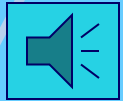
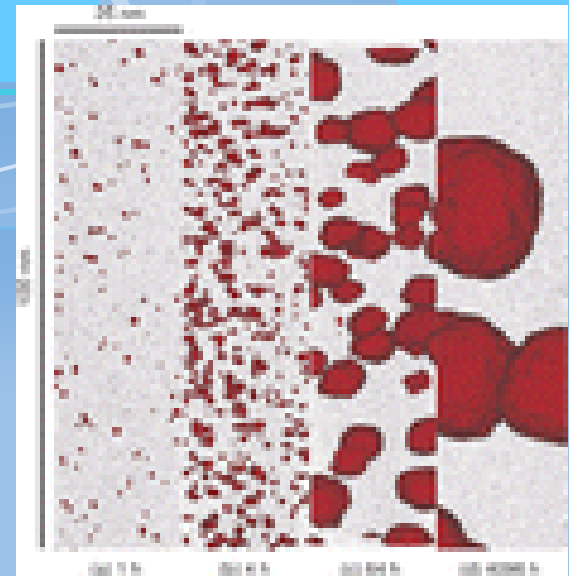


# Difúze ve vícesložkových soustavách

Audio test:



Přednášející: doc. Jiří Sopoušek



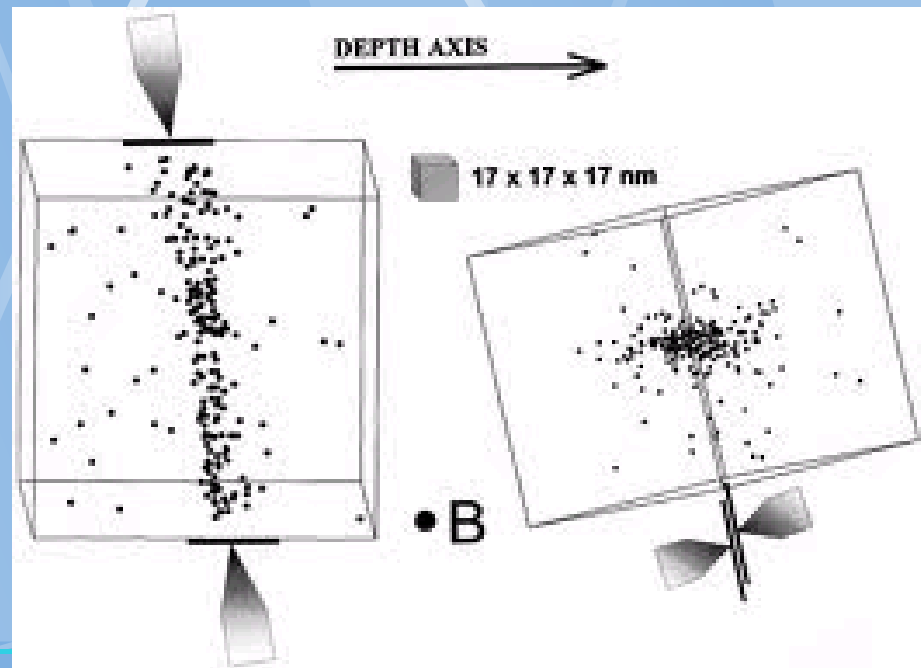
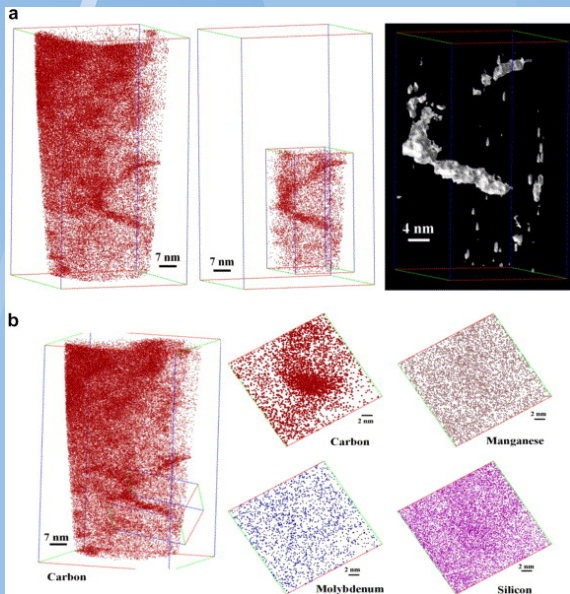
# Difúze k defektům

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

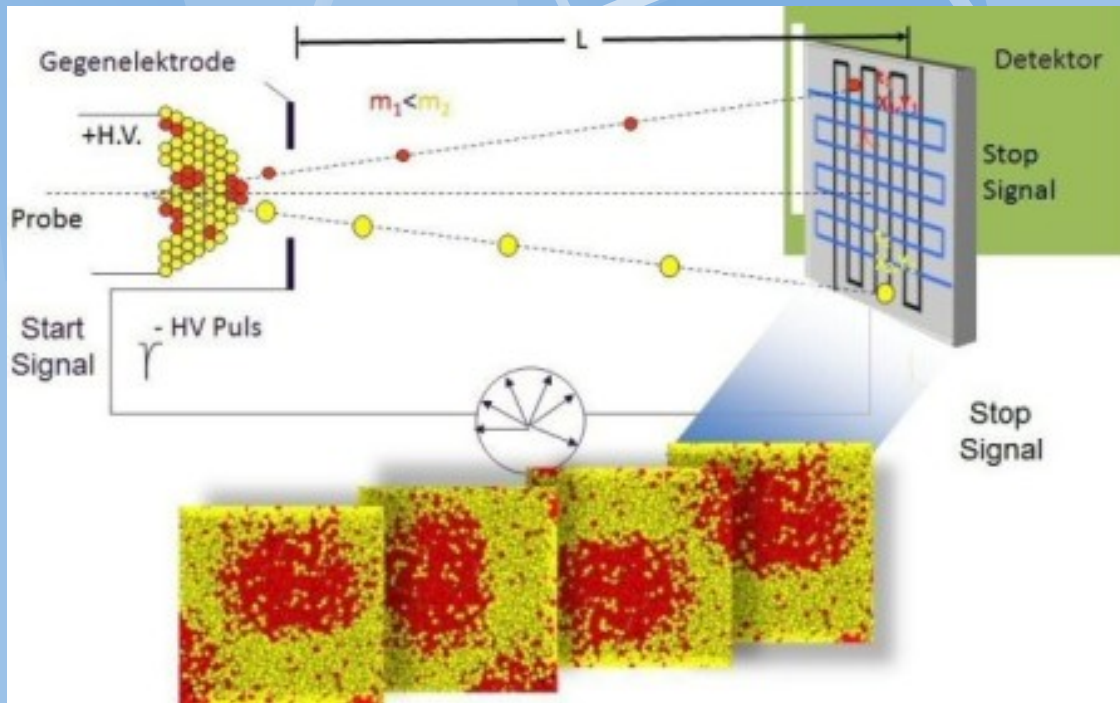
Migrace atomů pokračuje tak dlouho dokud existuje gradient chemického potenciálu.

## Důsledky:

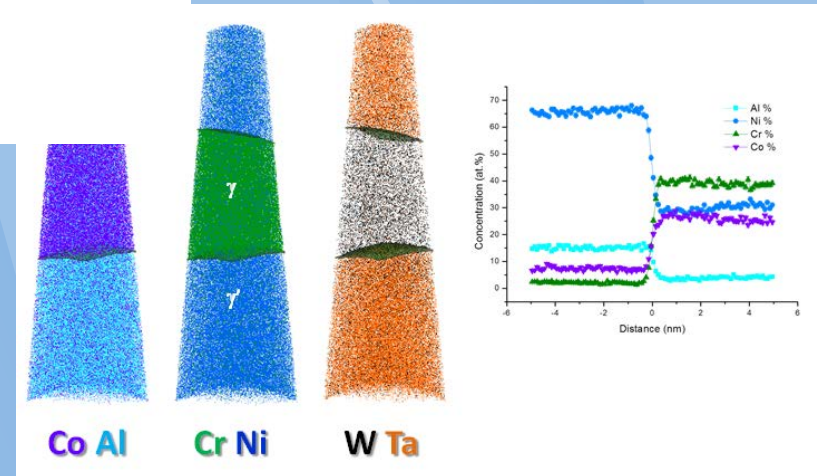
-segregace větších atomů na hranicích, C a N na dislokacích, P As apod na hranicích zrn v ocelích (tzv. teplotní zkřehnutí), ...



# 3D atom tomography

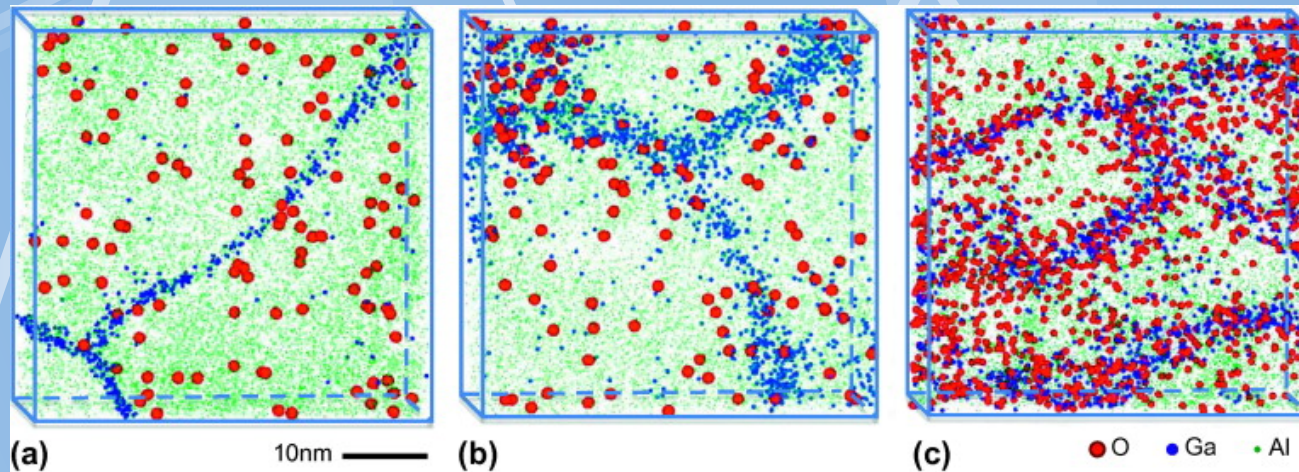


<http://www.dierk-raabe.com/atom-probe-tomography/>



<http://atomprobe.materials.ox.ac.uk/>

# 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  $\gamma$  získáváme z experimentu nebo z termodynamických modelů

Výraz ve složené závorce  $\{$  = termodynamický faktor

Po porovnání s 1. Fickovým zákonem platí:

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

Resp.:

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



# Působení jiných sil na chemický potenciál

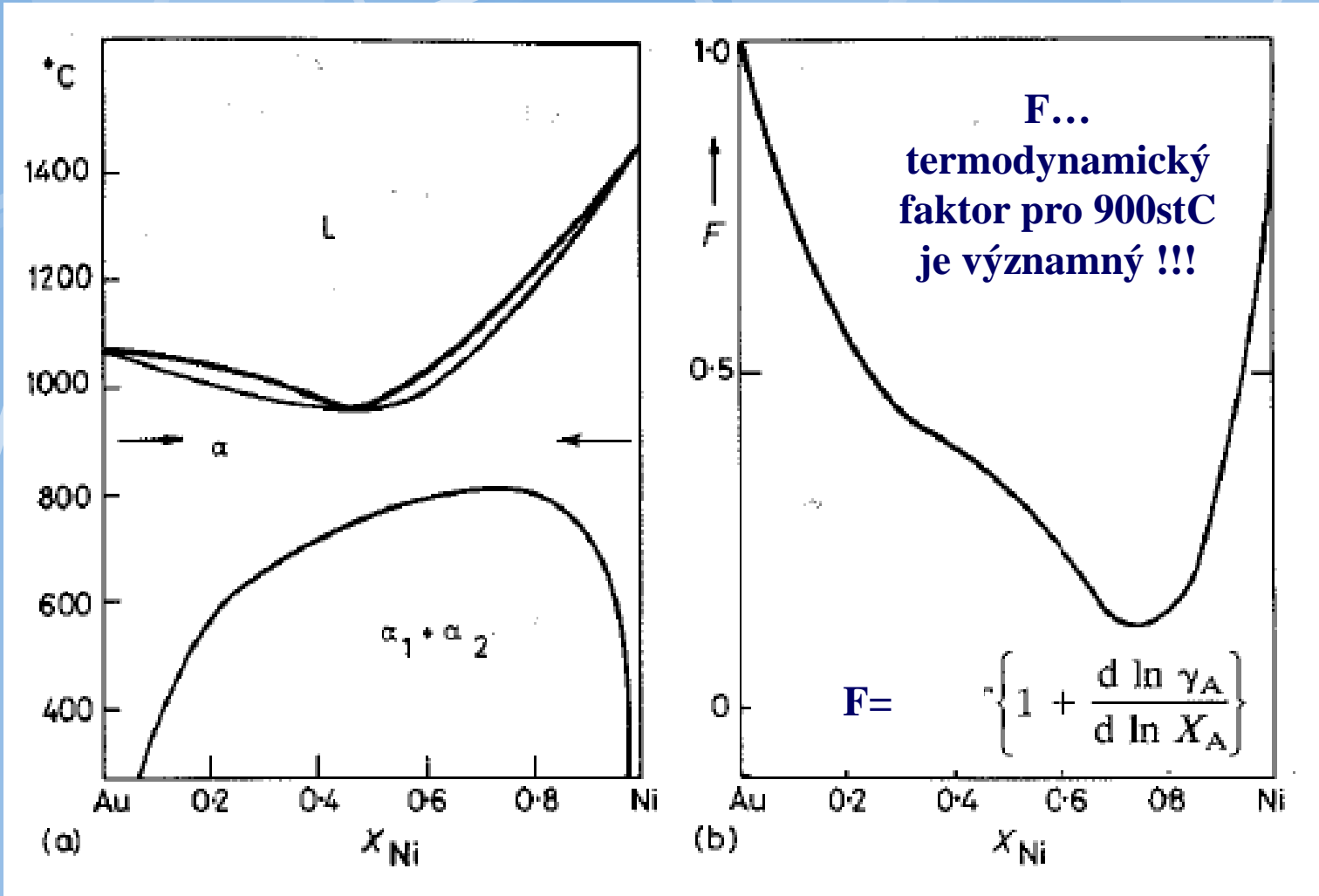
Pokud je chemický potenciál ovlivněn i přítomností elastických napětí (viz např. dislokace) pak:

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

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

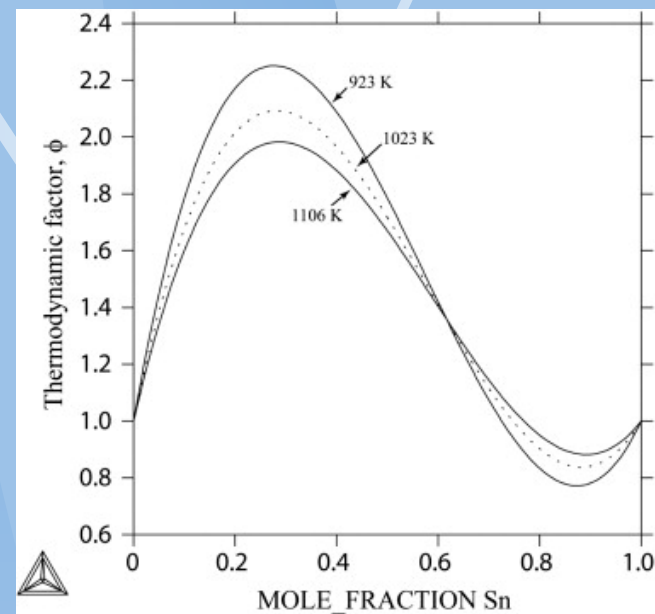
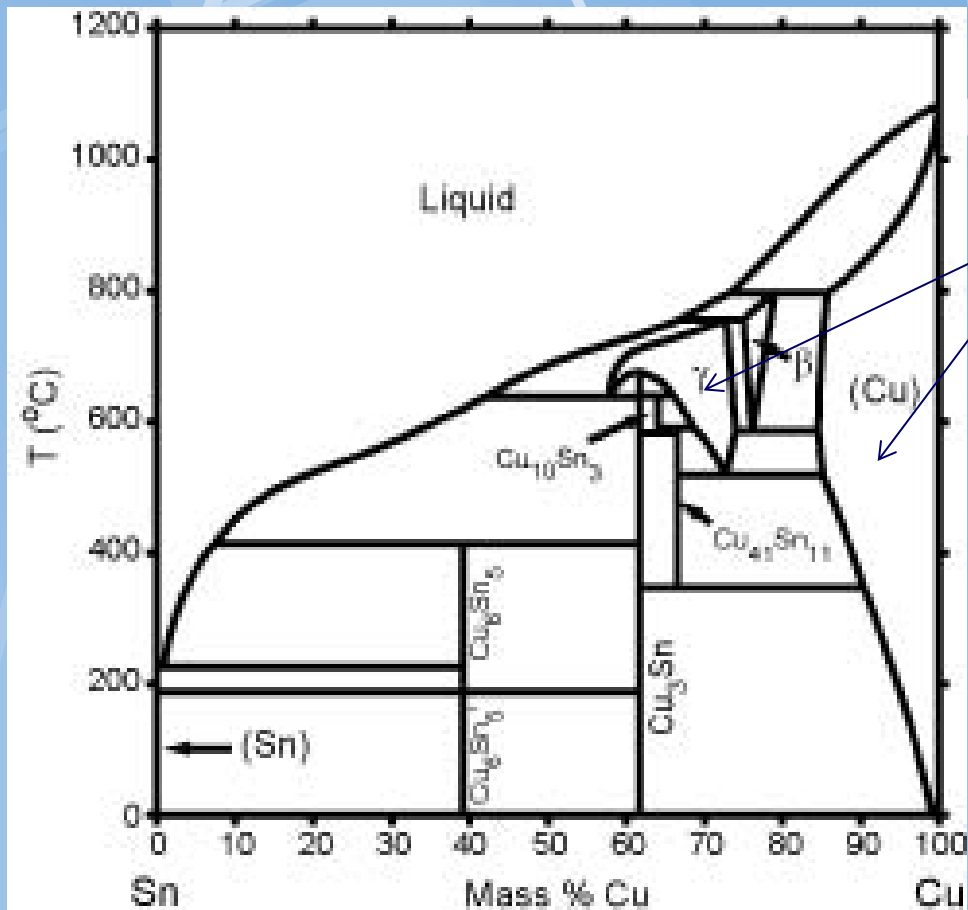
Podobně je třeba chem. potenciál, pokud atomy difundují v elektrickém poli  $U$  (elektromigrace), nebo v místech s teplotním gradientem.

# Termodynamický faktor



**Fázový diagram Au-Ni a termodynamický faktor.**

# ThermoCalc+DICTRA



**Cu-Sn (fcc\_a1, tj platí pro  $\gamma$  a fázi (Cu))**



# Zjednodušení pro ideální nebo velmi zředěné roztoky $X_B \rightarrow 0$

$\gamma_B$  .... je konstanta nebo 1. Tj.  
vztah:

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

Přejde na:

Dif. Koef stopové difúze

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

Výpočet atomárních mobilit v SW  
DICTRA viz další přednáška.

$$M_B = \exp\left(\frac{RT \ln M_B^0}{RT}\right) \exp\left(\frac{-Q_B}{RT}\right) \frac{1}{RT} {}^{mg} \Omega$$

$M_B$  Mobility for element B  
 $M_B^0$  frequency factor  
 $Q_B$  activation energy  
 ${}^{mg} \Omega$  Ferromagnetic contribution

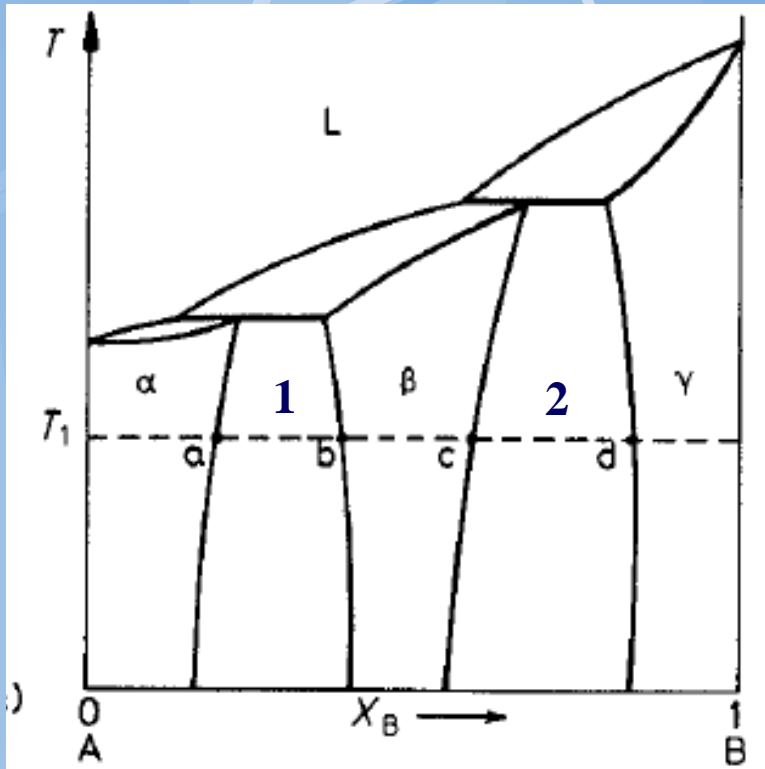
$$\Phi_B = \sum_i x_i \Phi_B^i + \sum_i \sum_{j>i} x_i x_j \left[ \sum_{r=0}^m r \Phi_B^{i,j} (x_i - x_j)^r \right]$$

$$+ \sum_i \sum_{j>i} \sum_{k>j} x_i x_j x_k \left[ \sum_s v_{ijk}^s \Phi_B^{i,j,k} \right]; \quad (s = i, j, k)$$

