

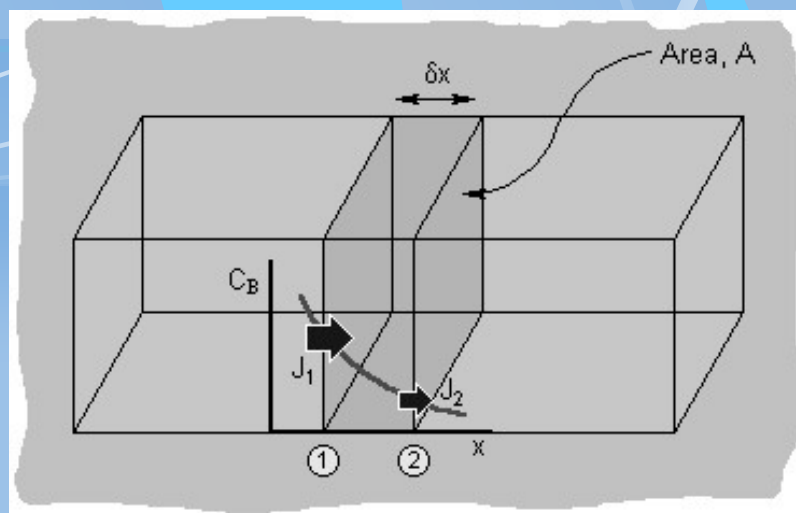
Audio test:



# Difúze

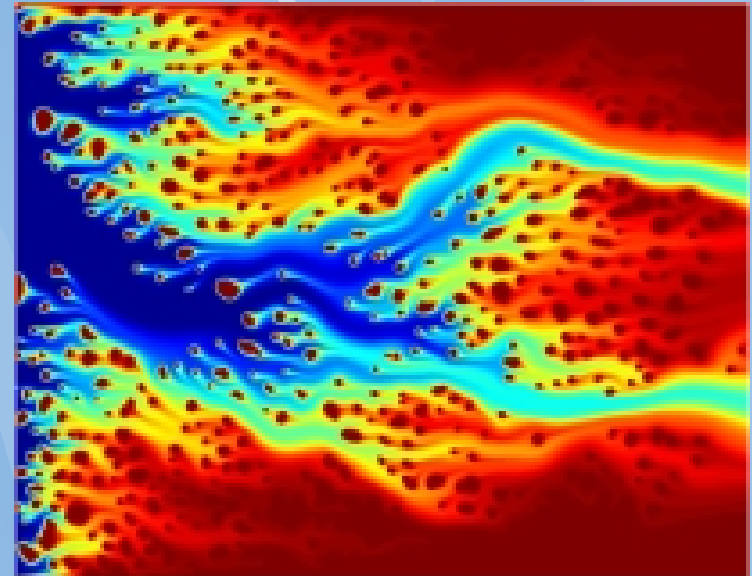


Přednášející: doc. Jiří Sopoušek



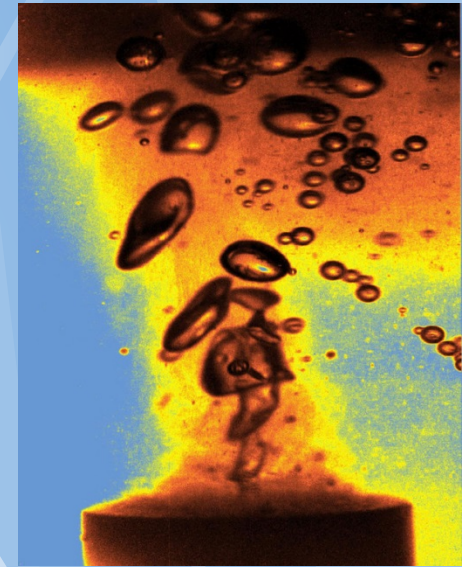
# Obsah

- **Transport hmoty**
- **Příčina difúze**
- **Atomární mechanismy Difúze**
- **Substituční difúze**
- **Intersticiální difúze**
- **Atomární mobilita**

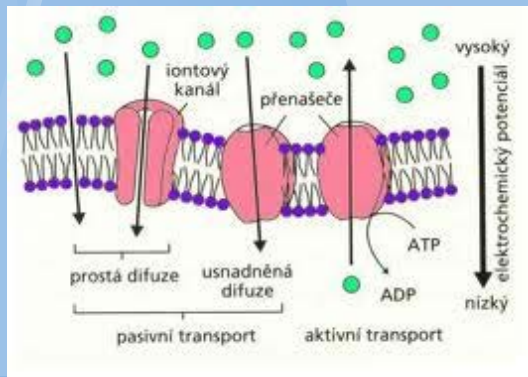


# Transport hmoty

- Uzavřená soustava
- Otevřená soustava
- Difúze, konvekce, mechanické pohyby (kombinace)



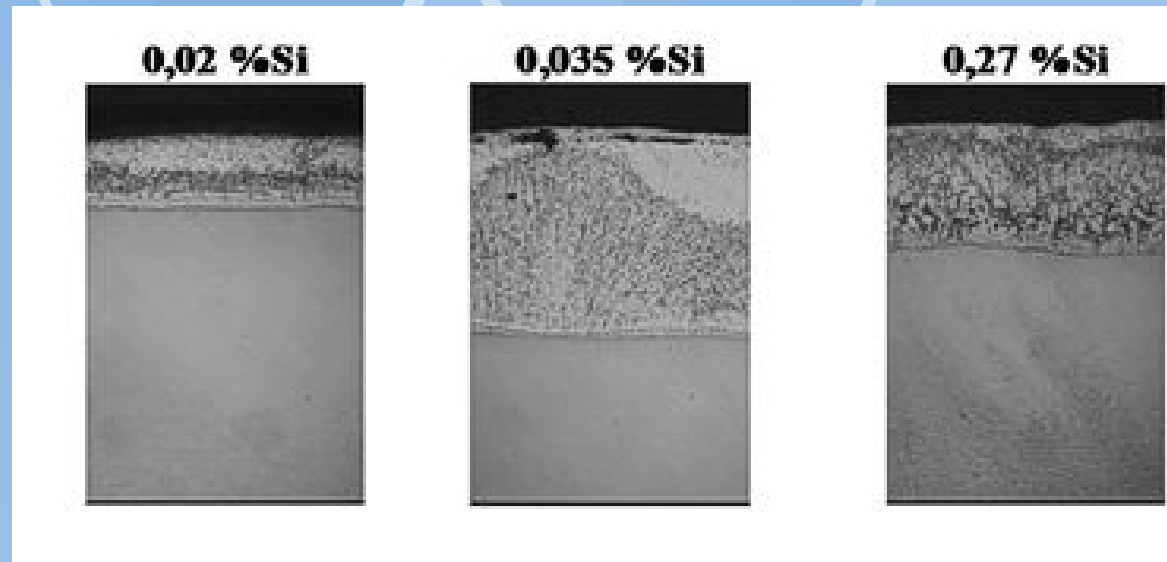
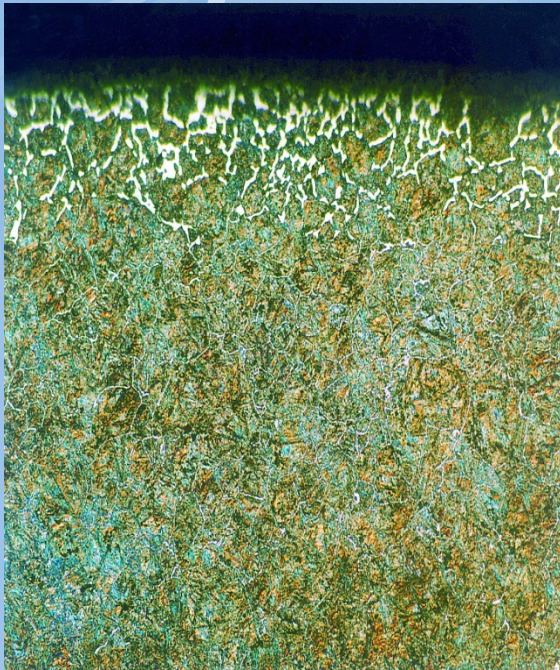
Difúze a konvekce



# Difúze

**Nauhličená  
CrMn ocel**

**Žárové zinkování**



<http://www.povrchovauprava.cz/clanek/49/aktualni-problemy-vytvoreni-povlaku-typu-duplex-na-podkladech-zinkovanych-ponorem>

# Metalurgické příklady

## Pravý Damask

(vanad, pomalé tuhnutí, dentrity)



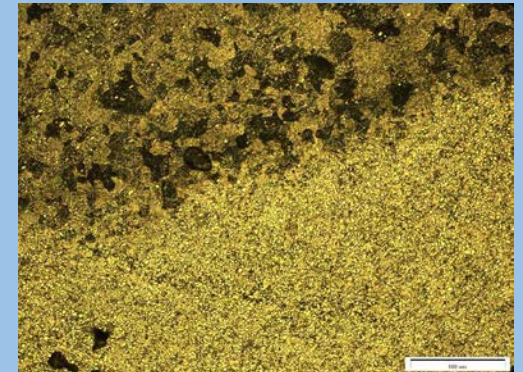
Z jednoho kusu,  
nekoroduje (indie,  
japonsko)

## Npravý Damask (kovářský)

(C ocel 0,6% a 1,1%, ohýbání +skování, perliticko  
cementitický)



Sendvič, koroduje  
(keltové)



<http://www.noze-nuz.com/recenze/damasek1/damasek1.php>

# Příčina difúze

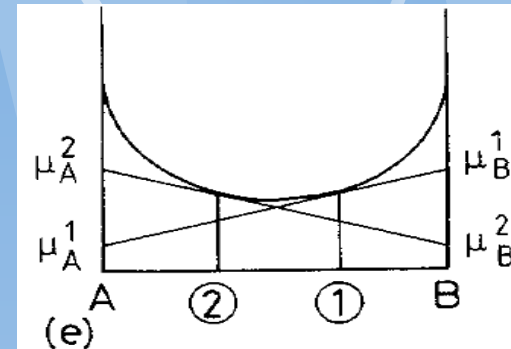
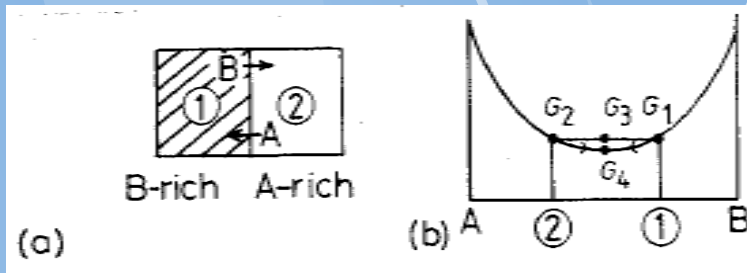
## Makroskopický pohled

Schéma

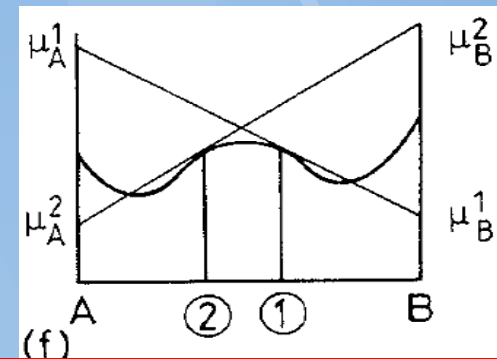
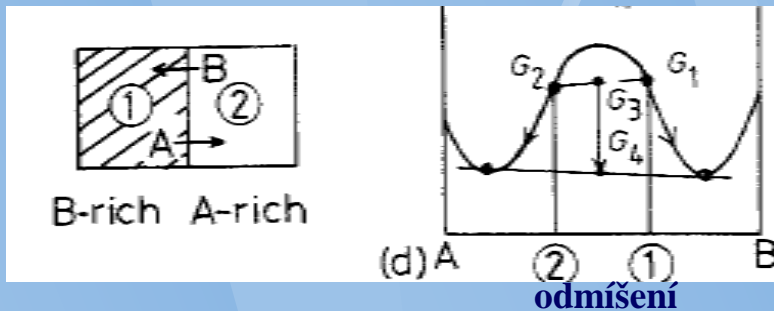
Celková energie

Chemické potenciály

Down-hill



Up-hill

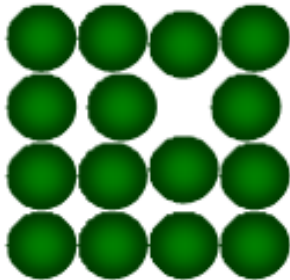


Dva stavy  
jeden  
metastabilní

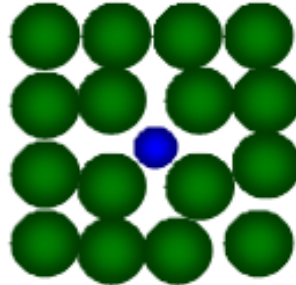
Difúze je důsledkem snahy uzavřené soustavy po dosažení minima energie (Gibbsovy)

