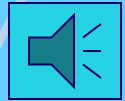


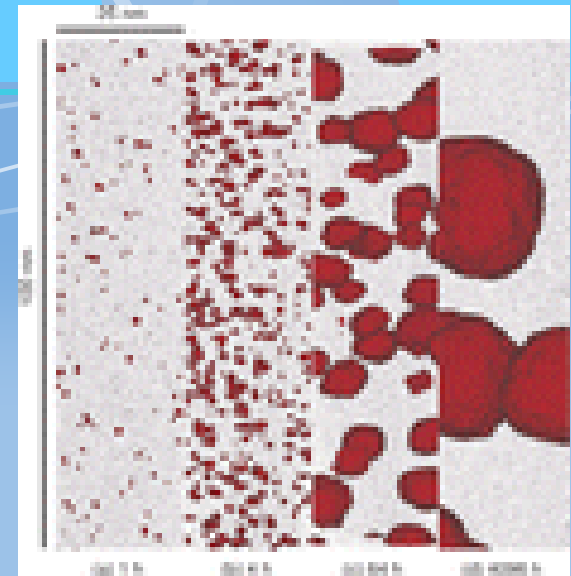
Difúze ve vícesložkových soustavách

Audio test:



UMI Košice, září 2012

Přednášející: doc. Jiří Sopoušek



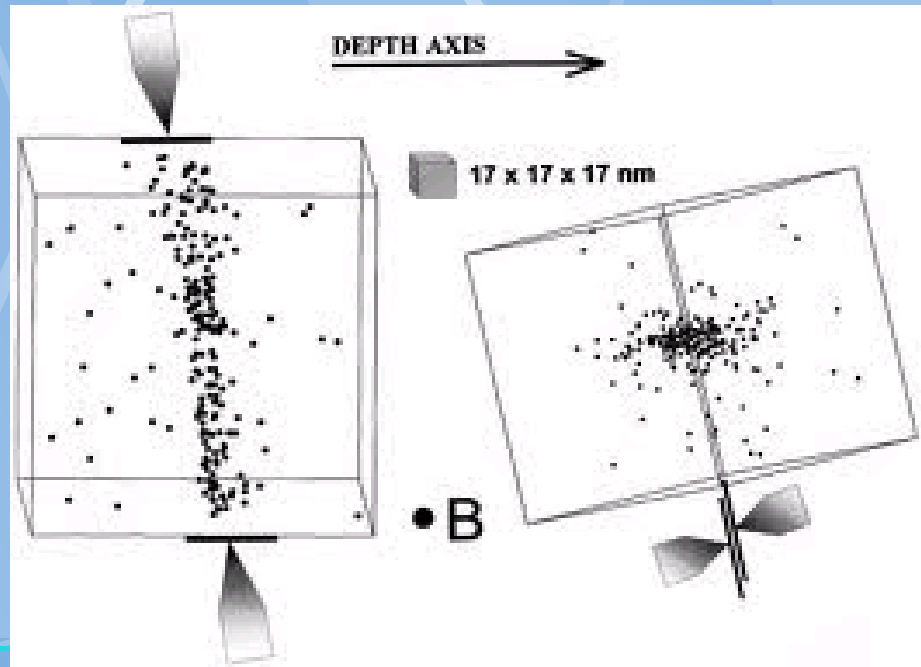
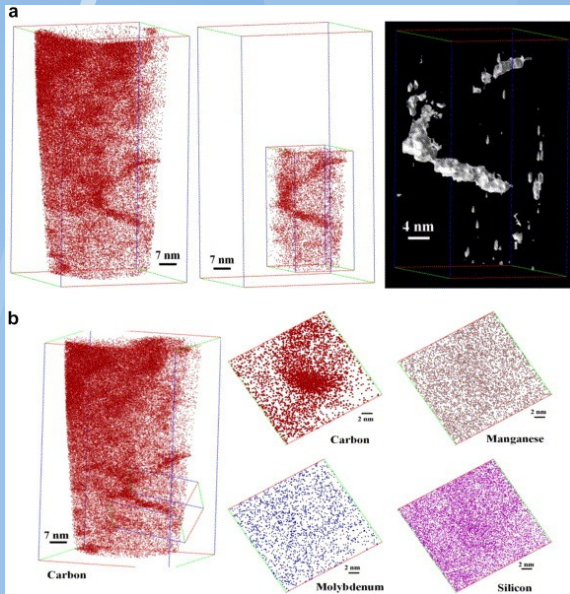
Difúze k defektům

V tuhé fázi existují místa, kde lze nalézt přimísené atomy ve vyšší koncentraci (defekty).

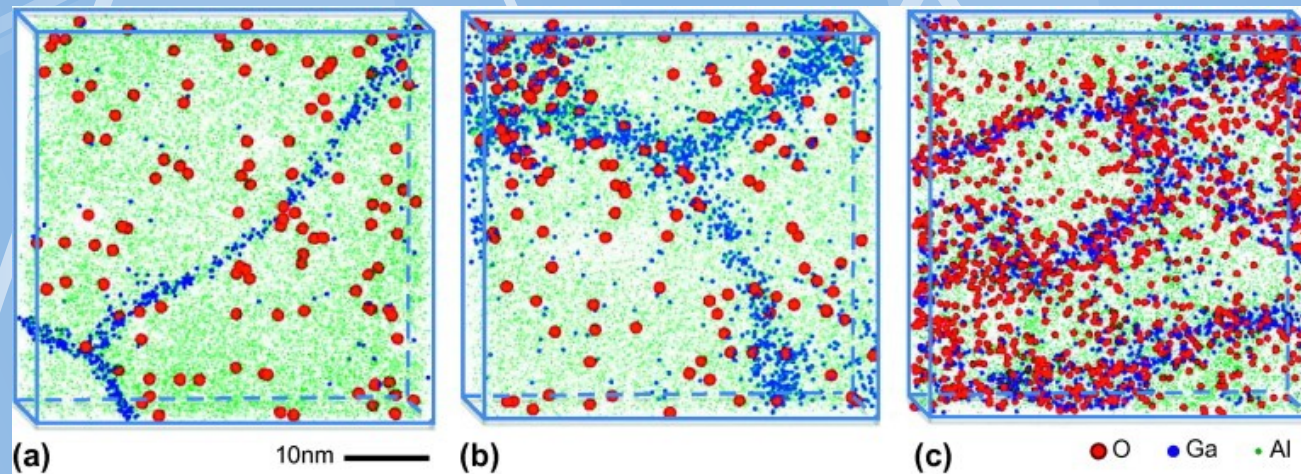
Migrace atomů pokračuje tak dlouho dokud existuje gradient chemického potenciálu.

Důsledky:

-segregace větších atomů na hranicích, C a N na dislokacích, P As apod na hranicích zrn v ocelích (tzv. teplotní zkřehnutí), ...



Model segregace na hranicích



Vše příliš složité. Proto omezení na BULK difúzi
(DICTRA)

Atomární mobilita

Definice:

$$J_B = -M_B C_B \frac{\partial \mu_B}{\partial x}$$

kde $\frac{\partial \mu_B}{\partial x}$

Je termodynamická hnací síla difúze

M_B

Je atomární mobilita = kinetický faktor difúze.

V kombinaci s Gibbs-Duhemovou rovnicí a definicí chemického potenciálu získáme:

$$\mu_B = G_B + RT \ln \gamma_B X_B$$

$$J_B = -M_B \frac{X_B}{V_m} \cdot \frac{RT}{X_B} \left\{ 1 + \frac{d \ln \gamma_B}{d \ln X_B} \right\} \frac{\partial X_B}{\partial x}$$

i.e.

$$J_B = -M_B RT \left\{ 1 + \frac{d \ln \gamma_B}{d \ln X_B} \right\} \frac{\partial C_B}{\partial x}$$

Aktivitní koeficienty γ získáváme z experimentu nebo z termodynamických modelů

Po porovnání s 1. Fickovým zákonem platí:

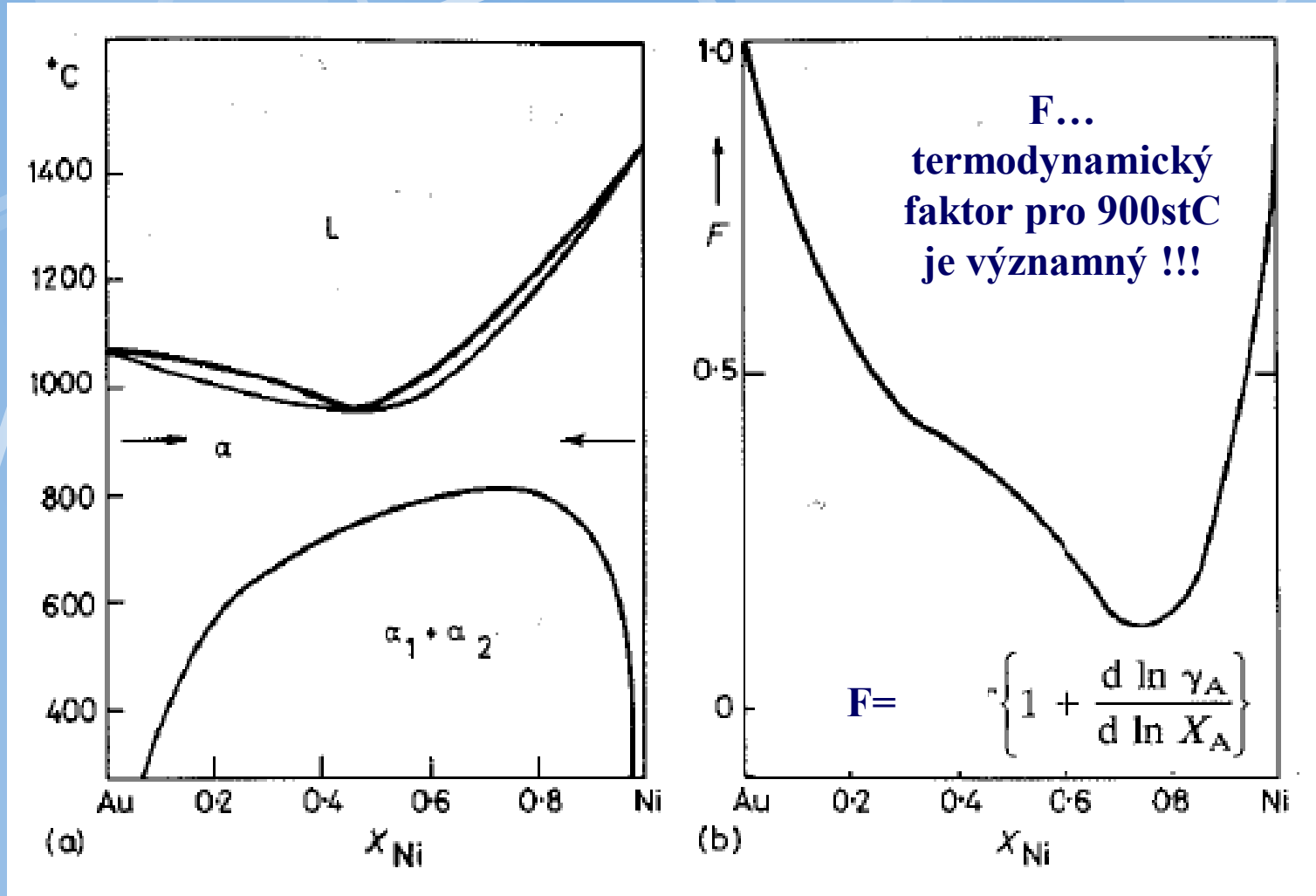
$$D_B = M_B RT \left\{ 1 + \frac{d \ln \gamma_B}{d \ln X_B} \right\}$$