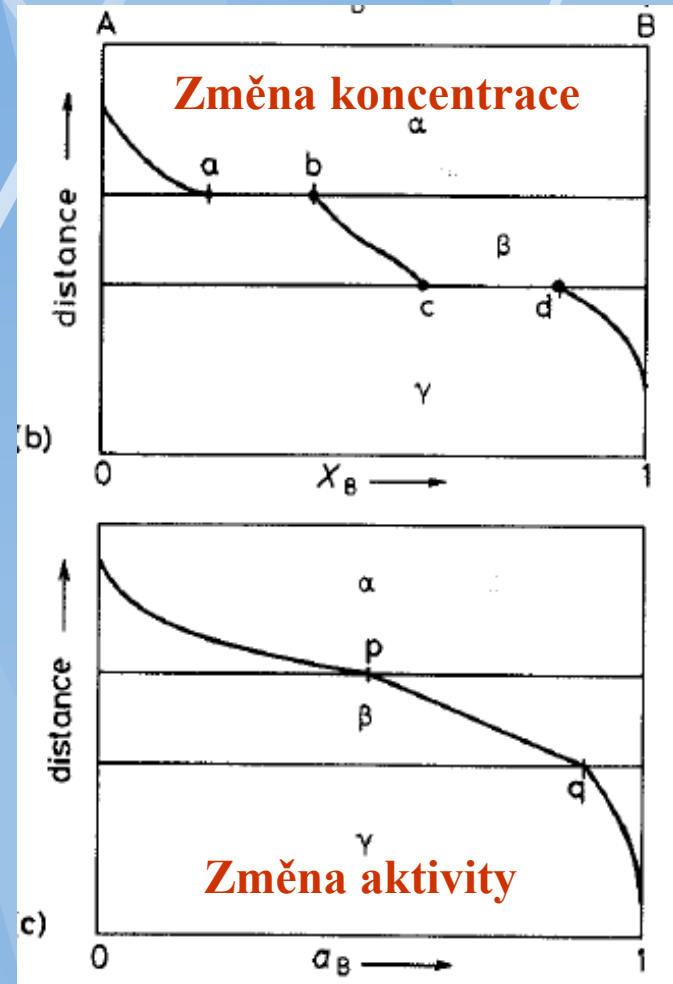
$$v_{ijk}^s = x_s + (1 - x_i - x_j - x_k) / 3$$

where  $\Phi_B$  represents  $RT \ln M_B^0 - Q_B$ .

# Difúze v binárních více fázových soustavách



1,2...aktivní (operating) tie-line

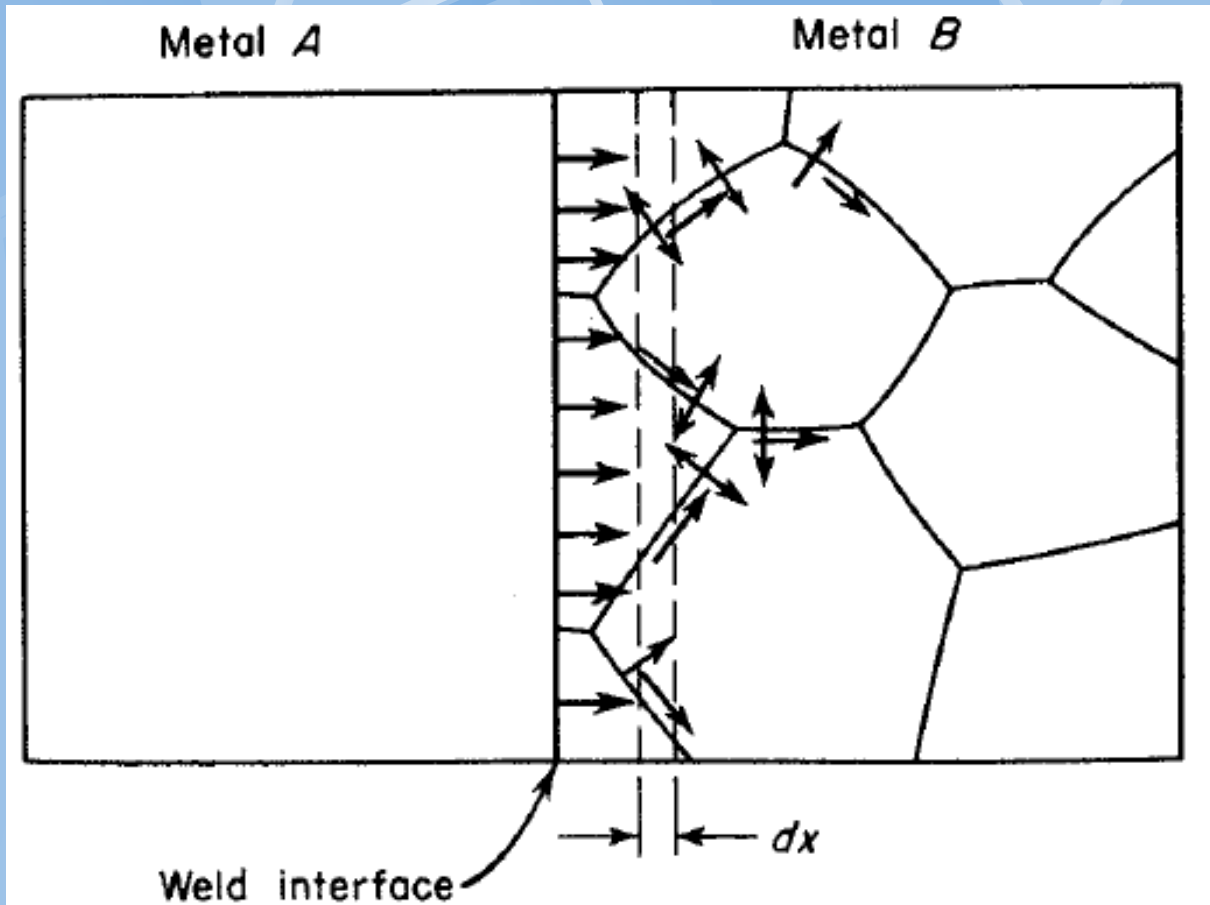


aktivita

**Platí tzv. lokální rovnováha  
na fázových hranicích**

# Cesty vysoké difúzivity

## Objem – Volný povrch - hranice



Objemová difúze a difúze po hranicích zrn

## Hranice

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

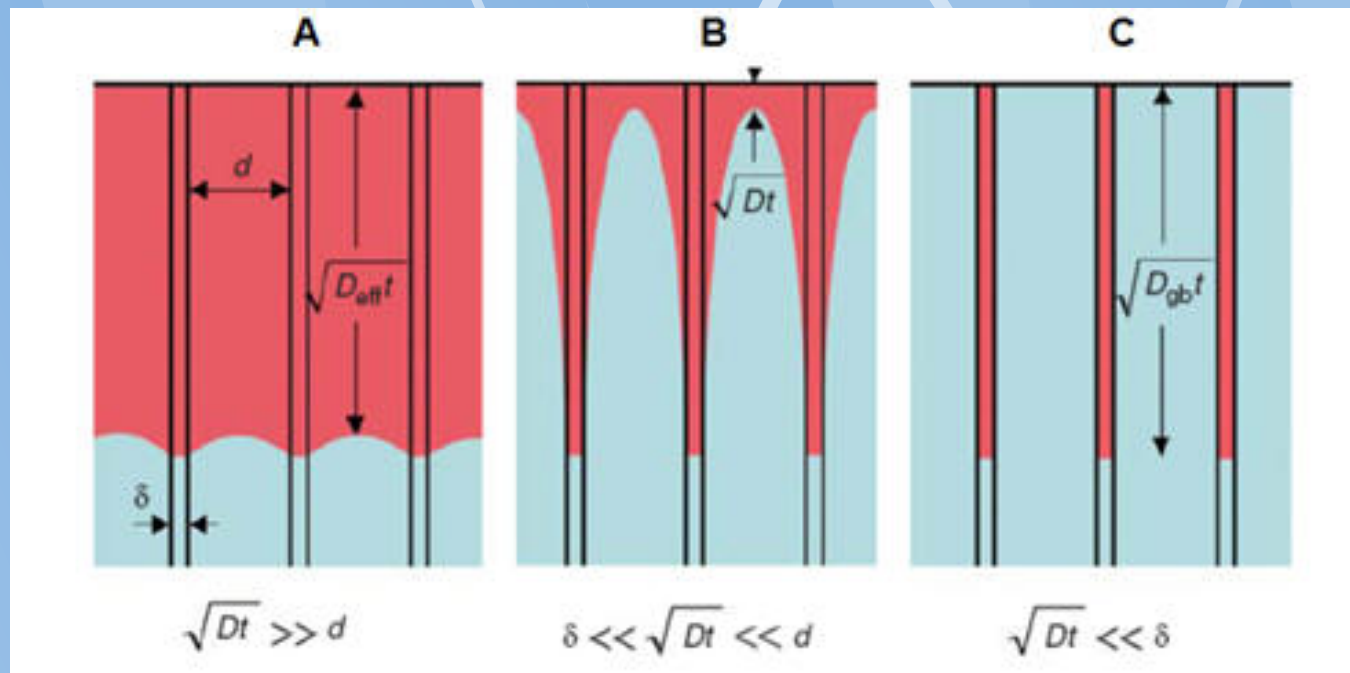
Volný povrch (v kavitách a trhlinách):

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

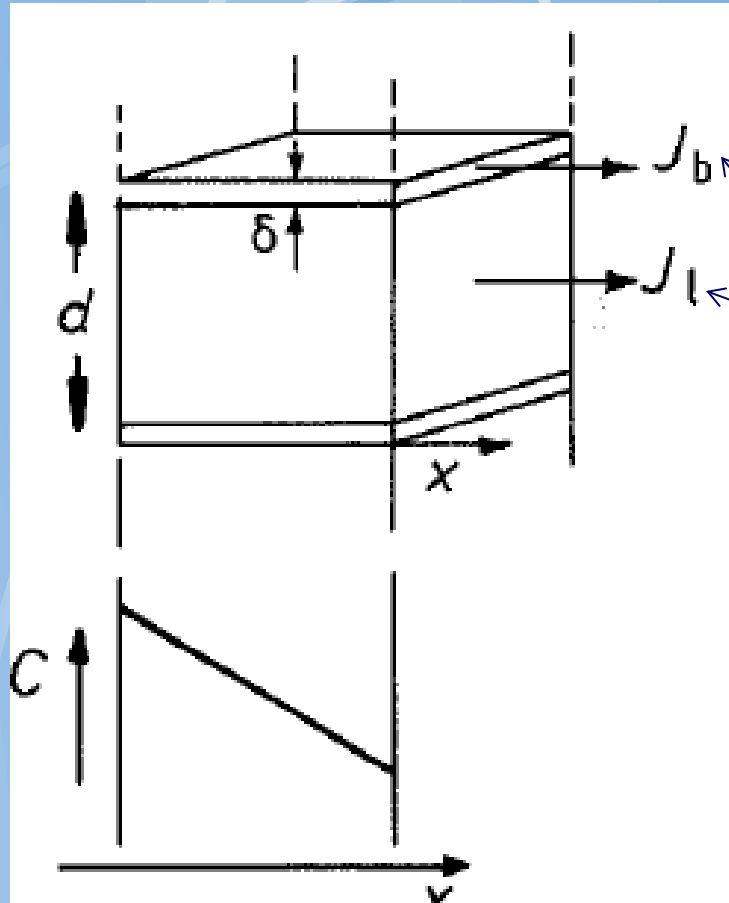
Porovnání:

$$D_s > D_b > D_v$$

# 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:

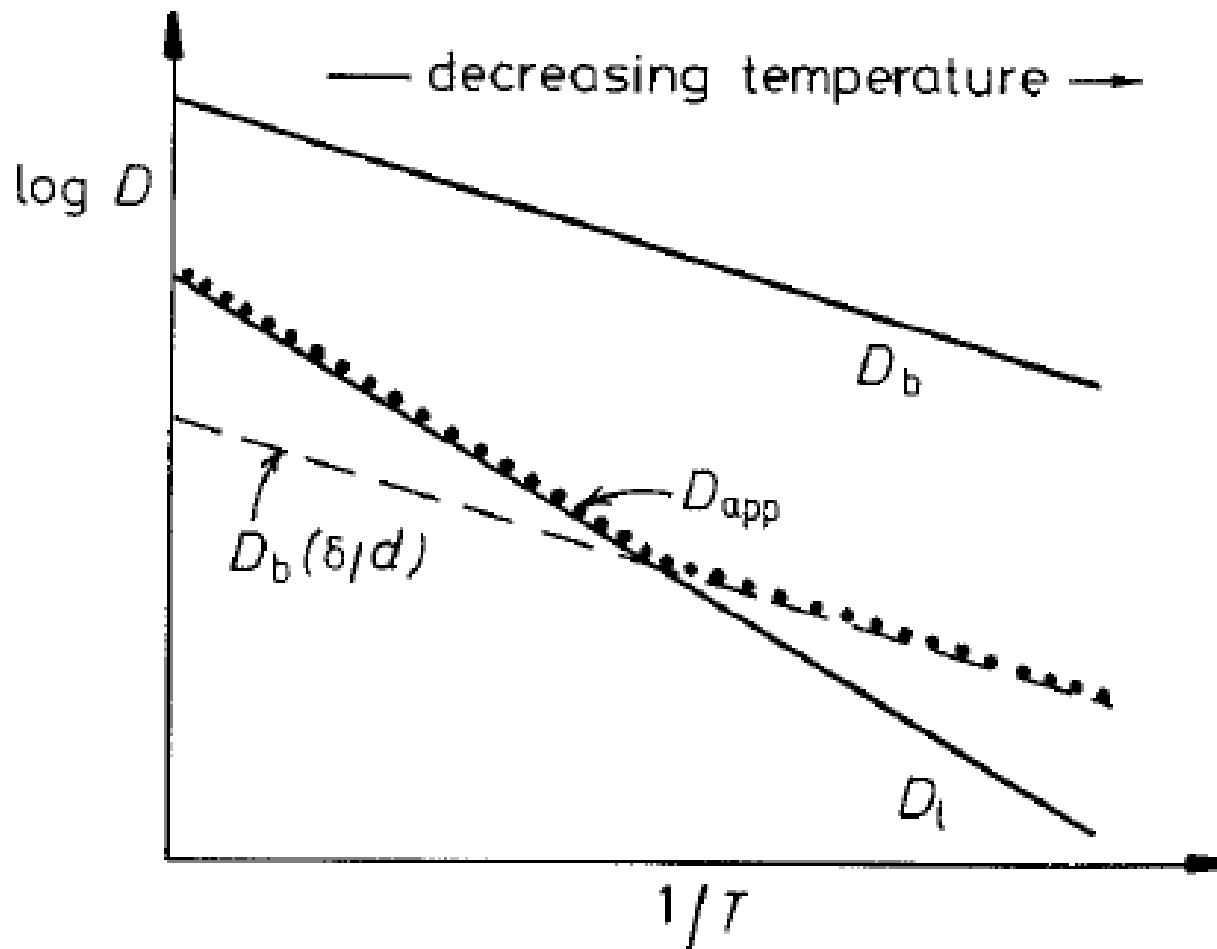
$$D_{app} = D_1 + D_b \delta / d$$

or

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

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

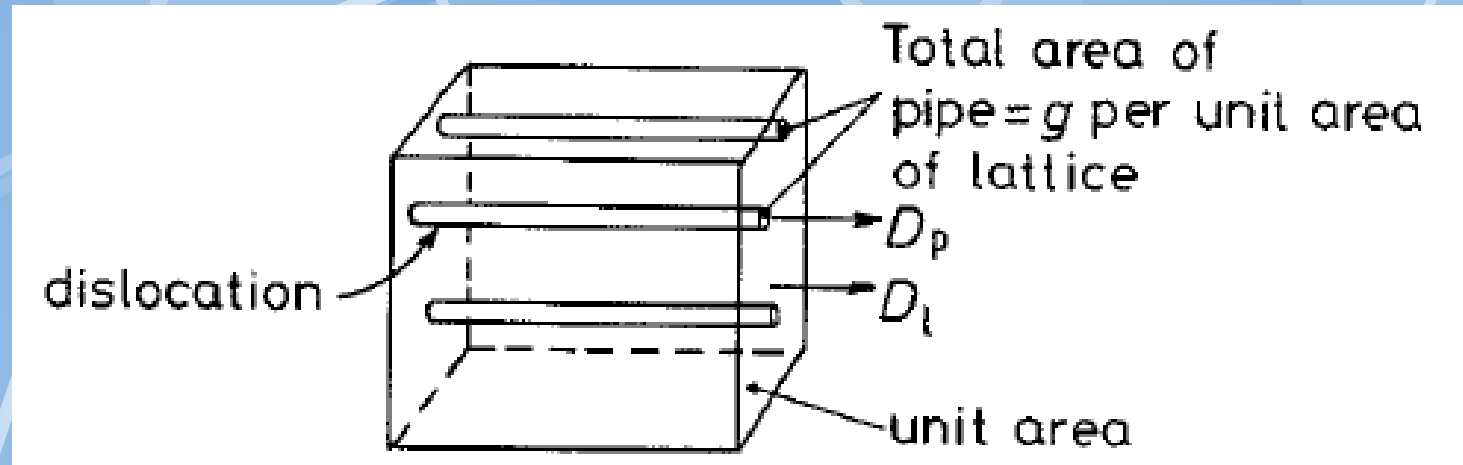
# Difúze v polykrystalických materiálech



**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 ternárních soustavách

**Difúzní pár  
Cu-5%Si/Cu-11%Al**

**Difúzní cesta ve FD**

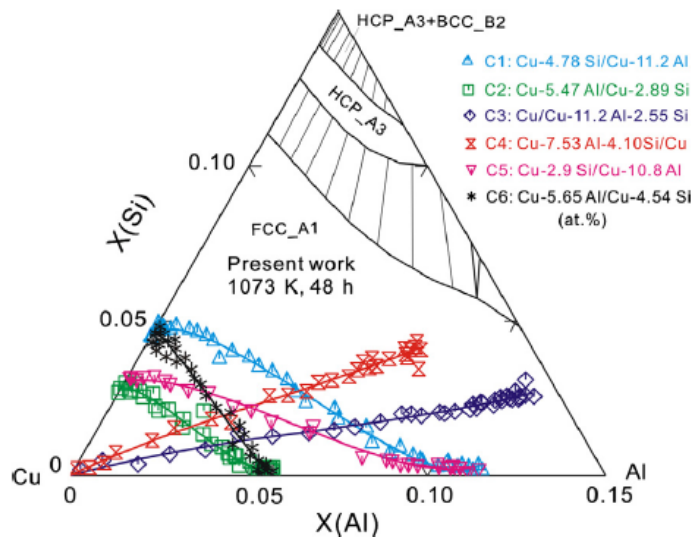


Fig. 8. Isothermal section of Cu-rich Cu-Al-Si system at 1073 K [32], together with the measured and the fitted diffusion paths of the six diffusion couples in the present work.

[https://ac.els-cdn.com/S0925838813005434/1-s2.0-S0925838813005434-main.pdf?\\_tid=4feac710-dfe8-11e7-a52d-00000aacb361&acdnat=1513157642\\_47186c0e0acae27dc5de2b99062e0752](https://ac.els-cdn.com/S0925838813005434/1-s2.0-S0925838813005434-main.pdf?_tid=4feac710-dfe8-11e7-a52d-00000aacb361&acdnat=1513157642_47186c0e0acae27dc5de2b99062e0752)

