

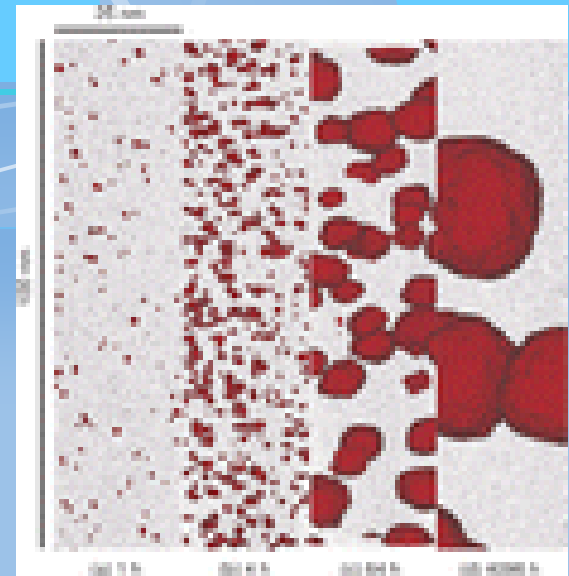
Audio test:



Diffusion in multicomponent systems



Lecturer: Jiří Sopoušek



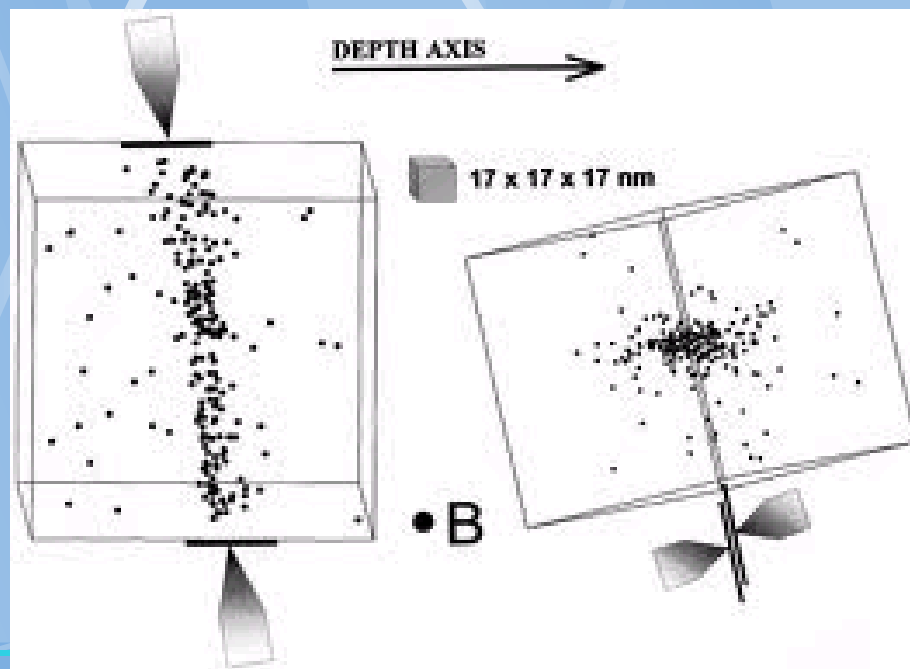
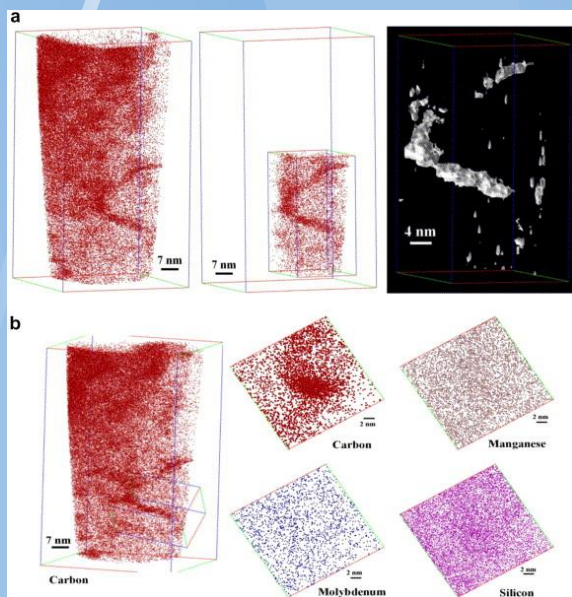
Difúze k defektům

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

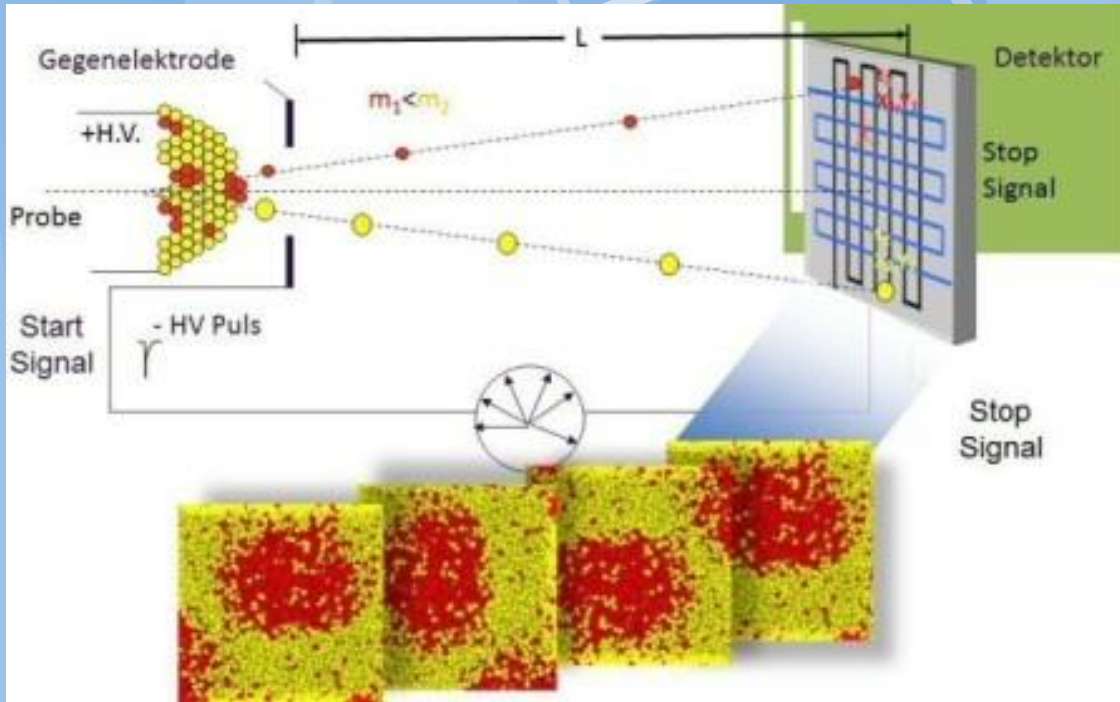
Migrace atomů pokračuje tak dlouho dokud existuje gradient chemického potenciálu.

Důsledky:

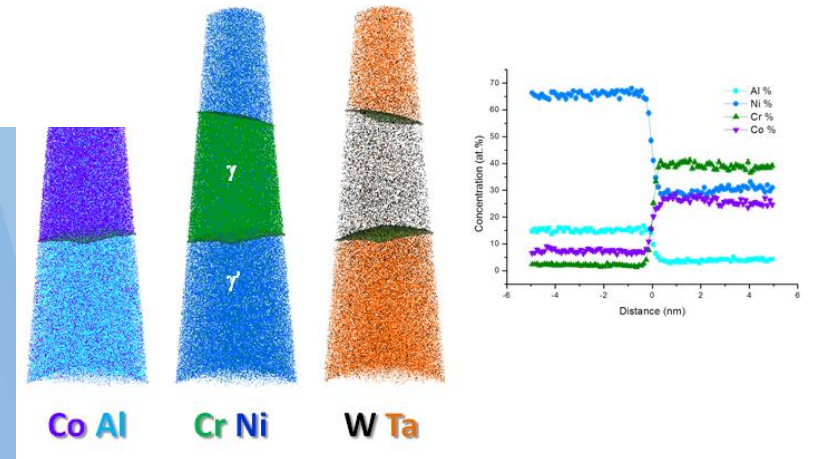
-segregace větších atomů na hranicích, C a N na dislokacích, P As apod na hranicích zrn v ocelích (tzv. teplotní zkřehnutí), ...