Výraz ve složené závorce $\{$ = termodynamický faktor

Resp.:

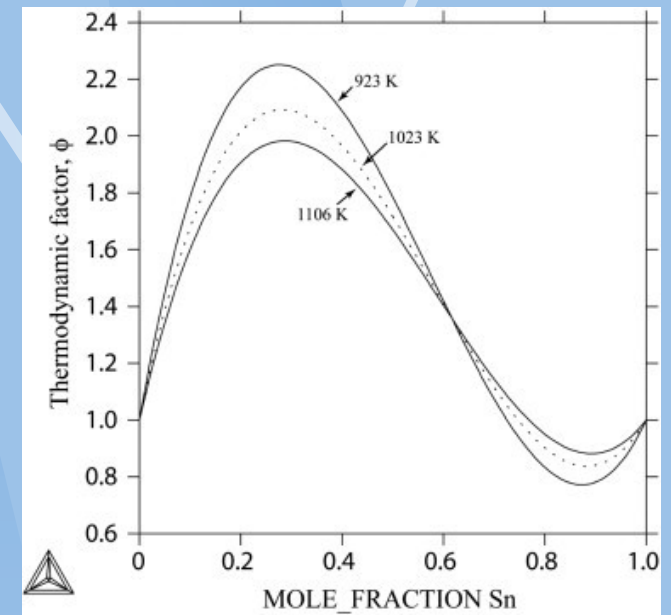
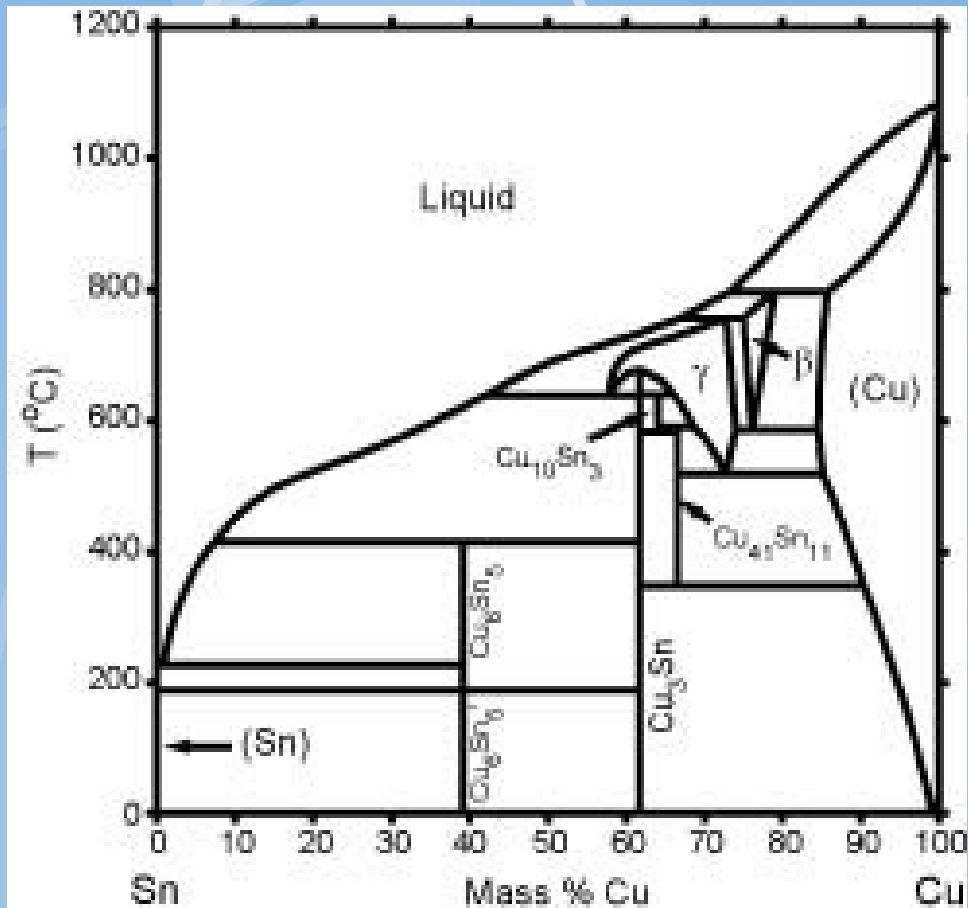
$$D_A = M_A RT \left\{ 1 + \frac{d \ln \gamma_A}{d \ln X_A} \right\}$$

Termodynamický faktor



Fázový diagram Au-Ni a termodynamický faktor.

ThermoCalc+DICTRA



Cu-Sn (fcc_a1, čistá Cu)

Ideální nebo velmi zředěné roztoky

$$X_B \rightarrow 0)$$

γ_B je konstanta nebo 1. Tj.:

$$D_B = M_B RT$$

Pokud je chemický potenciál ovlivněn i přítomností elastických napětí (viz např. dislokace) pak:

$$\mu_B = G_B + RT \ln \gamma_B X_B + E$$

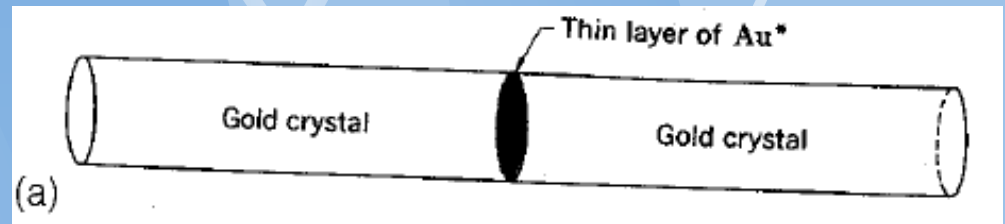
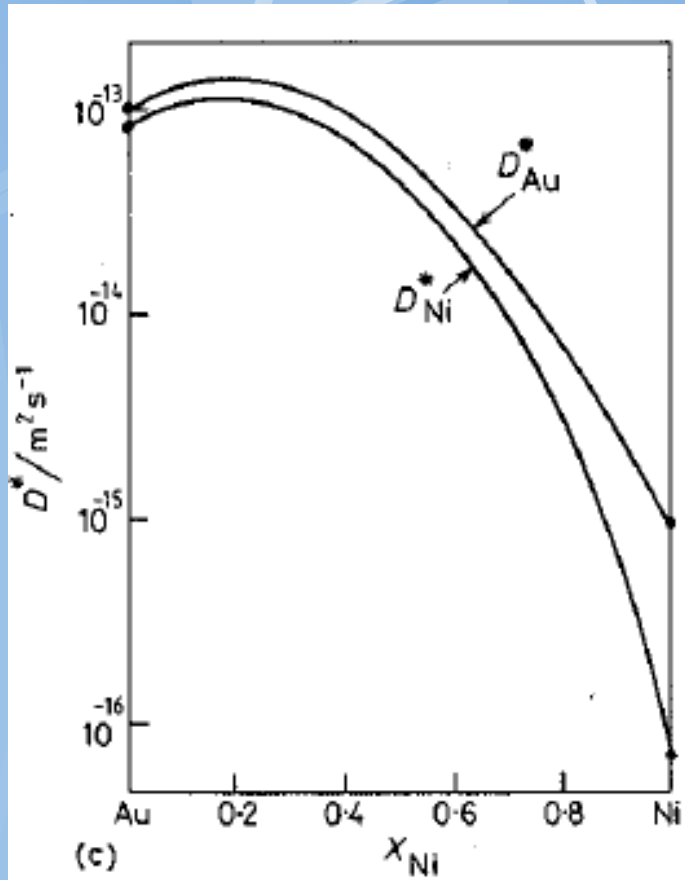
$$J_B = -D_B \cdot \frac{\partial C_B}{\partial x} - \frac{D_B C_B}{RT} \cdot \frac{\partial E}{\partial x}$$

Podobně je třeba chem. potenciál, pokud atomy difundují v elektrickém poli U (elektromigrace), nebo v místech s teplotním gradientem.

**Výpočet atomárních mobilit v SW
DICTRA viz další přednáška.**

nebo <http://rspa.royalsocietypublishing.org/content/463/2088/3347.full>

Stopová difúze v binárních soustavách



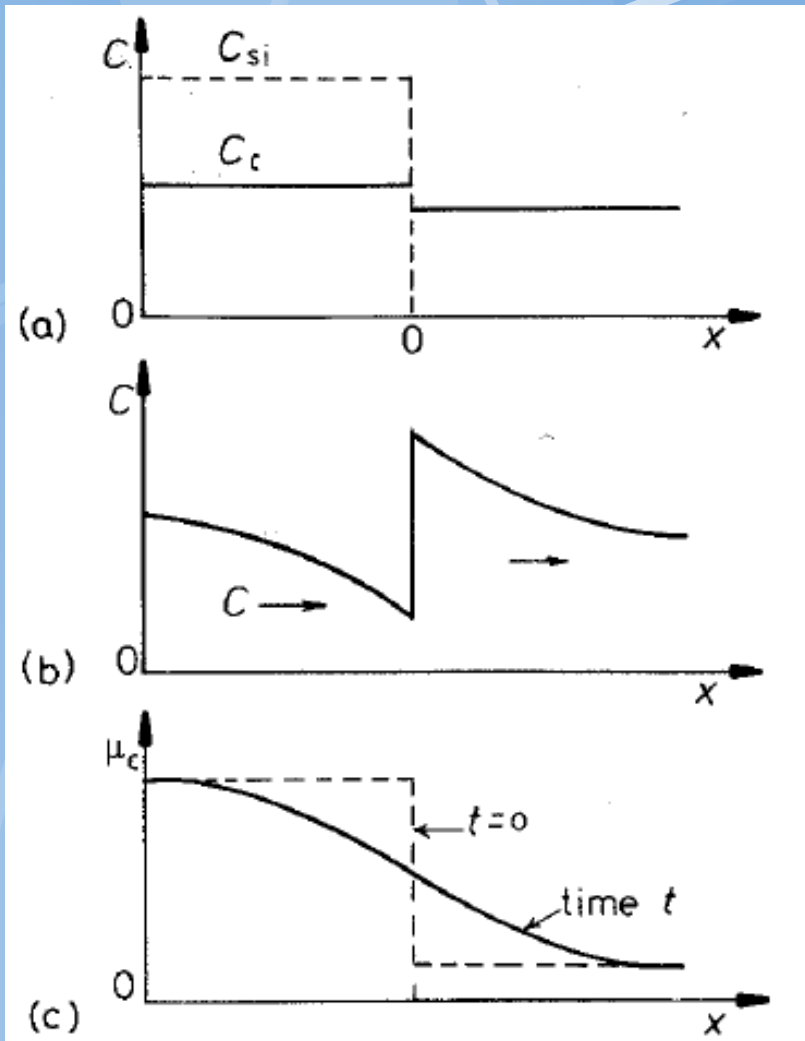
Experiment a vyhodnocení viz.
koeficient autodifúze.