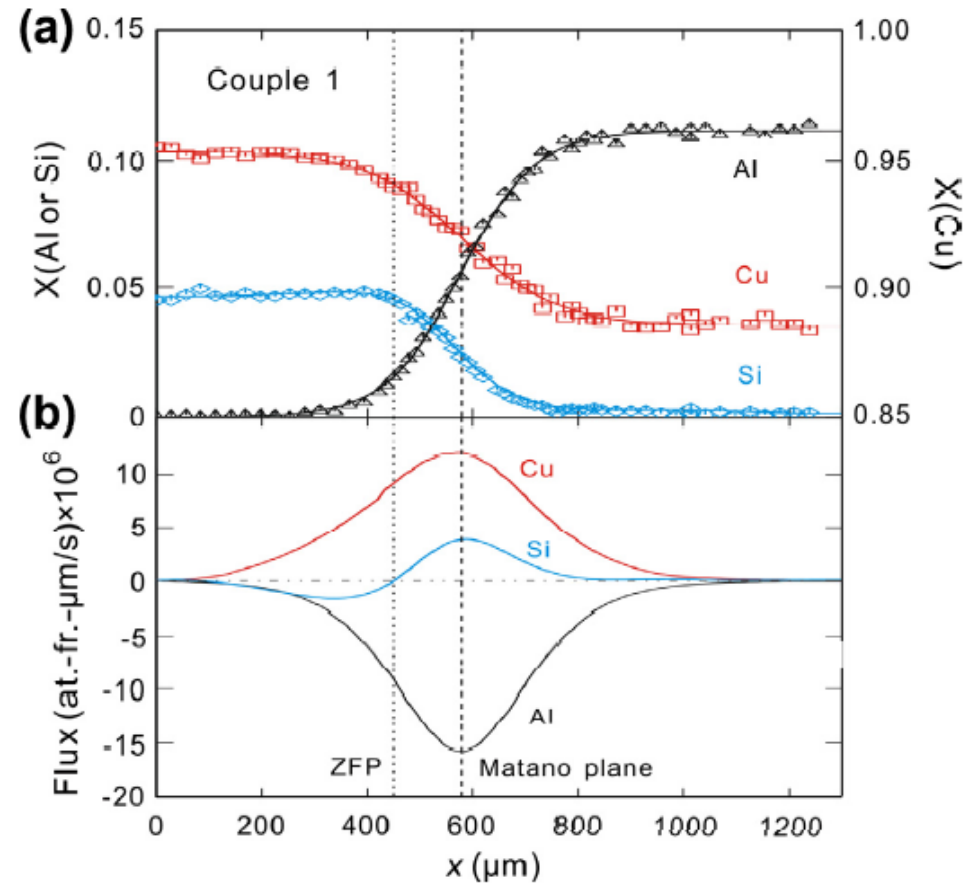
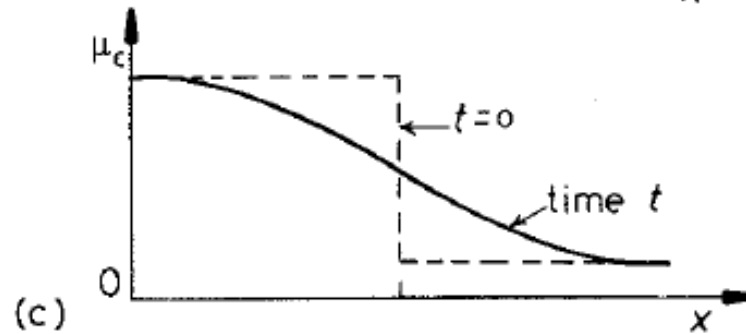
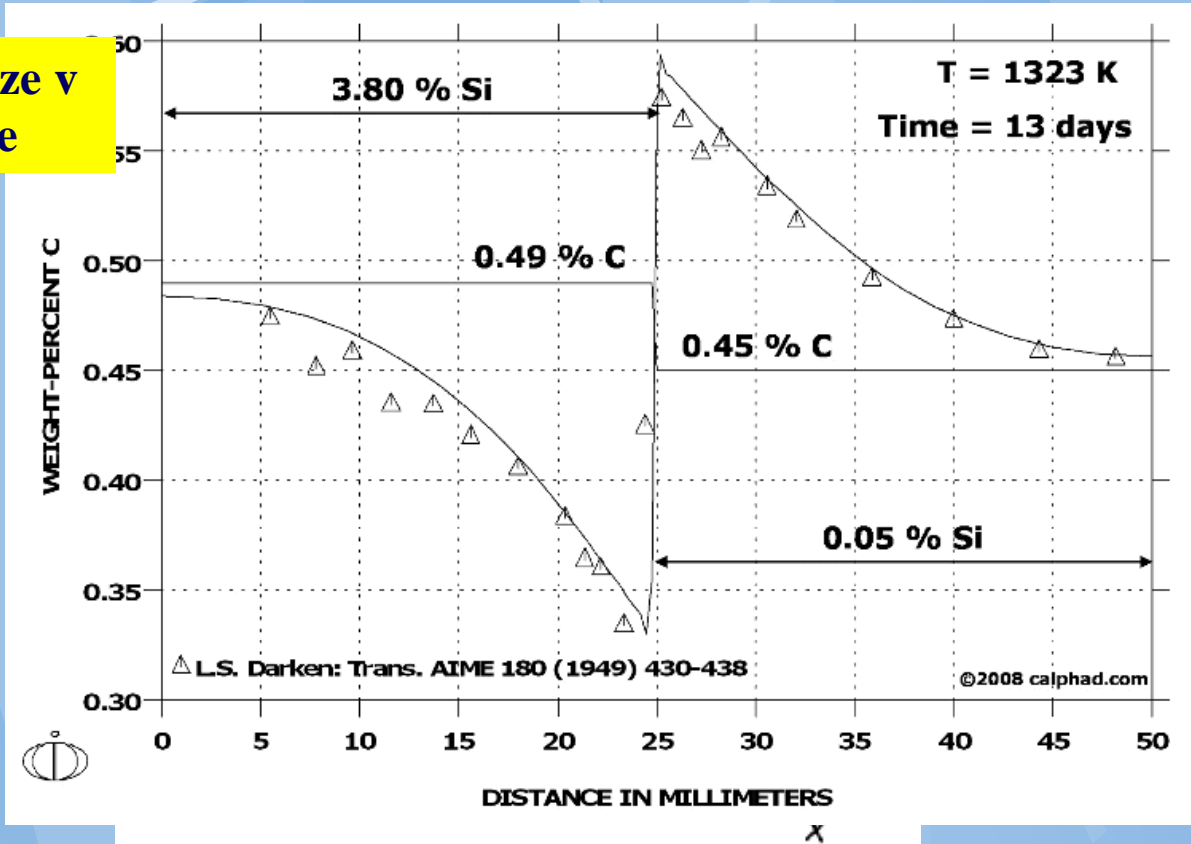


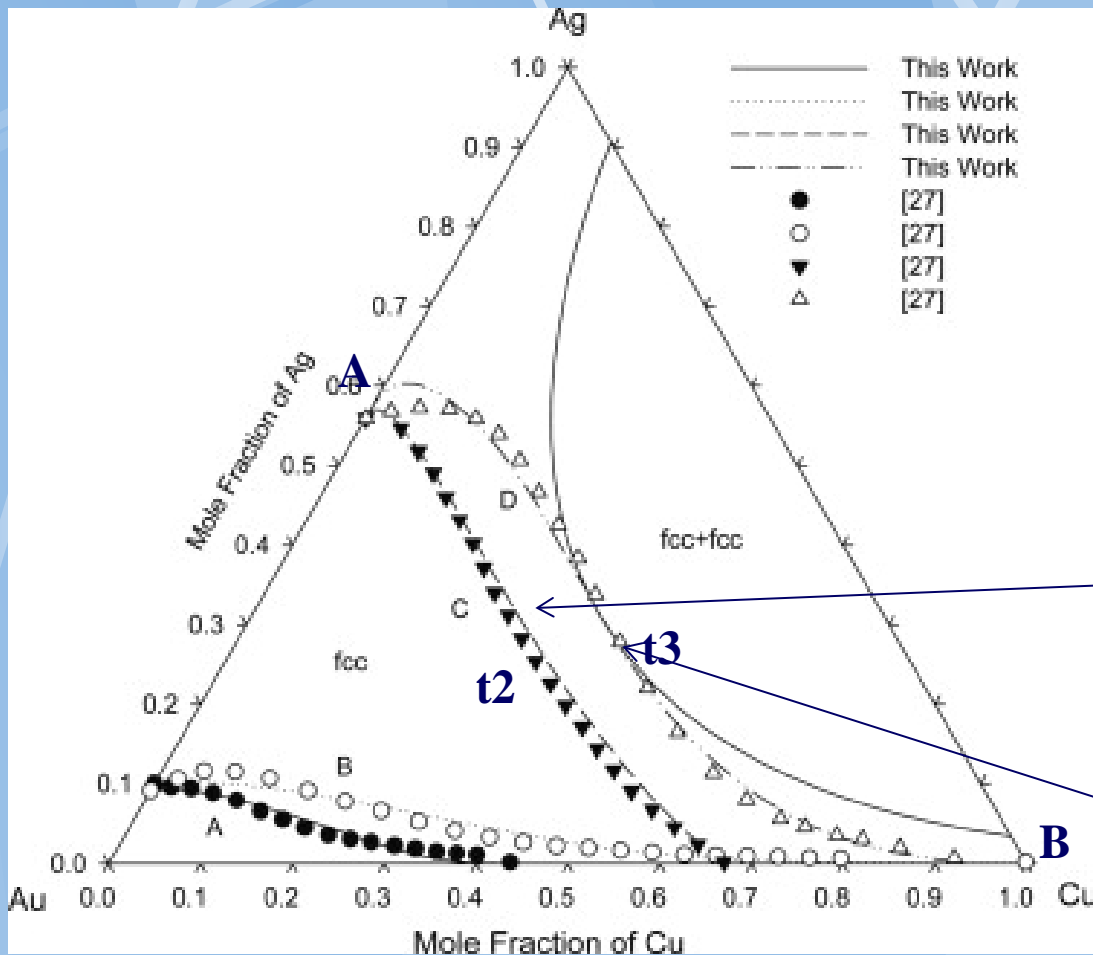
Fig. 2. (a) Measured concentration profiles of Al, Si and Cu for ternary diffusion couple C1 (Cu-4.78 at.% Si/Cu-11.2 at.% Al) after annealing at 1073 K for 48 h and (b) computed interdiffusion fluxes by using the numerical integration. Si develops a zero-flux-plane (ZFP) in the diffusion couple. Symbols are from the experimental measurement.

# Up-hill difúze FeSiC/FeC ovlivnění chem. C křemíkem

Intersticiální difúze v  
matrici FeSi/Fe

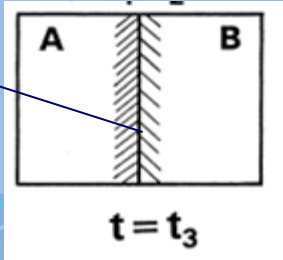
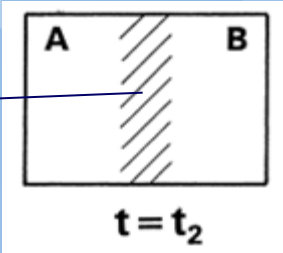