3D atom tomography

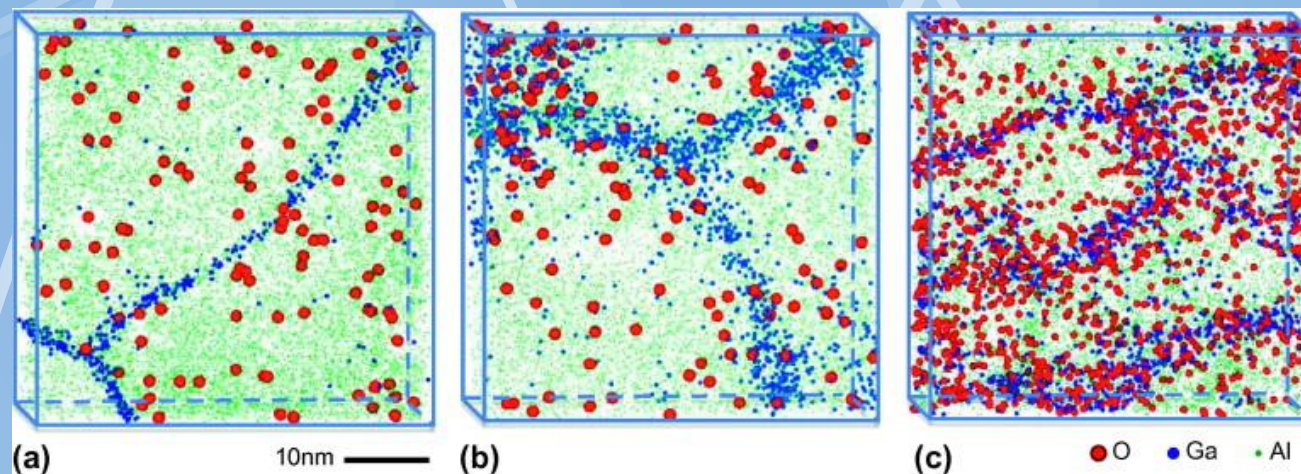


<http://www.dierk-raabe.com/atom-probe-tomography/>



<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 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.:

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

Působení jiných sil na chemický potenciál

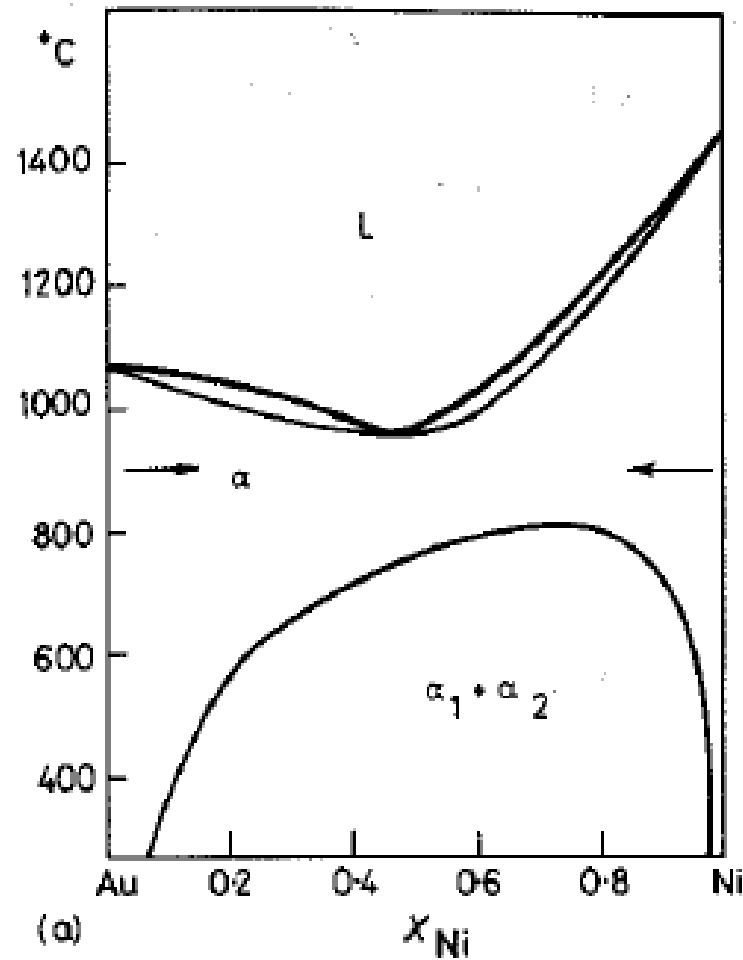
Pokud je chemický potenciál ovlivněn i přítomností elastických napětí (viz např. dislokace) pak:

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

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

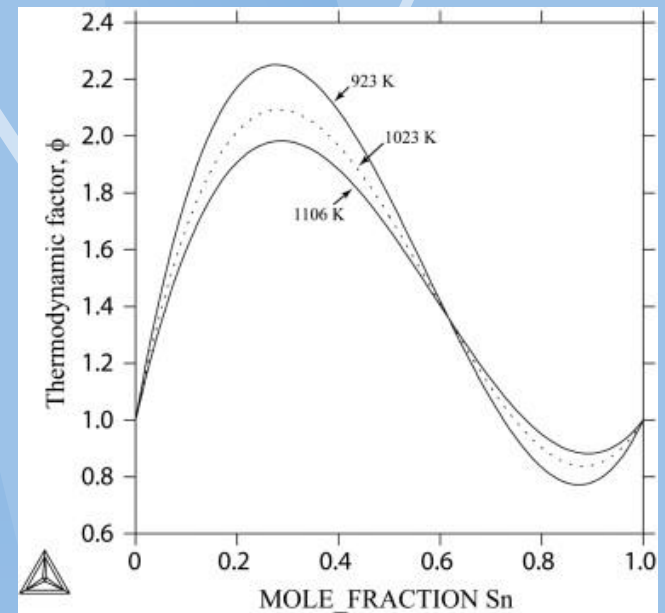
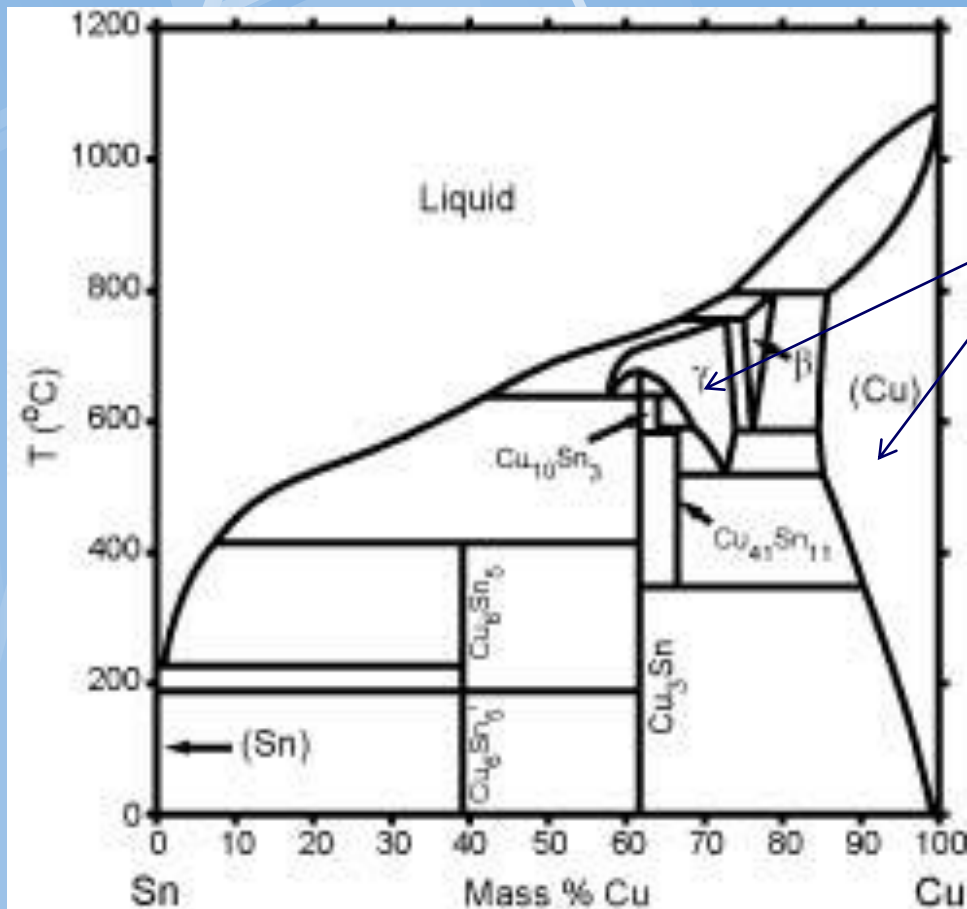
Podobně je třeba chem. potenciál, pokud atomy difundují v elektrickém poli U (elektromigrace), nebo v místech s teplotním gradientem.

Termodynamický faktor



Fázový diagram Au-Ni a termodynamický faktor.

ThermoCalc+DICTRA



Cu-Sn (fcc_a1, tj platí pro γ a fázi (Cu))

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

γ_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.