# Bodové poruchy

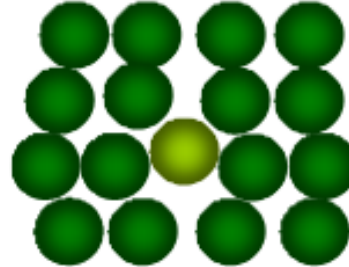
## Point defects of crystals



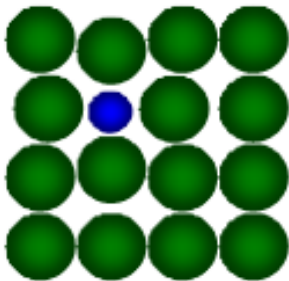
Vacancy



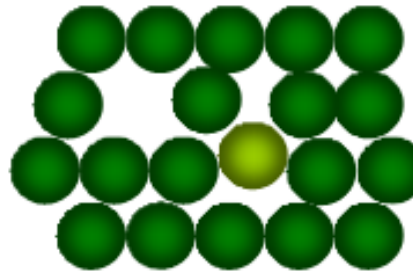
Interstitial impurity



Self-interstitial

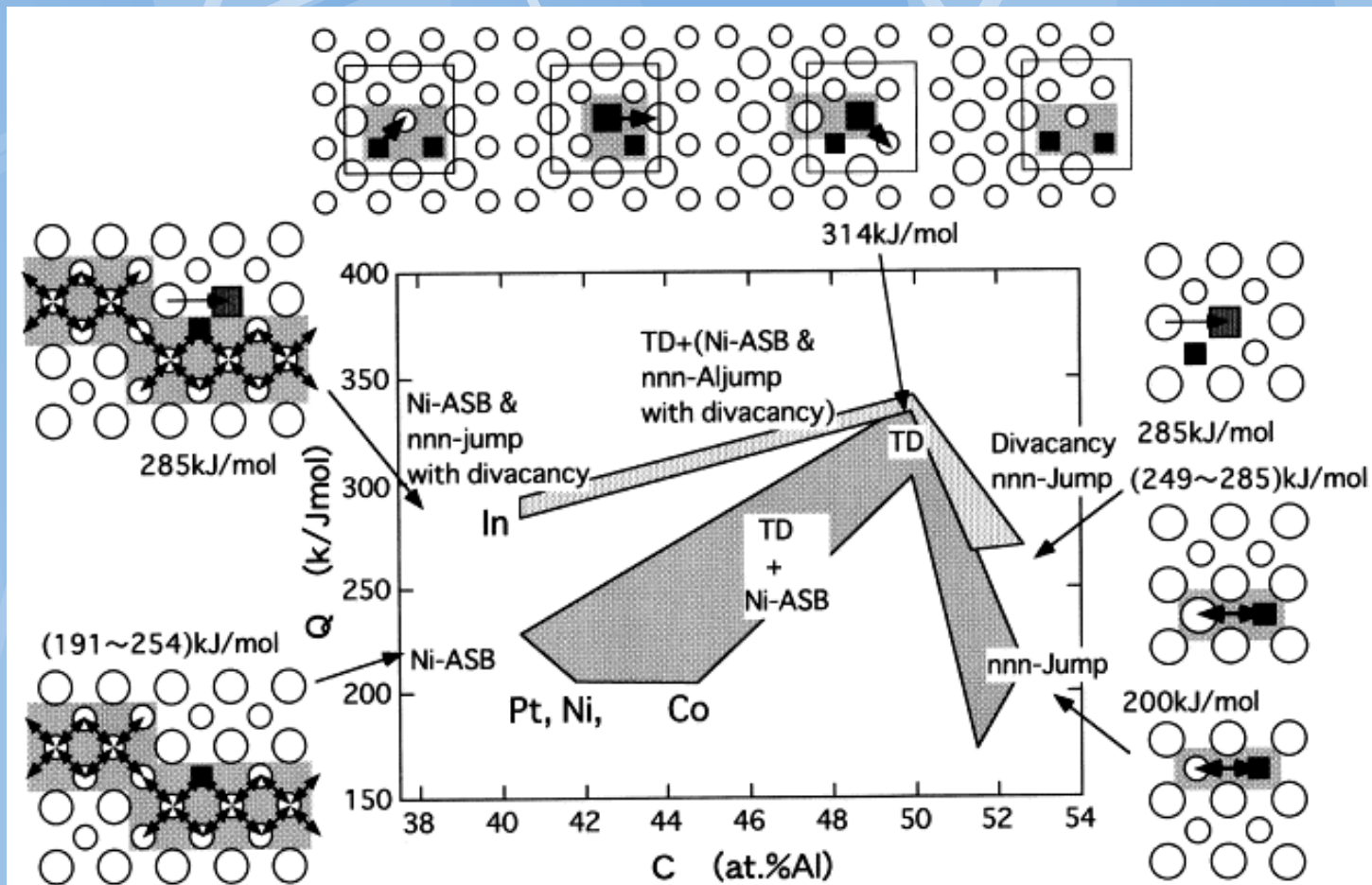


Substitution impurity



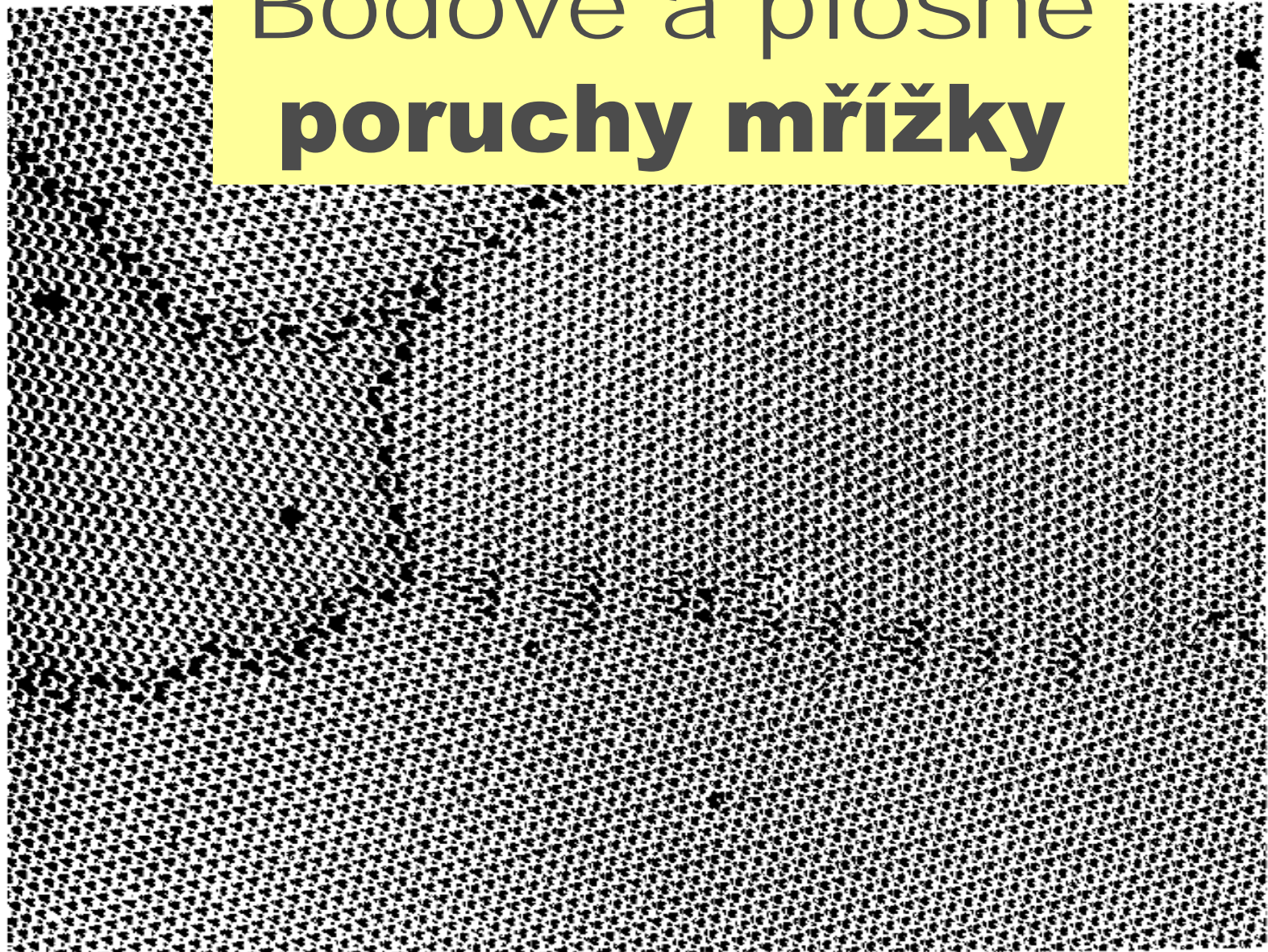
Frenkel defect

# Realita-Difúze v AlNi





# Bodové a plošné **poruchy mřížky**



Různé typy poruch (kuličkový model)

# Vakance - termické

Vibrační a configurační entropický příspěvek:

$$\Delta S = X_v \Delta S_v - R(X_v \ln X_v + (1 - X_v) \ln (1 - X_v))$$

Entropie směsi atomů s vakancemi

Entropie vakancí u sebe

$$\Delta H \approx \Delta H_v X_v$$

Pak:

$$G = G_A + \Delta G = G_A + \Delta H_v X_v - T \Delta S_v X_v$$

$$+ RT(X_v \ln X_v + (1 - X_v) \ln (1 - X_v))$$

Vyšetříme minimum:

$$\left. \frac{dG}{dX_v} \right|_{X_v = X_v^e} = 0$$

Takže:

$$X_v^e = \exp \frac{-\Delta G_v}{RT}$$

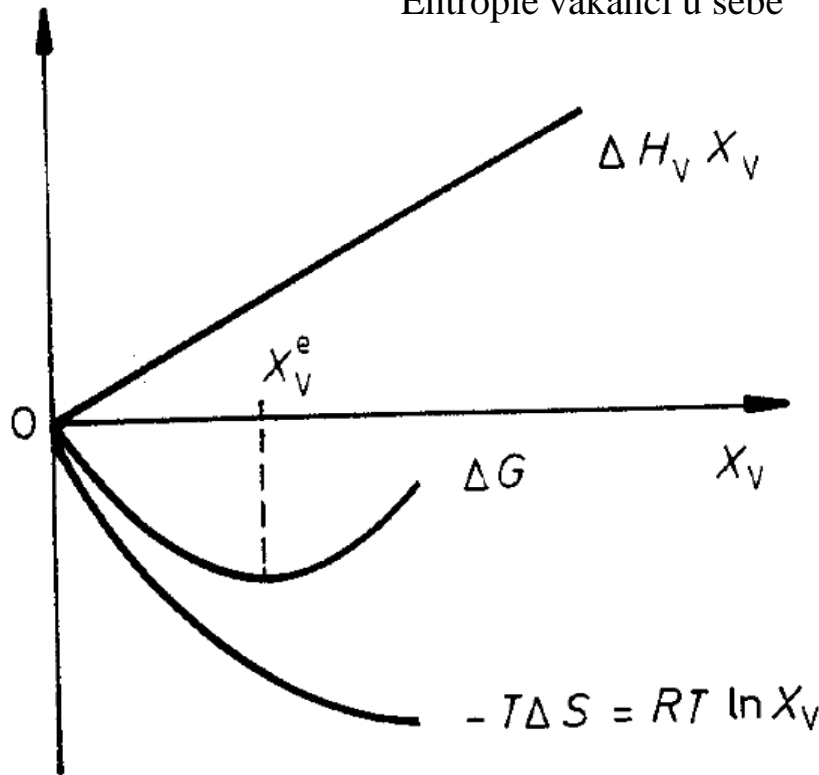
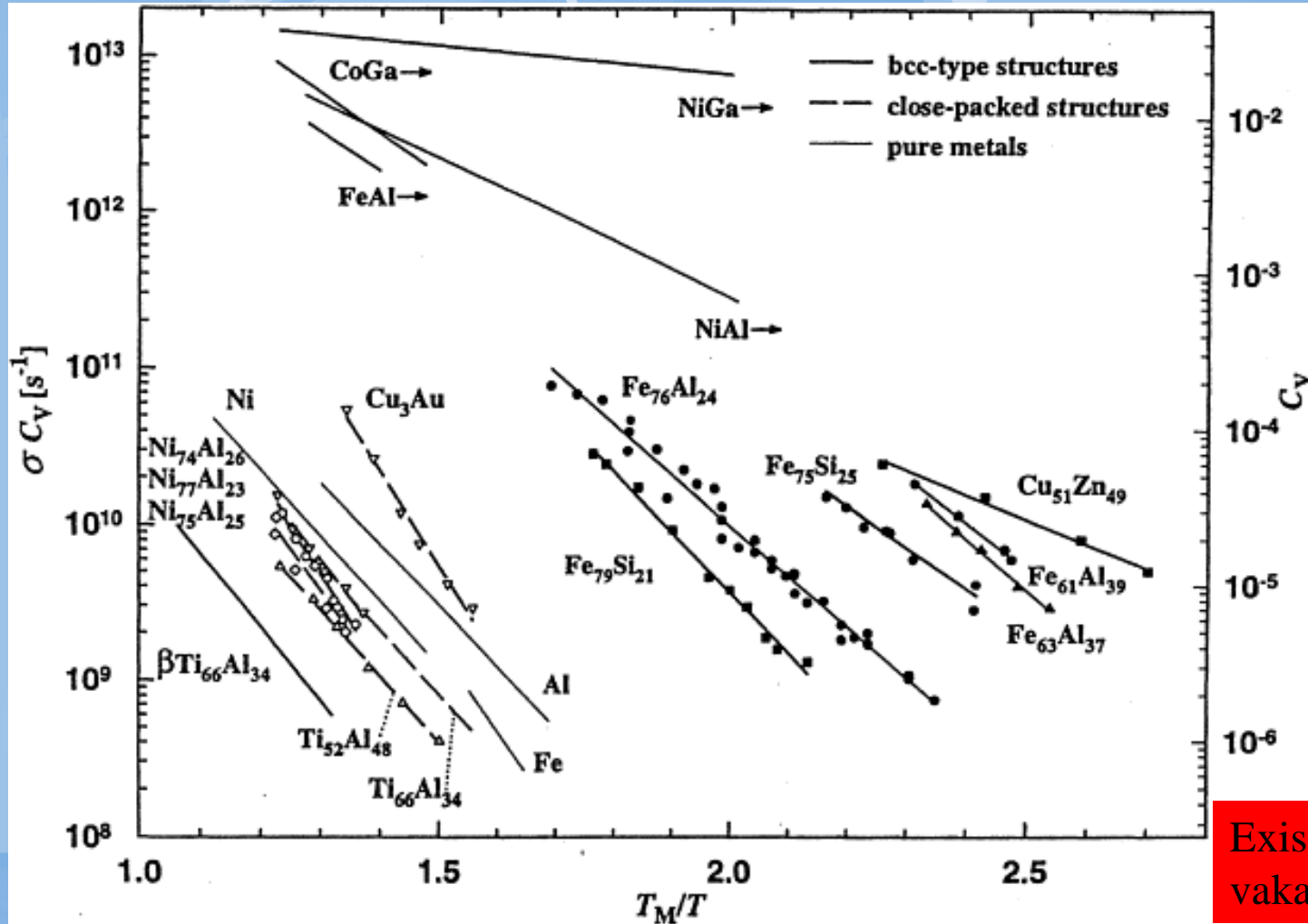


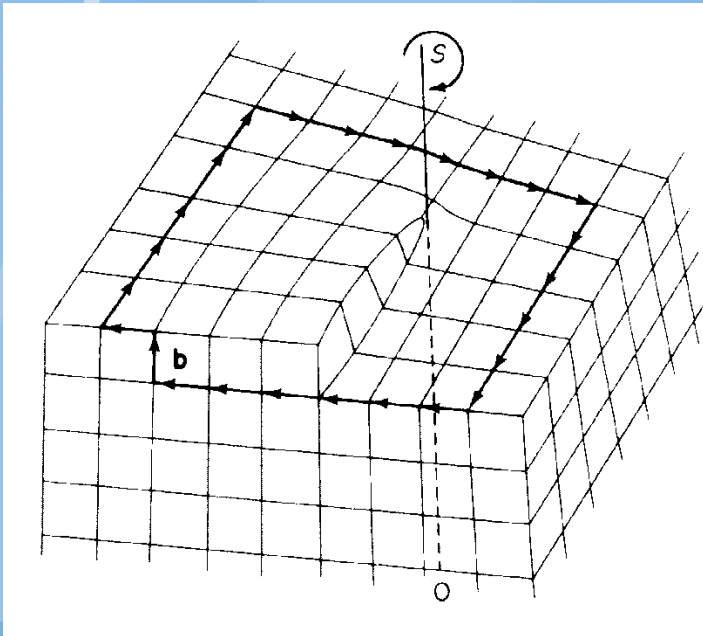
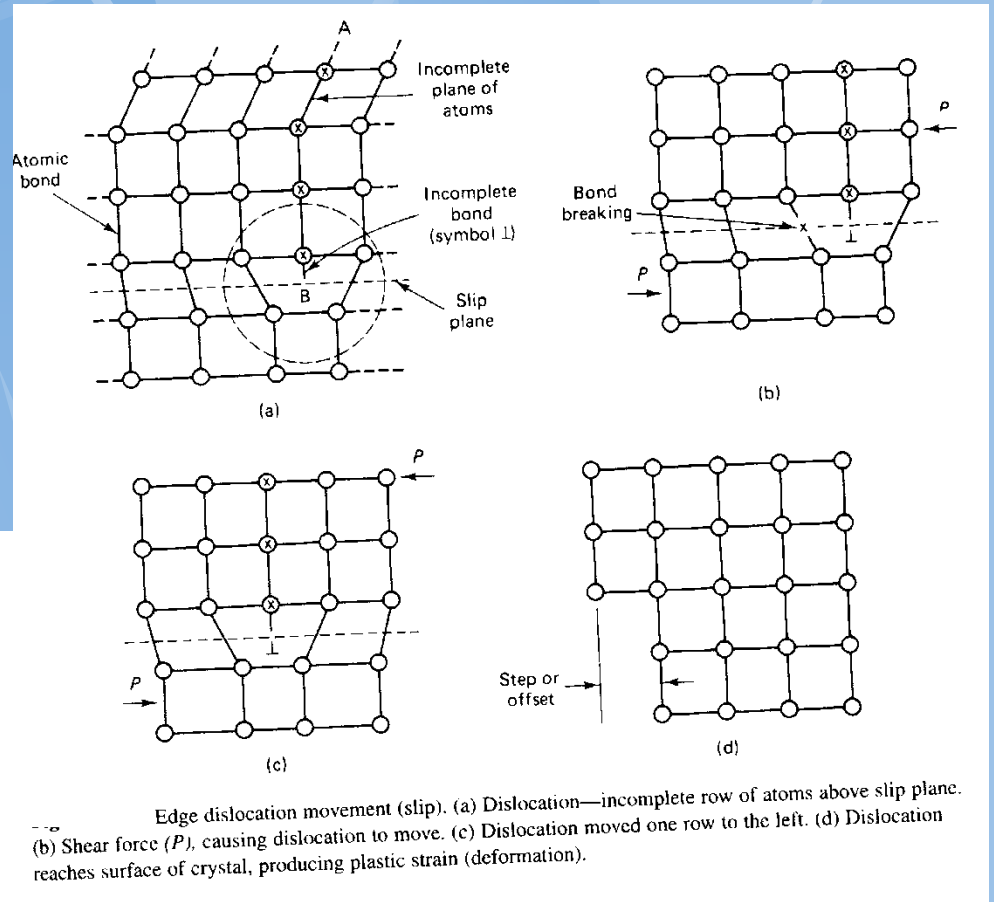
Fig. 1.37 Equilibrium vacancy concentration.

# Vakance v různých materiálech



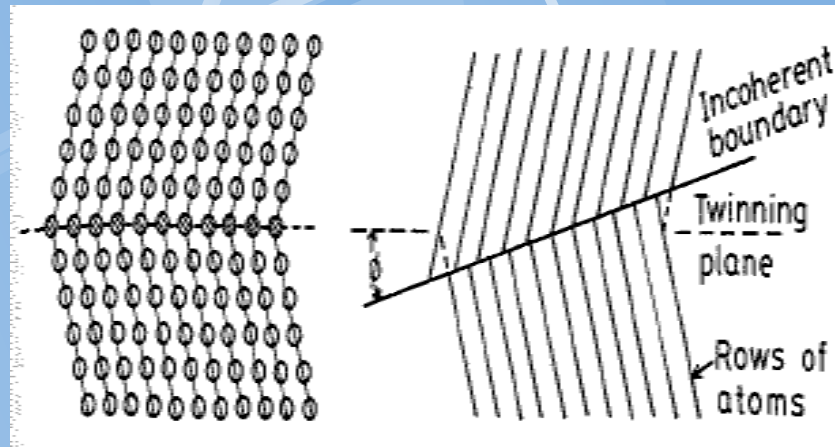
Existují i tzv strukturální vakance (cca nad 5%)

# Dislokace

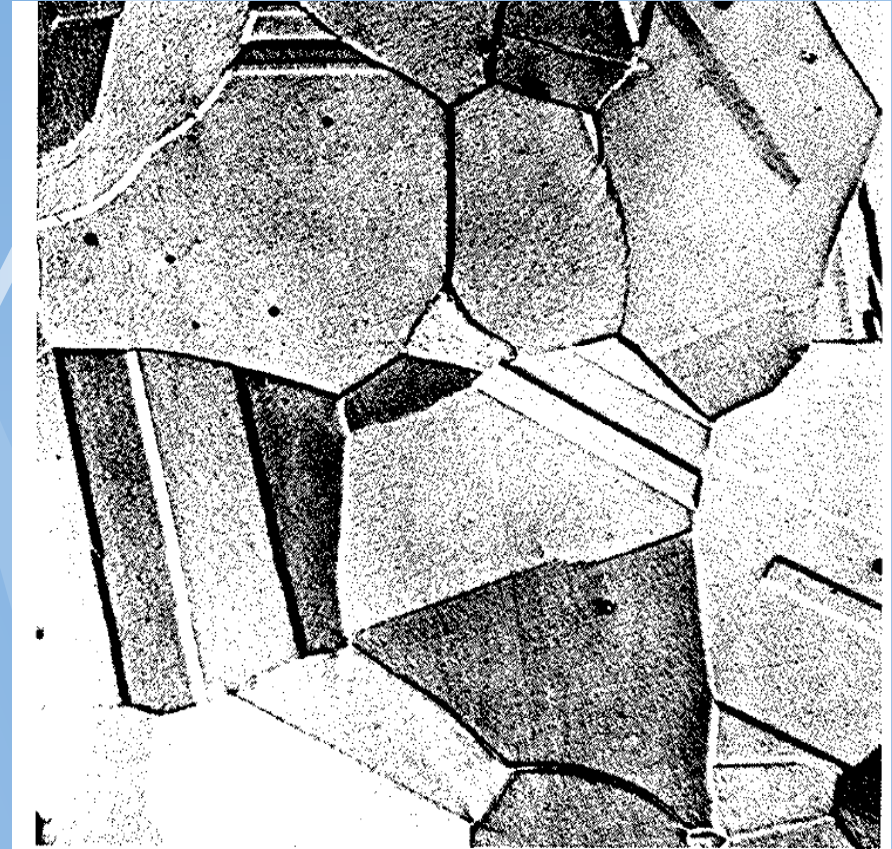
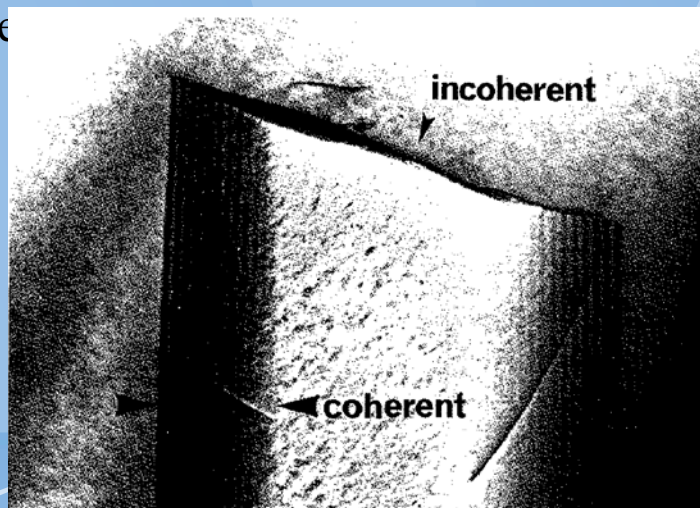


A screw dislocation. (Arthur L. Ruoff, *Materials Science* © 1973. Reprinted by permission of Prentice-Hall, Inc., Englewood Cliffs, N.J.)