$$C = \frac{M}{2\sqrt{(\pi Dt)}} \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right)$$

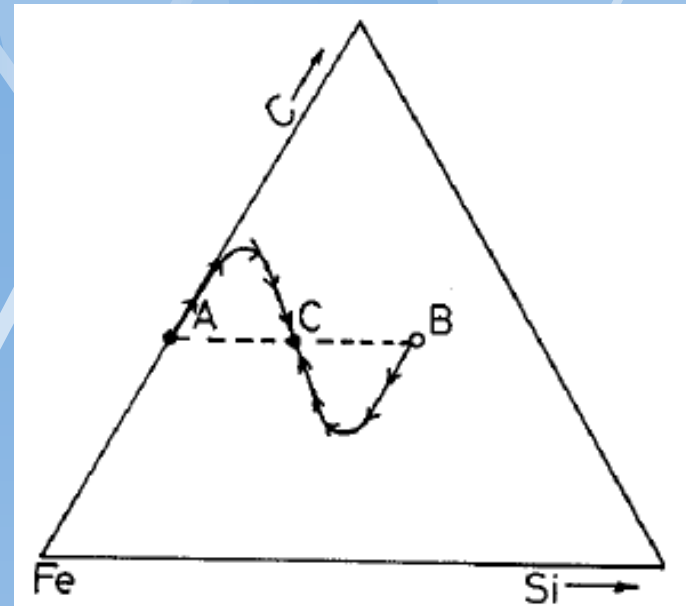
$$D_{\text{B}}^* = M_{\text{B}}^* RT = M_{\text{B}} RT$$

Koef. Chemické difúze
(okraje= stopová difúze
a autodifúze)

Difúze v ternárních soustavách

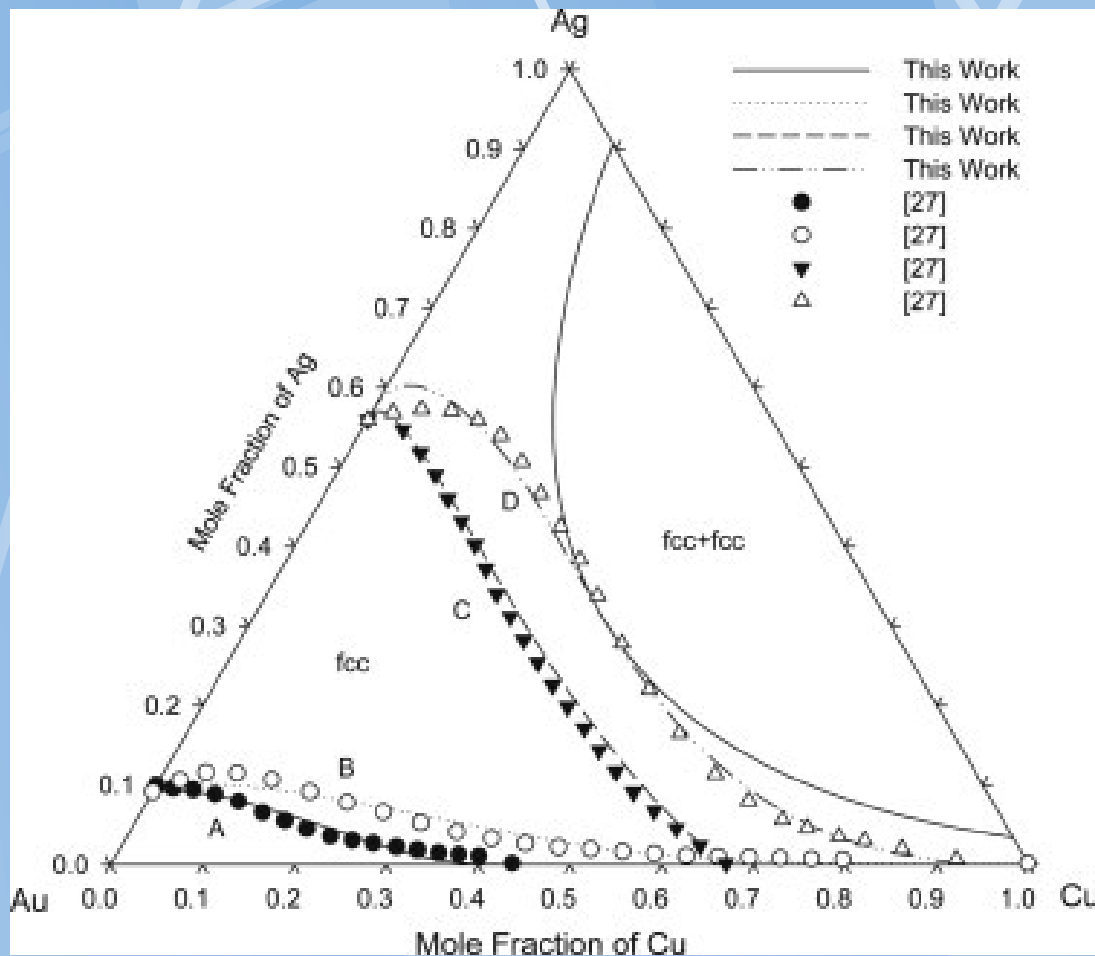


Up-hill difúze



Difúzní cesta ve FD

Diffusion path - DICTRA



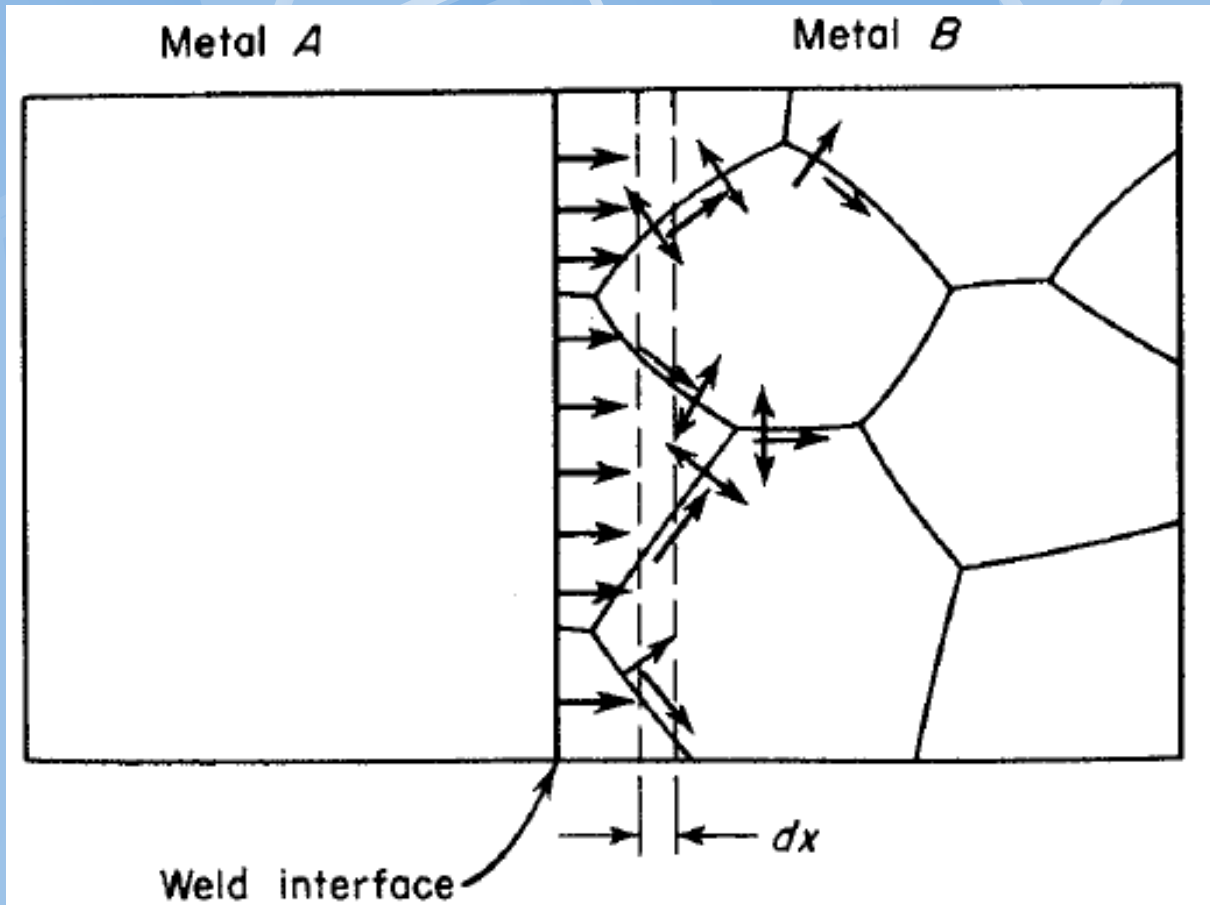
1 fázová slitina

!!!

