o pohybe častíc hmoty. Tento prístup dovoľuje vyjadriť vzťahy medzi neusporiadaným, náhodným pohybom častíc a ich makroskopickým tokom a v zhode so všeobecnými poznatkami o prenosových javoch dôjsť k popisu koncentračných zmien pri nestacionárnych dejoch. Dôvodom pre fyzikálny prístup je tiež výrazná závislosť kinetiky difúzie od porúch kryštálovej mriežky. Preskoky atómov v kryštalických materiáloch sú považované za nespojité. Cieľom atómovej teórie difúzie je nájsť vzťah medzi náhodnými preskokmi atómov a ich makroskopickým premiestnením.

Pohyb jednotlivých atómov v tuhých kovoch je nespojitý a uskutočňuje sa preskokmi vakancií alebo intersticií v kryštálovej mriežke. Ak \vec{R} je rádiusvektor okamžitej polohy atómu a \vec{r} je vektor zodpovedajúci i-tému náhodnému preskoku (obr. 1.8), potom

$$\vec{R}_n = \vec{r}_1 + \vec{r}_2 + \vec{r}_3 + \dots + \vec{r}_n = \sum_{i=1}^n \vec{r}_i \quad (1.1)$$



Obr. 1.8 Preskoky a výsledné premiestnenie atómov v mriežke K12



Obr. 1.9 Vektory možných preskokov atómov a vakančným mechanizmom v mriežke K12

Uvedený vzťah bude zjednodušený, ak zavedieme nasledujúce predpoklady:

- pri preskokoch bude realizovaný buď intersticiálny, alebo vakančný mechanizmus difúzie;
- pri difúzii v tuhých kryštalických látkach majú preskoky v kubických mriežkach rovnakú dĺžku r (obr. 1.9), pretože usporiadanie atómov je symetrické (na ich mieste

môžu byť vakance) a tiež je symetrické usporiadanie intersticiálnych dutín medzi atómami;

- c) vektor premiestnenia môže mať rôzny smer, ale v kubických mriežkach (K12) bude existovať ku každému vektoru pohybu atómu (alebo vakancie) vektor s rovnakou veľkosťou, ale opačného smeru (obr. 1.9). Pri veľkom množstve preskakujúcich atómov je možné predpokladať, že pravdepodobnosť výskytu premiestnenia v rôznych smeroch bude rovnaká.

Pri týchto predpokladoch bude mať vzťah pre strednú veľkosť premiestnenia nasledujúci tvar

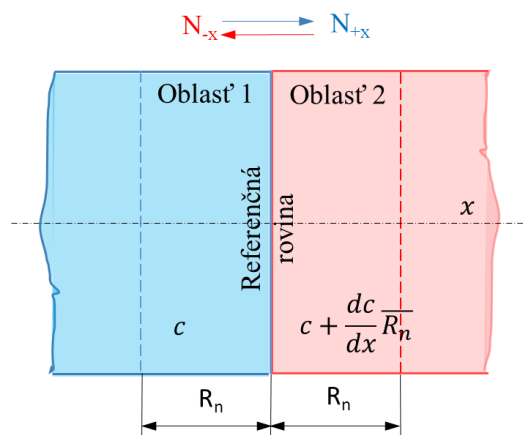
$$(\vec{R}_n)^2 = n(\vec{r})^2, \quad (1.2)$$

kde n je počet preskokov. Ak sa preskoky uskutočnia v čase t s frekvenciou f , potom

$$n = ft. \quad (1.3)$$

Vzťah (2) platí pre stredné kvadratické premiestnenie atómov v priestore. Nasledujúce úvahy o difúznym toku obmedzíme na jednorozmerný prípad a budeme skúmať, ako sú preskoky atómov ovplyvnené jednorozmernými gradientom koncentrácie napr. dc/dx . Predpokladajme, že vo valci tuhého kovu, ktorý má pričný prierez S , rastie koncentrácia ľubovoľného prvku v kladnom smere osi x (obr. 1.10). V oblasti 1, vľavo od referenčnej roviny RR, je stredná objemová koncentrácia atómov rovná c , takže celkový počet atómov v tejto oblasti je $SR_n c$. Pretože atómy môžu preskakovať v oboch zmysloch troch súradnicových osí, bude počet atómov, ktoré preskočia v smere $+x$ cez referenčnú rovinu RR za čas t

$$N_{+x} = \frac{1}{6} SR_n c. \quad (1.4)$$



Obr. 1.10 Schéma na odvodenie jednorozmerného difúzneho toku pri gradiente koncentrácie