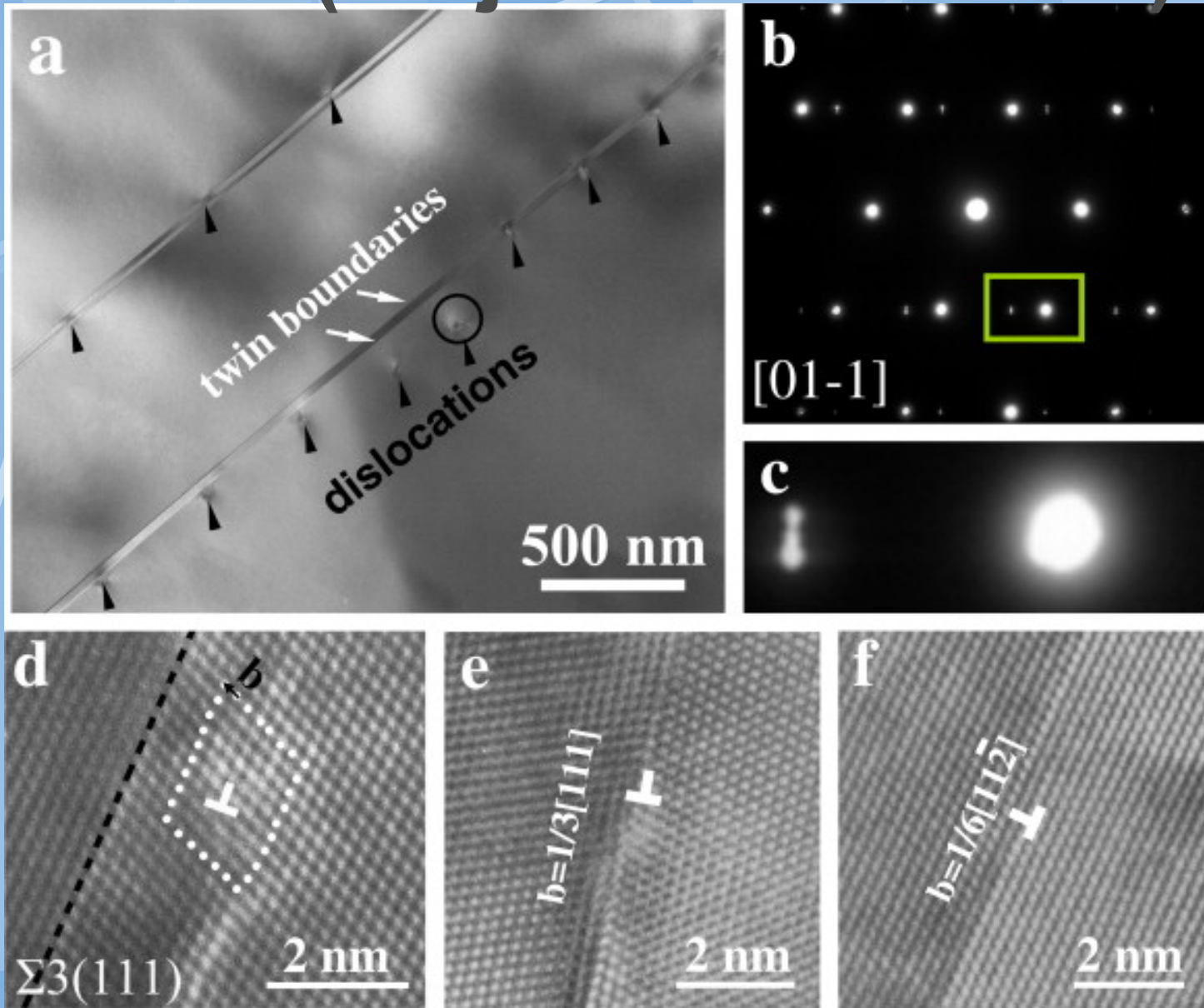
# Plošné poruchy



Dvojčata, hranice nízkoúhlové a vysoko.  
Koh

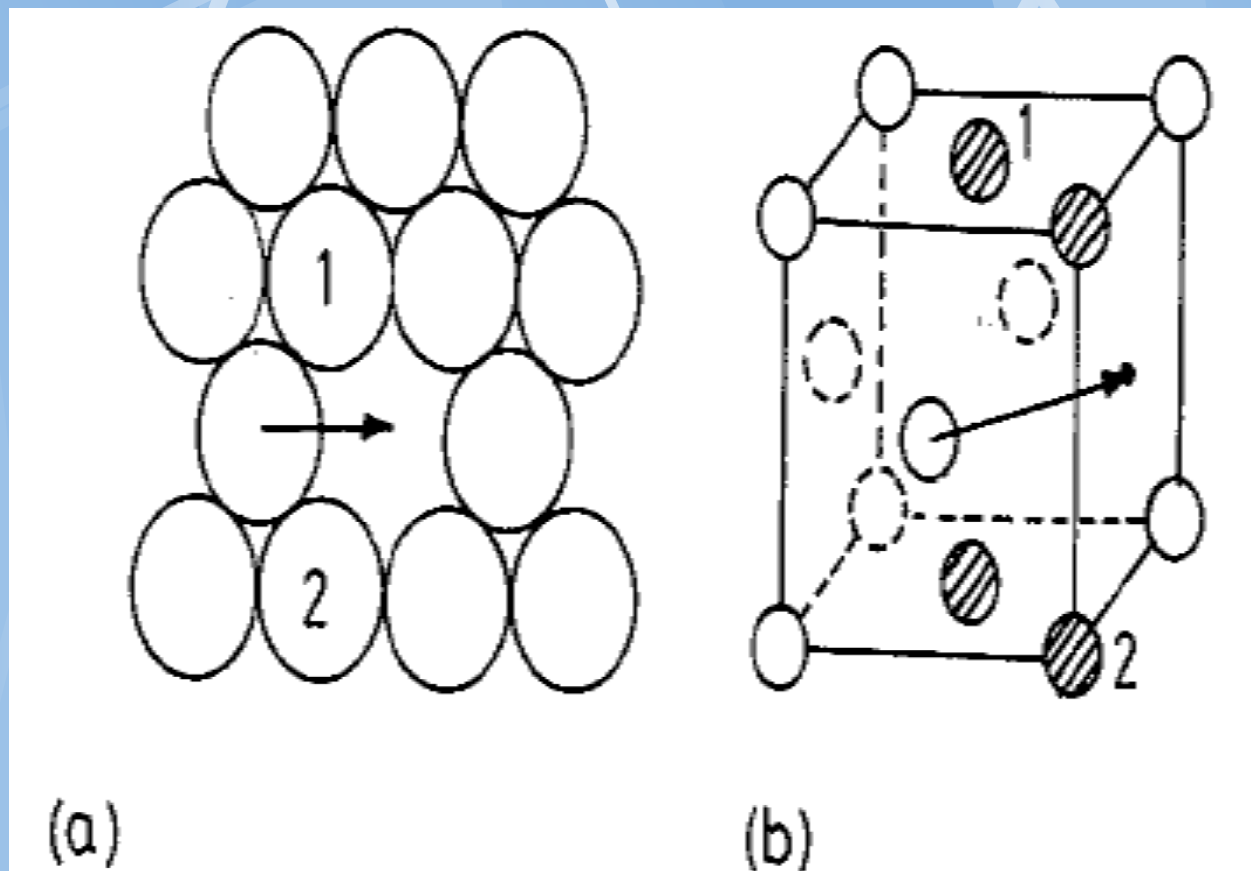


# HTEM (dvojčata a dislokace)

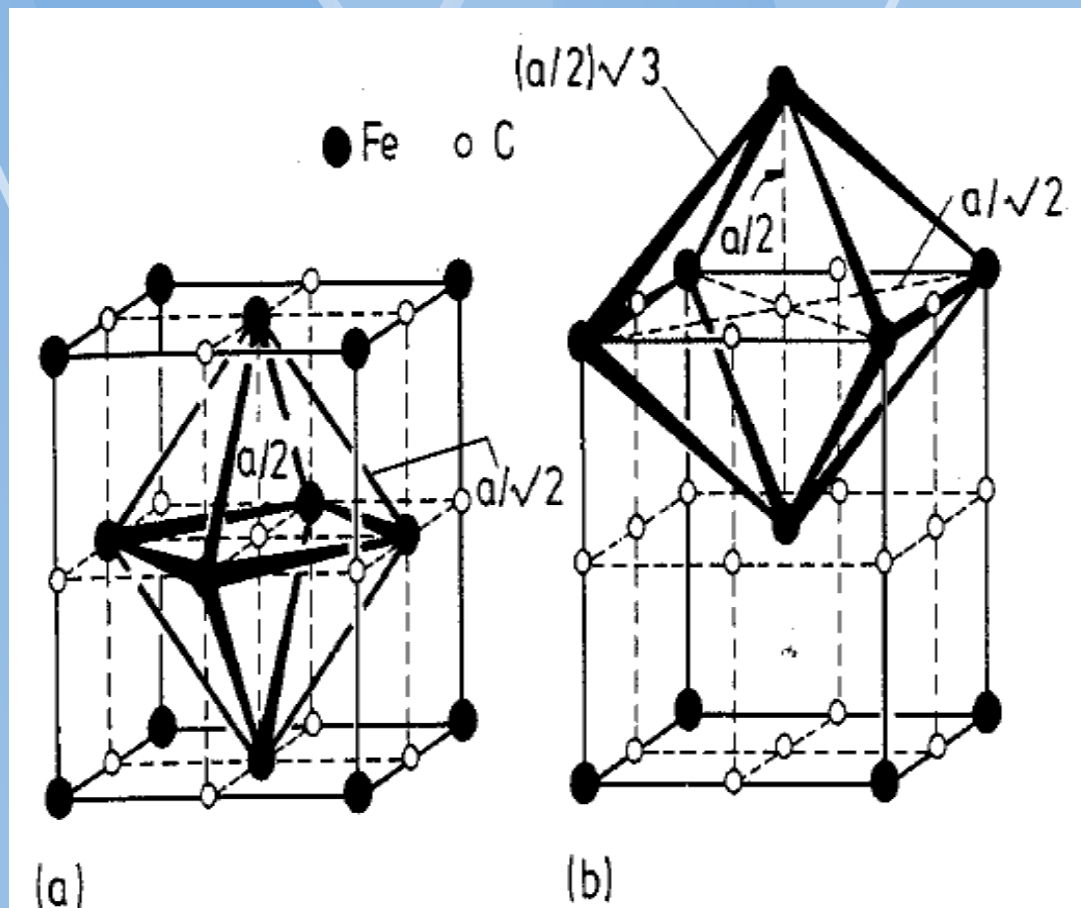
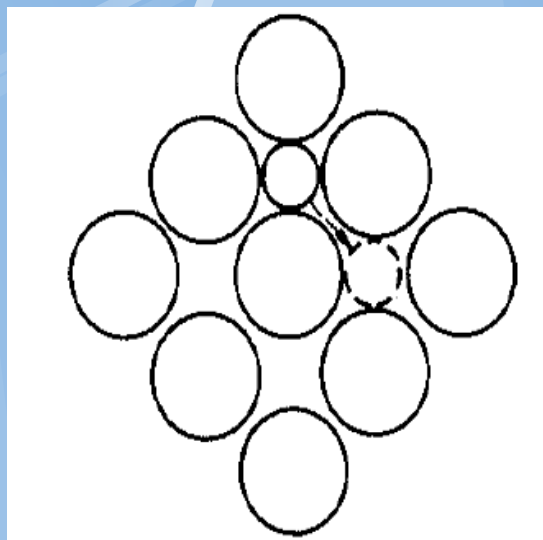


# Atomární mechanismy difúze

## Vakanční mechanismus - substituční

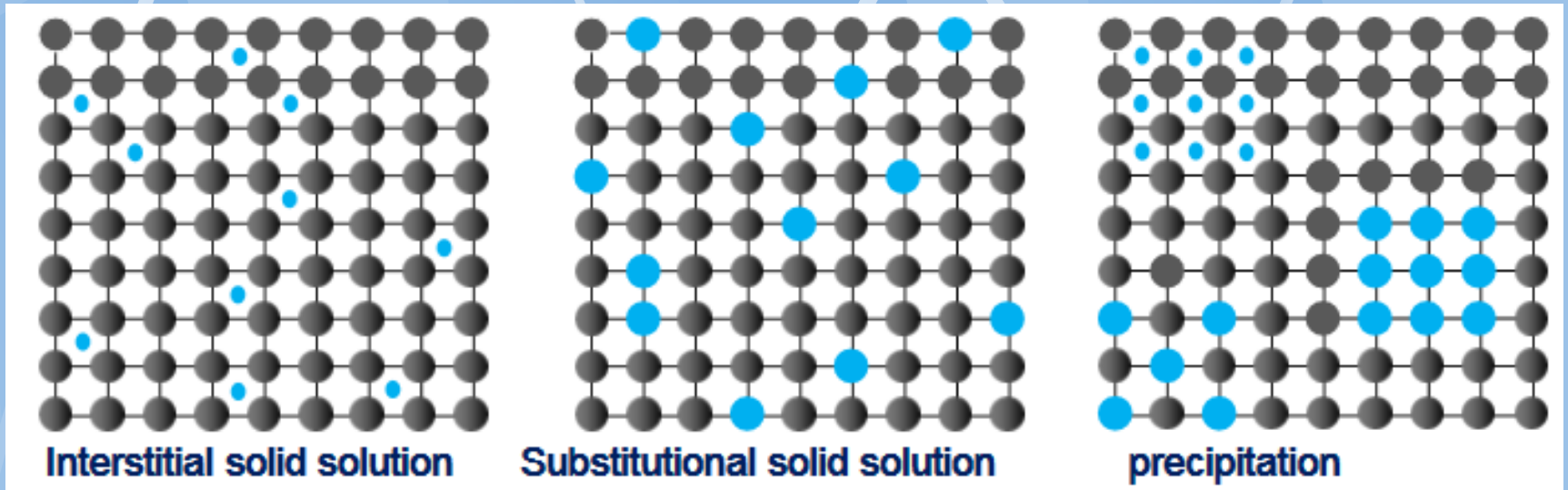


# Vakanční mechanismus -intersticiální





# Tuhé roztoky a precipitáty



# Interstitial diffusion

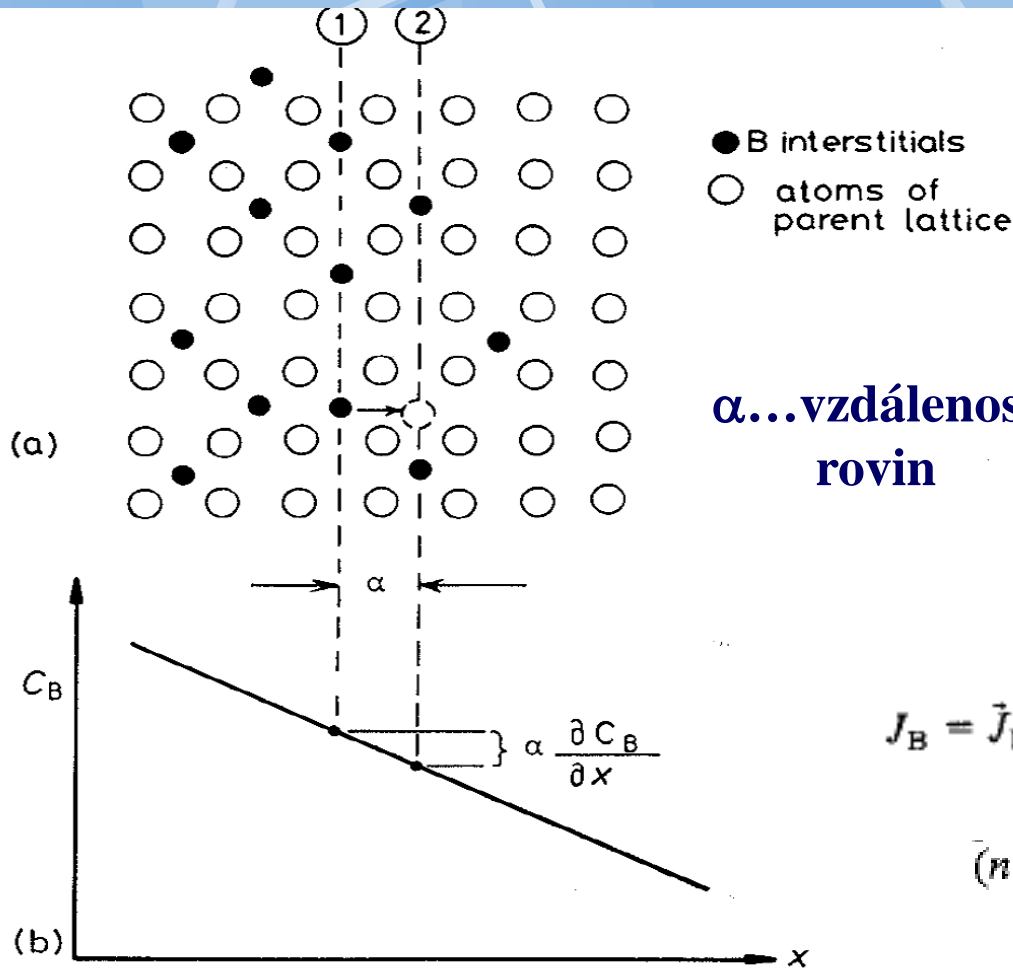


Fig. 2.5 Interstitial diffusion by random jumps in a concentration gradient.