V případě
koexistence více
fází zahrnuje
difúzní cesta
rozhraní (dle tie-
line)

Cesty vysoké difúzivity

Objem – Volný povrch - hranice



Objemová difúze a difúze po hranicích zrn

Hranice

$$D_b = D_{b0} \exp \frac{-Q_b}{RT}$$

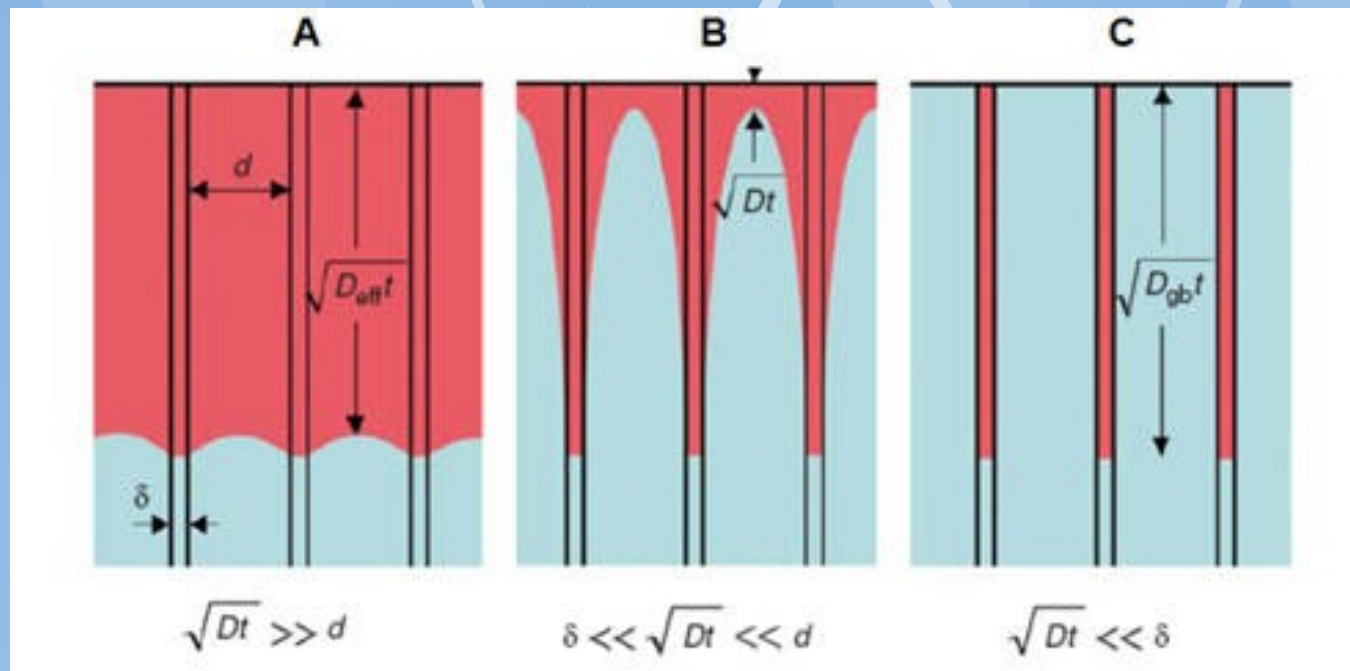
Volný povrch (v kavitách a trhlinách):

$$D_s = D_{s0} \exp \frac{-Q_s}{RT}$$

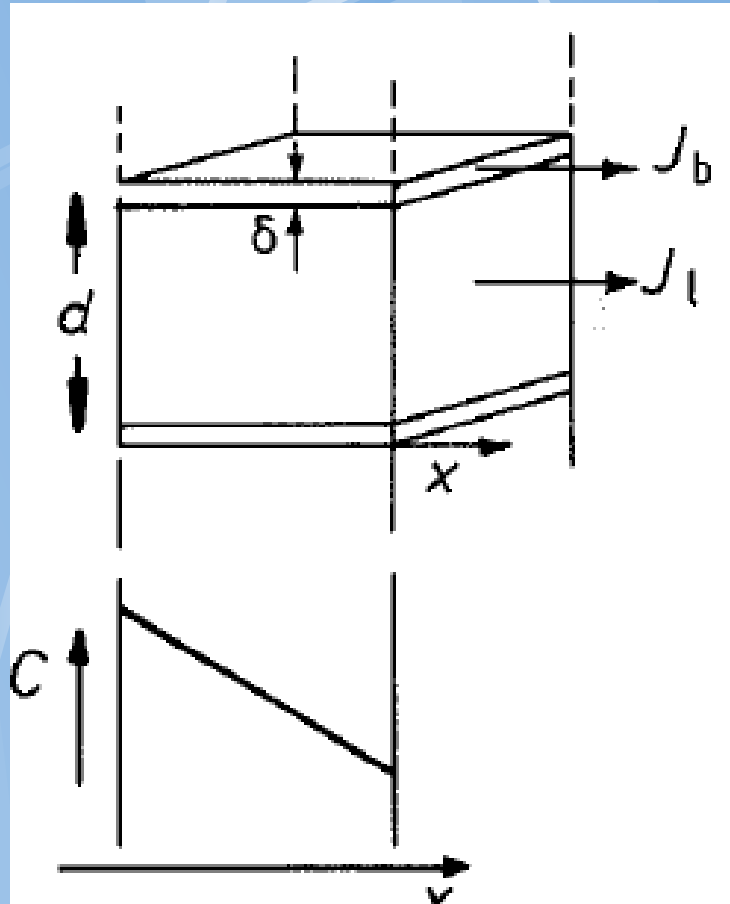
Porovnání:

$$D_s > D_b > D_v$$

Bulk difúze a difúze po hranicích



Superpozice objemové a hraniční difúze



Jednoduché (bez chem. pot.)

$$J_1 = -D_1 \frac{dC}{dx} \quad J_b = -D_b \frac{dC}{dx}$$

Celkově:

$$J = (J_b \delta + J_1 d) / d = - \left(\frac{D_b \delta + D_1 d}{d} \right) \frac{dC}{dx}$$

Zdánlivý difúzní koeficient:

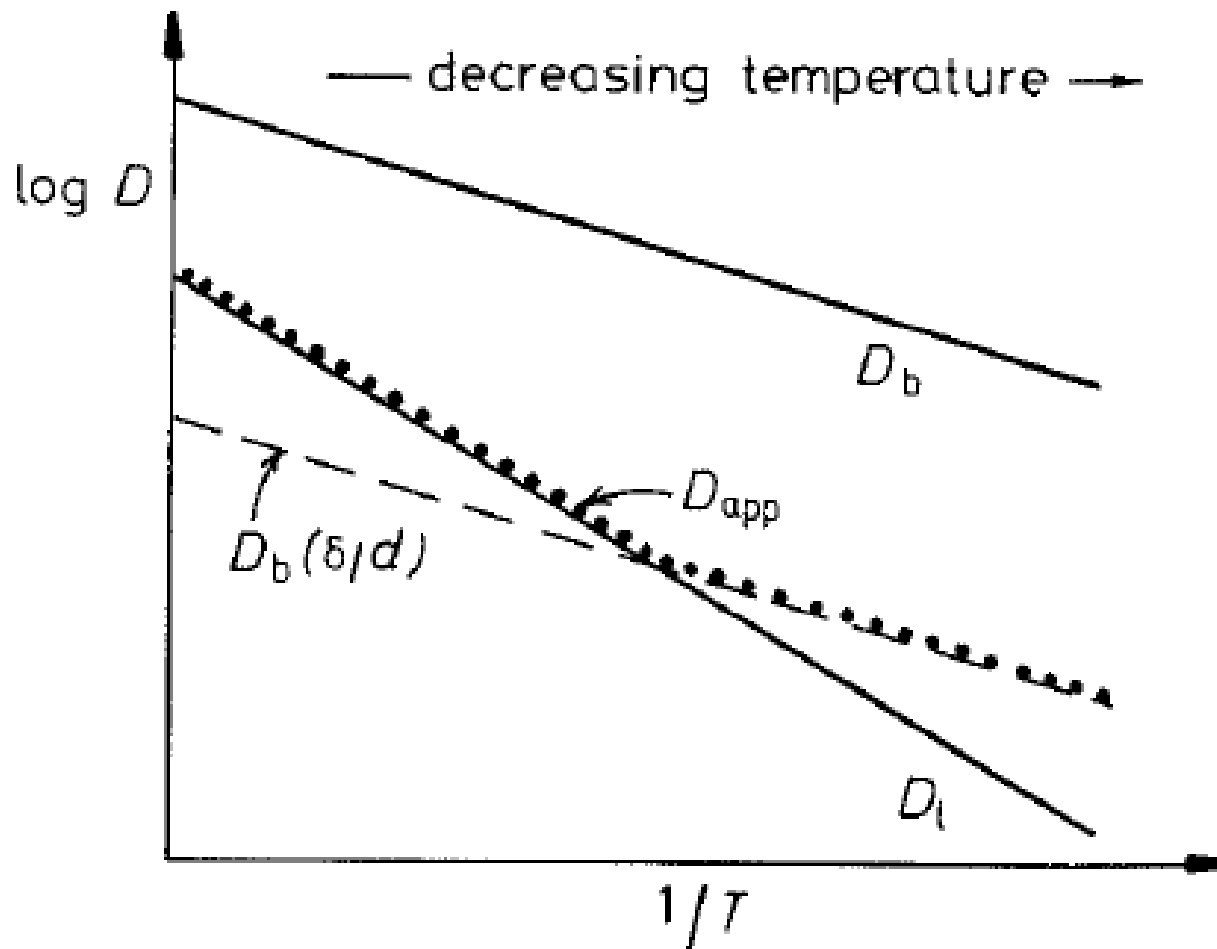
$$D_{app} = D_1 + D_b \delta / d$$

or

$$\frac{D_{app}}{D_1} = 1 + \frac{D_b \delta}{D_1 d}$$

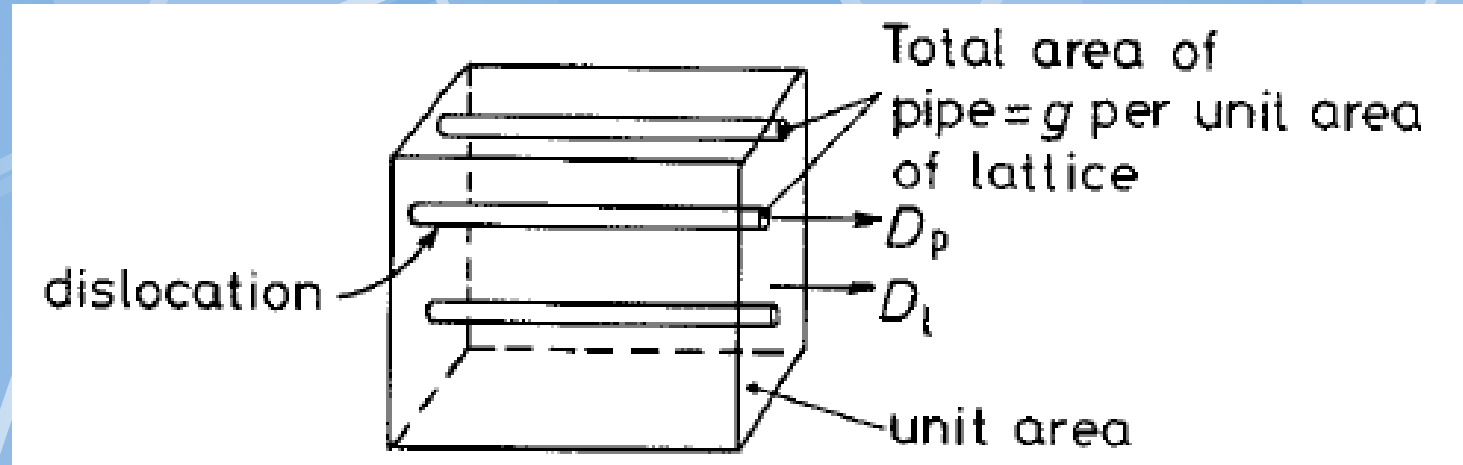
Model stacionární difúze objemové
a hranicemi (hranice kolmé na
membránu).