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

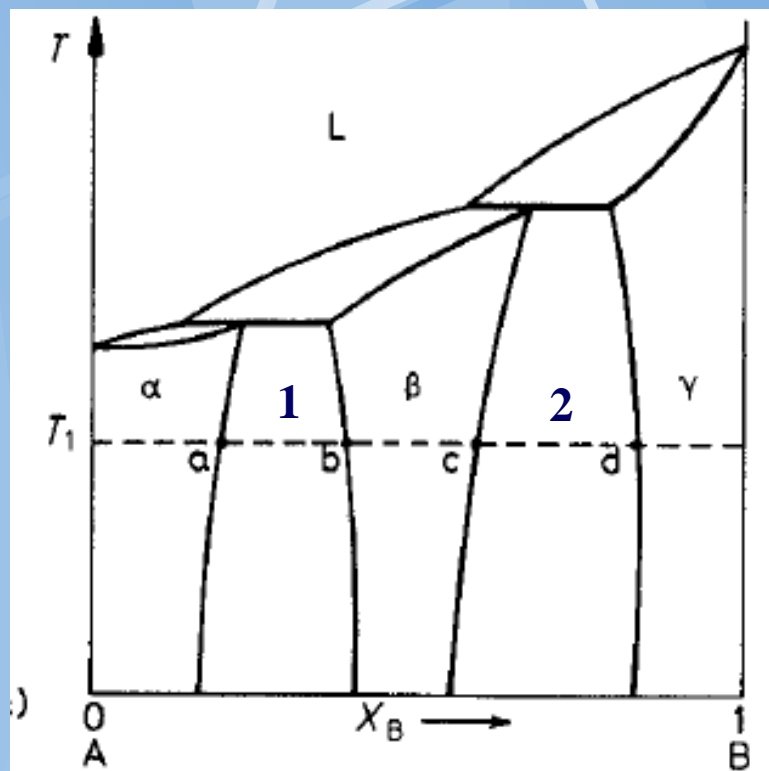
M_B Mobility for element B
 M_B^0 frequency factor
 Q_B activation energy
 ${}^{mg} \Omega$ Ferromagnetic contribution

$$\Phi_B = \sum_i x_i \Phi_B^i + \sum_i \sum_{j>i} x_i x_j \left[\sum_{r=0}^m {}^r \Phi_B^{i,j} (x_i - x_j)^r \right] \\ + \sum_i \sum_{j>i} \sum_{k>j} x_i x_j x_k \left[\sum_s v_{ijk}^s {}^s \Phi_B^{i,j,k} \right]; \quad (s = i, j, k)$$

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

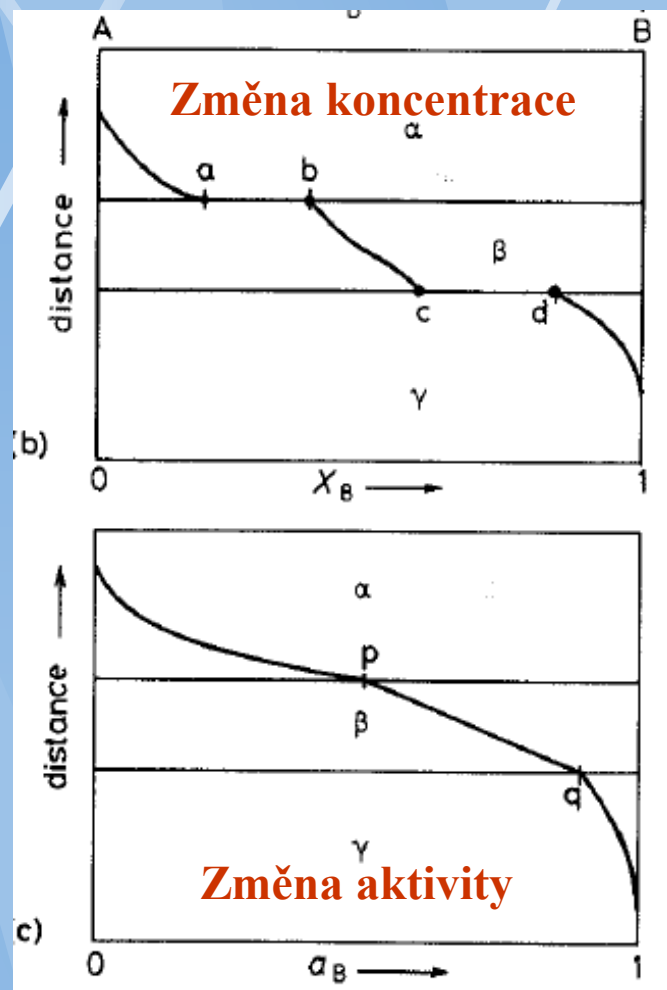
where Φ_B represents $RT \ln M_B^0 - Q_B$.

Difúze v binárních více fázových soustavách



1,2...aktivní (operating) tie-line

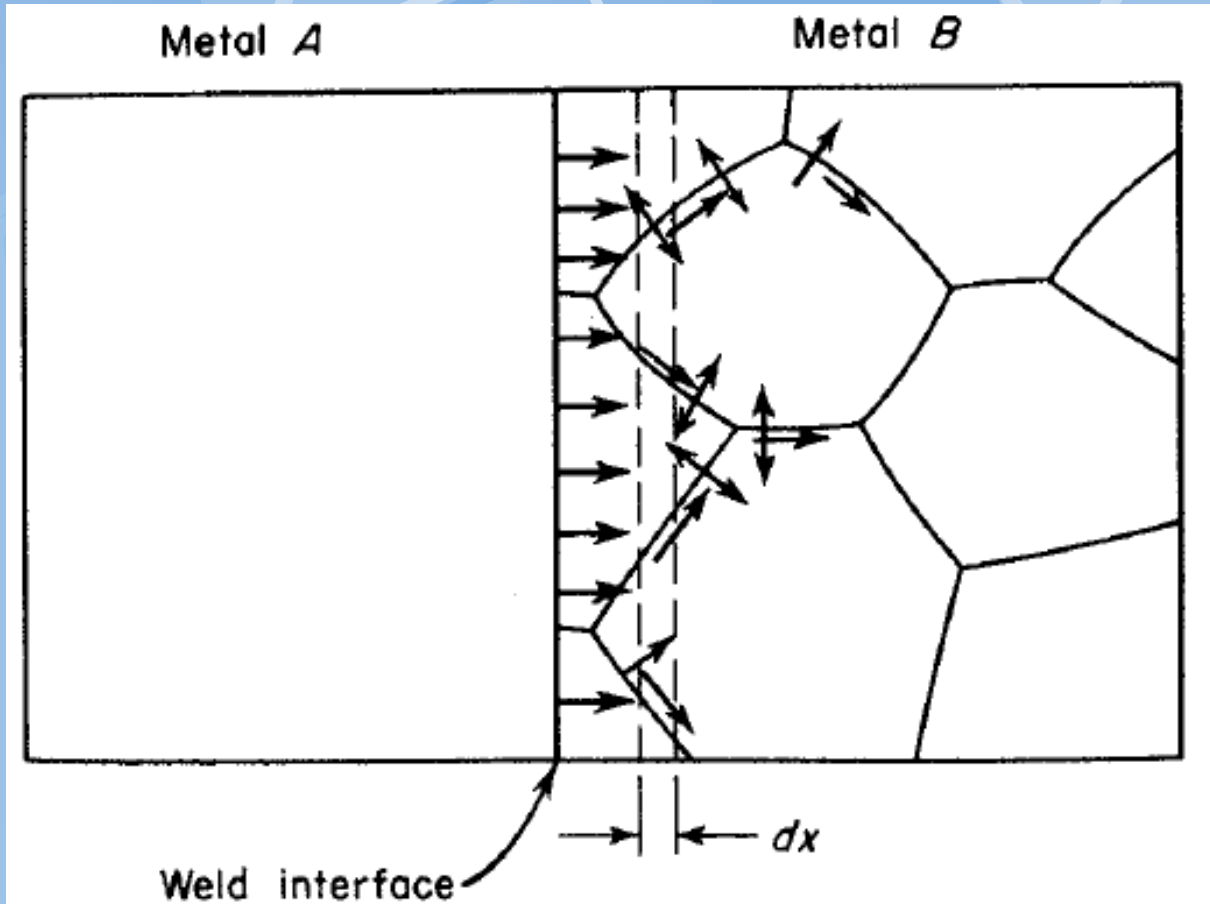
**Platí tzv. lokální rovnováha
na fázových hranicích**



aktivita

Cesty vysoké difúzivity

Objem – Volný povrch - hranice



Objemová difúze a difúze po hranicích zrn

Hranice

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

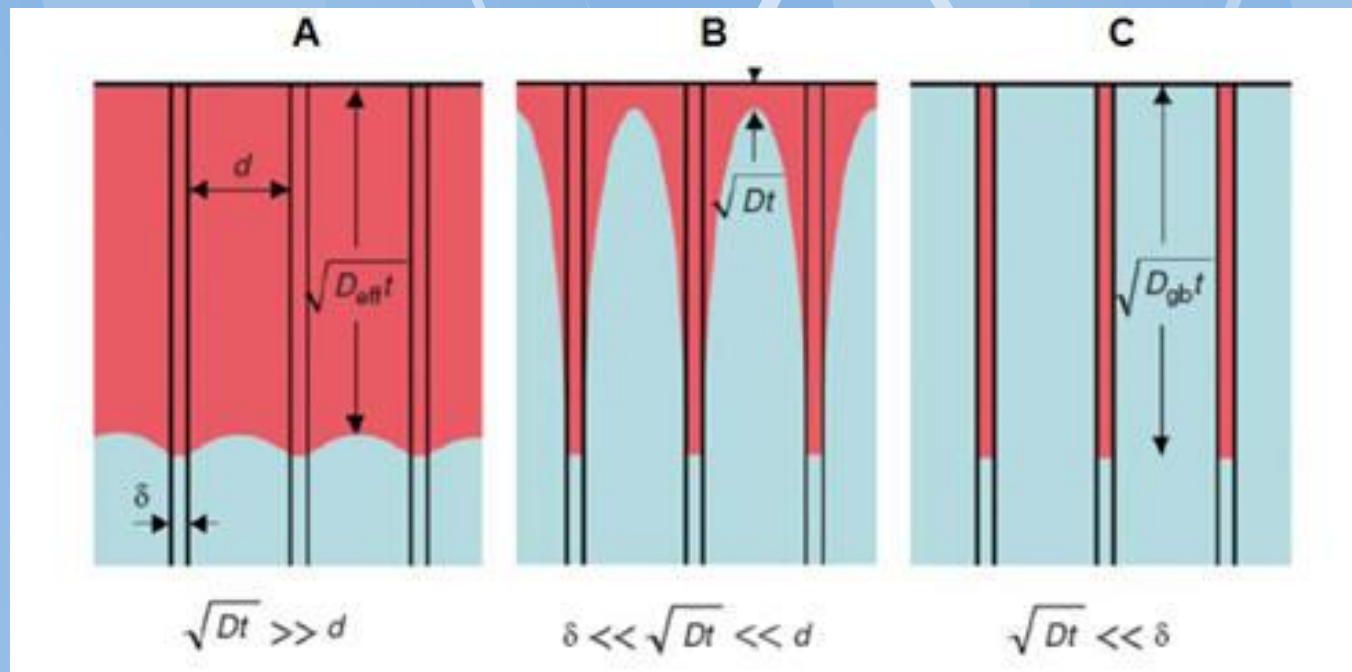
Volný povrch (v kavitách a trhlinách):