V oblasti 2, vpravo od RR je stredná objemová koncentrácia atómov rovná $c + \left(\frac{dc}{dx}\right) \vec{R}_n$ a celkový počet atómov v tejto oblasti je $\left[c + \left(\frac{dc}{dx}\right) \vec{R}_n\right] S \vec{R}_n$. Počet atómov, ktoré prejdú v smere $-x$ referenčnou rovinou za čas t je

$$N_{-x} = \frac{1}{6} \left[c \vec{R}_n + \frac{dc}{dx} (\vec{R}_n)^2 \right] S. \quad (1.5)$$

Difúzny tok J^4 cez referenčnú rovinu určíme pomocou vzťahu

$$J = \frac{N_{+x} - N_{-x}}{St} = -\frac{1}{6} \frac{(\vec{R}_n)^2}{t} \frac{dc}{dx}. \quad (1.6)$$

Po úprave a dosadení dostaneme **1. Fickov zákon** v tvare

$$J = \frac{1}{6} f(\vec{r})^2 \frac{dc}{dx} = -D \frac{dc}{dx}. \quad (1.7)$$

Pre súčiniteľ difúzie⁵ zo vzťahu (1.6) platí vzťah

$$D = \frac{1}{6} \frac{(\vec{R}_n)^2}{t}, \text{ alebo } (\vec{R}_n)^2 = 6Dt, \quad (1.8)$$

a predstavuje parabolickú závislosť medzi stredným premiestnením difundujúcich atómov a časom. Z rovnice (1.7) vyplýva, že

$$D = \frac{1}{6} f(\vec{r}_n)^2. \quad (1.9)$$

Súčiniteľ difúzie je úmerný frekvencii preskokov atómov. Pre kubické plošne centrované (K12) a hexagonálne tesne usporiadané mriežky (H12) kovov, pri teplotách blízkyh teplote topenia je $D \approx 10^{-12} \text{ ms}^{-1}$. Ak $\vec{r} = 10^{-10} \text{ m}$, potom frekvencia preskokov je 10^8 s^{-1} až 10^9 s^{-1} . Ak túto frekvenciu porovnáme s Debeyovou frekvenciou tepelných kmitov ($\nu_D = 10^{12} \text{ s}^{-1}$ až 10^{13} s^{-1}) vyplýva, že atóm vykoná jeden preskok za 10^3 až 10^5 kmitov atómov.

1.4. Difúzia vakancií a samodifúzia

Pri vakančnom mechanizme difúzie sa náhodnými preskokmi pohybujú len vakancie. Vakancie môžu preskakovať vždy len do susednej vakancie, ale môžu sa vrátiť aj do pôvodnej polohy. Pohyb atómov nie je celkom náhodný a stredné premiestnenie po n preskokoch bude pre atómy menšie ako pre vakancie. Pomer obidvoch stredných premiestnení sa označuje ako korelačný faktor k_f , ktorý nezávisí od teploty a pre samodifúziu v kovoch s kubickou plošne centrovanou mriežkou je 0,78 a pre samodifúziu v kubickej priestorovo centrovanej mriežkou je 0,72.

Ak v kove existuje gradient koncentrácie vakancií $\left(\frac{dc_v}{dx}\right)$, pre prípad, že $\vec{r} = \frac{a}{\sqrt{3}}$ je difúzny tok vakancií vyjadrený vzťahom

$$J_v = -D_v \frac{dc_v}{dx} = -\frac{1}{12} f_v a^2 \frac{dc_v}{dx}. \quad (1.10)$$

⁴ Difúzny tok J má rozmer $[\text{mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}]$