Difúze v polykrystalických materiálech



Různý nízkoteplotní a vysokoteplotní mechanismus difúze.

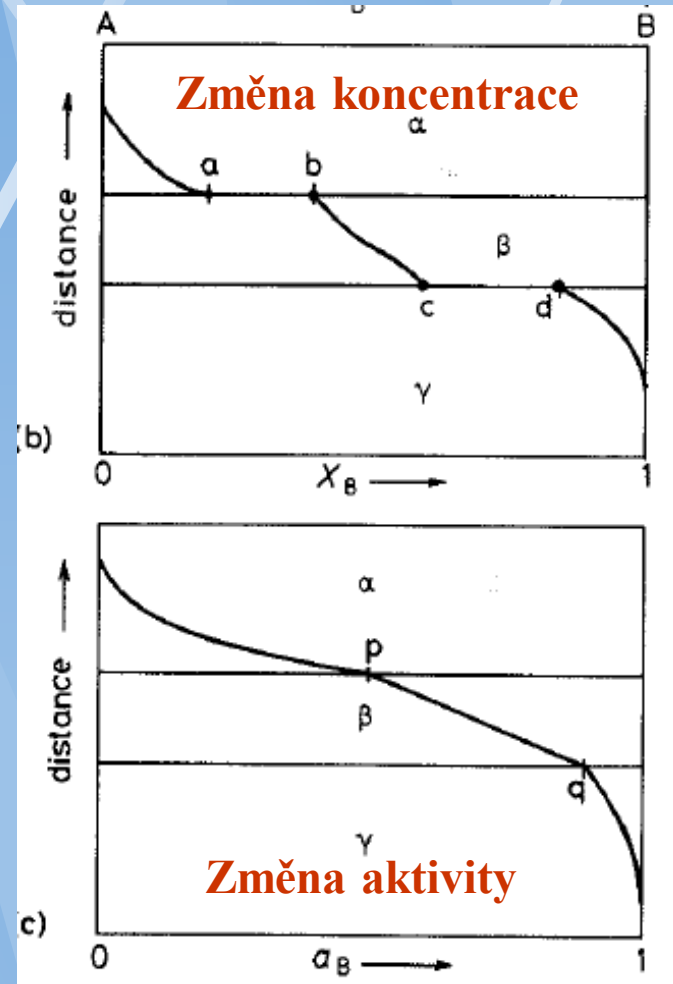
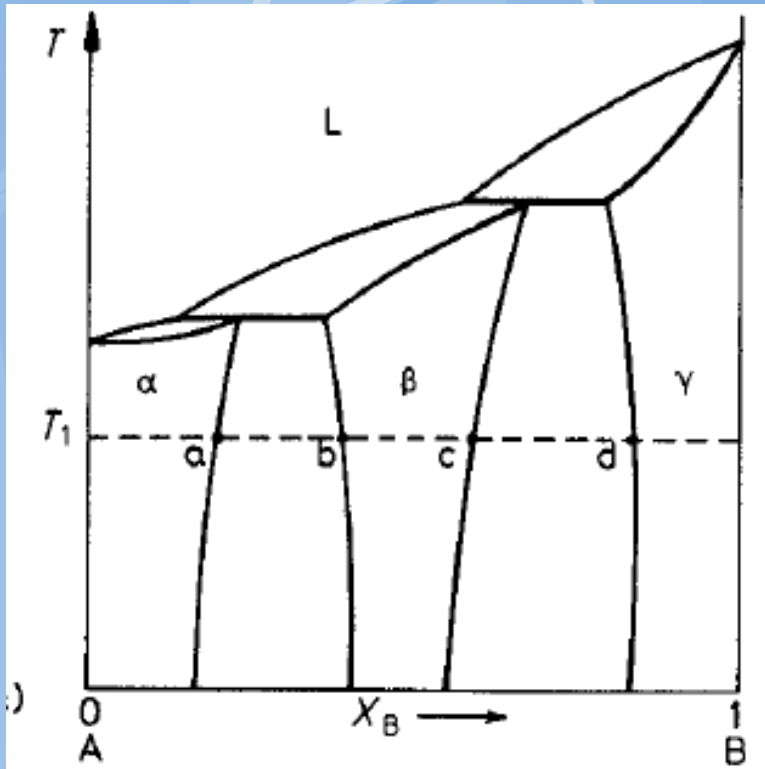
Difúze podél dislokací



Zdánlivá difúze:

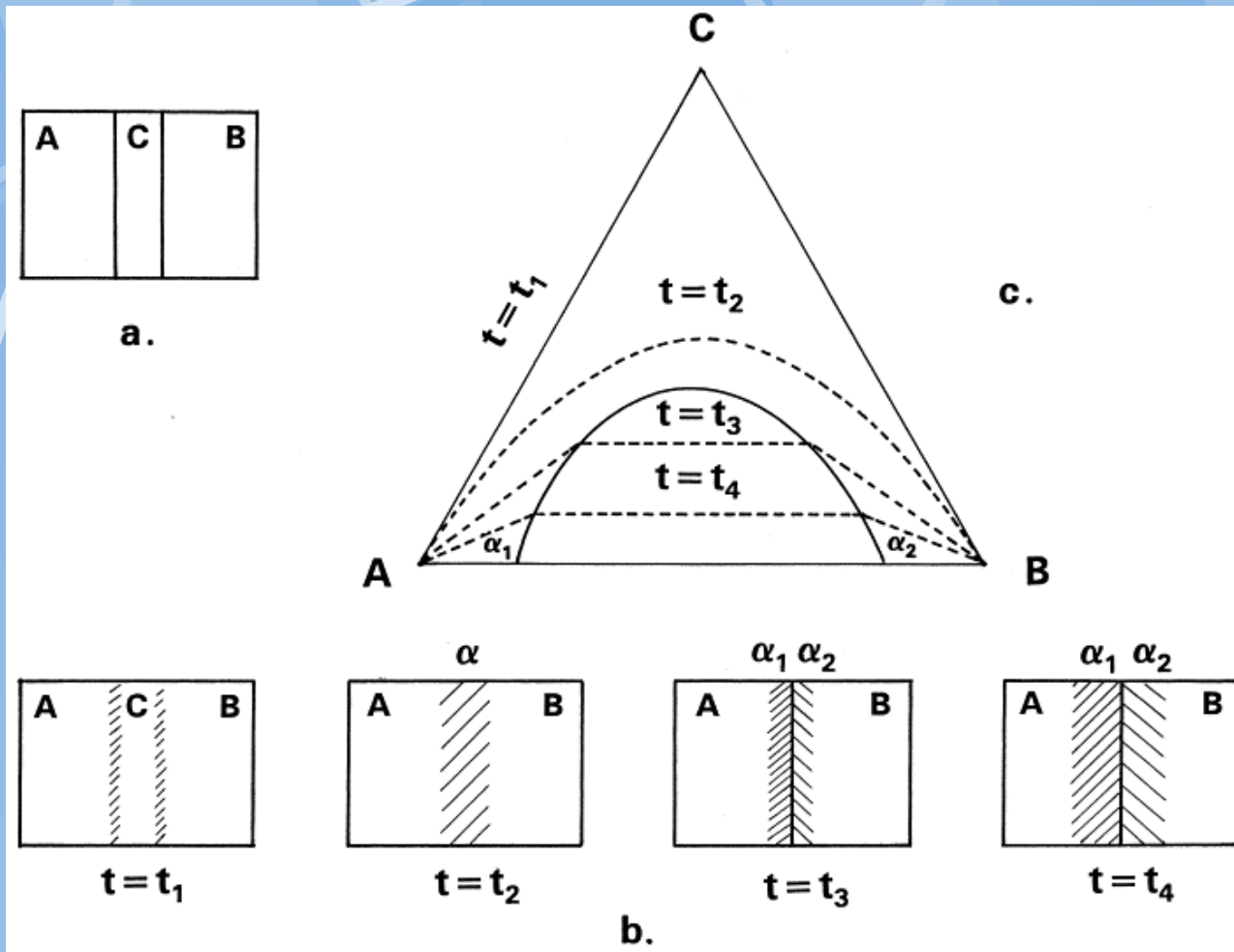
$$\frac{D_{app}}{D_l} = 1 + g \cdot \frac{D_p}{D_l}$$