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

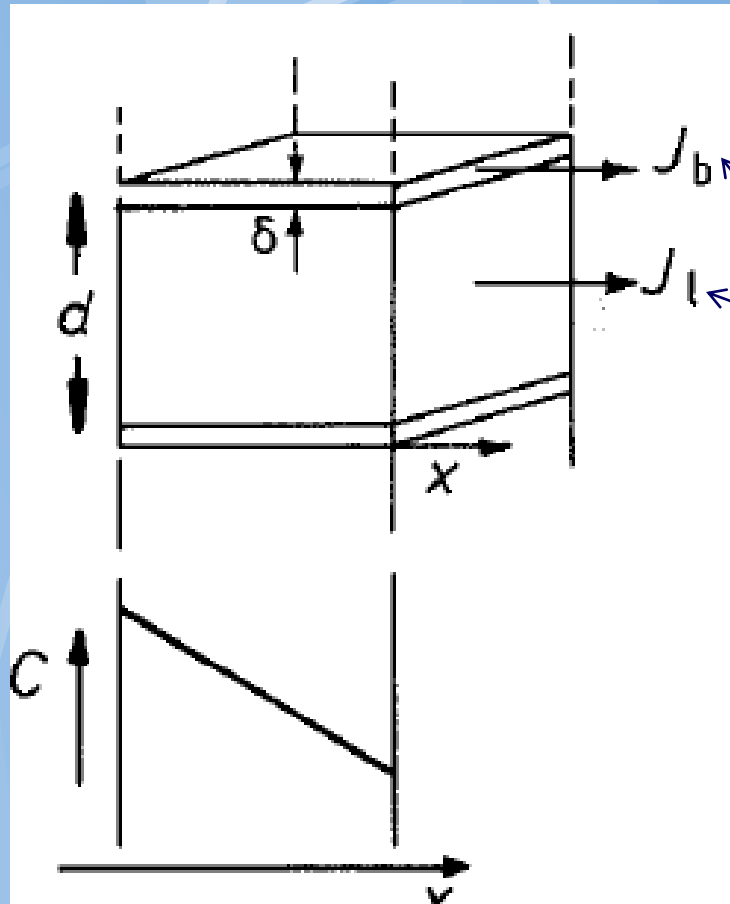
Porovnání:

$$D_s > D_b > D_l$$

Bulk difúze a difúze po hranicích



Superpozice objemové a hraniční difúze



Jednoduché (bez chem. pot.)

$$J_l = -D_l \frac{dC}{dx} \quad J_b = -D_b \frac{dC}{dx}$$

Celkově:

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

Zdánlivý difúzní koeficient:

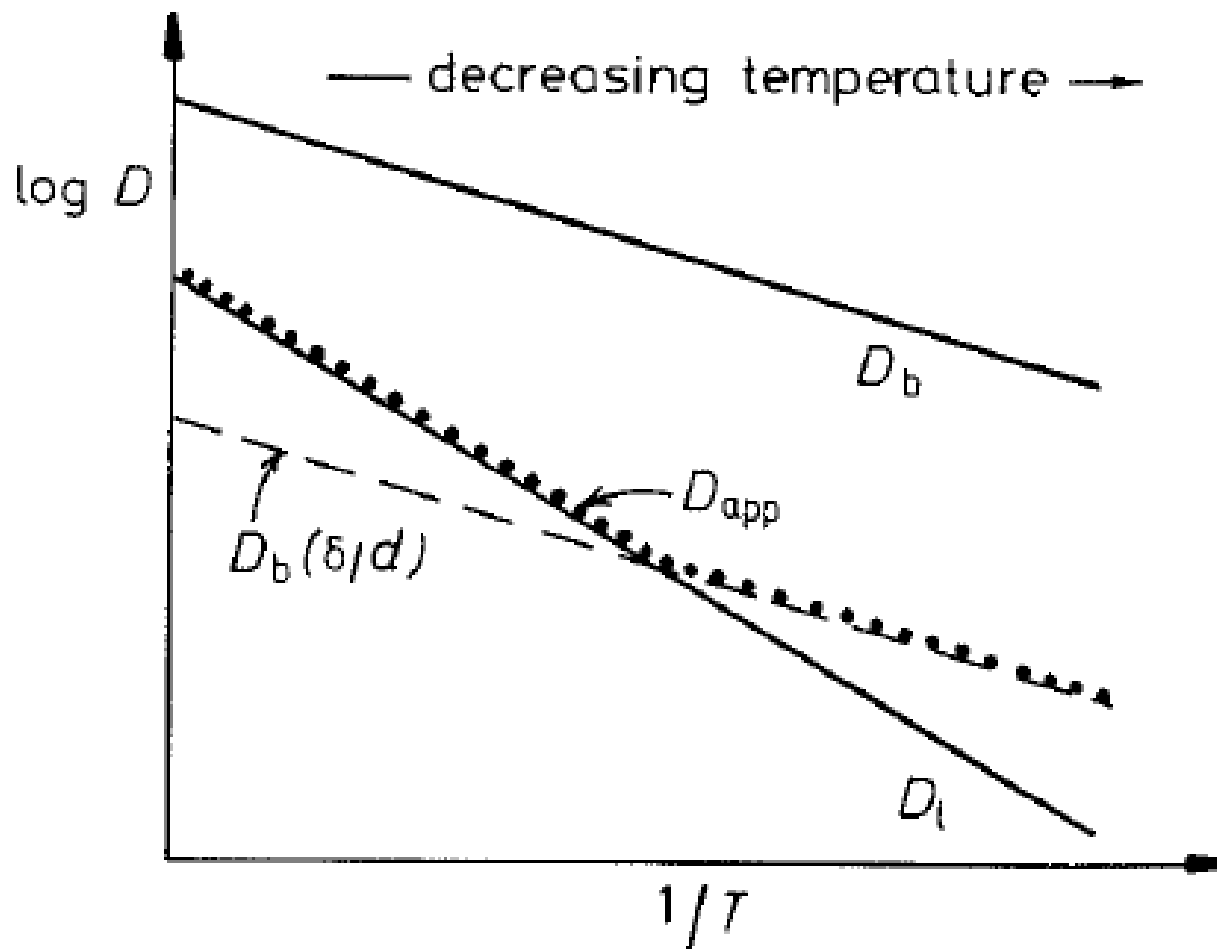
$$D_{app} = D_l + D_b \delta / d$$

or

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

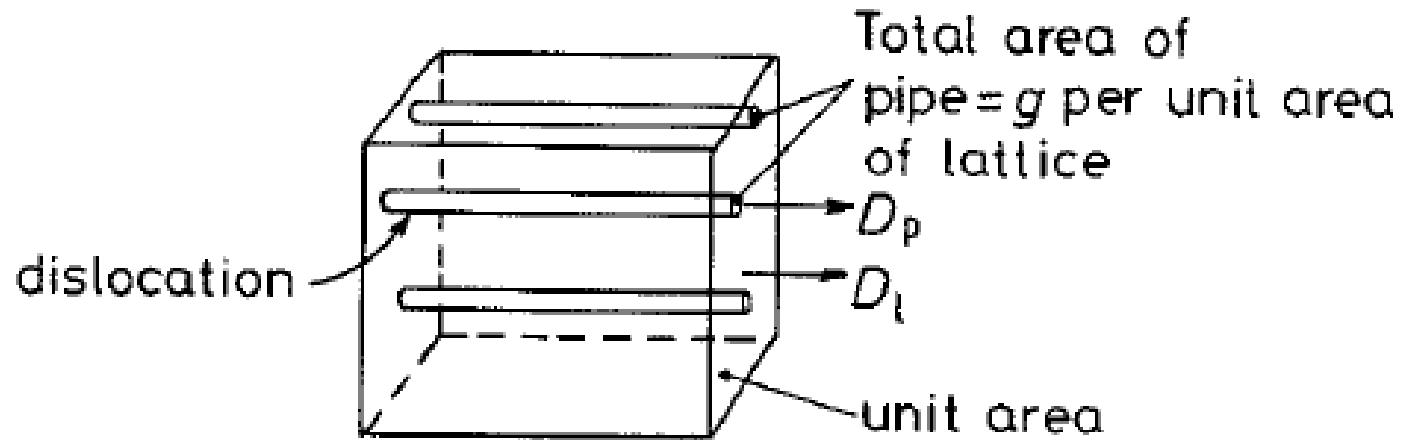
**Model stacionární difúze objemové
a hranicemi (hranice kolmé na
membránu).**