⁵ Súčiniteľ difúzie má rozmer $[\text{m}^2 \text{ s}^{-1}]$

Frekvencia preskoku vakancií f v čistých kovoch závisí od koordinačného čísla χ , od Debeyovej frekvencie ν_D t.j. od počtu pohybov atómu smerom k vakancii za sekundu, ale aj od počtu pravdepodobnosti $\exp(-\Delta G/RT)$, že atóm bude mať dostatočnú energiu na preskok, t.j. od pravdepodobnosti premiestnenia vakancie. Potom pre frekvenciu preskokov vakancií platí

$$f_v = \chi \nu_D \exp\left(\frac{\Delta G_m}{RT}\right). \quad (1.11)$$

Súčiniteľ samodifúzie atómov D_s závisí od frekvencie preskokov vakancií podľa rovnice

$$D_s = \frac{1}{12} k_f f_v N_v a^2, \quad (1.12)$$

kde k_f je korelačný faktor, N_v je molový zlomok rovnovážnych vakancií, $f_v N_v$ je stredná hodnota frekvencie preskokov atómov. |

Vzhľadom na to, že

$$N_v = \exp\left(-\frac{\Delta G_f}{RT}\right)$$

kde ΔG_f je zmena volnej entalpie spojená so vznikom vakancií je

$$D_s = k_f \nu_D a^2 \exp[(\Delta S_f + \Delta S_m/R)] \exp[-(\Delta H_f + \Delta H_m/RT)], \quad (1.13)$$

Kde ΔS_f , ΔS_m , a ΔH_f , ΔH_m sú entropie a entalpie spojené so vznikom a migráciou vakancií.

V rovnici (1.13) je prvý člen nezávislý od teploty tzv. frekvenčný faktor D_0

$$D_0 = k_f \nu_D a^2 \exp[(\Delta S_f + \Delta S_m/R)] \quad (1.14)$$

ale druhý člen je závislý od teploty a zahŕňa aktivačnú entalpiu difúzie

$$\Delta H_a = \Delta H_f + \Delta H_m. \quad (1.15)$$

Ak zanedbáme zmeny tlaku a objemu, môžeme aktivačnú entalpiu ΔH_a nahradiť aktivačnou energiou Q . Potom pre súčiniteľ difúzie platí vzťah

$$D = D_0 \exp\left[-\frac{Q}{RT}\right]. \quad (1.16)$$

Pre binárne sústavy je určenie D_s zložitejšie, lebo atómy druhej zložky môžu vytvárať vakancie alebo skupiny atómov s vakanciami (napr. v kryštáloch s iónovou väzbou), Potom sa rozlišujú tri druhy frekvencie preskokov vakancií:

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

Ak $f_B \approx f_{AB}$ alebo $f_B > f_{AB}$ korelačný faktor k_f má nízku hodnotu, pretože existuje mnoho spätných preskokov. Ak je $f_B < f_{AB}$ alebo $f_B < f_{AA}$ je korelačný faktor k_f blízky jednej, ale výsledkom je znova zníženie súčiniteľa samodifúzie D_{SB} vzhľadom na súčiniteľ samodifúzie D_{SA} . Frekvencia preskokov vakancií v zliatinách je funkciou relatívnej valentnosti a relatívnej

veľkosti atómov a mení sa v širokom rozmedzí hodnôt, napr. pri difúzii prvku X vakančným mechanizmom v striebre je $D_{SX}/D_{SAg} = 0,01$ až 10 .

1.5. Vplyv prostredia na difúziu

Rýchlosť difúzie závisí od teploty, času, aktivačnej energie (aktivačná energia je energia potrebná na uvoľnenie atómov z kryštálovej mriežky), chemického zloženia jednotlivých fáz, fázového rozhrania, rozpustnosti difundujúceho prvku v danej fáze, koncentrácia porúch v mriežke a pod.

1.5.1. Vplyv teploty na rýchlosť difúzie

Schopnosť atómov a iónov difundovať v tuhej látke rastie s teplotou alebo tepelnou energiou. Vplyv teploty (tepelnej energie) na rýchlosť pohybu atómu (iónu) možno všeobecne vyjadriť Arrheniovou rovnicou⁶, pre rýchlosť chemickej reakcie:

$$k = Ae^{\frac{E_a}{RT}}, \text{ prípadne v tvare } k = A \exp\left(\frac{E_a}{RT}\right) \quad (1.17)$$

Kde k je rýchlostná konštanta, e je Eulerovo číslo, A je frekvenčný koeficient, E_a je aktivačná energia a R je plynová konštanta.