$\Gamma_B$ ...frekvence náhodných termických přeskoků  
 $n_1, n_2$ ...počet atomů B v rovině 1 a 2

$$\bar{J}_B = \frac{1}{6} \Gamma_B n_1 \quad \text{atoms m}^{-2} \text{ s}^{-1}$$

$$\bar{J}_B = \frac{1}{6} \Gamma_B n_2 \quad \text{atoms m}^{-2} \text{ s}^{-1}$$

$$J_B = \bar{J}_B - \bar{J}_B = \frac{1}{6} \Gamma_B (n_1 - n_2)$$

$$(n_1 - n_2) = \alpha (C_B(1) - C_B(2))$$

**Pak:**

# 1. Fickův zákon

$$J_B = -\left(\frac{1}{6}\Gamma_B\alpha^2\right)\frac{\partial C_B}{\partial x} \quad \text{atoms m}^{-2} \text{ s}^{-1}$$

Kde označíme

$$D_B = \frac{1}{6}\Gamma_B\alpha^2$$

tím

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

**1. Fickův**  
zákon

$D_B$ ...intrinsic difusivity (vnitřní  
difúzní koeficient)

**POZOR:  $\Gamma_B$  a tím i  $D_B$  závisí na koncentraci B  
ale i dalších složek.**

$\Gamma_B$  může záviset i na směru přeskoků (nekubické mřížky)

„Náhodná procházka“

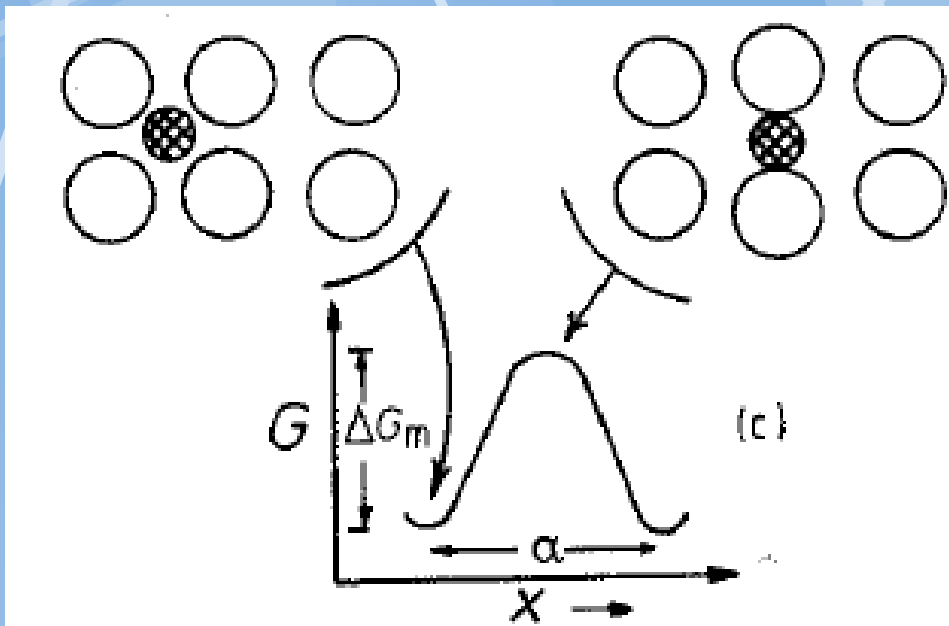
vede k:

$$r = \alpha\sqrt{(\Gamma t)}$$

$$r = 2.4\sqrt{(Dt)}$$

# Difúze a teplota

J... ovlivňují nejen termické kmity atomů  $v$  ale i energetická bariera  $\Delta G$  a počet okolních nor  $z$



$$\Gamma_B = zu \exp \frac{-\Delta G_m}{RT}$$

**Protože:**

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S$$

**Tak:**

$$D_B = \left[ \frac{1}{6} \alpha^2 zu \exp \frac{\Delta S_m}{R} \right] \exp \frac{-\Delta H_m}{RT}$$

**Což je Arrheniovská závislost:**

$$D_B = D_{B0} \exp \frac{-Q_{ID}}{RT}$$

# Arrheniova závislost D

$$D_B = D_{B0} \exp \frac{-Q_{ID}}{RT}$$

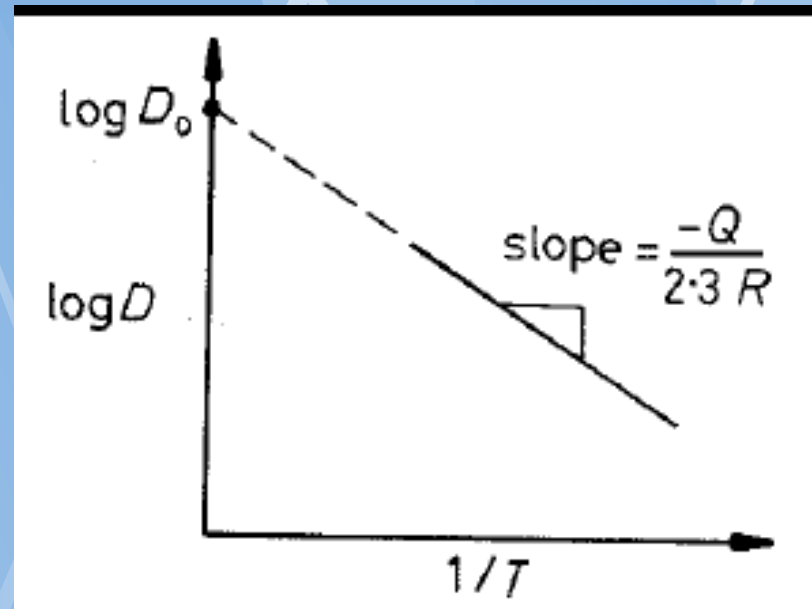
kde

$$D_{B0} = \frac{1}{6} \alpha^2 z v \exp \frac{\Delta S_m}{R}$$

$$Q_{ID} = \Delta H_m$$

**Linearizace:**

$$\log D = \log D_0 - \frac{Q}{2.3 R} \left( \frac{1}{T} \right)$$



**Table 2.1 Experimental Diffusion Data for Interstitials in Ferritic (bcc) Iron**

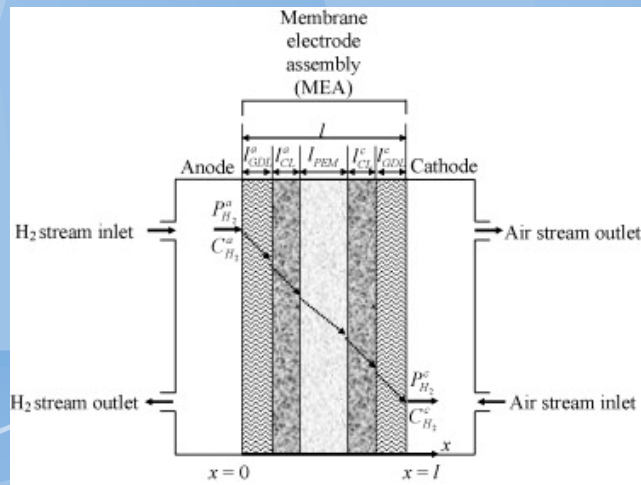
Solute	$D_0/\text{mm}^2 \text{ s}^{-1}$	$Q/\text{kJ mol}^{-1}$	Ref.
C	2.0	84.1	2
N	0.3	76.1	3
H	0.1	13.4	4

# Stacionární difúze – gradient c se nemění

Vzniká po ustavení stacionárního stavu (membrány)

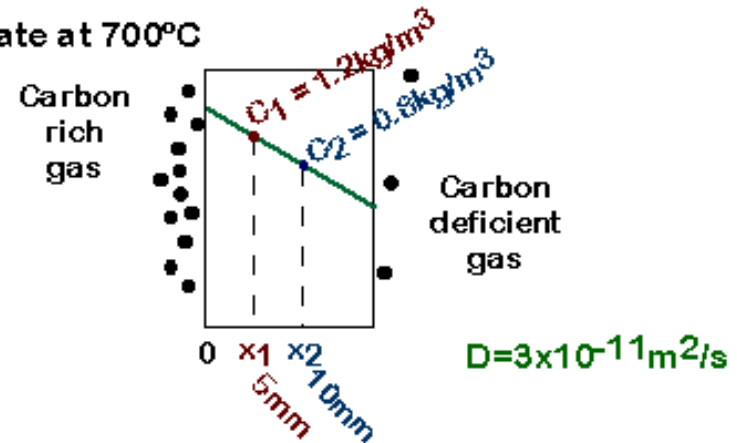
$$\frac{\partial C}{\partial x} = \frac{0 - C_H}{l} = \text{konst.}$$

$$J_H = \frac{D_H C_H}{l}$$



## EXAMPLE: STEADY STATE DIFFUSION

• Steel plate at 700°C



Q: How much carbon is transferring from the rich to deficient side?

$$J = -D \frac{C_2 - C_1}{x_2 - x_1} = 2.4 \times 10^{-9} \frac{\text{kg}}{\text{m}^2 \text{s}}$$

Anderson 205-5.13

Viz analogie vedení tepla

# Nestacionární difúze

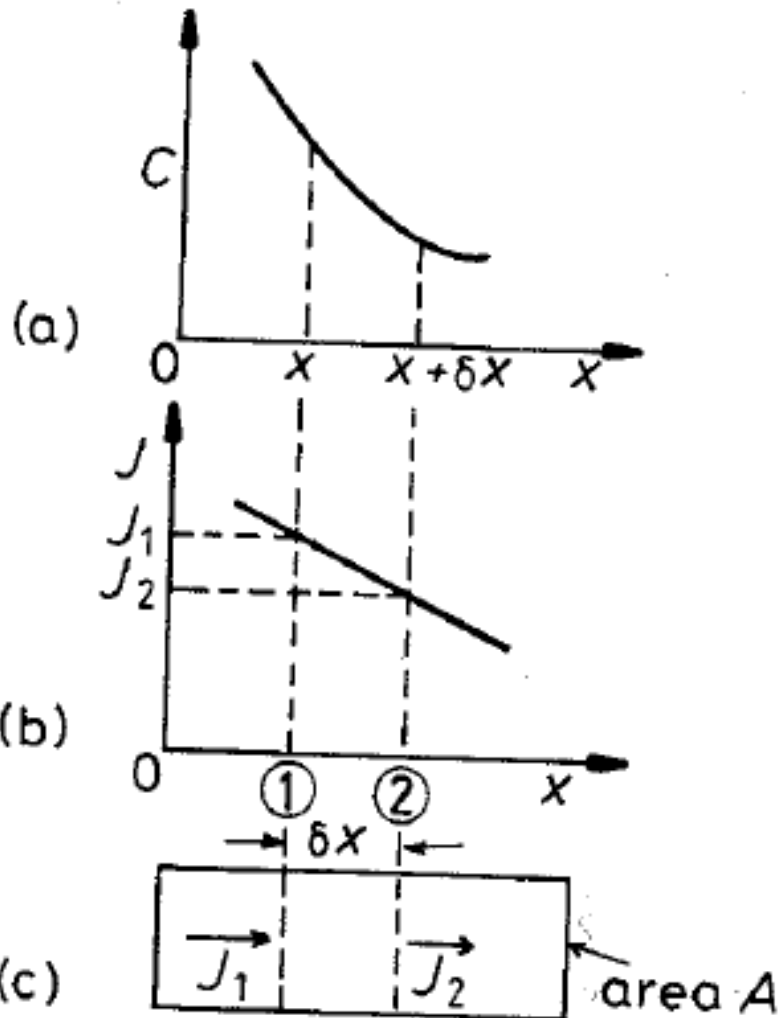


Fig. 2.8 The derivation of Fick's second law.

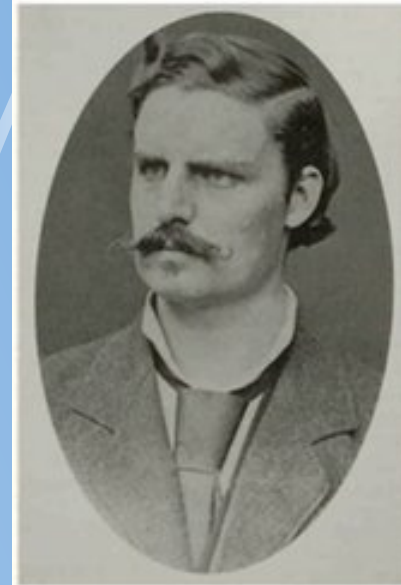
$$\delta C_B = \frac{(J_1 - J_2)A\delta t}{A\delta x}$$

$$J_2 = J_1 + \frac{\partial J}{\partial x} \delta x$$

$$\frac{\partial C_B}{\partial t} = -\frac{\partial J_B}{\partial x}$$

$$\frac{\partial C_B}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left( D_B \frac{\partial C_B}{\partial x} \right)$$

$$\frac{\partial C_B}{\partial t} = D_B \frac{\partial^2 C_B}{\partial x^2}$$

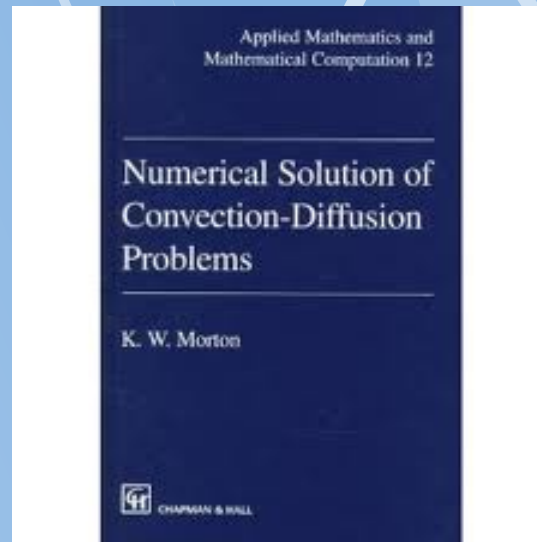
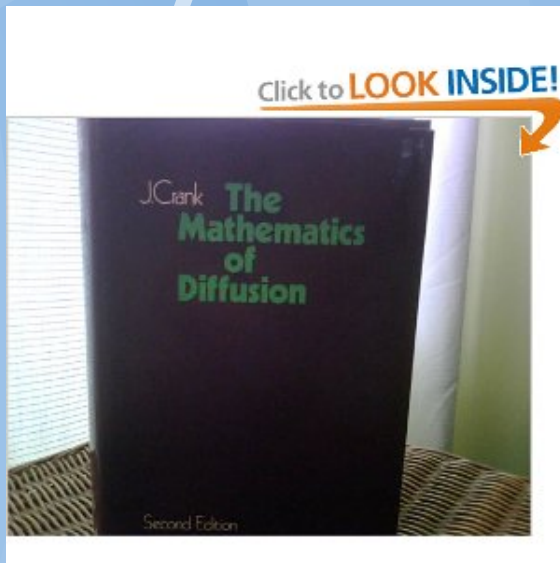


Adolf Fick

## 2. Fickův zákon

# Řešení difúzních rovnic

- analytické řešení (přesné, integrace difúzní rovnice)
- numerické řešení (aproximace blížící se přesnému řešení, viz seminář (EXCEL, Wolfram alpha))



## Problém:

- difúzní rovnice (2.Fickův z.)
- okrajové podmínky (konkrétní případ)

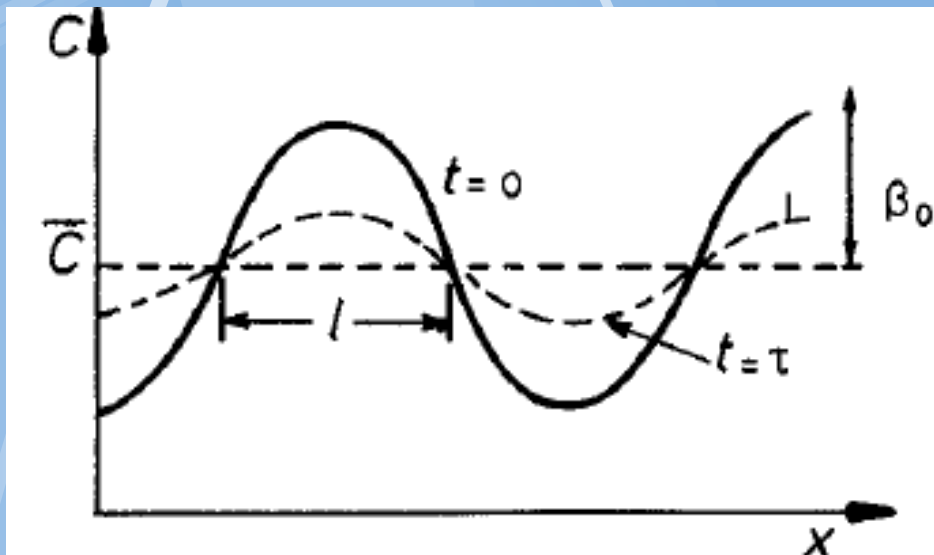
<http://farside.ph.utexas.edu/teaching/329/lectures/node74.html>

[http://ceeserver.cee.cornell.edu/cee6550/Site/Lecture%20Notes\\_files/ch4\\_diffusion\\_v1.pdf](http://ceeserver.cee.cornell.edu/cee6550/Site/Lecture%20Notes_files/ch4_diffusion_v1.pdf)



# Příklady analytických řešení

## - homogenizace (jednoduchá aproximace)



$$C = \bar{C} + \beta_0 \sin \frac{\pi x}{l}$$

Výchozí  
profil

Anal. řešení

$$C = \bar{C} + \beta_0 \sin \left( \frac{\pi x}{l} \right) \exp \frac{-t}{\tau}$$

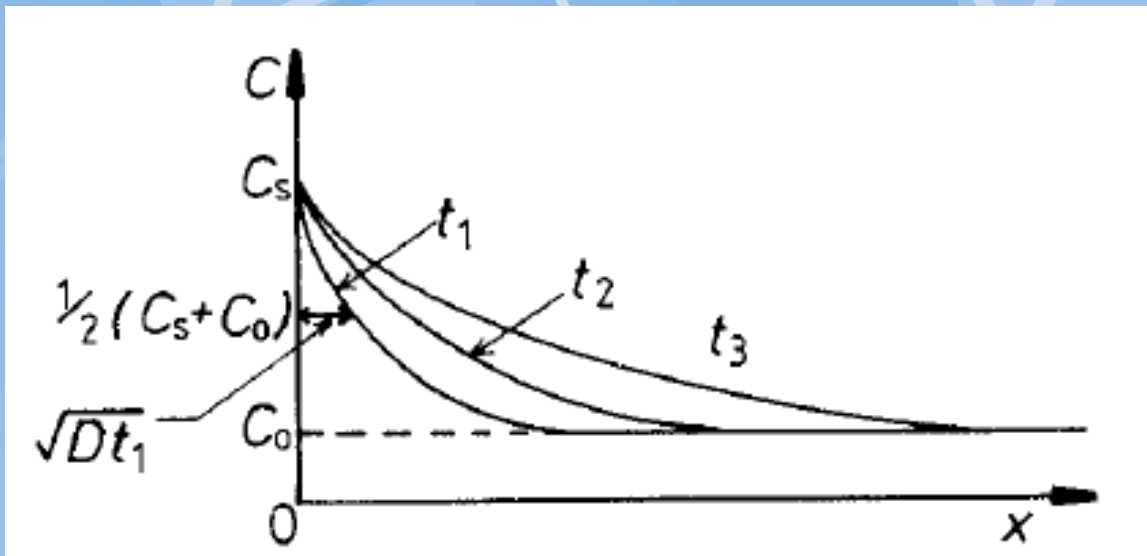
kde

$$\tau = \frac{l^2}{\pi^2 D_B}$$

$$\beta = \beta_0 \exp \frac{-t}{\tau}$$

Další analytická řešení: Shewmon: Diffusion in solid, Mc.Graw Hill, Newe York, 1963

# Nauhličování



## Problém:

-difúzní rovnice  
(2.Fickův z.)