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

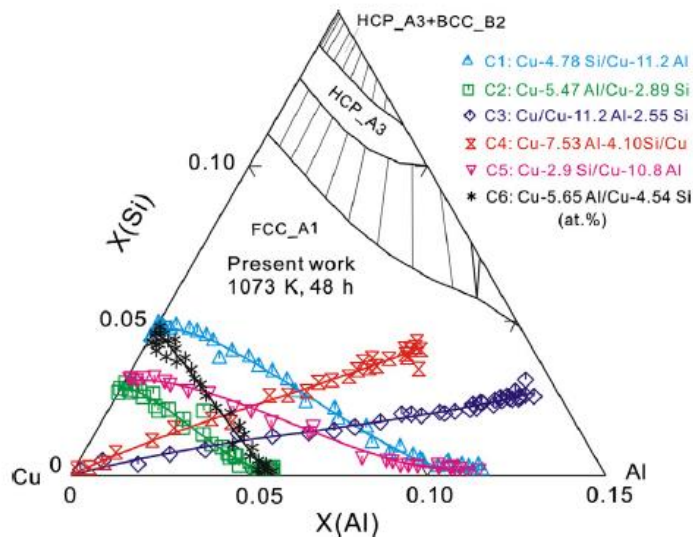


Fig. 8. Isothermal section of Cu-rich Cu-Al-Si system at 1073 K [32], together with the measured and the fitted diffusion paths of the six diffusion couples in the present work

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

[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)

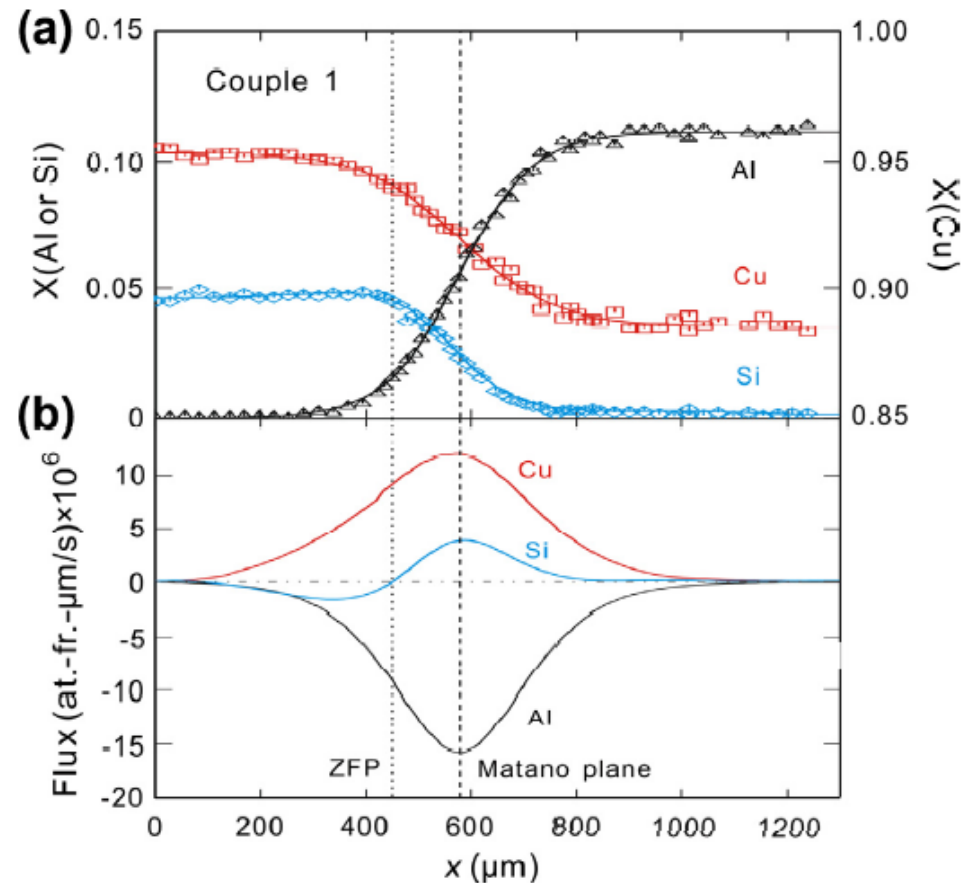
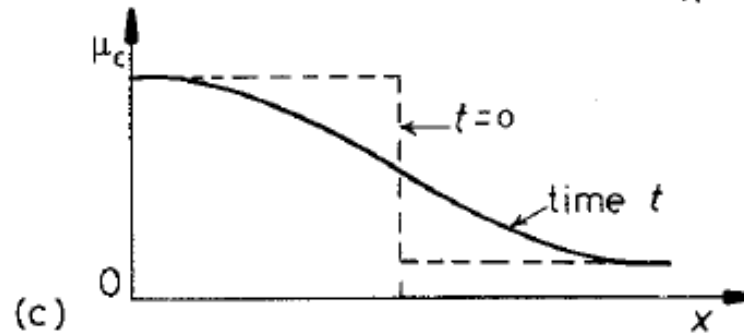
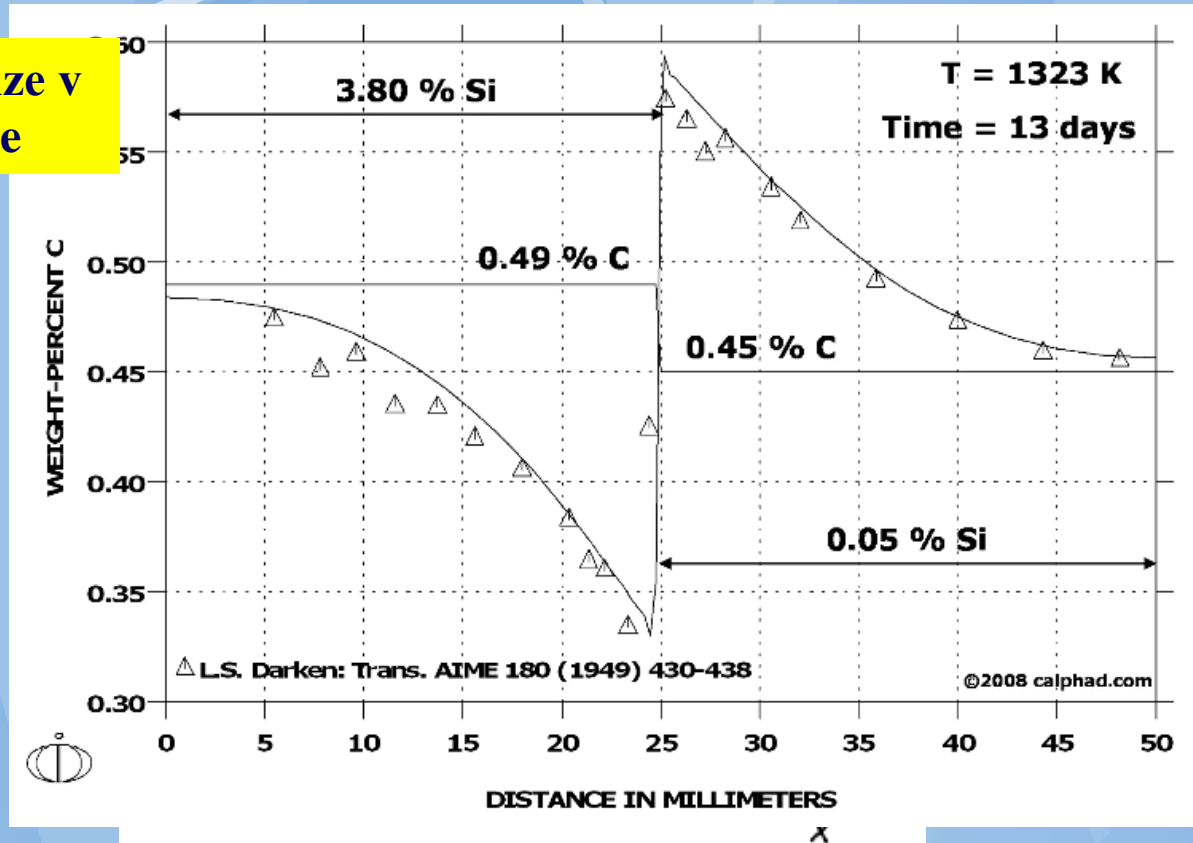