Difúze v binárních více fázových soustavách

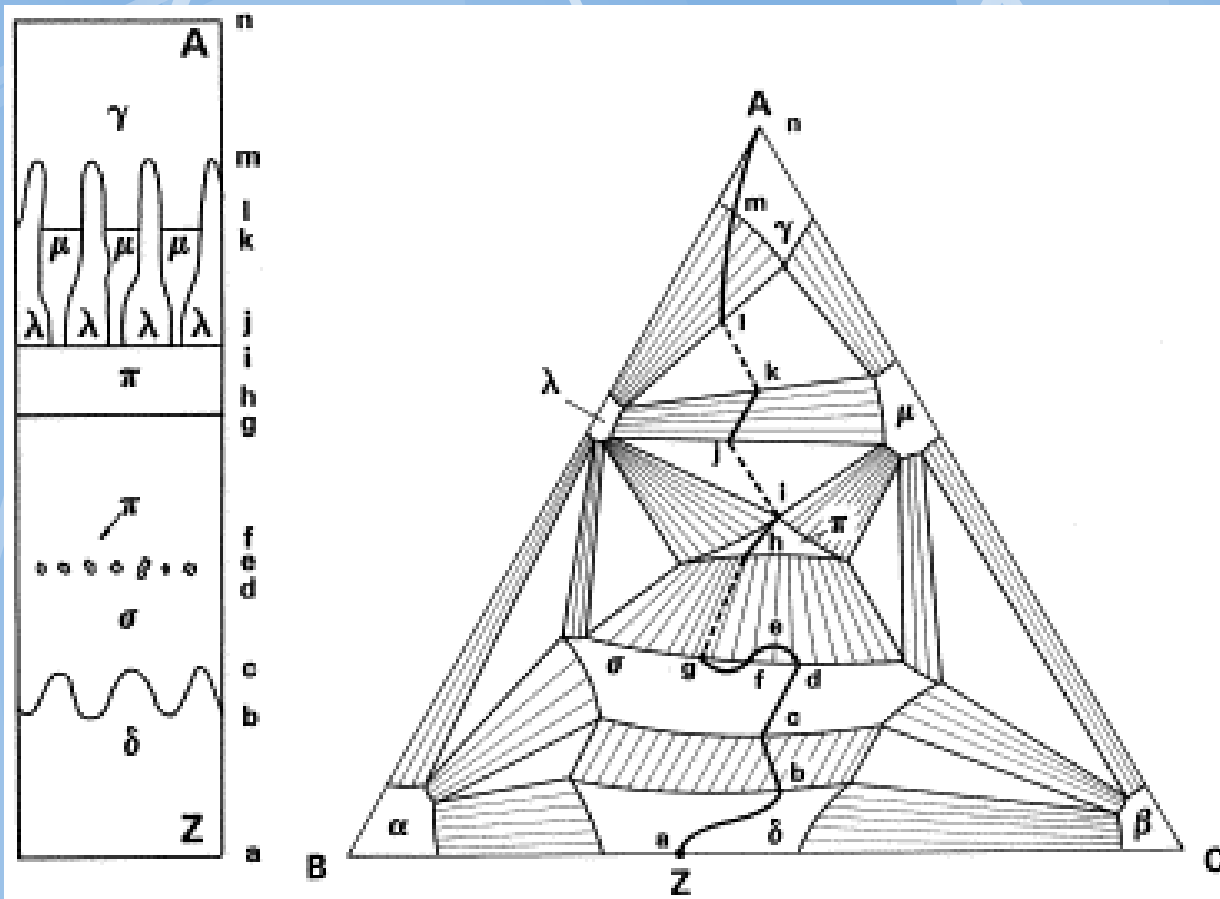


Platí tzv. lokální rovnováha na fázových hranicích

Diffusion path - operating tie-line

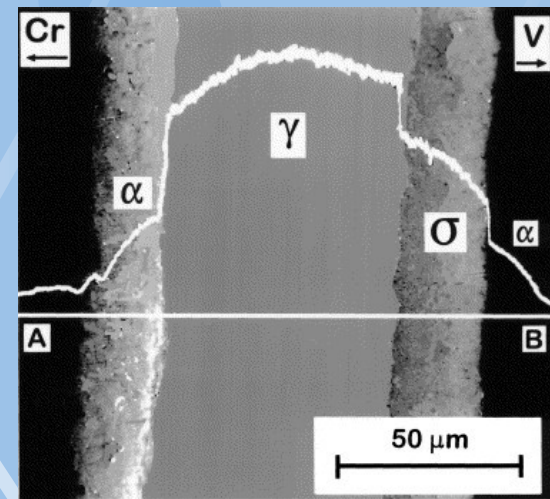
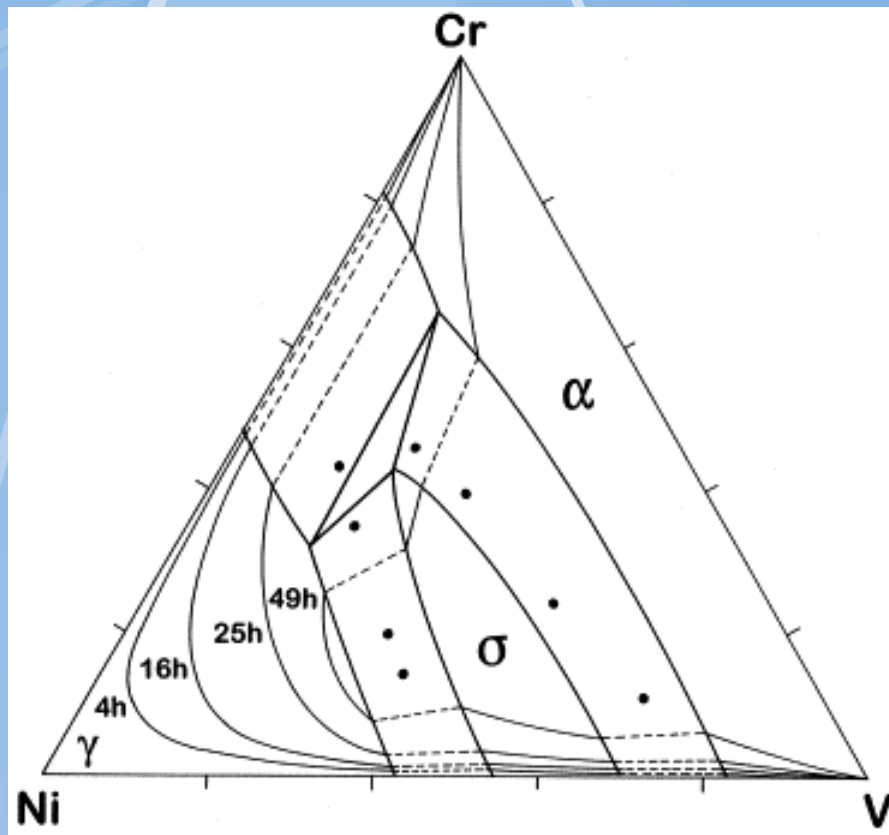


Difúzní cesta ternární soustavou

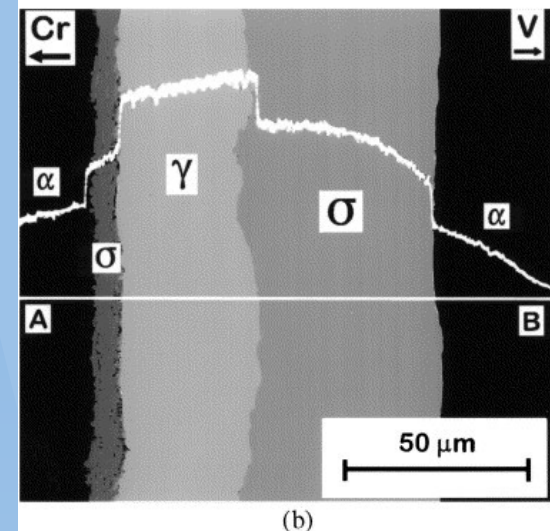


Lze použít
pro
stanovení
fázových
diagramů.

Experimentální vývoj



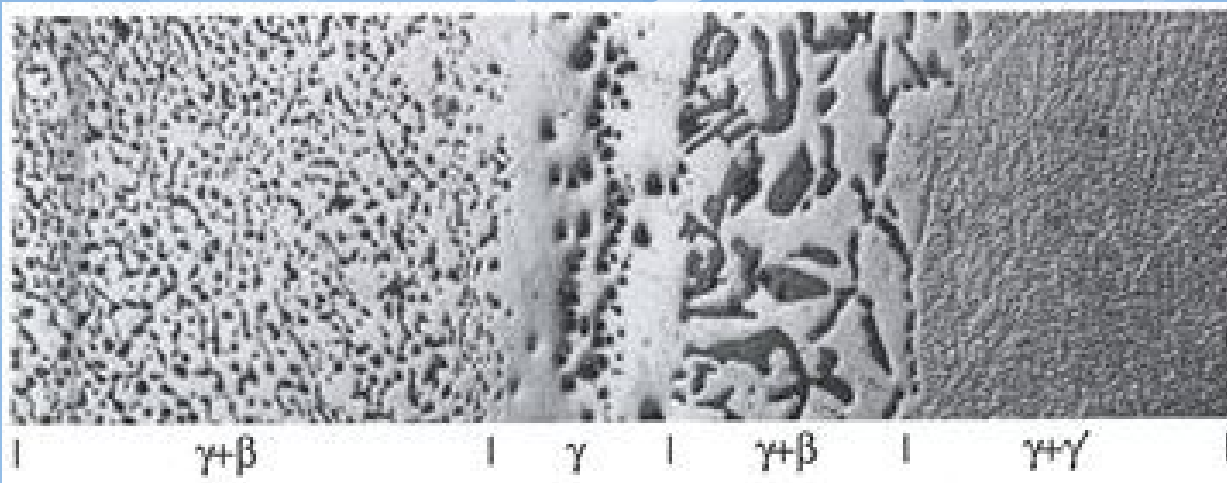
(a)



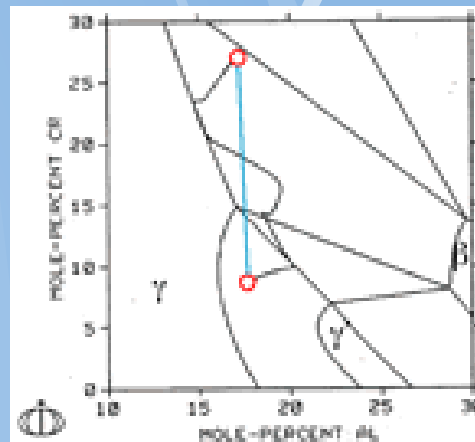
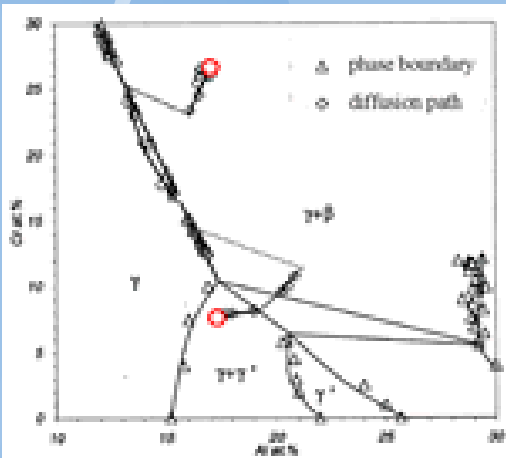
(b)

V/Ni/Cr (1150stC/16 a
49hod).

DICTRA – diffusion path AlCrNi



Interdiffusion microstructure of the Ni-Cr-Al diffusion couple described in Fig. 2. The dark areas in the gamma layer are Kirkendall porosity.