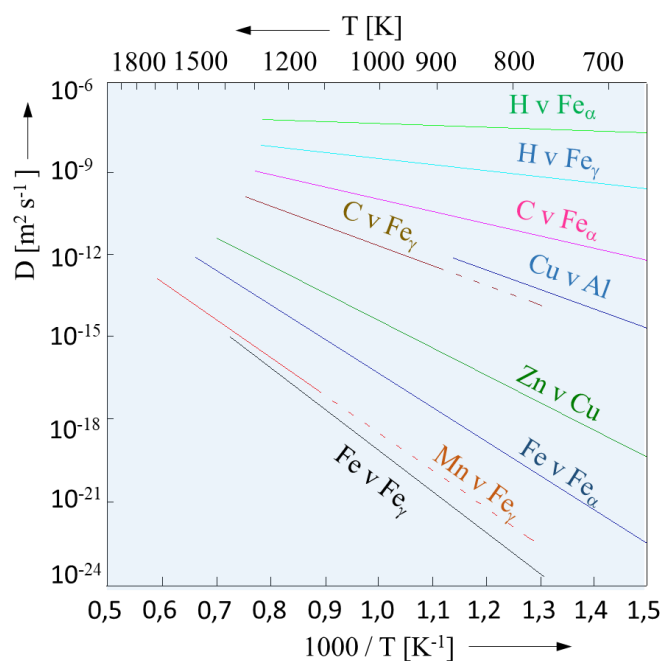
Rovnica vyjadruje pravdepodobnosť, že s rastúcou teplotou bude mať atóm väčšie množstvo energie a jej účinkom bude schopný premiestniť sa z jednej polohy do druhej. Pre vplyv teploty na rýchlosť difúzie môžeme Arrheniovou rovnicou napísať tak ako vzťah (1.16):

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right), \quad (1.18)$$

kde D je difuzivita⁷, D_0 je frekvenčný faktor ktorý závisí od frekvencie teplotných kmitov, Q je aktivačné energie difúzie, R je plynová konštanta a T je absolútna teplota. Teplotná závislosť difuzivity pre niektoré binárne sústavy je uvedená na obr. 1. 11.

⁶ Svante August Arrhenius (1859-1927), švédsky chemik, ktorý získal v roku 1903 Nobelovu cenu za elektrolytickú teóriu disociácie. Jeho predstava o spojitosti medzi aktivačnou energiou a mierou chemickej reakcie bola použitá v mnohých aplikáciách, vrátane difúzie.

⁷ Difuzivita – veličina charakterizujúca rýchlosť difúzie; koeficient difúzie



Obr. 1.11 Závislosť koeficientu difúzie (difuzivity) od teploty pre rôzne binárne sústavy

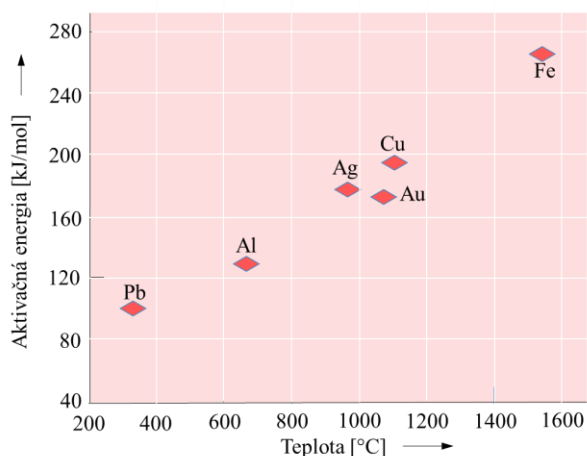
Pri difúzii iónov dochádza aj k prenosu elektrického náboja. Tento efekt sa môže využiť v keramických materiáloch s iónovými väzbami. S rastúcou teplotou sa zrýchľuje difúzia iónov a tým aj elektrická vodivosť.