# Diffusion path - DICTRA

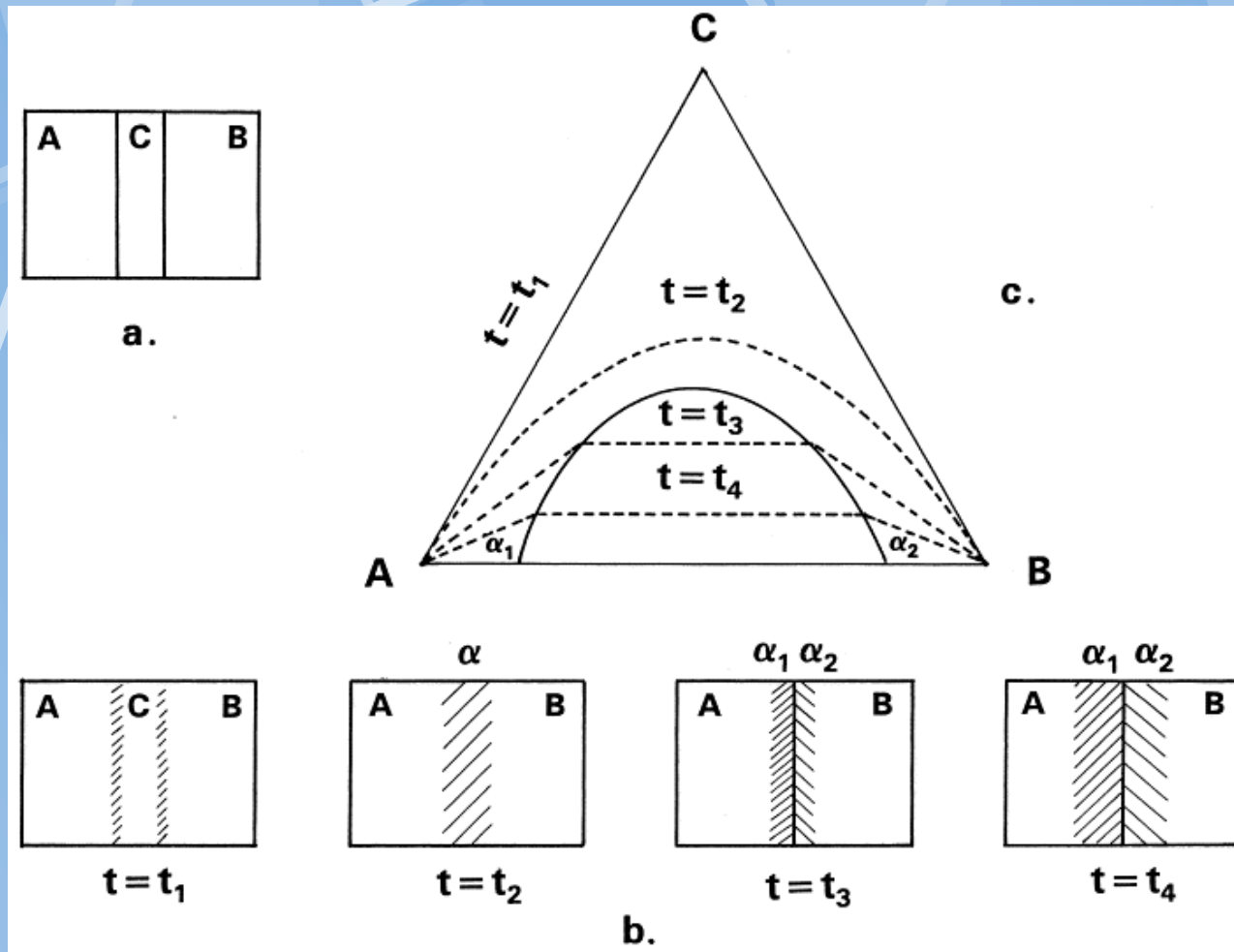


**1 fázová slitina !!!**

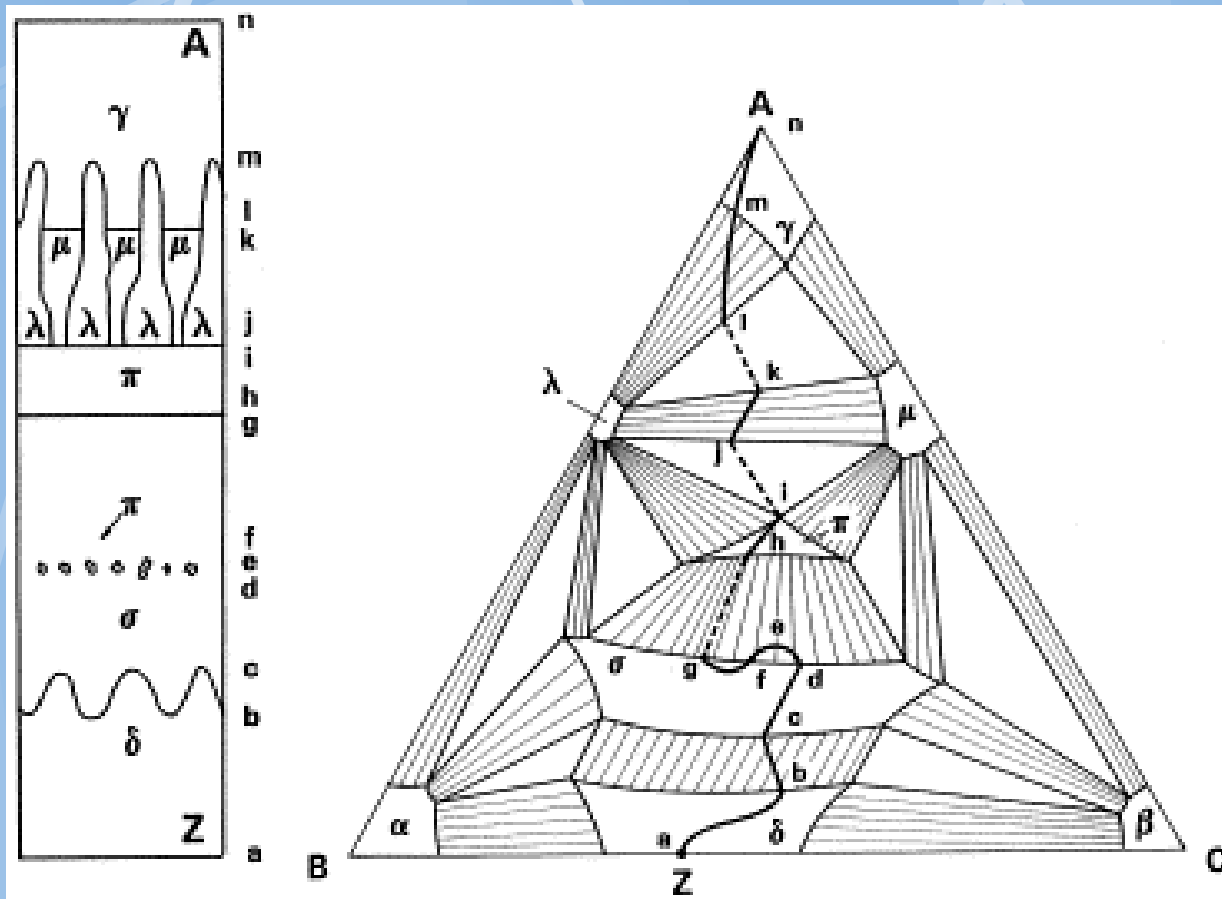
**V případě koexistence více fází zahrnuje difúzní cesta rozhraní (dle operating tie-line)**



# Diffusion path - operating tie-line



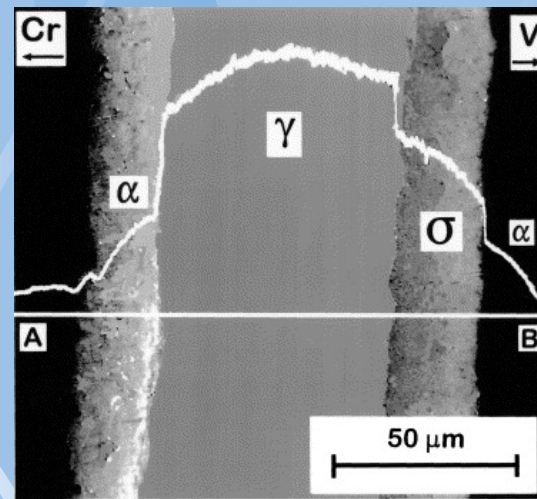
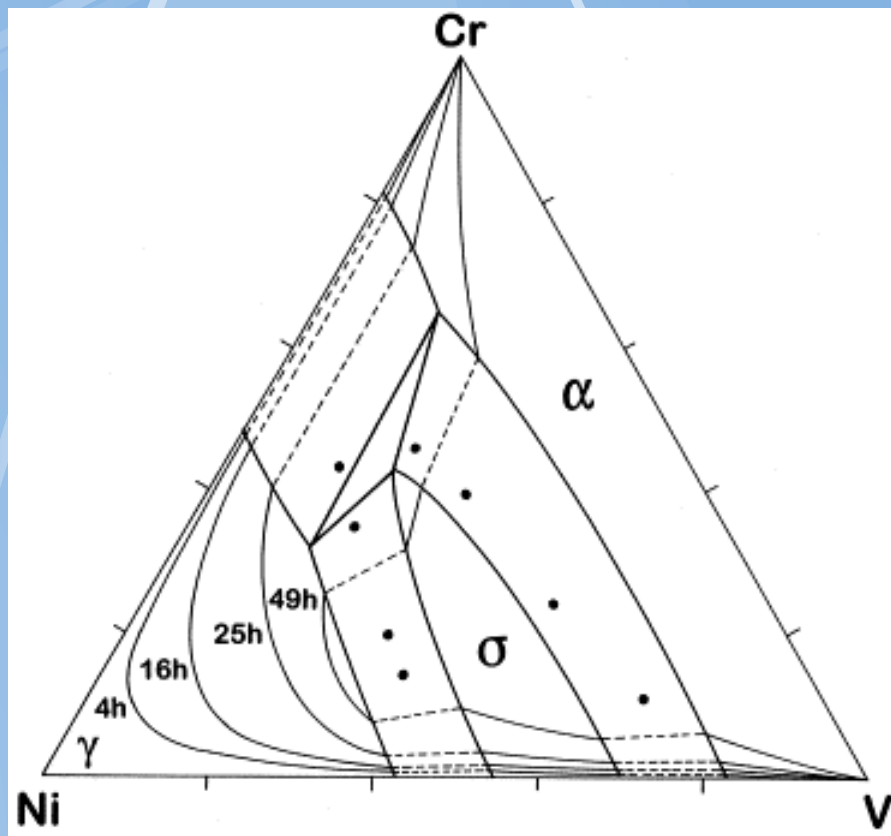
# Difúzní cesta ternární soustavou



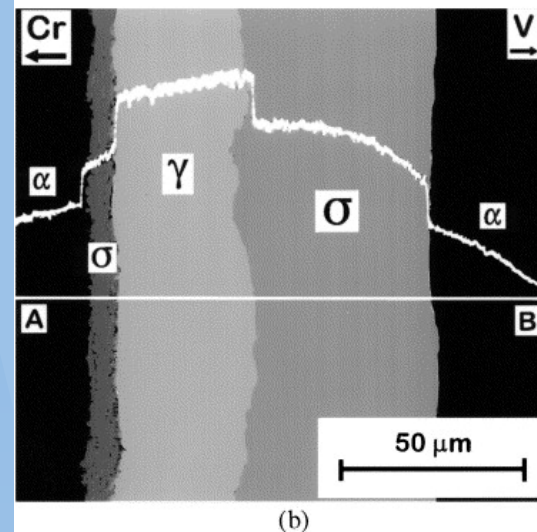
Lze použít  
pro  
stanovení  
fázových  
diagramů.



# Experimentální vývoj



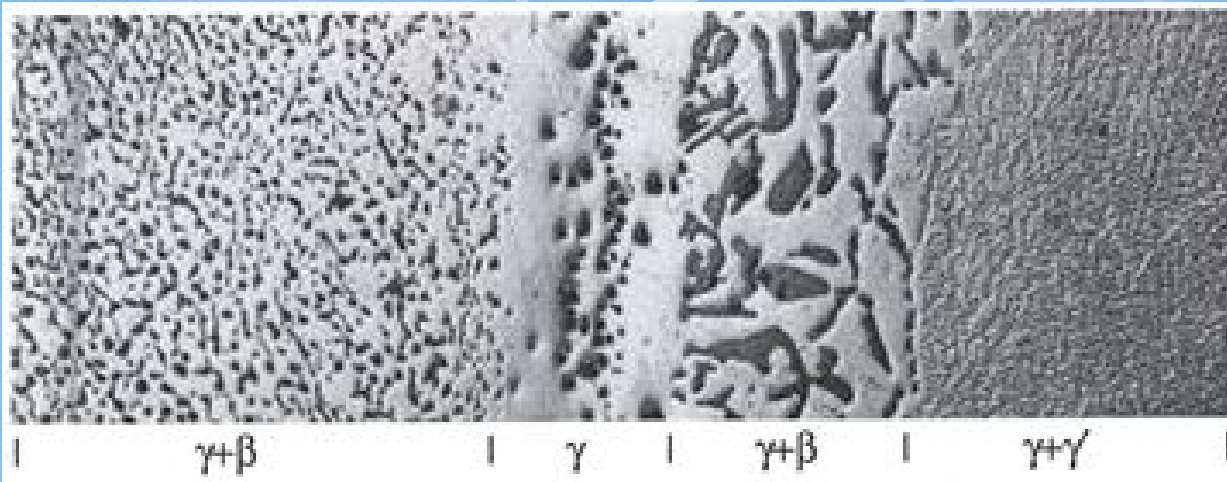
(a)



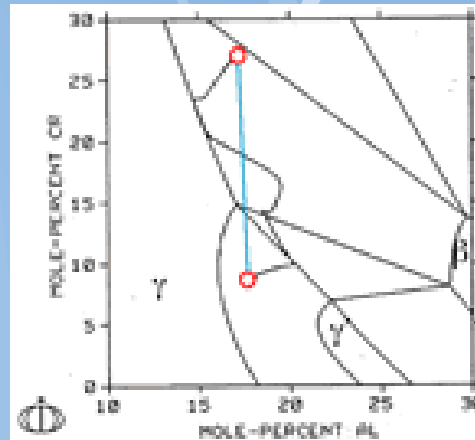
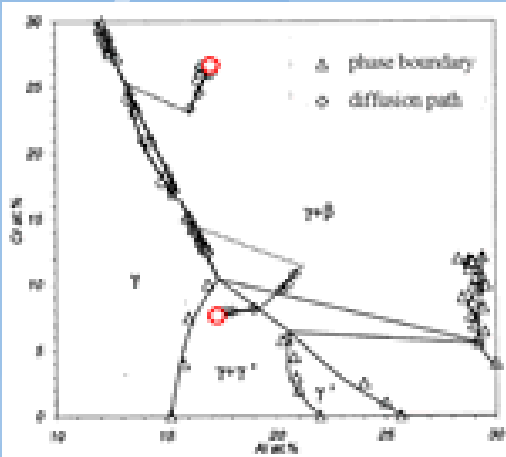
(b)

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.