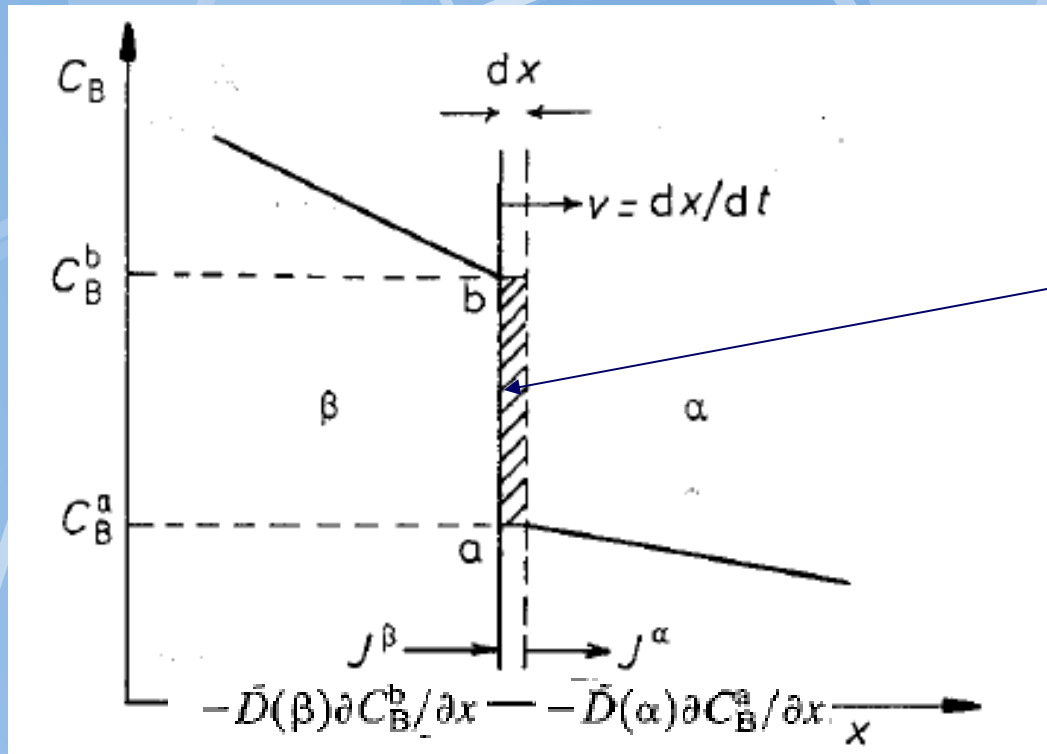


Measured diffusion path for a diffusion couple similar to Fig. 1.

DICTRA simulation of the diffusion path in a Ni-Cr-Al couple.

Neúspěšné pro Kirkendalovu porozitu.

Drift fázových hranic řízený difúzí



Množství nutné k posuvu
1m2 hranice o dx

$$(C_B^b - C_B^a)dx$$

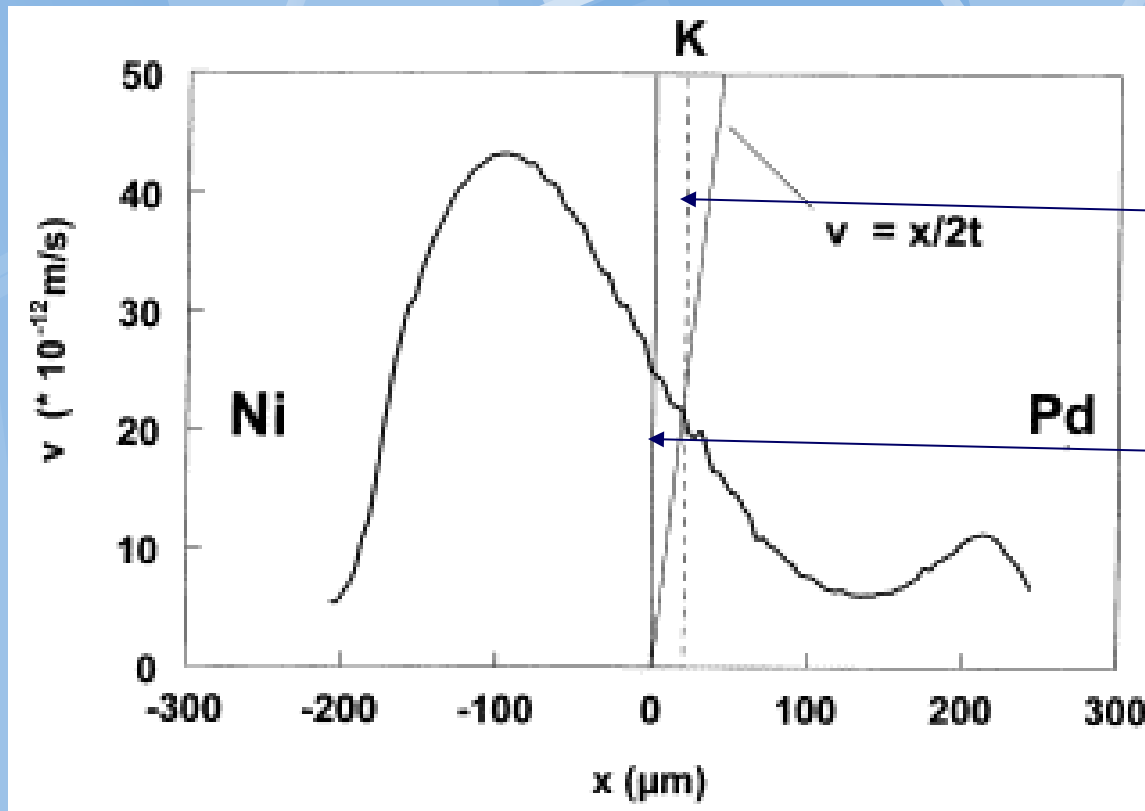
Naakumulované množství B na hranici difúzí= Množství nutné k posuvu hranice o dx :

$$(J^\beta - J^\alpha)dt = \left\{ \left(-\bar{D}(\beta) \frac{\partial C_B^b}{\partial x} \right) - \left(-\bar{D}(\alpha) \frac{\partial C_B^a}{\partial x} \right) \right\} dt = (C_B^b - C_B^a)dx$$

Rychlost pohybu hranice je tedy:

$$v = \frac{dx}{dt} = \frac{1}{(C_B^b - C_B^a)} \left\{ \bar{D}(\alpha) \frac{\partial C_B^a}{\partial x} - \bar{D}(\beta) \frac{\partial C_B^b}{\partial x} \right\}$$

Posun mřížky v difúzním páru Ni/Pd



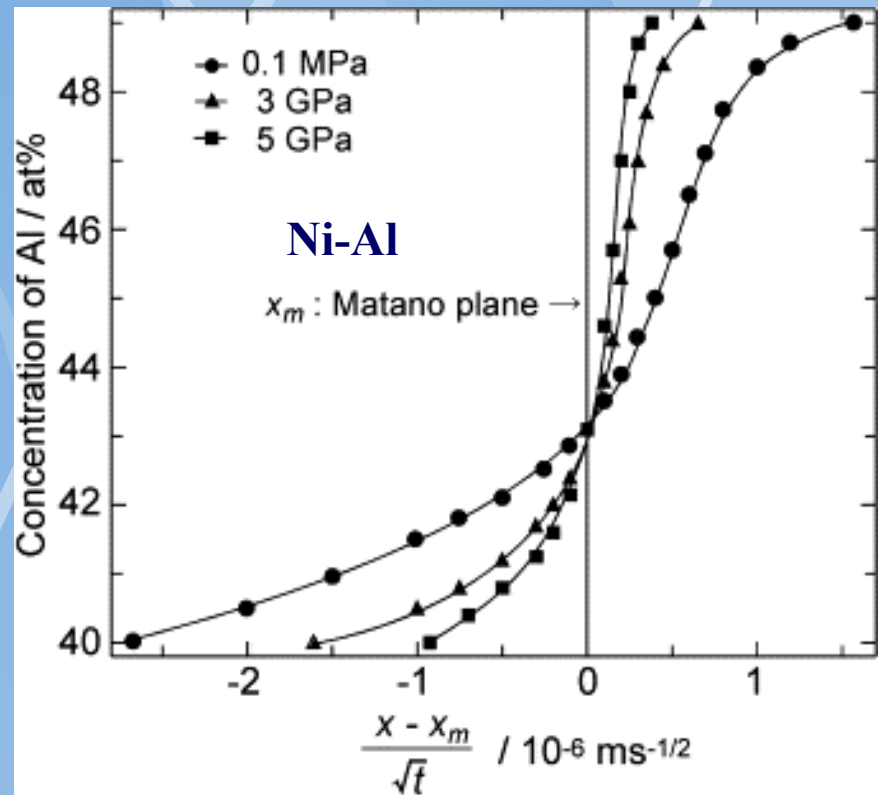
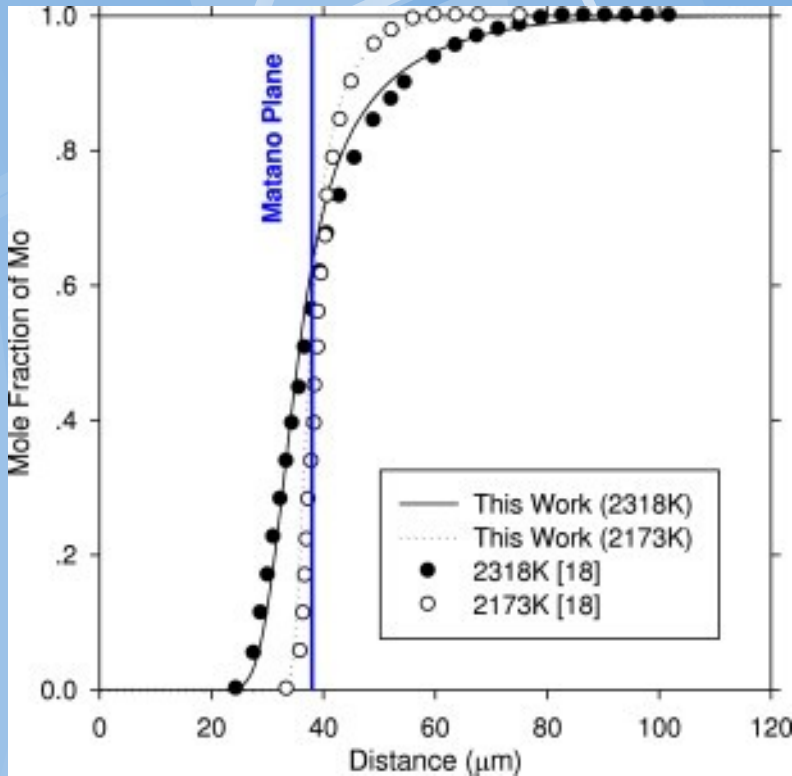
Kirkendalova rovina (Kirkendal plane)

Matanova rovina (Matano plane).

Marker velocity curve in the Ni/Pd multi-foil diffusion couple annealed at 1100 C for 121 h calculated using experimental data of the present study. Note: the Matano plane is located at $x=0$.