Termistor je pasívna elektronická súčiastka (špecializovaný typ rezistoru), ktorej elektrický odpor je závislý od teploty. Rozoznávame dva druhy termistorov:

- **PTC** termistor (z angl. *Positive Temperature Coefficient* – pozitívny teplotný koeficient) alebo **pozistor**, ktorého odpor pri zahrievaní rastie.
- **NTC** termistor (z angl. *Negative Temperature Coefficient* – negatívny teplotný koeficient) alebo **negastor**, ktorého odpor pri zahrievaní klesá.

1.5.2. Vplyv štruktúry matrice a veľkosti difundujúceho prvku na rýchlosť difúzie

Koeficient difúzie (difuzivita) závisí od aktivačnej energie a tá je ovplyvňovaná štruktúrou matrice. Ak má matrica tesné usporiadanie, potom na pohyb difundujúceho atómu je potrebná vyššia aktivačná energia. Podobne ovplyvňuje difuzivitu aj intenzita chemickej väzby t.j. pri silnej väzbe je potrebná vyššia aktivačná energia. Príklad veľkosti aktivačnej energie samodifúzie pre rôzne prvky v závislosti od teploty topenia je uvedený na obr. 1. 12.



Obr. 1.12 Závislosť aktivačnej energie samodifúzie od teploty topenia pre vybrané prvky

Menšia veľkosť poskytuje prvkom ktoré difundujú intersticiálne výhodu vyššej rýchlosti oproti substitučným prvkom pri pohybe kryštálovou mriežkou (tab. 1.1).

Tab. 1.1

Difúzne charakteristiky vybraných prvkov v zliatinách železa, medi a hliníka

Difundujúci prvok	Difúzne prostredie	D_0 [$m^2 \cdot s^{-1}$]	ΔH_d [$kJ \cdot mol^{-1}$]	Interval teplôt	
				T [K]	t [°C]
H	Fe_α	$2,0 \cdot 10^7$	12,1	293 až 1173	20 až 900
H	Fe_γ	$6,7 \cdot 10^7$	45,1	623 až 1323	350 až 1050
C	Fe_α	$2,0 \cdot 10^6$	84,1	293 až 1123	20 až 850
C	Fe_γ	$4,0 \cdot 10^5$	140	773 až 1373	500 až 1100
Mn	Fe_α	$7,6 \cdot 10^5$	225	1 063 až 1173	790 až 900
Mn	Fe_γ	$1,8 \cdot 10^5$	264	1 173 až 1153	900 až 1300
Fe	Fe_α	$2,0 \cdot 10^{-4}$	241	673 až 1473	400 až 1200
Fe	Fe_γ	$5,0 \cdot 10^{-5}$	284	773 až 1373	500 až 1100
Zn	Cu	$3,4 \cdot 10^{-5}$	191	673 až 1373	400 až 1100
Cu	Al	$6,5 \cdot 10^{-5}$	135	673 až 873	400 až 600

1.5.3. Vplyv mriežkových porúch

Všetky druhy mriežkových porúch zintenzívňujú difúziu. Súčiniteľ difúzie priamoúmerne vzrastá so zvyšovaním koncentrácie vakancií. Pre rovnovážnu koncentráciu vakancií v závislosti od teploty platí približný vzťah:

$$n \approx N \exp\left(-\frac{E_v}{kT}\right), \text{ alebo } n \approx N e^{-\frac{E_v}{kT}} \quad (1.19)$$

Kde E_v je energia potrebná na vznik 1 vakancie.

Zrýchlenie difúzie čiarovými a plošnými poruchami, napr. dislokáciami a hranicami zŕn je určené rovnicou

$$D = D_m(1 - \tau) + D_d \tau \quad (1.20)$$

kde D je výsledný súčiniteľ difúzie, D_m je súčiniteľ difúzie mriežkou, ktorá neobsahuje dislokácie a hranice zŕn, D_d je súčiniteľ difúzie pozdĺž dislokácií alebo hraníc zŕn a τ je relatívny čas difúzie pozdĺž dislokácií alebo hraníc zŕn.