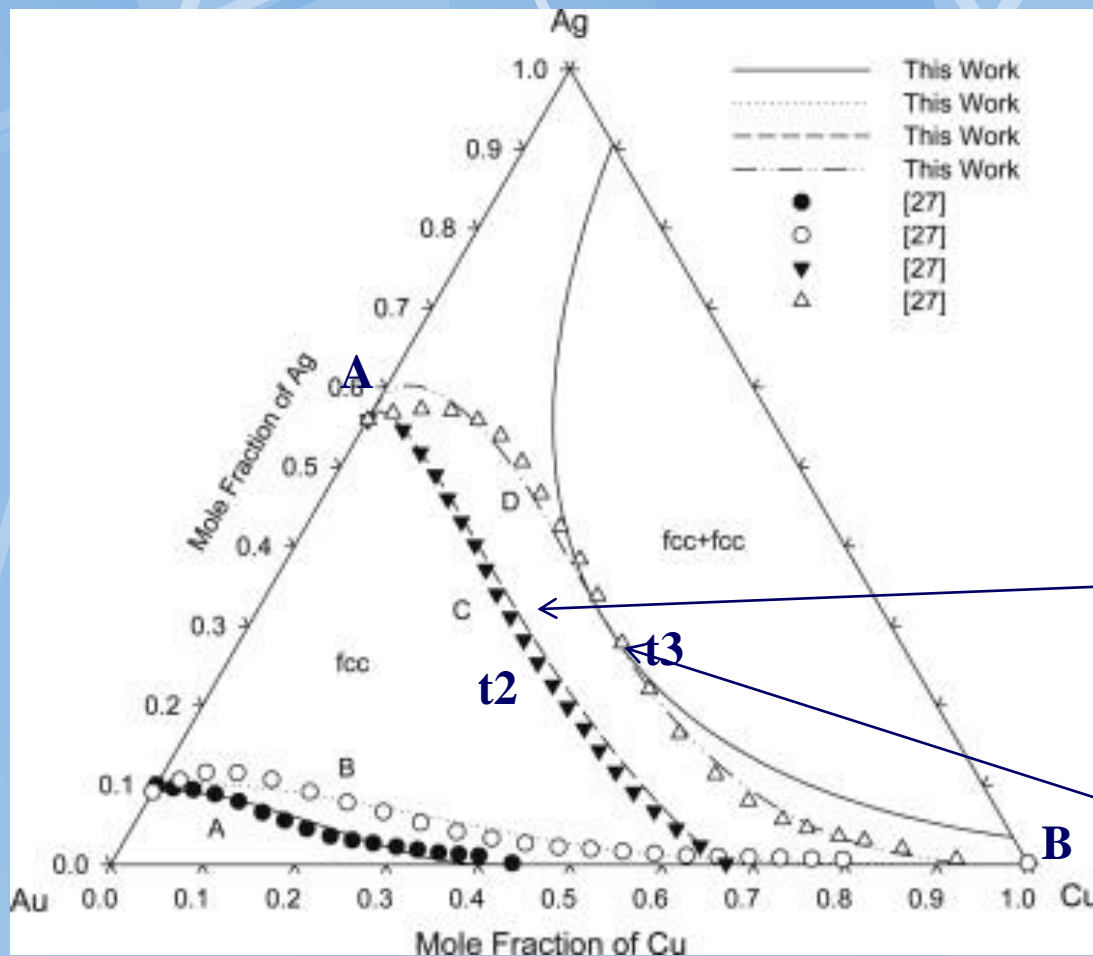
Fig. 2. (a) Measured concentration profiles of Al, Si and Cu for ternary diffusion couple C1 (Cu-4.78 at.% Si/Cu-11.2 at.% Al) after annealing at 1073 K for 48 h and (b) computed interdiffusion fluxes by using the numerical integration. Si develops a zero-flux-plane (ZFP) in the diffusion couple. Symbols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

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

Intersticiální difúze v
matrici FeSi/Fe

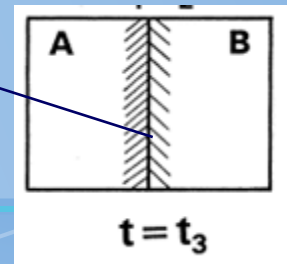
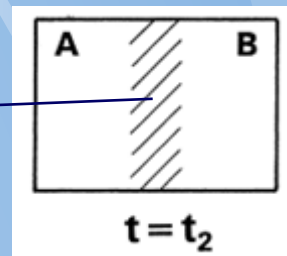


Diffusion path - DICTRA

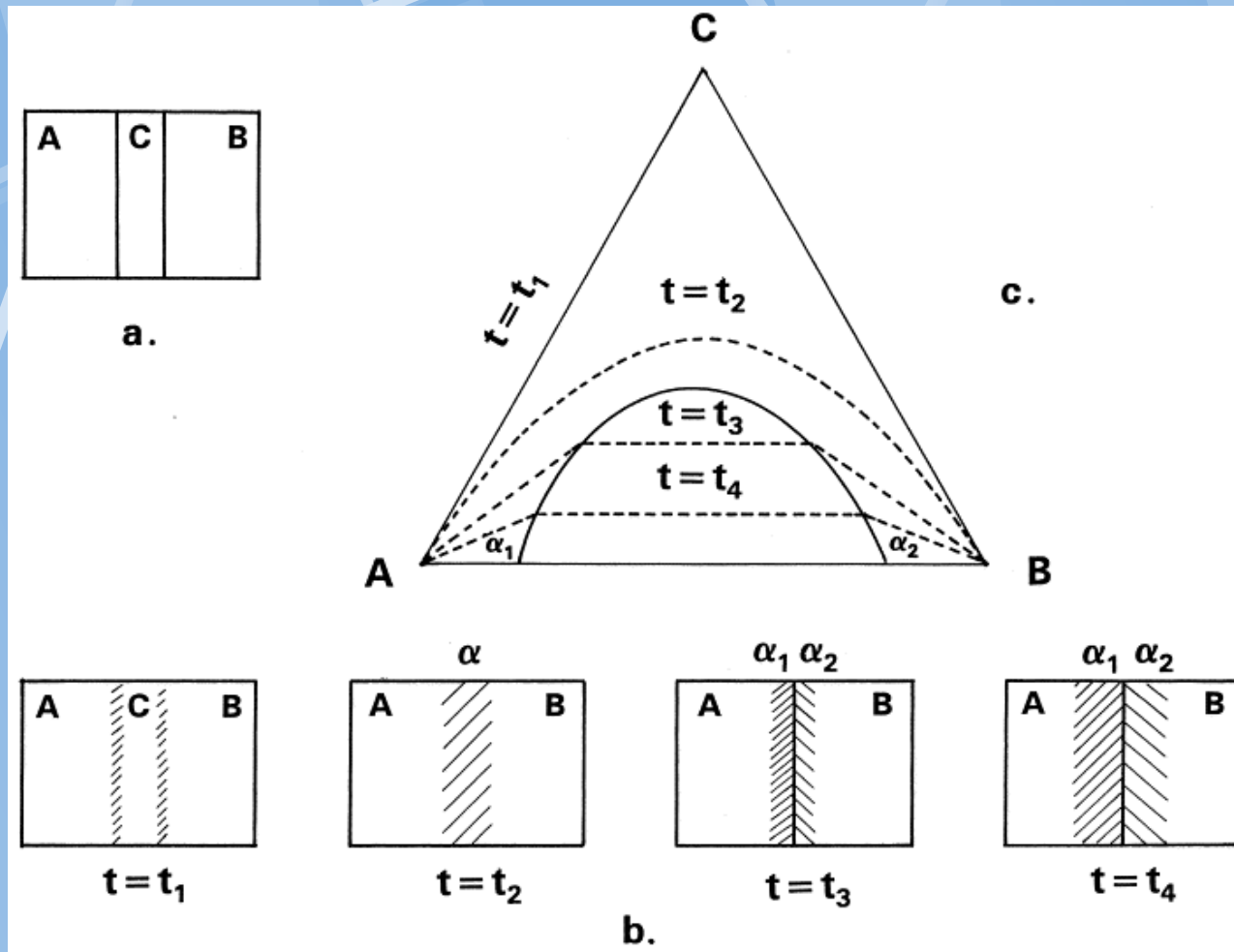


1 fázová slitina !!!