- okrajové  
podmínky: situace  
v čase 0,  $C_s$  konst.  
 $C_\infty=0$

$$C = C_s - (C_s - C_0) \operatorname{erf} \left( \frac{x}{2\sqrt{(Dt)}} \right)$$

kde

$$\operatorname{erf}(z) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^z \exp(-y^2) dy$$

Pro nauhličení

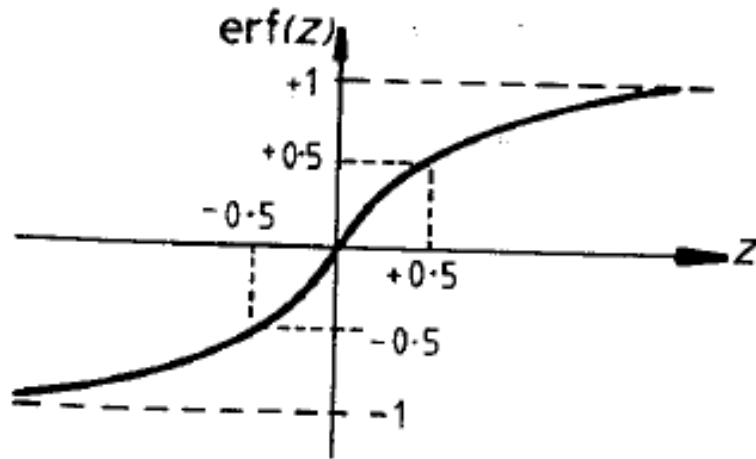
$$C = C_0 \operatorname{erf} \left( \frac{x}{2\sqrt{(Dt)}} \right)$$

$$x \approx \sqrt{(Dt)}$$

Floušťka pro  $C=(C_0 + C_\infty)/2$

Analogicky pro oduhličení

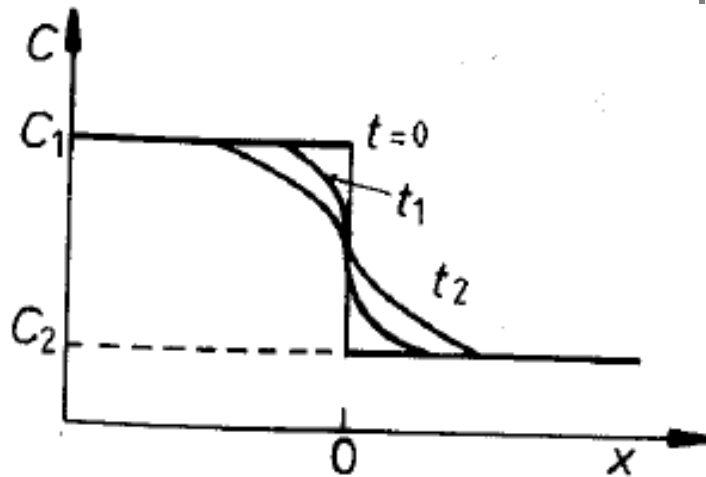
# Difúzní pár



$$C = \left(\frac{C_1 + C_2}{2}\right) - \left(\frac{C_1 - C_2}{2}\right) \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{(Dt)}}\right)$$

(a)

$$x \approx \sqrt{(Dt)}$$



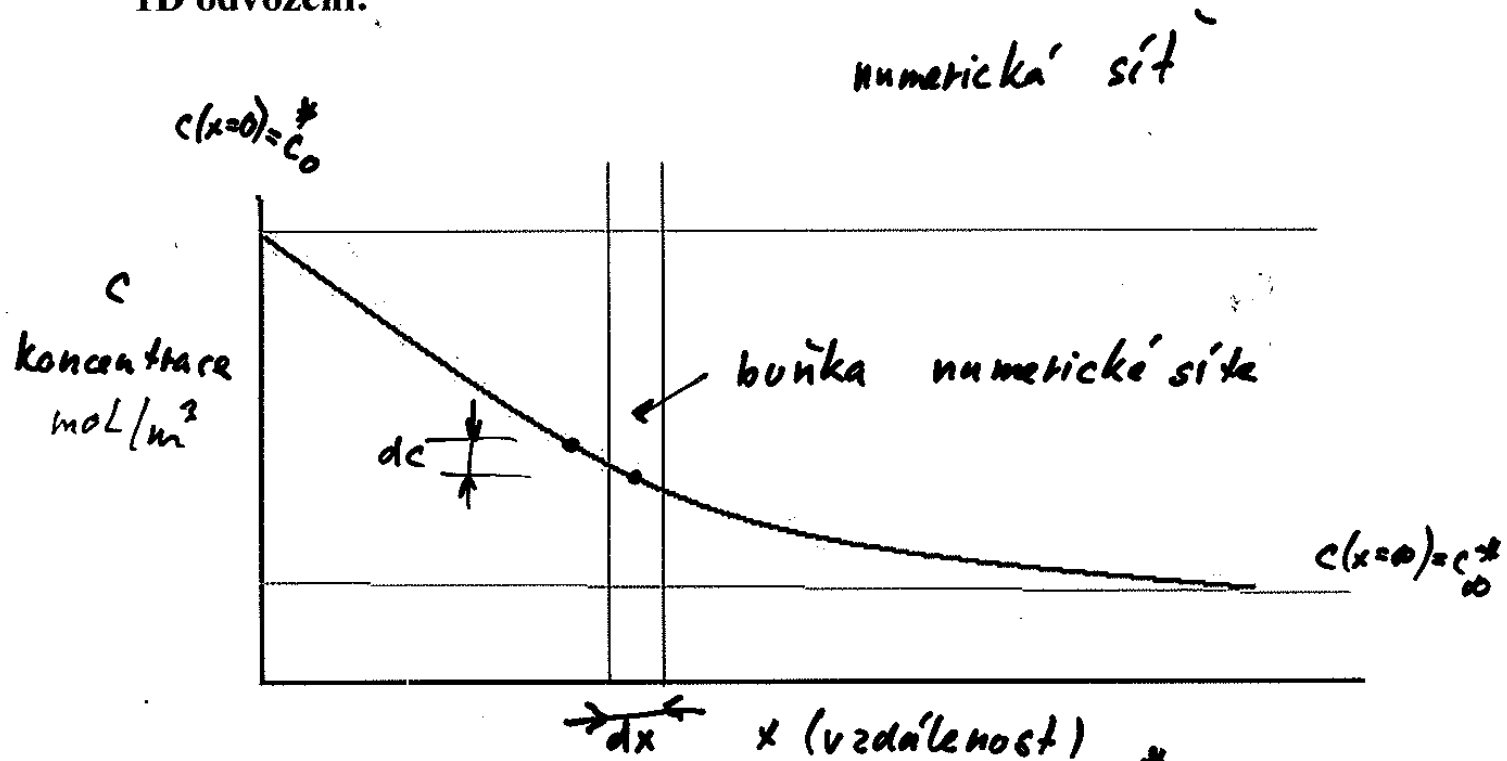
(b)

**Modelování viz DICTRA**

- výpočty Difúzních koeficientů z mobilit spec model pro reálné chování

# Numerické řešení

1D odvození:



1. Fickův zákon:

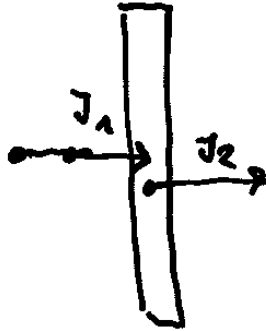
$$J = -S \cdot D \cdot \frac{dc}{dx} \quad [\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}]$$

$$\Rightarrow \frac{dJ}{dx} = -S D \frac{d^2c}{dx^2}$$

# Látkové toky

2 Fickův zákon:

krok času:  $dt$



$$dc = \frac{dn}{V} = \frac{-dJ \cdot dt}{S \cdot dx} = - \left( -S \cdot D \cdot \frac{d^2c}{dx^2} \right) \frac{dt}{S} = +D \cdot \frac{d^2c}{dx^2} \cdot dt$$

$$\Rightarrow \boxed{\frac{dc}{dt} = D \cdot \frac{d^2c}{dx^2}}$$

3D:

1. Fickův zákon:

$$\vec{J}_B = -D_B \cdot \frac{\partial C_B}{\partial \vec{r}}$$

2. Fickův zákon:

$$\frac{\partial C_B}{\partial t} = D_B \cdot \frac{\partial^2 C_B}{\partial \vec{r}^2}$$

Analytické řešení:

1. + 2. Fz + okrajové podmínky

např. pro obrázek výše:

$$\boxed{c = (c_0 - c_\infty) \cdot \operatorname{erf}(\sqrt{2Dt})}$$

# Difúze v pevných látkách - Autodifúze (vakančně substituční mechanismus)

Autodifúze- difúze  $A^*$  v  $A$ : měří se značkovanými isotopy.

$$D_A^* = D_A = \frac{1}{6} \alpha^2 \Gamma$$

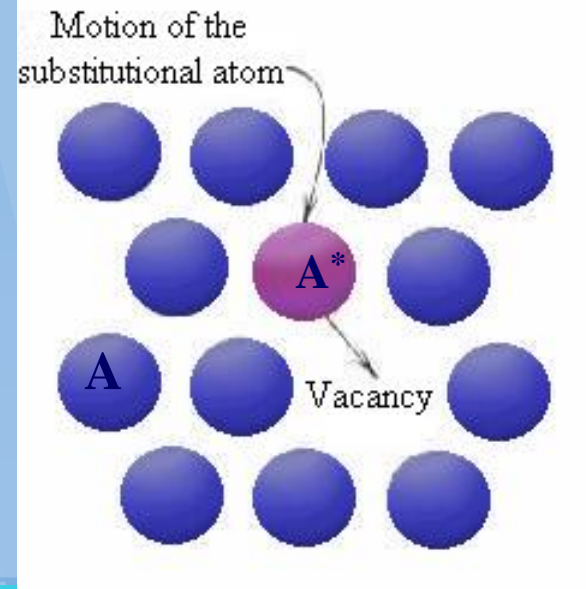
Exaktně vzato se jedná vlastně o difúzi vakancí

$\Gamma_B$ ...frekvence náhodných přeskoků,  $\alpha$ ...vzdálenost atomárních rovin

Model předpokládá: že směr skoku nezávisí na skoku předcházejícím což platí dobře pro intersticiální ale nikoliv přesně pro substituční přeskoky.

Pozor skok zpět je pravděpodobnější je nutno zavést korelační faktor  $f < 1$

$$D_A^* = f D_A = f \cdot \alpha^2 \Gamma / 6$$



# Frekvence přeskočků

Je pravděpodobnost energie potřebné k překonání nukleační bariéry

$$\Gamma = vz X_v \exp \frac{-\Delta G_m}{RT}$$

Kde  $\exp(-\Delta G_m/RT)$

z ...Počet nejbližších sousedů

$X_v$  ...pravděpodobnost výskytu vakance daná molárním zlomkem vakancí

Pokud je termodynamická rovnováha pro termické vakance tj.

$$X_v = X_v^e$$

$$X_v^e = \exp \frac{-\Delta G_v}{RT}$$

Po shrnutí získáváme:

$$D_A = \frac{1}{6} \alpha^2 z v \exp \frac{-(\Delta G_m + \Delta G_v)}{RT}$$

Neboť:  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$

$$D_A = \frac{1}{6} \alpha^2 z v \exp \frac{\Delta S_m + \Delta S_v}{R} \exp - \left( \frac{\Delta H_m + \Delta H_v}{RT} \right)$$

Vztah lze napsat jako

$$D_A = D_0 \exp \frac{-Q_{SD}}{RT}$$

kde

$$D_0 = \frac{1}{6} \alpha^2 z v \exp \frac{\Delta S_m + \Delta S_v}{R}$$

a

Aktivační energie substituční difúze:

$$Q_{SD} = \Delta H_m + \Delta H_v$$

# Parametry autodifúze:

**Table 2.2 Experimental Data for Substitutional Self-Diffusion in Pure Metals at Atmospheric Pressure**

Data selected mainly from A.M. Brown and M.F. Ashby, 'Correlations of Diffusion Constants', *Acta Metallurgica*, 28:1085 (1980).

Class	Metal	$T_m$ K	$D_0$ $\text{mm}^2 \text{s}^{-1}$	$Q$ $\text{kJ mol}^{-1}$	$\frac{Q}{RT_m}$	$\frac{D(T_m)}{\mu\text{m}^2 \text{s}^{-1}}$
bcc (rare earths)	$\epsilon$ -Pu	914	0.3	65.7	8.7	53
	$\delta$ -Ce	1071	1.2	90.0	10.1	49
	$\gamma$ -La	1193	1.3	102.6	10.4	42
	$\gamma$ -Yb	1796	1.2	121.0	8.1	3600
bcc (alkali metals)	Rb	312	23	39.4	15.2	5.8
	K	337	31	40.8	14.6	15
	Na	371	24.2	43.8	14.2	16
	Li	454	23	55.3	14.7	9.9
bcc (transition metals)	$\beta$ -Tl	577	40	94.6	19.7	0.11
	Eu	1095	100	143.5	15.8	14
	Er	1795	451	302.4	20.3	0.71
	$\alpha$ -Fe*	1811	200	239.7	15.9	26
	$\delta$ -Fe*	1811	190	238.5	15.8	26
	$\beta$ -Ti	1933	109	251.2	15.6	18
	$\beta$ -Zr	2125	134	273.5	15.5	25
	Cr	2130	20	308.6	17.4	0.54
	V	2163	28.8	309.2	17.2	0.97
	Nb	2741	1240	439.6	19.3	5.2
	Mo	2890	180	460.6	19.2	0.84
	Ta	3269	124	413.3	15.2	31
W	3683	4280	641.0	20.9	3.4	

Pro stejný typ  
mřížky:

$$Q/RT_m$$

...konstantní, úměrný  
bodu tání  $T_m$

bcc a hcc cca 18

Dif. Coef. Autodifuze při tání:

$$D(T_m)$$

je cca  $(10^{-12} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1})$

Látky se stejnou strukturou  
mřížky a stejným typem  
vazby mají koeficient  
autodifúze za stejné  
homologické teploty  $T/T_m$   
stejný.

$$\text{i.e. } D(T/T_m) = \text{constant.}$$

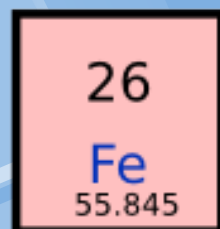


Class	Metal	$\frac{T_m}{K}$	$\frac{D_0}{\text{mm}^2 \text{ s}^{-1}}$	$\frac{Q}{\text{kJ mol}^{-1}}$	$\frac{Q}{RT_m}$	$\frac{D(T_m)}{\mu\text{m}^2 \text{ s}^{-1}}$
hcp*	Cd	594	c 5	76.2	15.4	0.99
			⊥ c 10	79.9	16.2	0.94
	Zn	692	c 13	91.6	15.9	1.6
			⊥ c 18	96.2	16.7	0.98
	Mg	922	c 100	134.7	17.6	2.3
			⊥ c 150	136.0	17.8	2.9
fcc	Pb	601	137	109.1	21.8	0.045
	Al	933	170	142.0	18.3	1.9
	Ag	1234	40	184.6	18.0	0.61
	Au	1336	10.7	176.9	15.9	1.3
	Cu	1356	31	200.3	17.8	0.59
	Ni	1726	190	279.7	19.5	0.65

Anizotropie difúze

Class	Metal	$\frac{T_m}{K}$	$\frac{D_0}{\text{mm}^2 \text{ s}^{-1}}$	$\frac{Q}{\text{kJ mol}^{-1}}$	$\frac{Q}{RT_m}$	$\frac{D(T_m)}{\mu\text{m}^2 \text{ s}^{-1}}$
	β-Co	1768	83	283.4	19.3	0.35
	γ-Fe <sup>†</sup>	1805	49	284.1	18.9	0.29
	Pd	1825	20.5	266.3	17.6	0.49
	Th	2023	120	319.7	19.0	6.6
	Pt	2046	22	278.4	16.4	0.17
tet*	β-Sn	505	c 770	107.1	25.5	0.0064
			⊥ c 1070	105.0	25.0	0.015
diamond cubic	Ge	1211	440	324.5	32.3	$4.4 \times 10^{-5}$
	Si	1683	$0.9 \times 10^6$	496.0	35.5	$3.6 \times 10^{-4}$

# Isotopy Fe



All isotopes of Iron have 26 protons. Therefore, they are **chemically identical**. On the other hand, the nuclear properties among isotopes can be **very different**.