Relatívny čas τ pre pohyb atómov pozdĺž dislokácie sa rovná relatívnemu počtu uzlových bodov, ktoré patria dislokačnému jadrú všetkých dislokácií s hustotou ρ . Potom pre relatívny čas platí

$$\tau = \frac{\rho P_1}{P_A},$$

kde P_1 je počet uzlových bodov jadra jednej dislokácie v rovine kolmej na dislokačnú čiaru, ($P_1 \approx 10$) a P_A je počet uzlových bodov na jednotke plochy atómovej roviny kolmej na dislokačnú čiaru ($P_A \approx 10^{19} \text{m}^{-2}$). Pre vyžihávaný monokryštál je $\rho \approx 10^{11} \text{m}^{-2}$. Potom

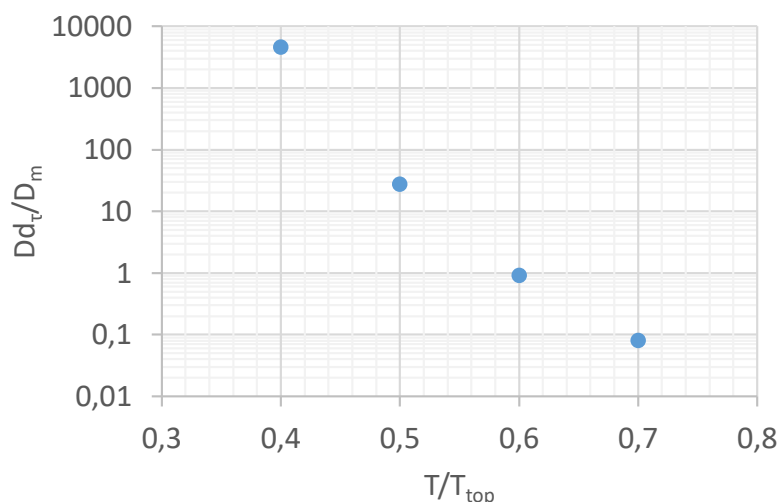
$$\tau = \frac{\rho P_1}{P_A} = \frac{10 \cdot 10^{11}}{10^{19}} = 10^{-7} \quad (1.21)$$

čo je veľmi nízka hodnota a preto môžeme rovnicu (5.17)

upraviť na tvar

$$\frac{D}{D_m} = 1 + \frac{D_d}{D_m} \tau \quad (1.22)$$

Hodnoty D_d a D_m sú výrazne závislé od teploty. Napr. pre striebro je zmena pri D_d/D_m v závislosti od (T/T_{top}) uvedená na obr. 1.13.