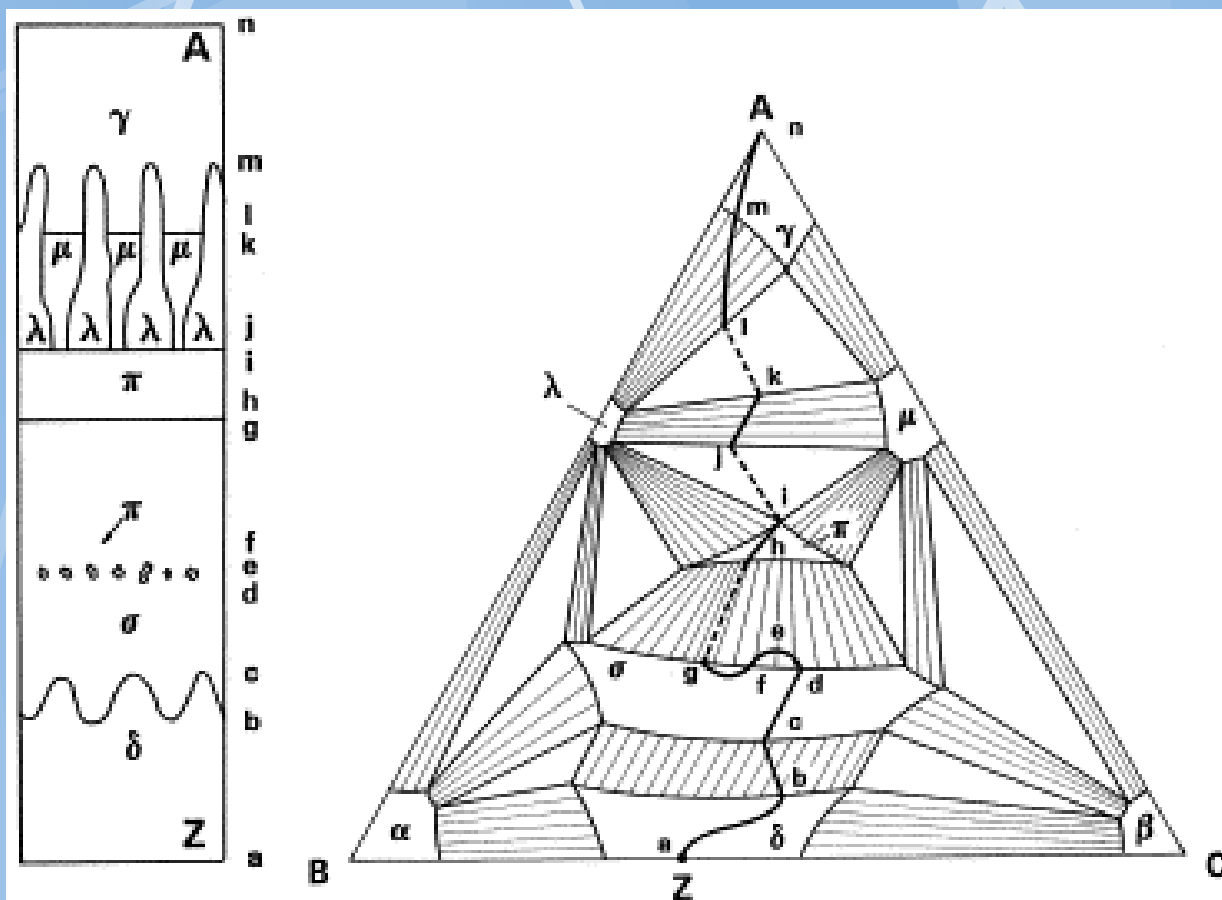
V případě koexistence více fází zahrnuje difúzní cesta rozhraní (dle operating tie-line)



Diffusion path - operating tie-line

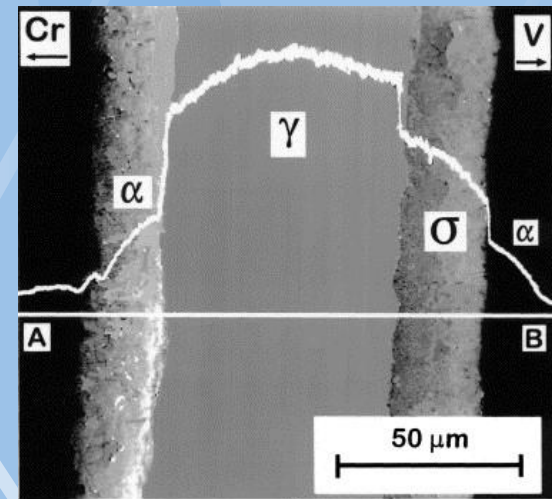
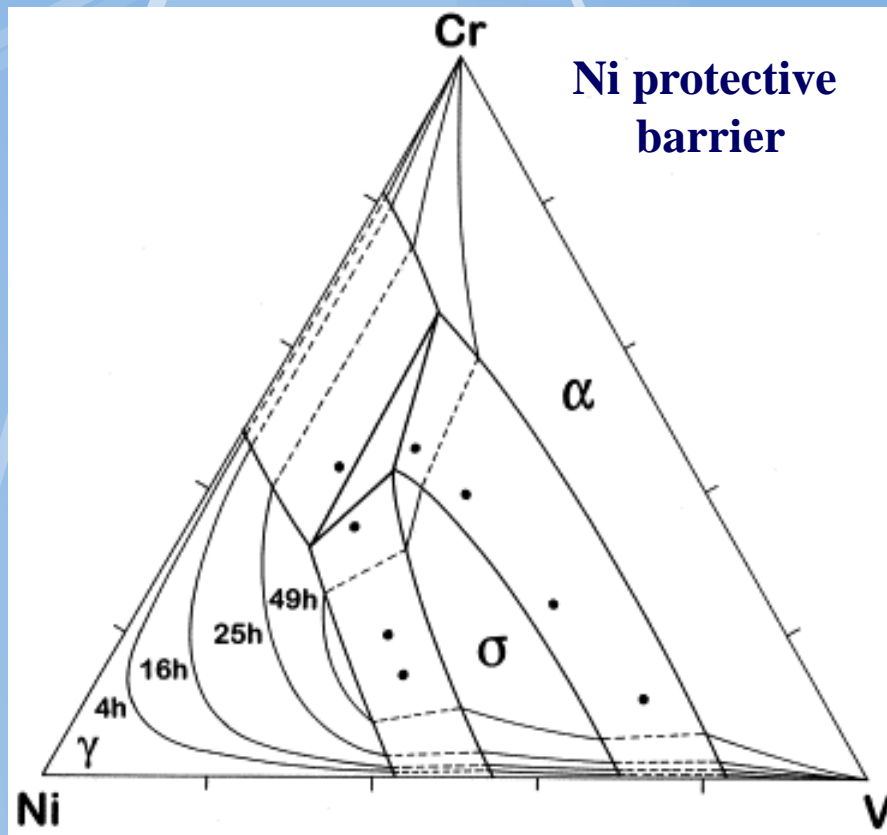


Difúzní cesta ternární soustavou

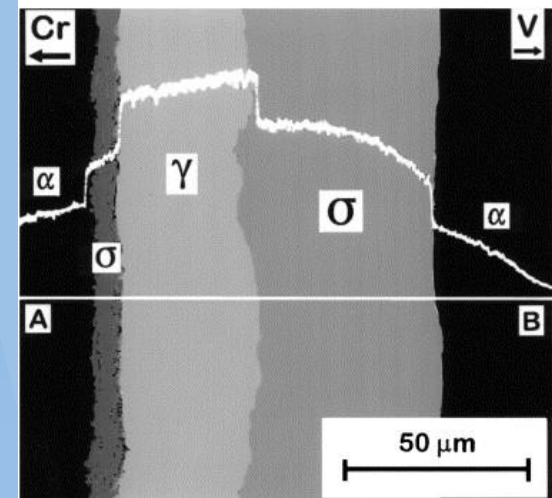


Lze použít
pro
stanovení
fázových
diagramů.

Experimentální vývoj



(a)



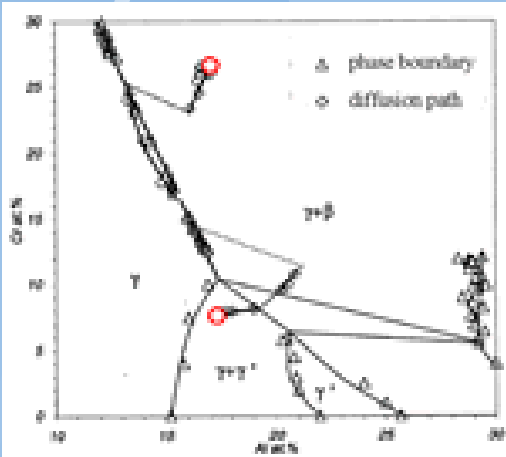
(b)

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

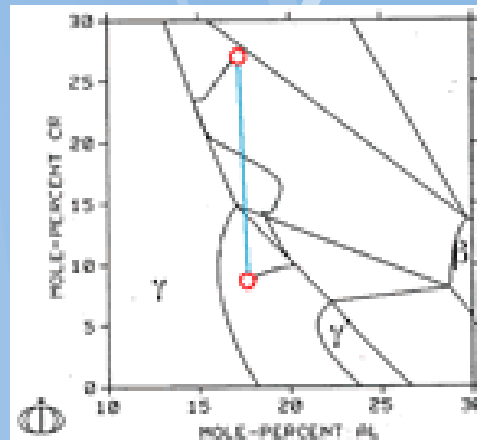
DICTRA – diffusion path AlCrNi



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



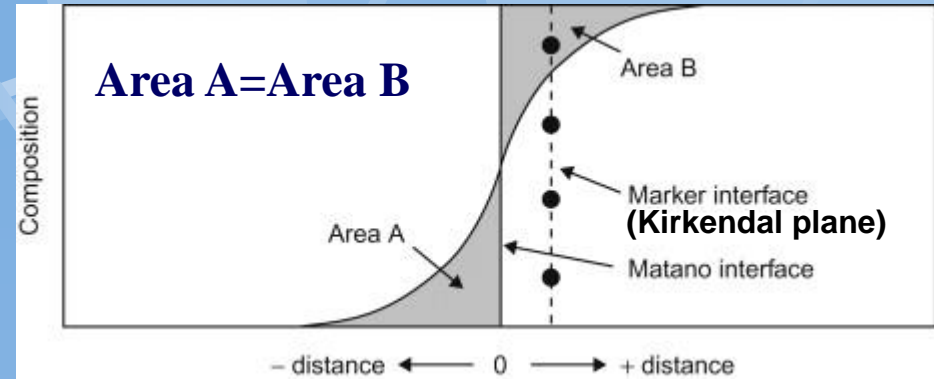
Measured diffusion path for a diffusion couple similar to Fig. 1.