Mass=55.845 is the abundance-averaged mass of the stable isotopes of Iron

26p 28n Fe-54 STABLE	26p 29n Fe-55 2.7 years	26p 30n Fe-56 STABLE	26p 31n Fe-57 STABLE	26p 32n Fe-58 STABLE	26p 32n Fe-59 44 days	26p 33n Fe-60 1E6 years
-------------------------------	----------------------------------	-------------------------------	-------------------------------	-------------------------------	--------------------------------	----------------------------------

Each iron isotope has a different number of neutrons

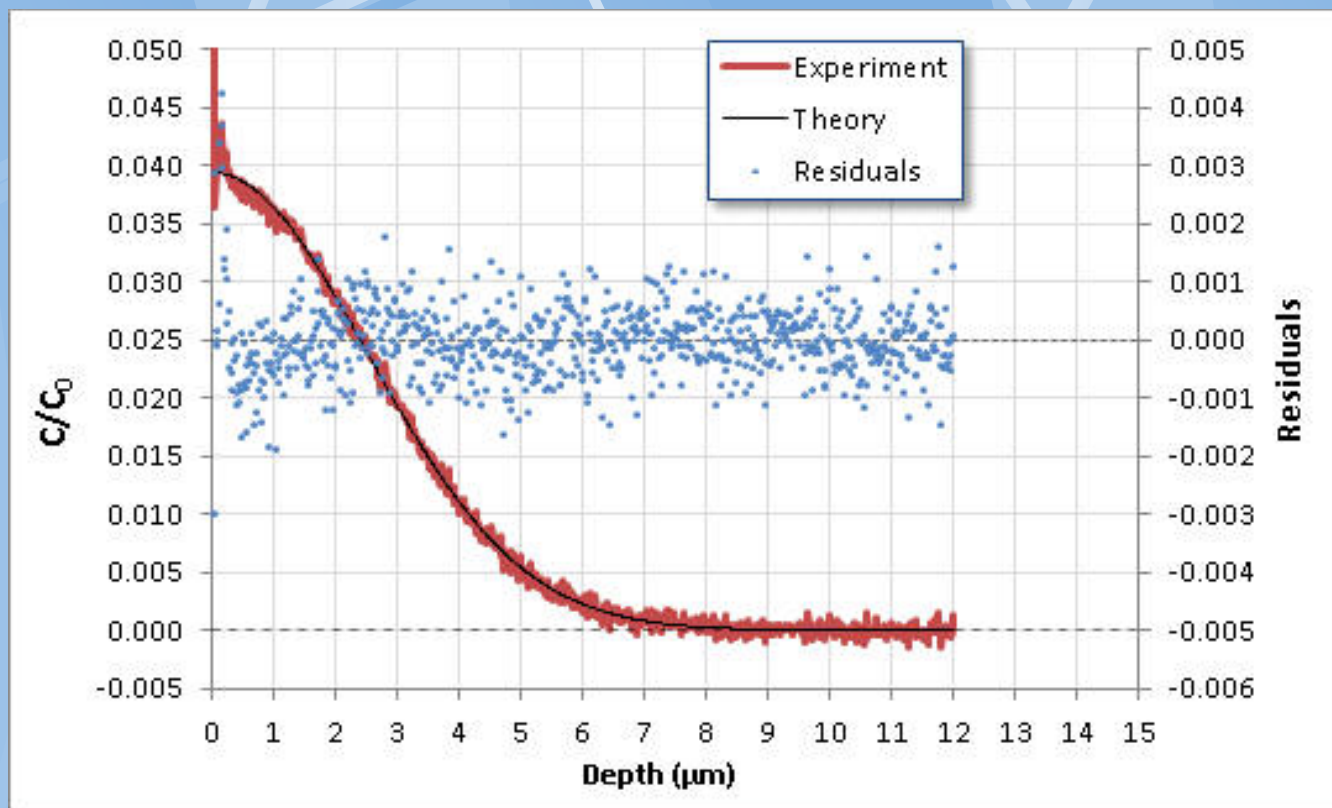
Unstable isotopes decay in one way or another.

This one emits an electron from the nucleus (called a beta-particle), converting a neutron into a proton and becoming Cobalt-59, with 27 protons and 31 neutrons.

It does this with a half-life of 44 days. So after 44 days, half of your Iron-59 would have turned into Co-59, which is stable.

# Experimentální měření autodifúze

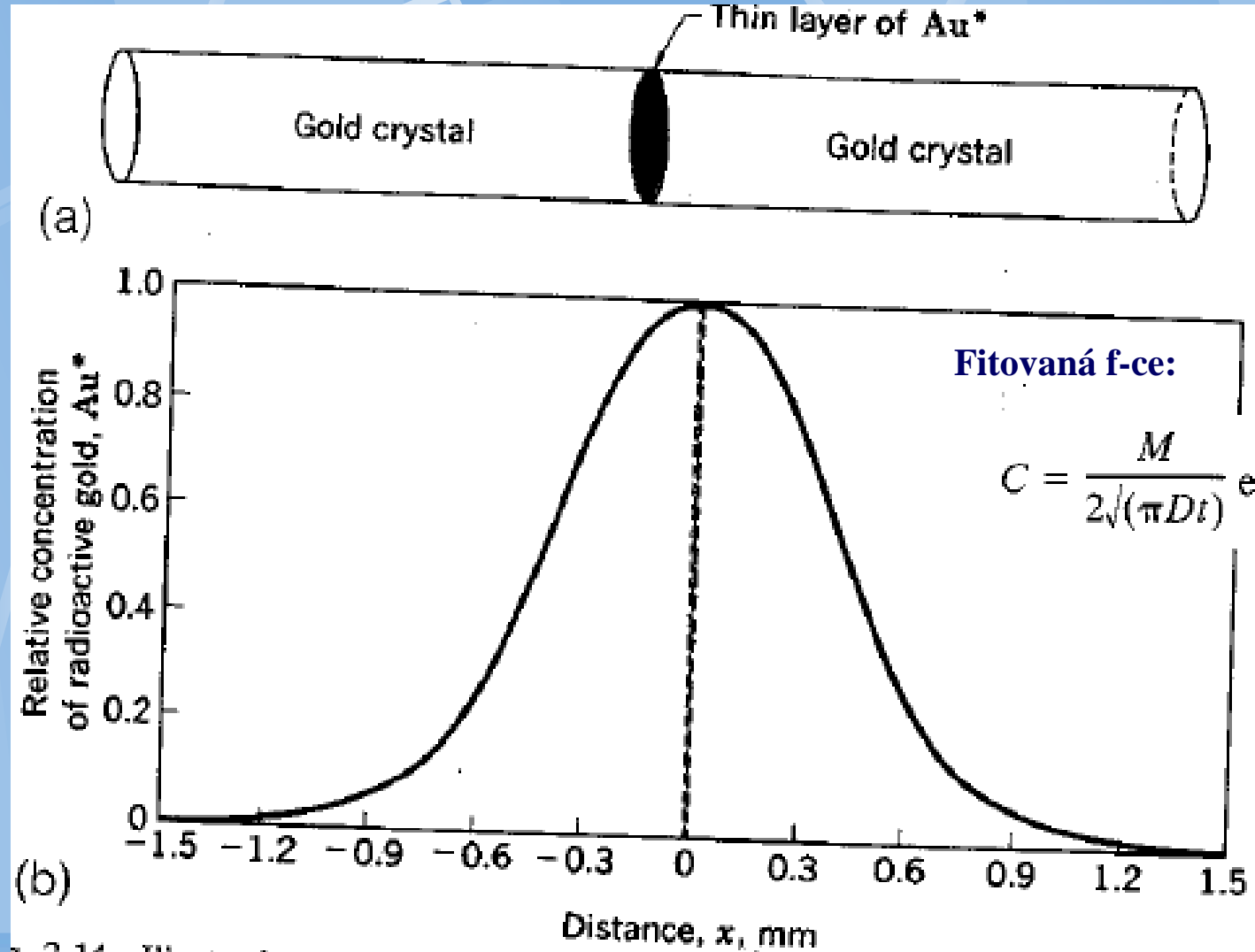
Metoda měření aktivity obrušovaného vzorku



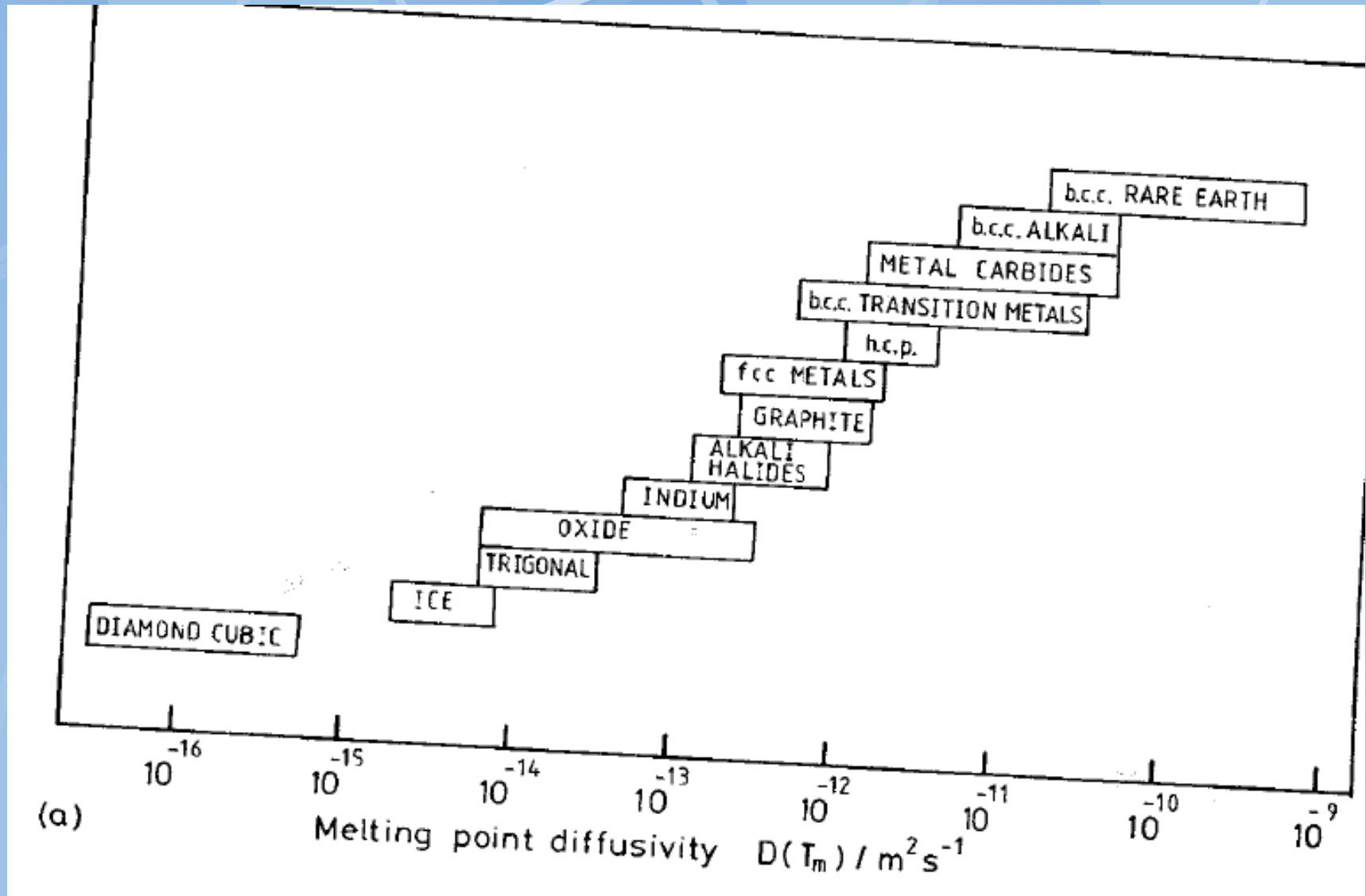
Používání isotopů,  
měření aktivity  
odbrušovaných vrstev,  
fitování.