<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1359645499003754>

Matanova rovina

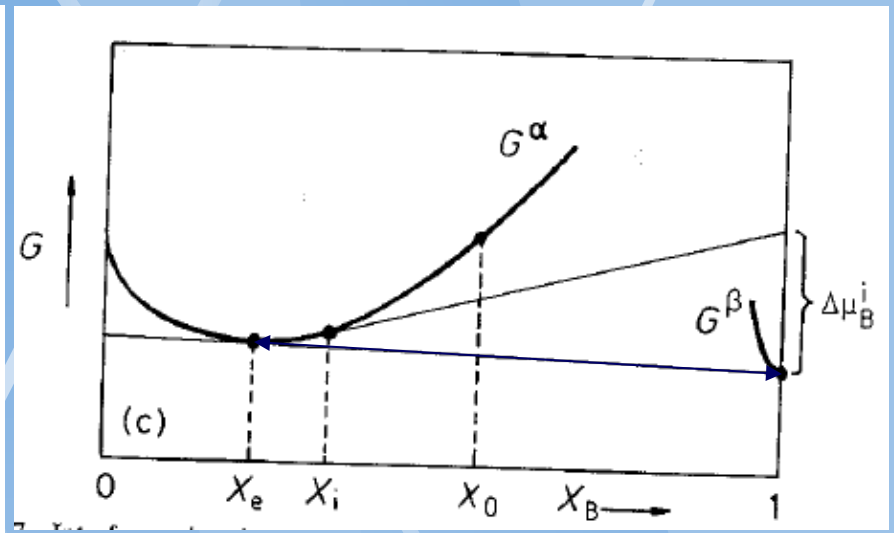
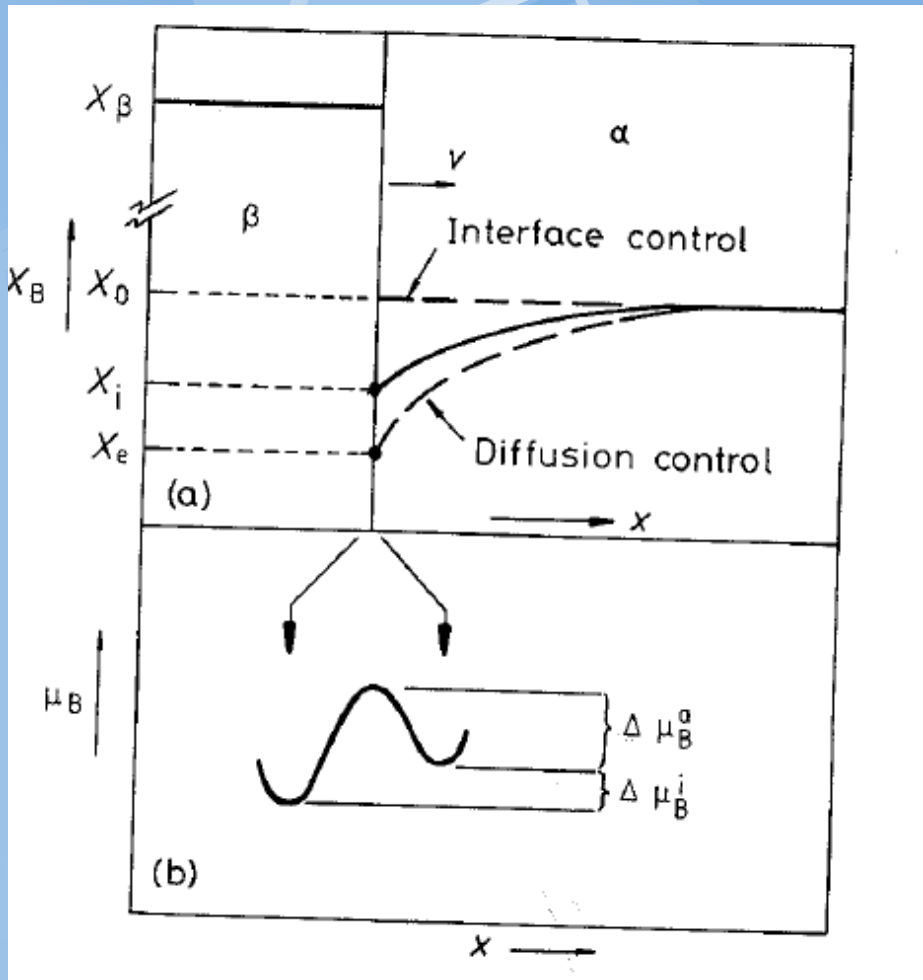


$$\int_{-L}^{z_M} [X_B(z, t) - X_B^{-\infty}] dz = \int_{z_M}^L [X_B^{\infty} - X_B(z, t)] dz,$$

Extrémní případy

- Pohyb hranice je limitován difúzí (řízen rychlostí difúze).
Vlastní reorganizace krystalové mřížky je okamžitá.
- Pohyb hranice je limitován reorganizací krystalové mřížky (řízen reakční rychlostí vzniku fáze). Difúze je vždy dostačující.

Difúzí a reorganizací hranice řízený pohyb fázové hranice

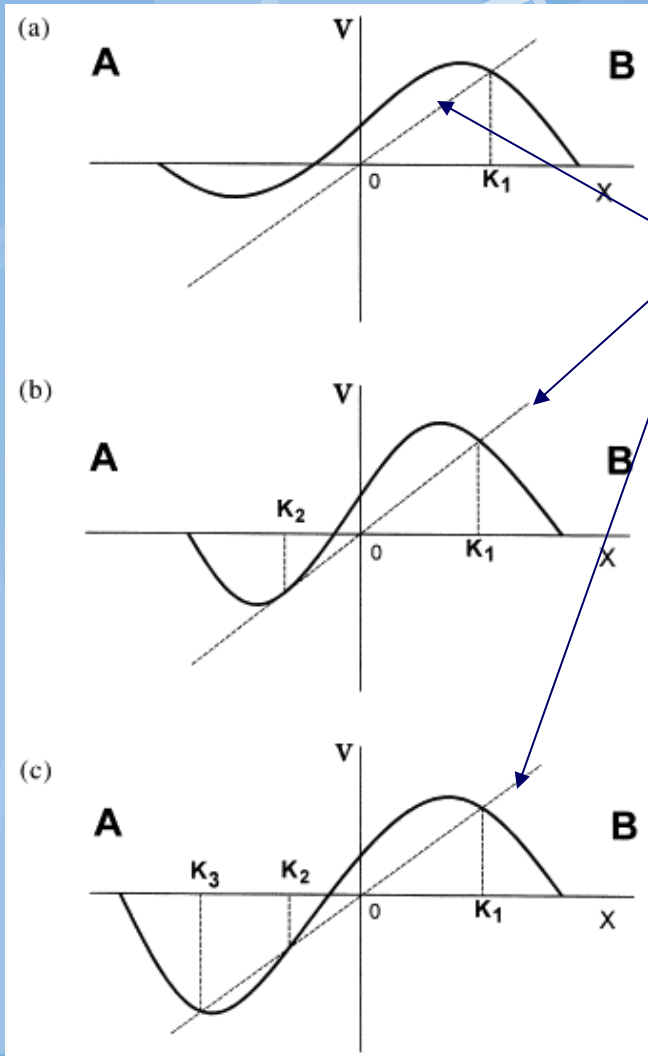


Operating tieline

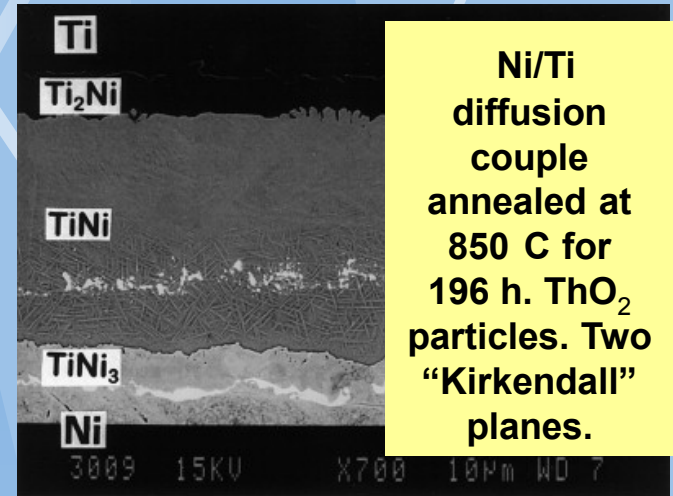
Diskuse

- DICTRA: Diffusion Controlled TRAnsformation
- Pozor: Posuv fázové hranice může být řízen reorganizací krystalové mřížky. Tj. Řízen fázovou reakcí.

Více Kirkendalových rovin

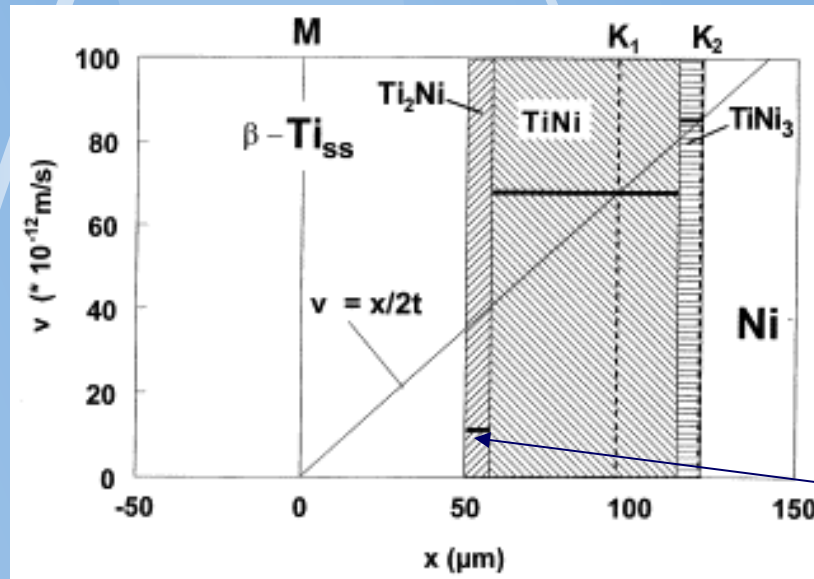


$$v = x/2t$$



The Kirkendall velocity in a hypothetical A–B diffusion system, in which the intrinsic diffusion coefficients of A and B are chosen arbitrarily in such a way that on one side of the diffusion zone A is the faster diffusing component and on the other side B has the highest diffusivity. One (a), two (b) or three (c) “Kirkendall” planes (K_1 , K_2 , K_3) can emerge.

Vysvětlení více Kirkendalových rovin



Kolik průsečíků f-
ce $v=x/2t$ s
rychlostmi posunu
ve fázích tolik může
být rovin.

Neprotína se

Marker velocity curve in the multiphase Ti/Ni diffusion couple after annealing at 850 C for 196 h calculated using experimental data of Ref. [21]. Note: the Matano plane is located at $x=0$ ($\beta\text{-Ti}_{ss} = \text{b.c.c. solid solution}$).