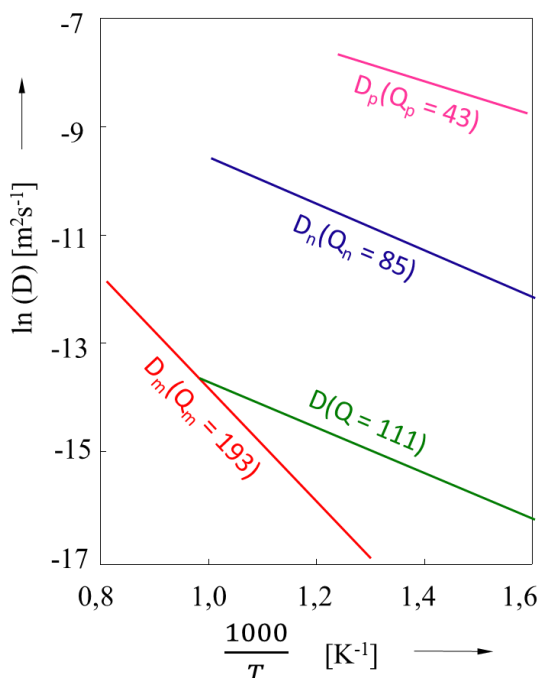


Obr. 1.13 Závislosť súčiniteľa difúzie striebra od teploty

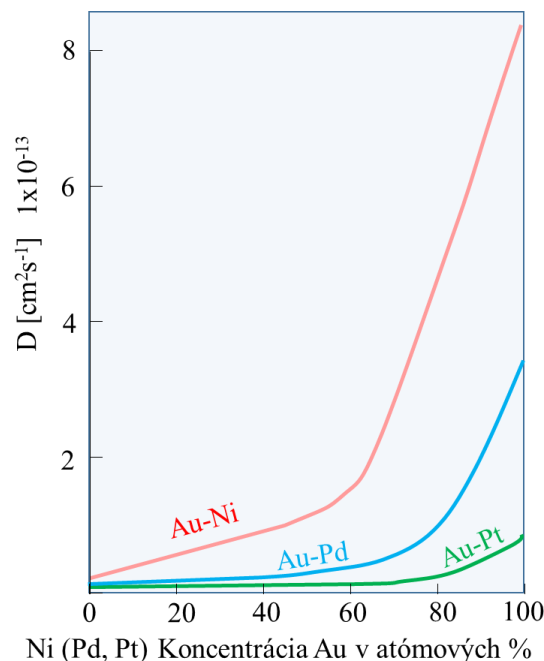
Podobne možno popísať aj zmeny rýchlosti difúzie po hraniciach zŕn. Z obr. 1.14 vyplýva, že súčinitele difúzie $D_p > D_h > D > D_m$ ako aj aktivačné energie samodifúzie

$Q_p < Q_h < Q < Q_m$, (kJmol^{-1}), kde p je symbol povrchu, h je symbol hranice zrna, bez indexu je polykryštál a m je symbol pre monokryštál. Vo všeobecnosti platí, že $Q_h \approx 0,5 Q_m$.

Difúzia v polykryštalickom kove neprebíha iba po hraniciach zrn, ale aj kolmo na hranice zrn, čo zvyšuje koncentráciu difundujúceho prvku tiež v jednotlivých zrnách. Reálny vzrast rýchlosti difúzie prítomnosťou hraníc zrn sa uskutoční len vtedy, ak $D_h \geq 10^4 D_m$. Pri vyšších teplotách ako je $0,75 T_{\text{top}}$ už nie sú rozdiely medzi difúziou v monokryštáli (D_m) a polykryštáli (D) tak výrazné, pretože $D_m \approx D$. Najintenzívnejšie prebieha difúzia na voľnom povrchu (D_p), kde $Q_p \approx 0,5 Q_h$.



Obr. 1.14 Závislosť súčiniteľa samodifúzie striebra od teploty



Obr. 1.15 Závislosť koeficientu difúzie od koncentrácie

1.5.4. Vplyv koncentrácie

Vplyv koncentrácie difundujúceho prvku na jeho difuzivitu D môže byť rôzne veľký. Mnohokrát je vplyv zanedbateľný, napríklad ak je koncentrácia prímеси nízka. Na druhej strane napríklad v zliatine Au-Ni sa môže difuzivita zvýšiť až desaťkrát pri zvýšení koncentrácie Au z 20 na 80 percent (obr. 1.15).

Literatúra

- [1] ASKELAND, Donald R a Pradeep P PHULÉ. Science and engineering of materials. 4th ed. Pacific Grove: Books/Cole-Thomson Learning, 2003, 1003 s. ISBN 0534953735.
- [2] CALLISTER, William D. Materials science and engineering: an introduction. 6th ed. New York: John Wiley and Sons, Inc., 2003, 820 s. ISBN 0-471-22471-5.

-
- [4] PTÁČEK, Luděk et al. *Nauka o materiálu*. 2. opr. a rozš. vyd. Brno: CERM, 2003, 516 s. ISBN 80-7204-283-1.
- ŠESTÁK, Jaroslav. *Thermophysical Properties of Solids - Their Measurements and Theoretical Thermal Analysis*. New York: Elsevier, 1984. ISBN 04-449- 9653-2.
doi:10.1002/bbpc.19850890630
- [126] CALLISTER, William D. a David G. RETHWISCH. *Materials science and engineering : an introduction*. 8. vyd. Hoboken: John Wiley and Sons, 2009. ISBN 0470419970.
- [127] DYBKOV, V. I. *Reaction diffusion and solid state chemical kinetics*. 2. vyd. Enfield, New Hampshire: Trans Tech Publications, 2010. ISBN 978-3-03813-445-9.