# Měření autodifúze

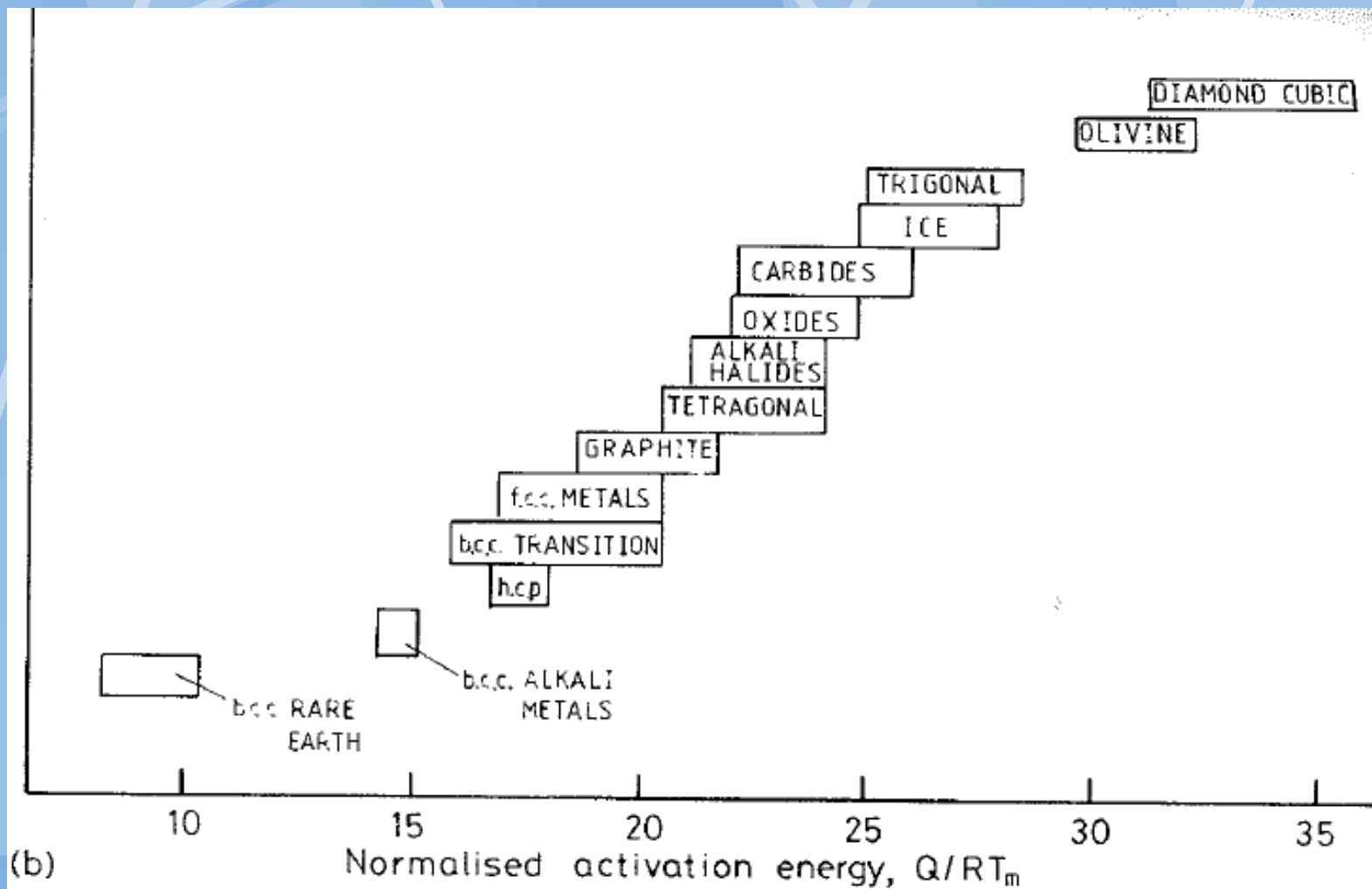
M...hmotnost  
napařeného  
isotopu



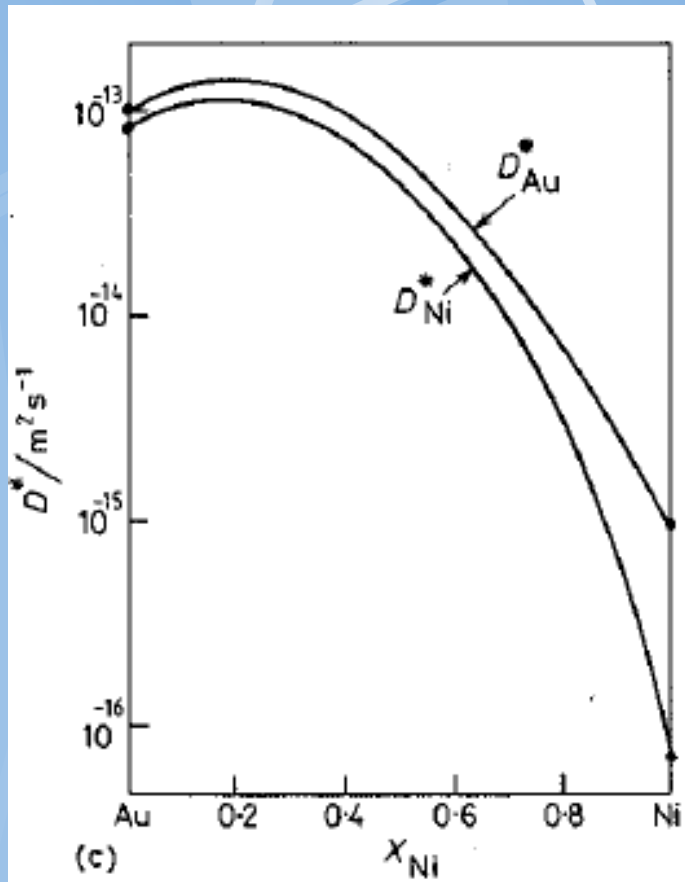
# Autodifúze blízko bodu tání



# Normalizovaná aktivační energie autodifúze



# Stopová difúze v binárních soustavách



**Experiment a vyhodnocení viz.  
koeficient autodifúze.**

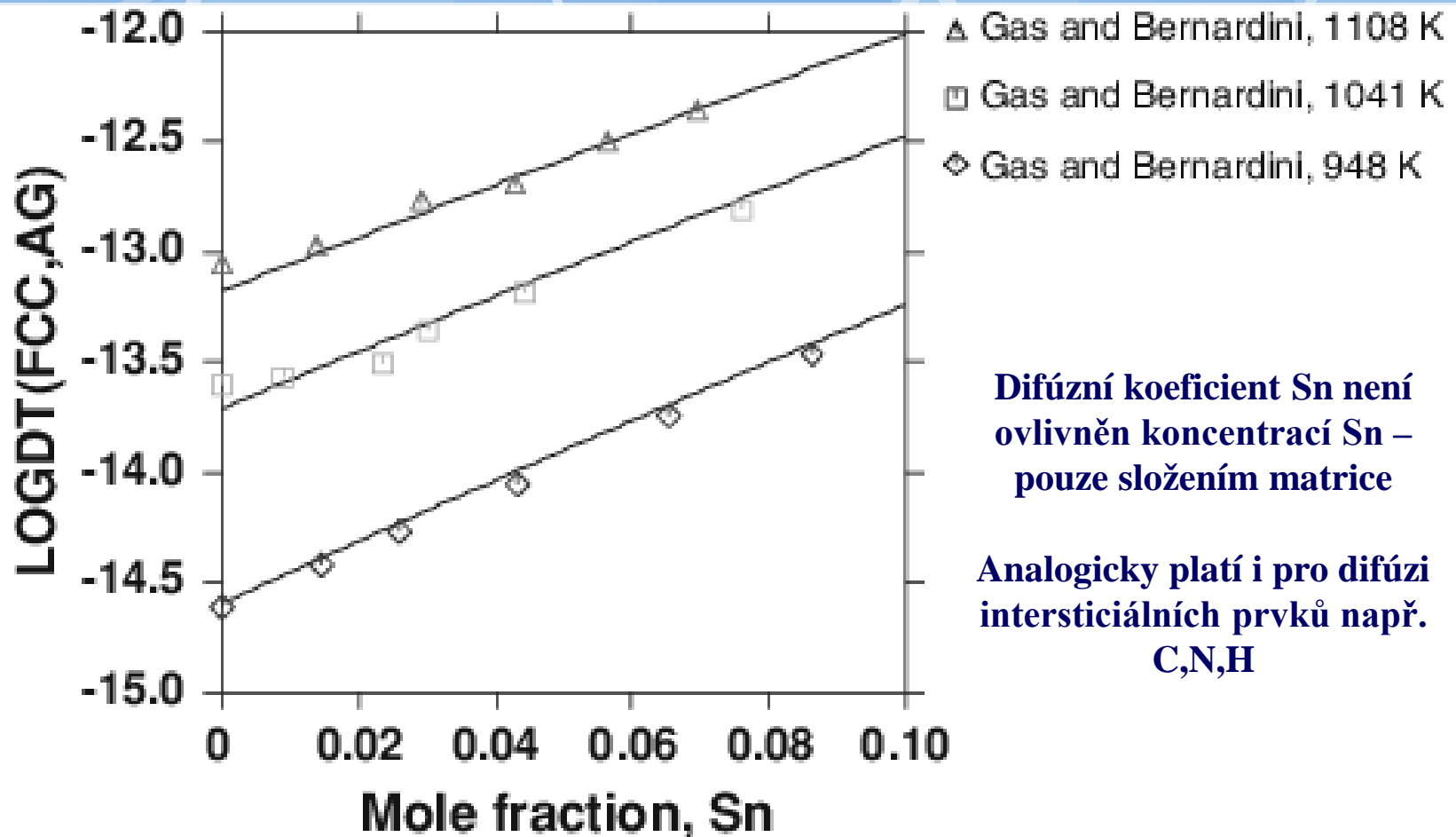
$$C = \frac{M}{2\sqrt{(\pi Dt)}} \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right)$$

$$D_B^* = M_B^* RT = M_B RT$$

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

# Stopová difúze $c_i \rightarrow 0$

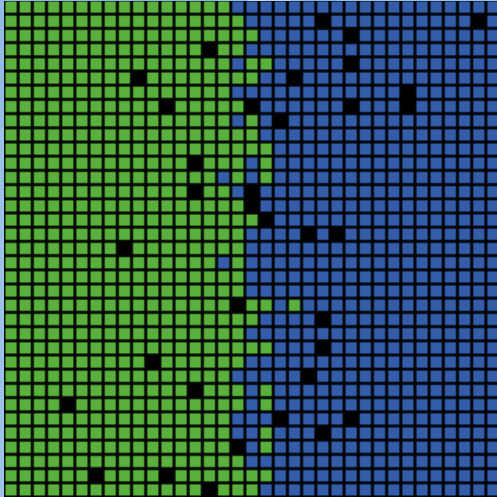
Koeficient stopové difúze Sn v FCC Ag



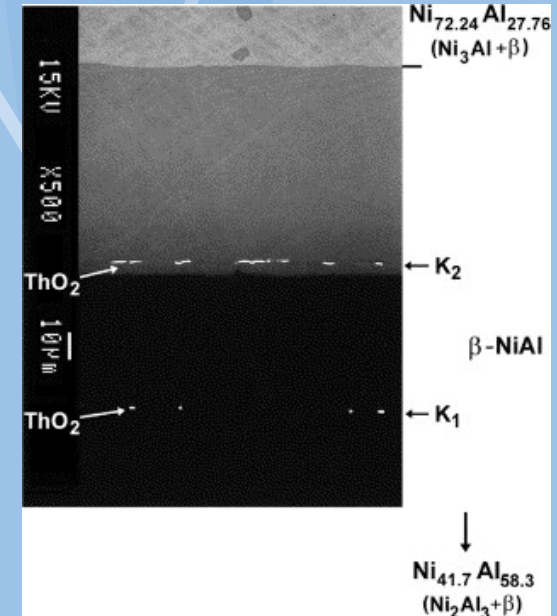
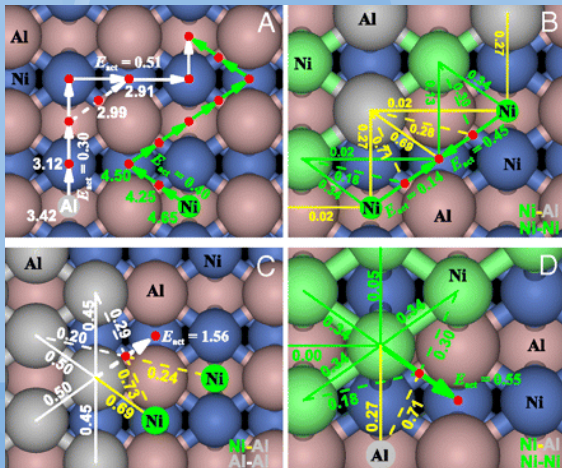
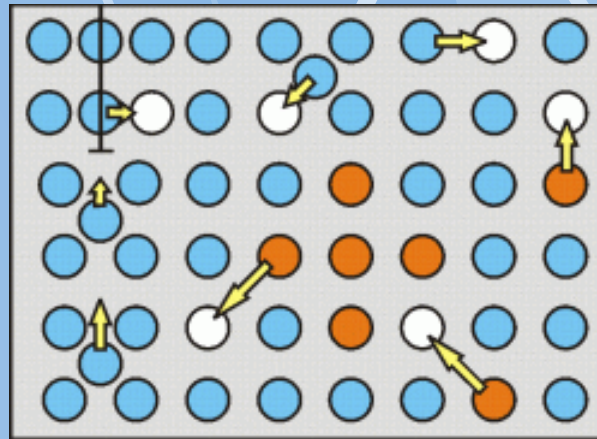


# Difúze v substitučních slitinách

Aproximace



Skutečnost  
(vícefázové  
soustavy):



# Látkové toky v binární soustavě

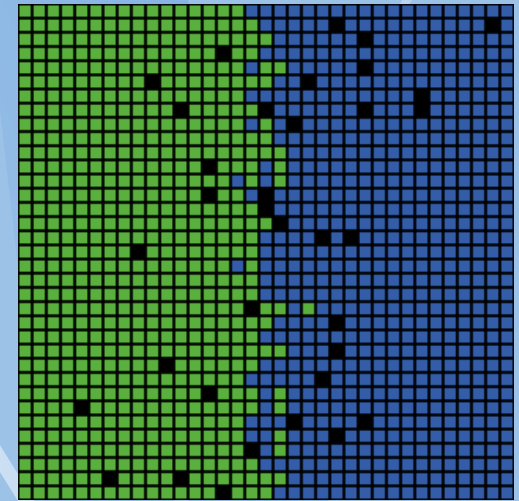
Látkové toky přes danou  
krystalovou rovinu

$$J_A = -D_A \frac{\partial C_A}{\partial x}$$

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

$D_A, D_B \dots$  intrinsic (vnitřní)  
diffusion coefficient, nebo  
také mřížkové (lattice) dif.  
Koef.

Lattice frame of reference



Platí:

$$C_0 = C_A + C_B$$

$$\frac{\partial C_A}{\partial x} = -\frac{\partial C_B}{\partial x}$$

Tedy:

$$J_A = -D_A \frac{\partial C_A}{\partial x}$$

$$J_B = D_B \frac{\partial C_A}{\partial x}$$

Obvykle:

$$D_A > D_B$$

A pak:

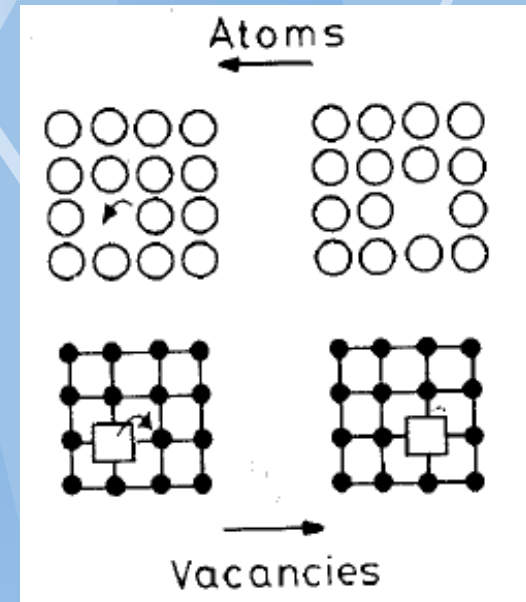
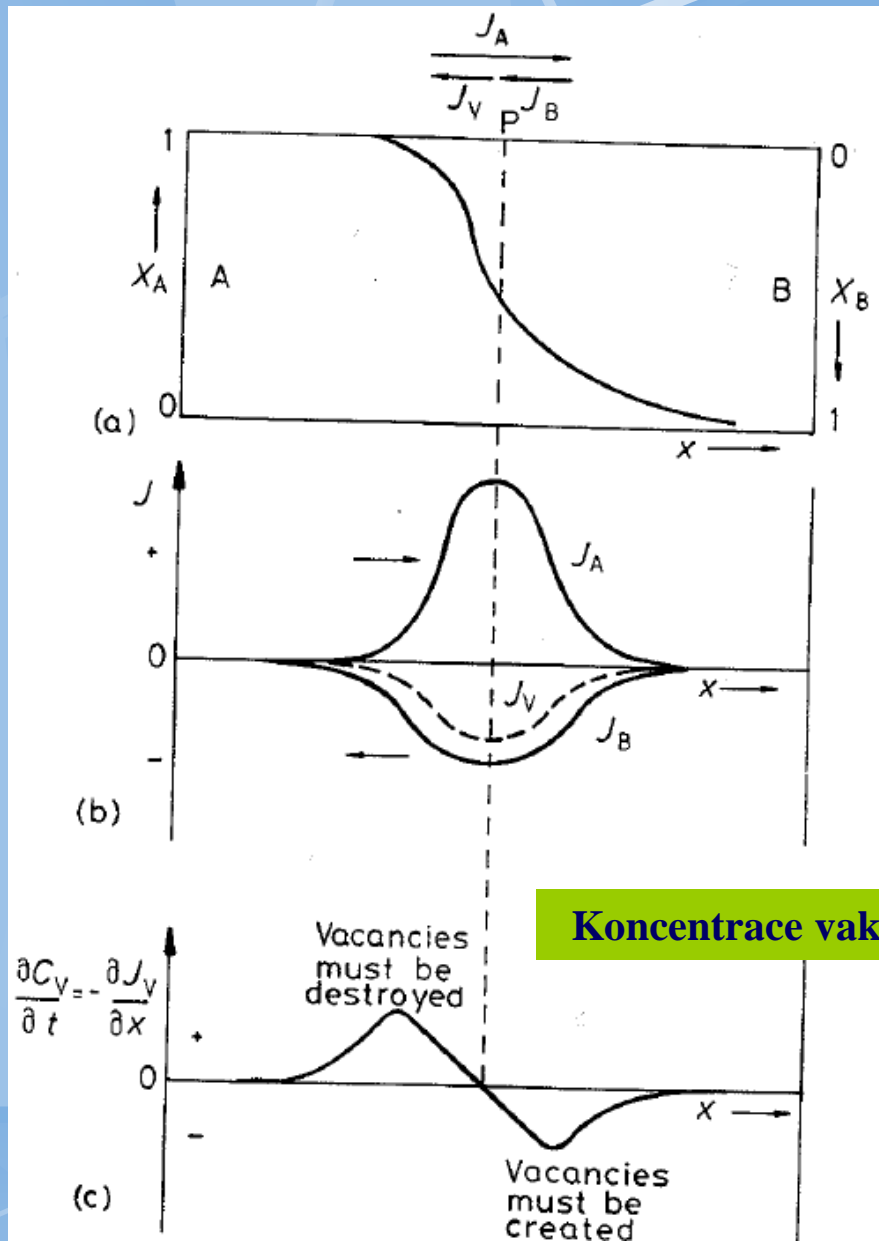
$$|J_A| > |J_B|$$

To vede k:

$$J_v = -J_A - J_B$$

# Nerovnost toků $J_A \neq J_B$

Tok složky (A,B) vyvolává tok vakancí:



Proto:

$$J_V = (D_A - D_B) \frac{\partial C_A}{\partial x}$$

Koncentrace vakancí se snaží dosáhnout rovnovážné hodnoty  $X_{Va}^E$

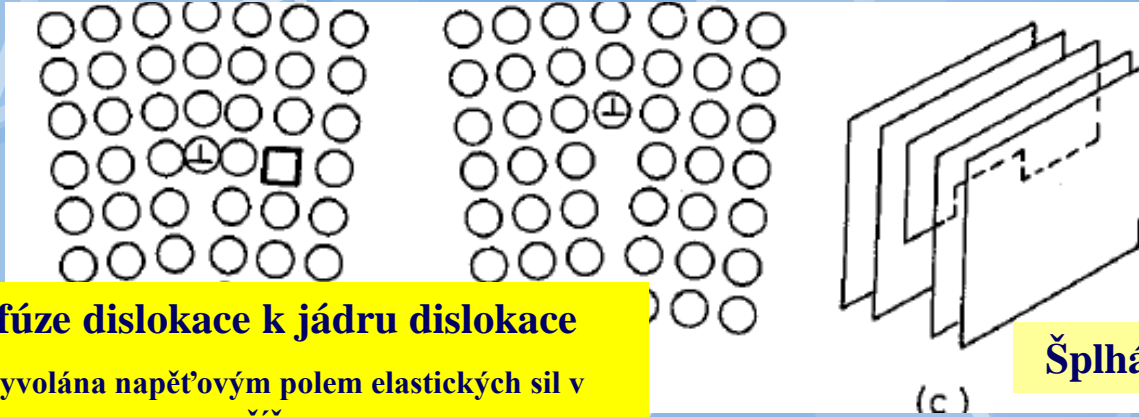
Rychlost vzniku či anihilace  $V_a$  je v různých místech vzorku odlišná a je dán vztahem:

$$\frac{\partial C_V}{\partial t} = -\frac{\partial J_V}{\partial x}$$

# Důsledky vzniku a zániku vakancí při difúzi

## Dislokace: Zdroj a nor (ponor) vakancí

Nory a zdroje vakancí

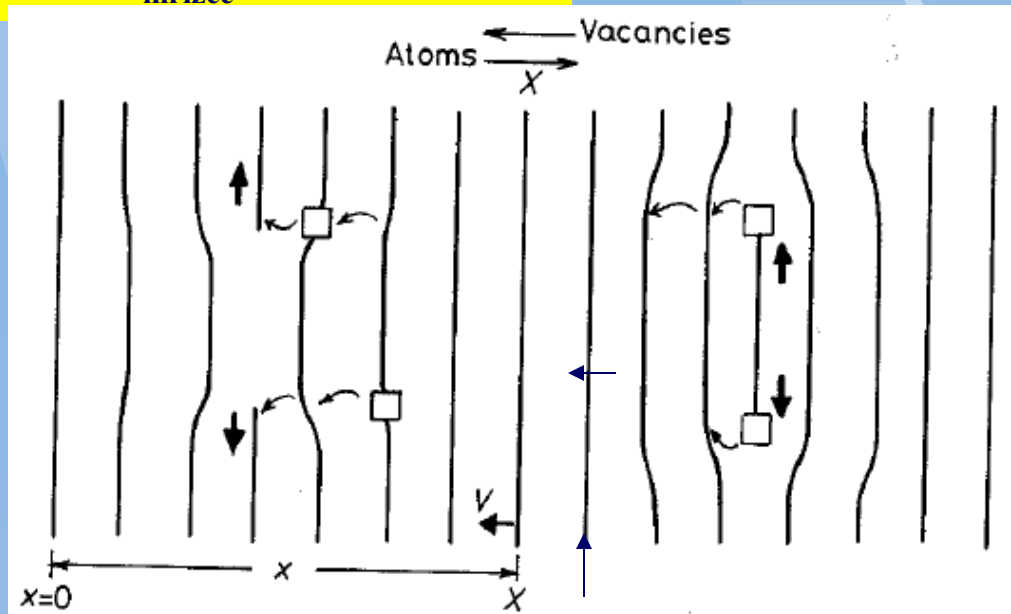


### Difúze dislokace k jádru dislokace

Je vyvolána napěťovým polem elastických sil v mřížce

### Šplhání dislokace

Vznik krystalových rovin



Zánik krystalových rovin

Posun mřížky vůči koncům vzorku.