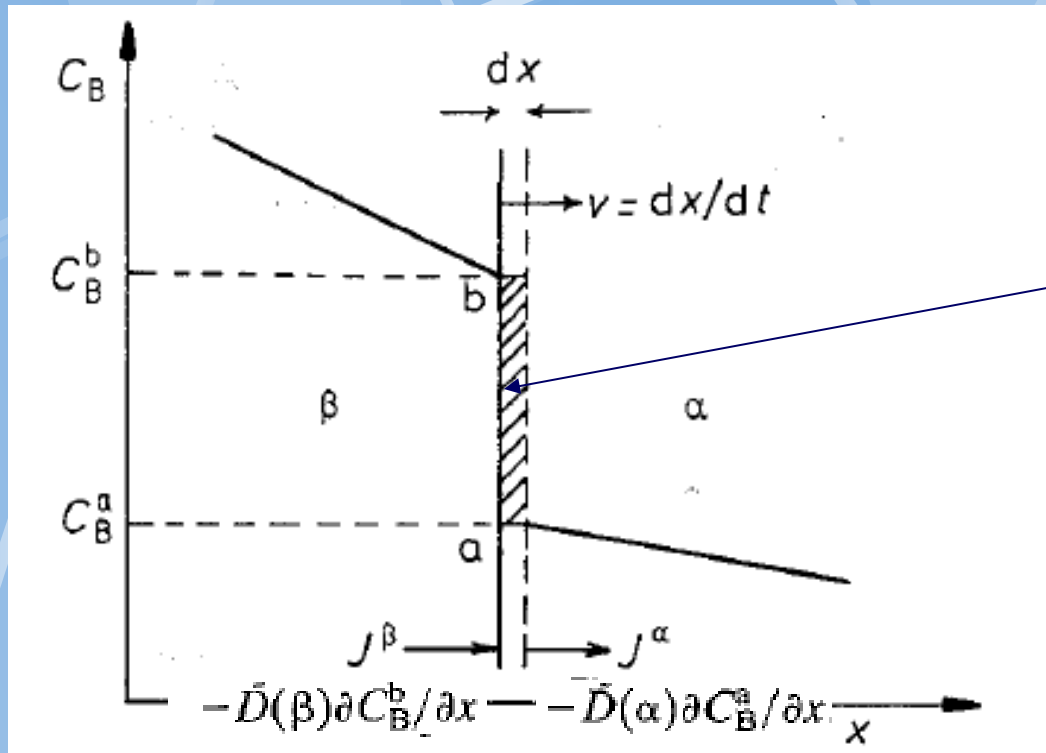


Measured diffusion path for a diffusion couple similar to Fig. 1.

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

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

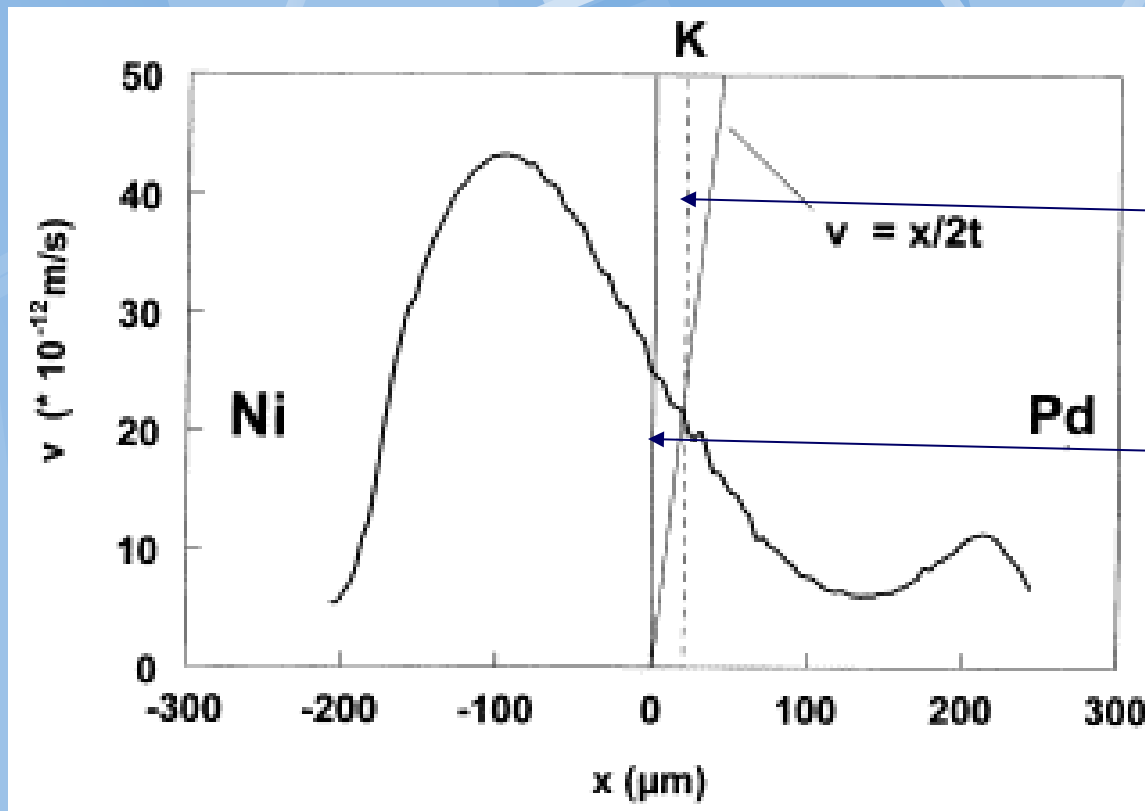
Naakumulované množství B na hranici difúzí= Množství nutné k posuvu hranice o dx :

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

Rychlost pohybu hranice je tedy:

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

# Posun mřížky v difúzním páru Ni/Pd



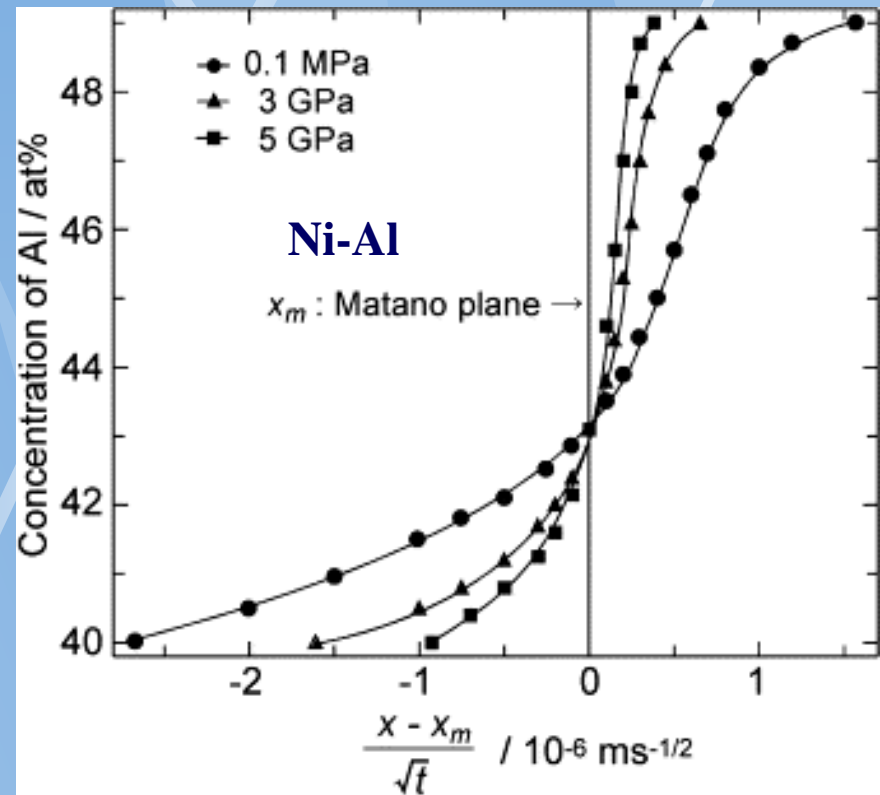
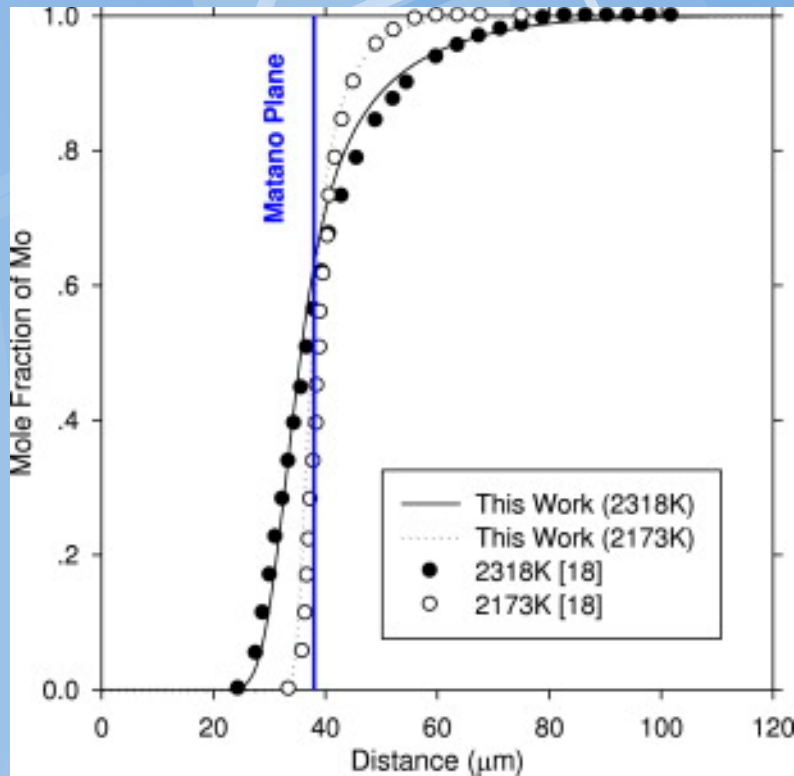
Kirkendalova  
rovina (Kirkendal  
plane)