# Vyjádření rychlosti driftu mřížky

Za časový okamžik  $\delta t$  Projde objem  $A v \cdot \delta t$  obsahující  $A v \cdot \delta t \cdot C_0$  atomů

Toto množství atomů bylo přemístěno díky toku vakancí, které prošly rovinou A za  $\delta t$  :  $J_v A \cdot \delta t$ ,

Proto po úpravách :

$$J_v = C_0 v$$

Jeli:

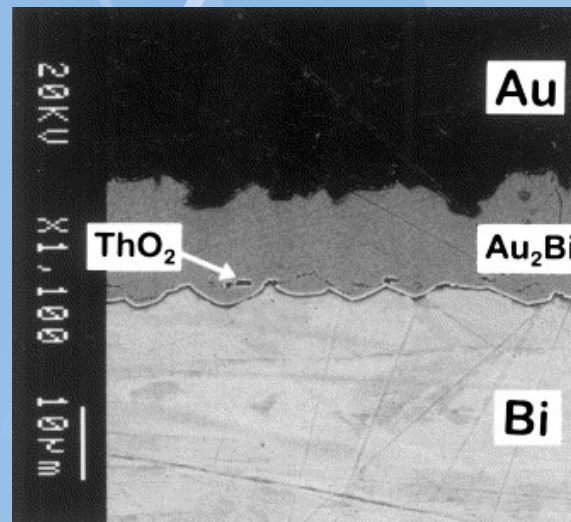
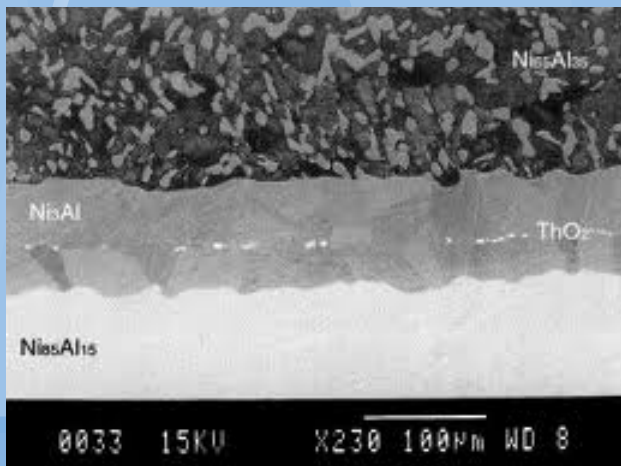
$$J_v = (D_A - D_B) \frac{\partial C_A}{\partial x}$$

Rychlost posuvu mřížky (drift) je proto:

$$v = (D_A - D_B) \frac{\partial X_A}{\partial x}$$

Kde  $X_A$  vzniklo jako:  $X_A = C_A / C_0$

Měření driftu mřížky:



Bi difunduje do Au podstatně rychleji (za vzniku Au<sub>2</sub>Bi) nežli Au do Bi

# Vliv drifu na mřížkový tok

Príspevky: Mřížkový tok  $\dot{J}_A = -D_A \partial C_A / \partial x$

Zdánlivý tok daný driftem mřížky:  $v \cdot C_A$

Celkový tok:

$$J'_A = -D_A \frac{\partial C_A}{\partial x} + v C_A$$

Doplníme za zdánlivý tok a získáme:

$$J'_A = -(X_B D_A + X_A D_B) \frac{\partial C_A}{\partial x}$$

Kde:  $X_A = C_A / C_0$  and  $X_B = C_B / C_0$

Použijeme:  $\tilde{D} = X_B D_A + X_A D_B$

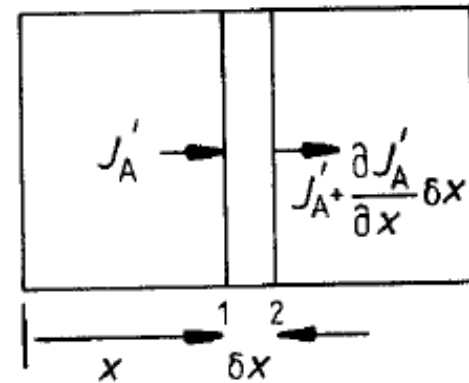
Obdržíme 1. Fickův zákon ve tvaru:

$$J'_A = -\tilde{D} \frac{\partial C_A}{\partial x}$$

interdiffusion coefficient  $\tilde{D}$

(tj. Koeficient vzájemné difúze)

Sample (i.e. laboratory)  
frame of reference



# Koeficient vzájemné difúze

(Koeficient vzájemné difúze)

interdiffusion coefficient  $\bar{D}$

Pro

Sample frame of reference

$$J'_A = -\bar{D} \frac{\partial C_A}{\partial x} \quad (1) \quad \text{Platí současně}$$

$$J'_B = -\bar{D} \frac{\partial C_B}{\partial x} = \bar{D} \frac{\partial C_A}{\partial x}$$

Tj.  $J'_B = -J'_A$

Spojíme-li (1) s

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} = -\frac{\partial J'_A}{\partial x}$$

Získáme 2. Fickův zákon pro substituční slitiny ve tvaru

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left( \bar{D} \frac{\partial C_A}{\partial x} \right)$$

kde

$$\bar{D} = X_B D_A + X_A D_B$$

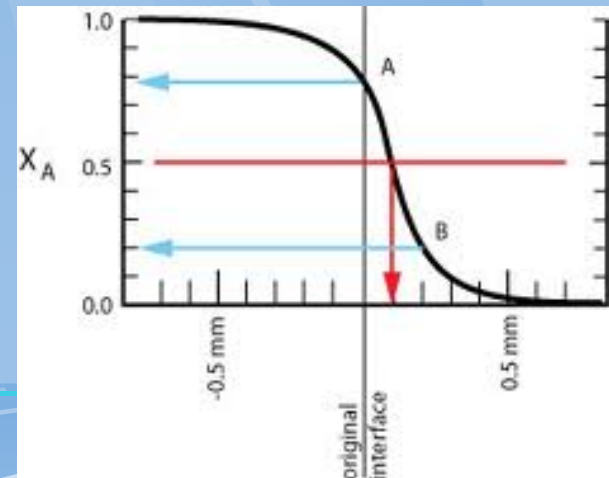
Darkenova rovnice

Pro intersticiální slitiny (nedochází k driftu mřížky) a platí:

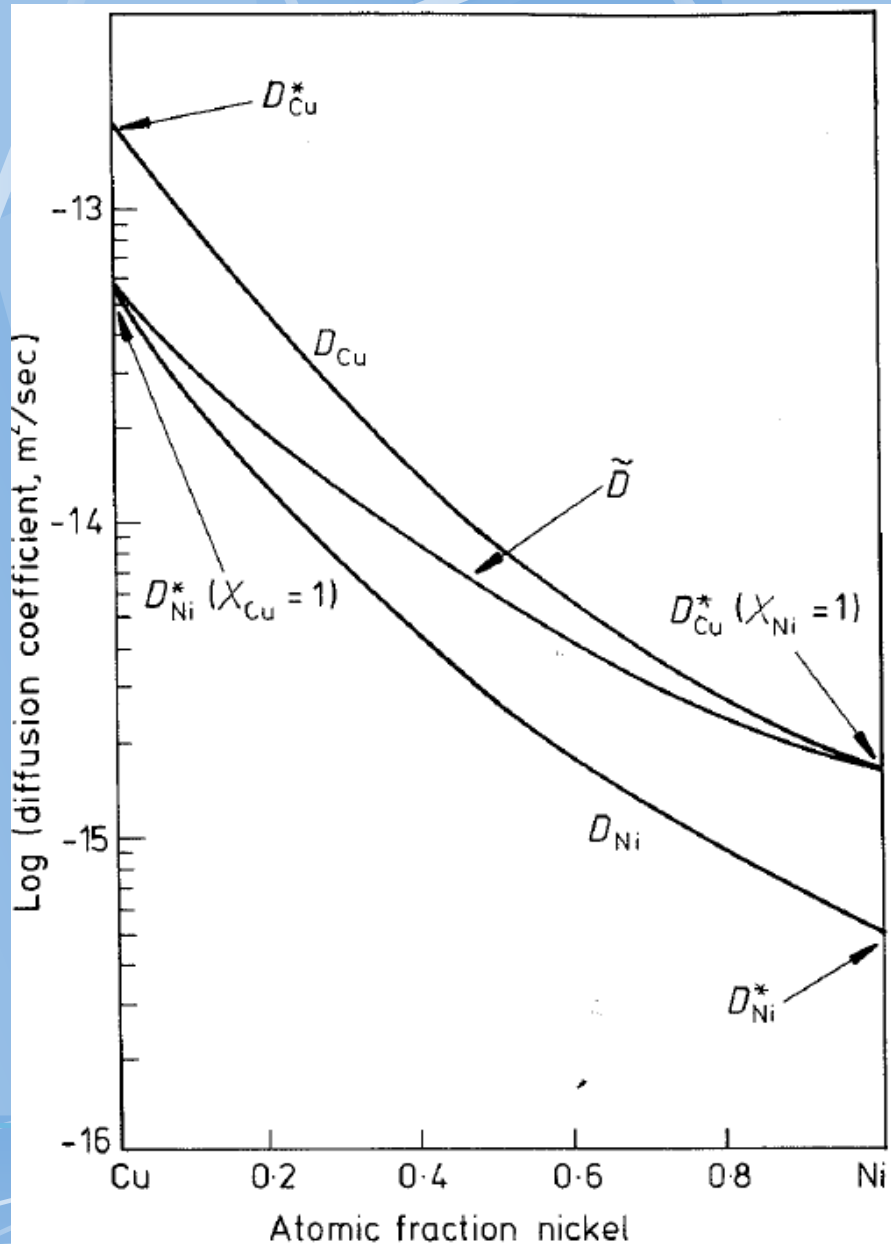
$$\bar{D} = D_B$$

Pro malé koncentrace  $X_B$  Darkenova závislost u substitučních slitin jde k jednoduchému tvaru (viz intersticiální difúze, tzv. koef stopové difúze).

Pro koncentrované slitiny  $D_A$  a  $D_B$  se měří ze znalosti driftu za pomoci markerů



# Relace difúzních koeficientů



Platí:

$$\tilde{D} = X_B D_A + X_A D_B$$

$$\tilde{D} = \tilde{D}_0 \exp \frac{-Q}{RT}$$

$$D_A = D_{A0} \exp \frac{-Q_A}{RT}$$

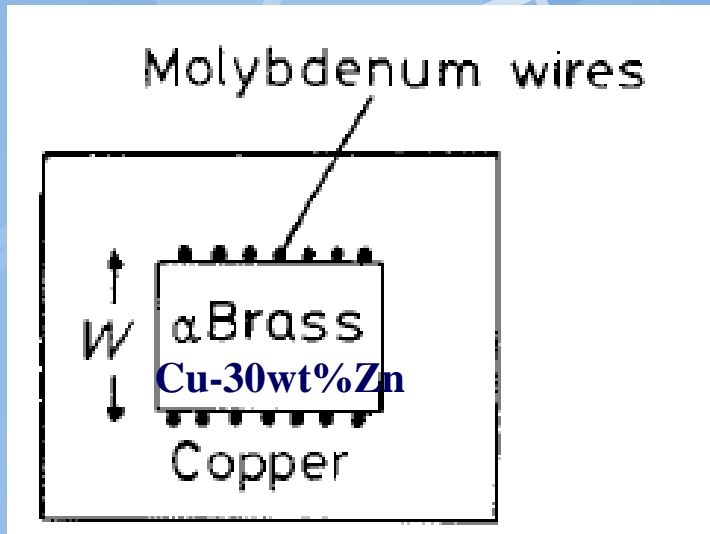
$$D_B = D_{B0} \exp \frac{-Q_B}{RT}$$

**Předexponenciální faktory a aktivační energie jsou nejisté, protože jsou vzájemně provázané.**



# Kirkendalův efekt (1947)

Dvojitý difúzní pár Cu/Cu<sub>30</sub>Zn



Mo drátky se přibližovaly

neboť  $D_{Zn} > D_{Cu}$



Ernest Kirkendall

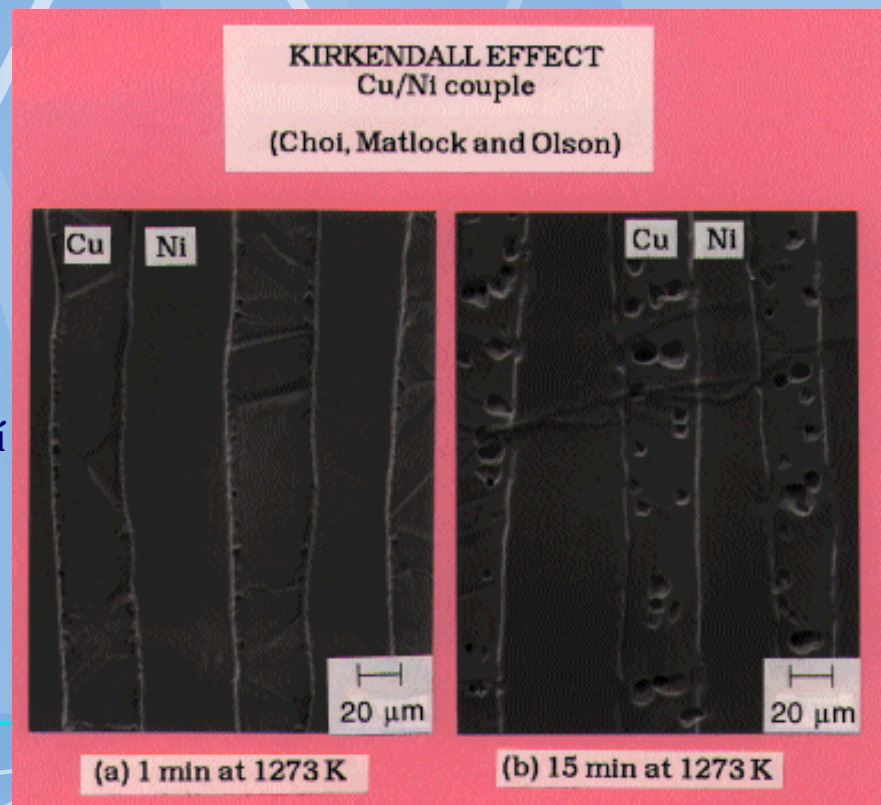
Vícevrstvý difúzní pár Cu/Ni

Kirkendal CuNi multi couple

Vznik pórů (pro zachování  $X_{Va}^E$ ) -agregace vakancí

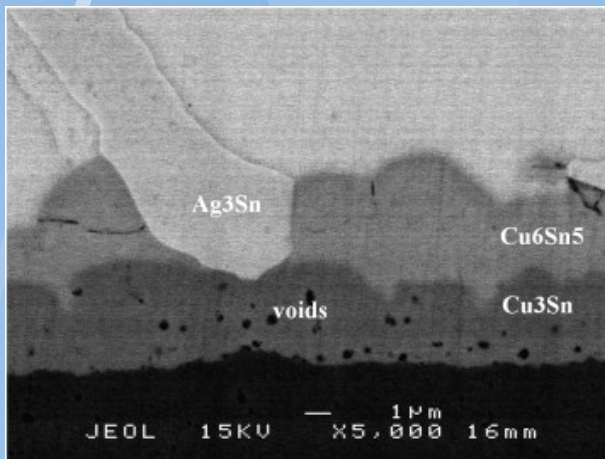
Změna tloušťky prstvy Cu a Ni je menší nežli teoretická

Tj. s anihilací vakancí je to složitější

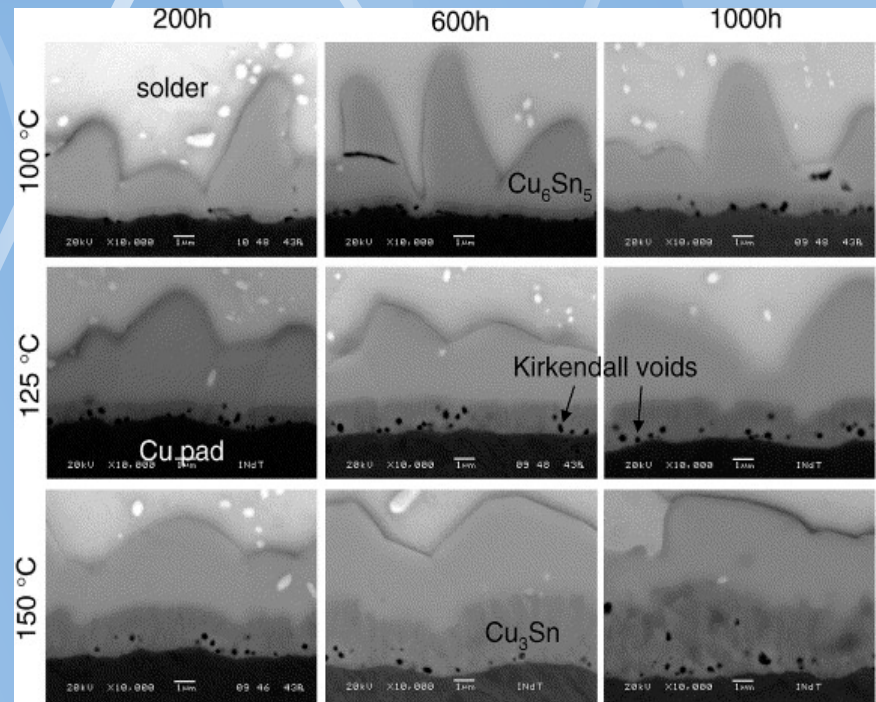


# Mechanisms of vacancy annihilation

1. Annihilation (occurrence of local compressive and tensile stresses, plastic local deformation, ... + further consequences)
2. Aggregation (on impurities and defects, occurrence of pores, non-stoichiometric diffusion equations)
3. **Reality: something between 1 and 2**
4. **Significant technological problems**



750 cycles of thermal stress



# Diskuse

## DICTRA a tok vakancí

Analogie s vedením tepla, numerické řešení difúze a tepla v EXCELU