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



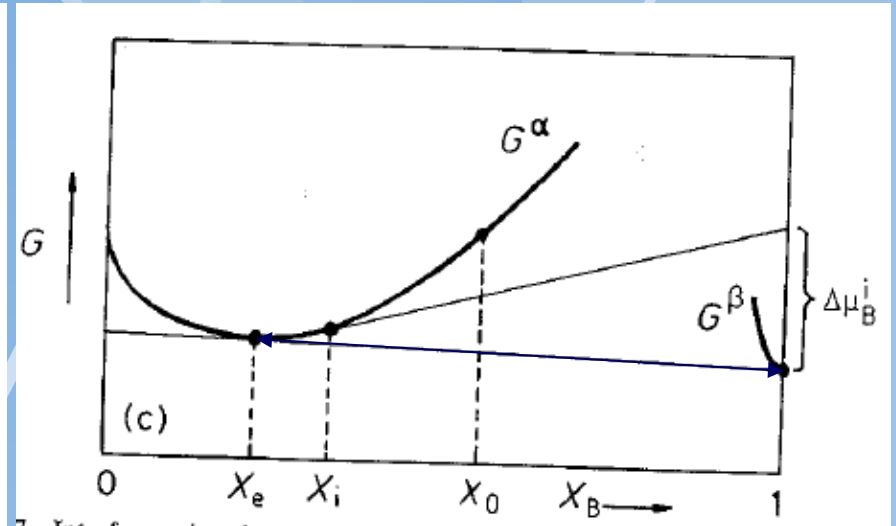
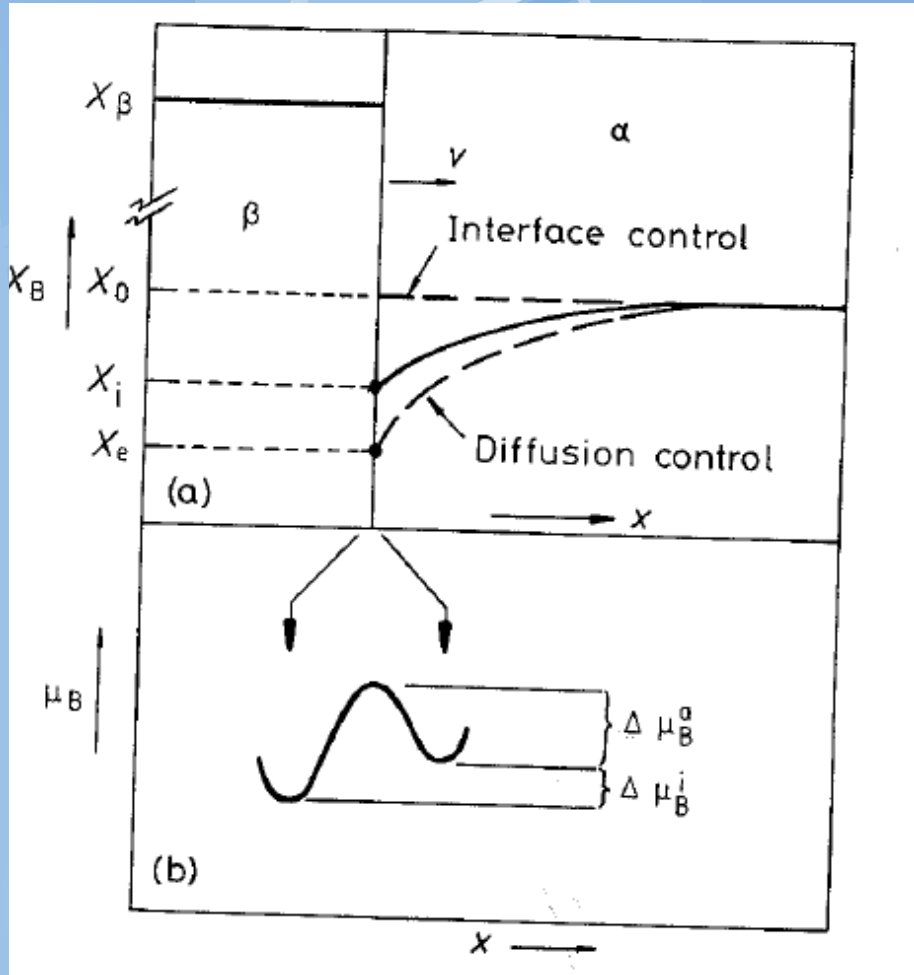
$$\int_{-L}^{z_M} [X_B(z, t) - X_B^{-\infty}] dz = \int_{z_M}^L [X_B^{\infty} - X_B(z, t)] dz,$$

# 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

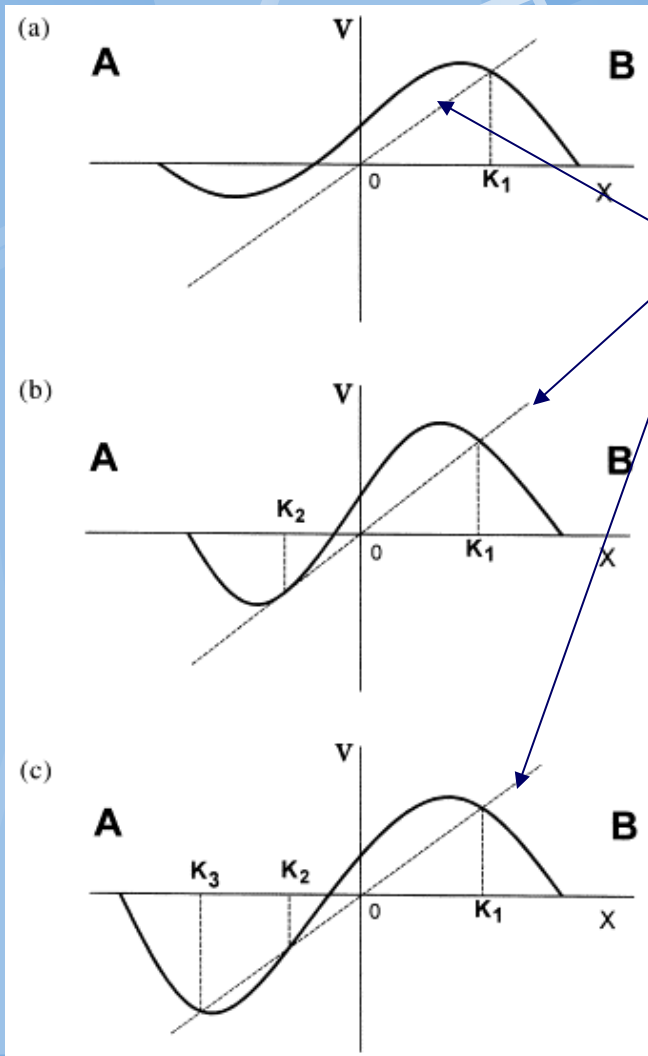


Operating tieline

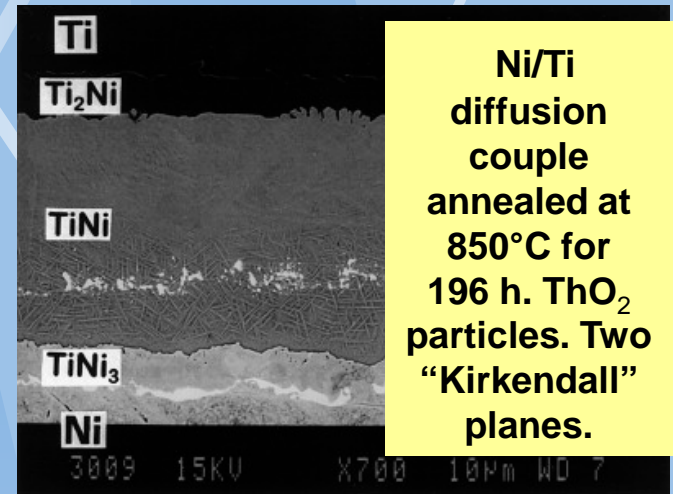
# Diskuse

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

# Více Kirkendalových rovin

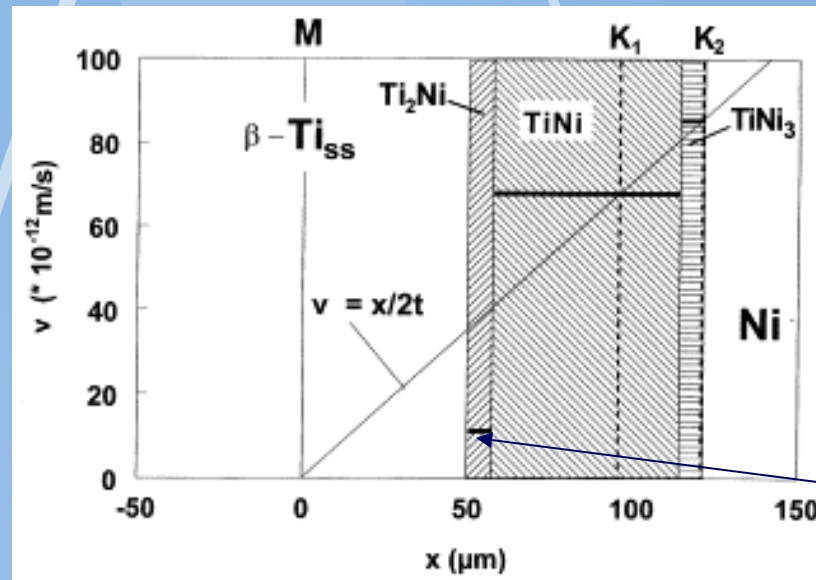


$$v = x/2t$$



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



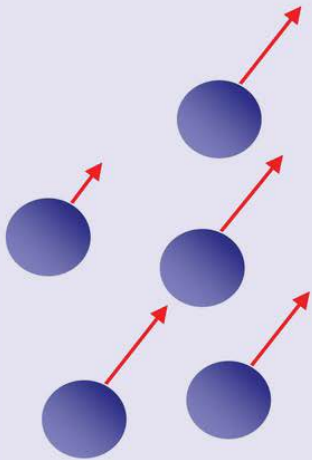
Kolik průsečíků f-  
ce  $v=x/2t$  s  
rychlostmi posunu  
ve fázích tolik může  
být rovin.

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  $x=0$  ( $\beta\text{-Ti}_{ss}=\text{b.c.c. solid solution}$ ).

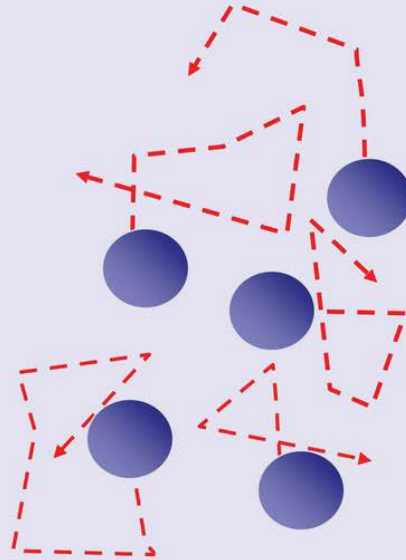
(a)

Bulk flow



(b)

Isotropic diffusion



(c)

Restricted diffusion