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

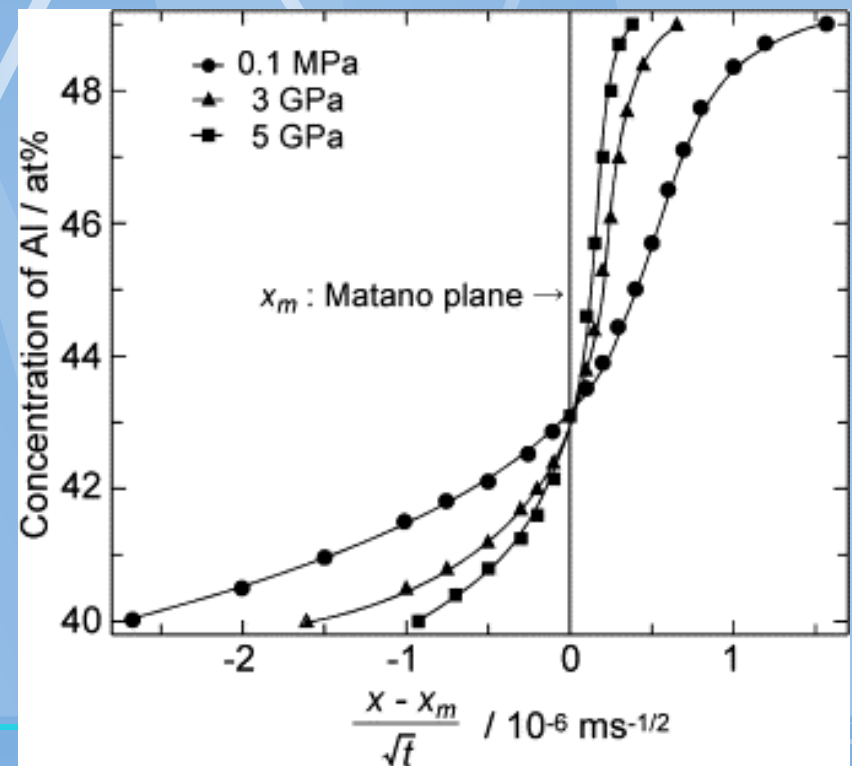
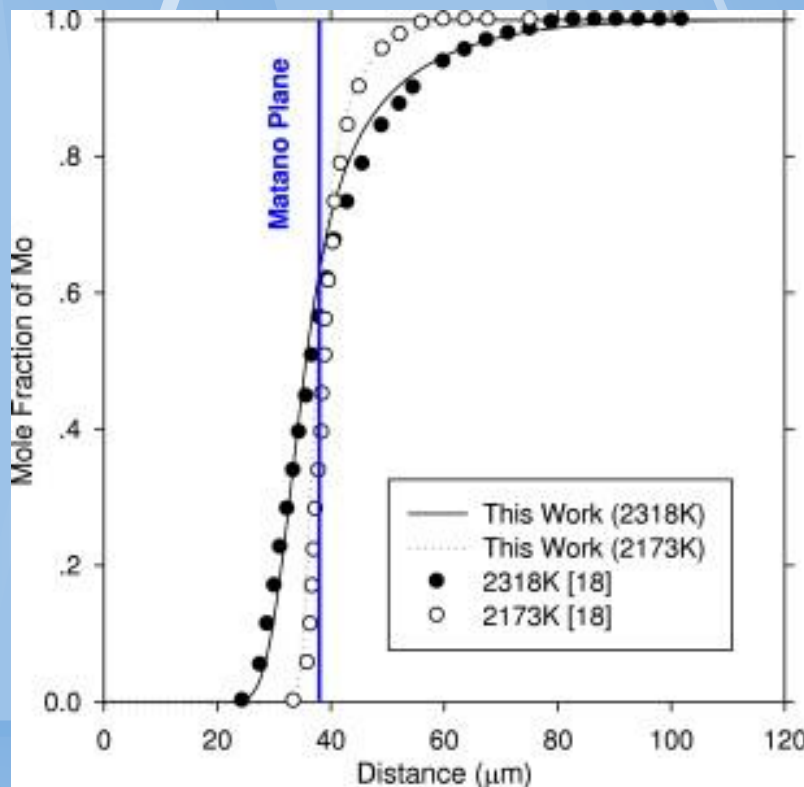
Neúspěšné pro Kirkendalovu porozitu.

Matanov rovina

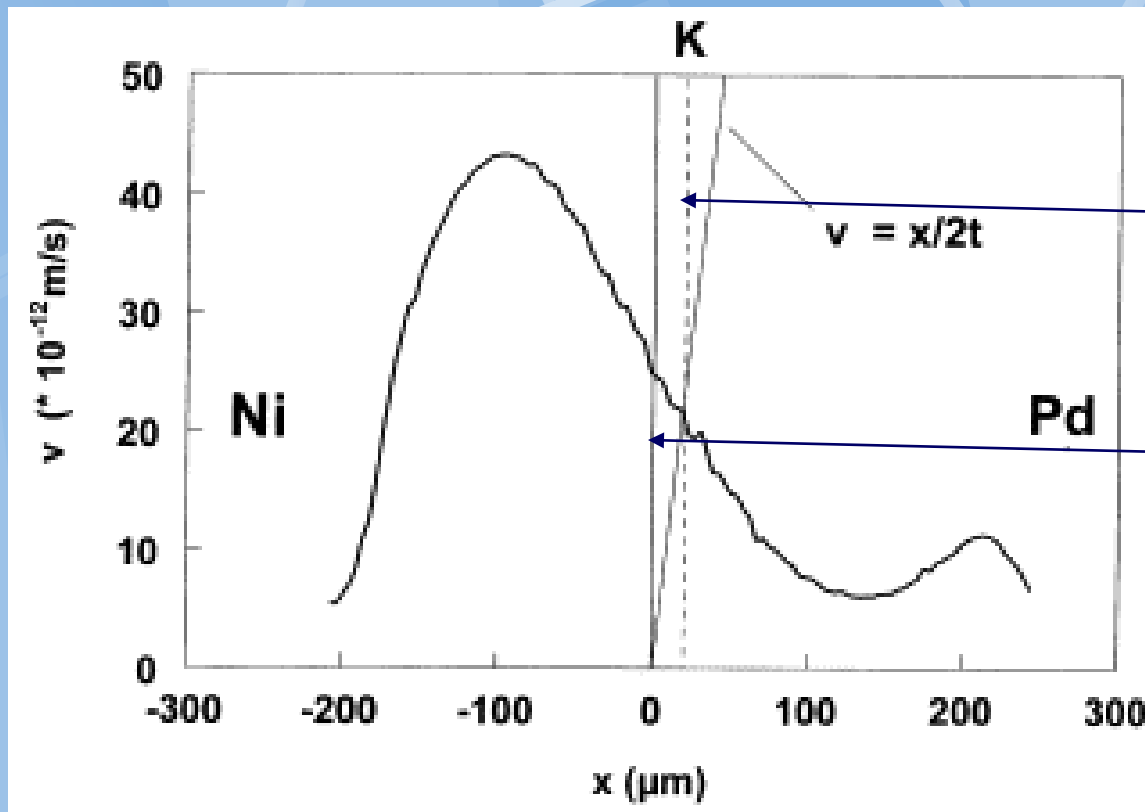


$$\int_{-L}^{z_M} [X_B(z, t) - X_B^{-\infty}] dz = \int_{z_M}^L [X_B^{\infty} - X_B(z, t)] dz,$$

Ni-Al



Posun mřížky v difúzním páru Ni/Pd



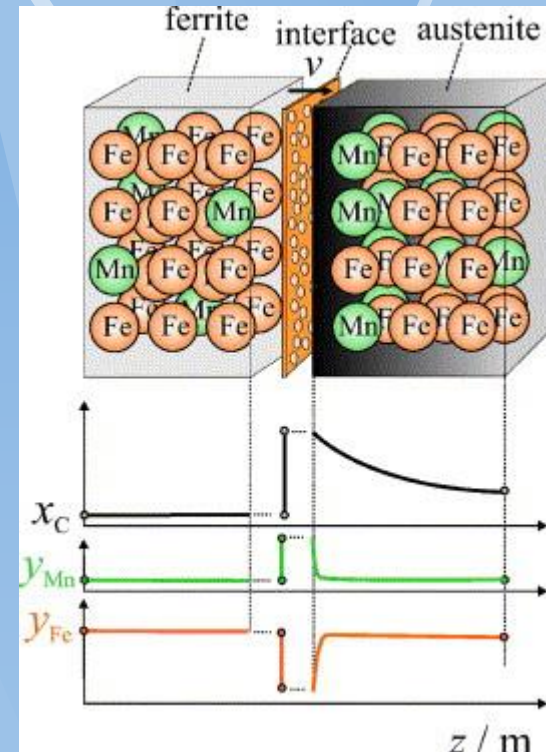
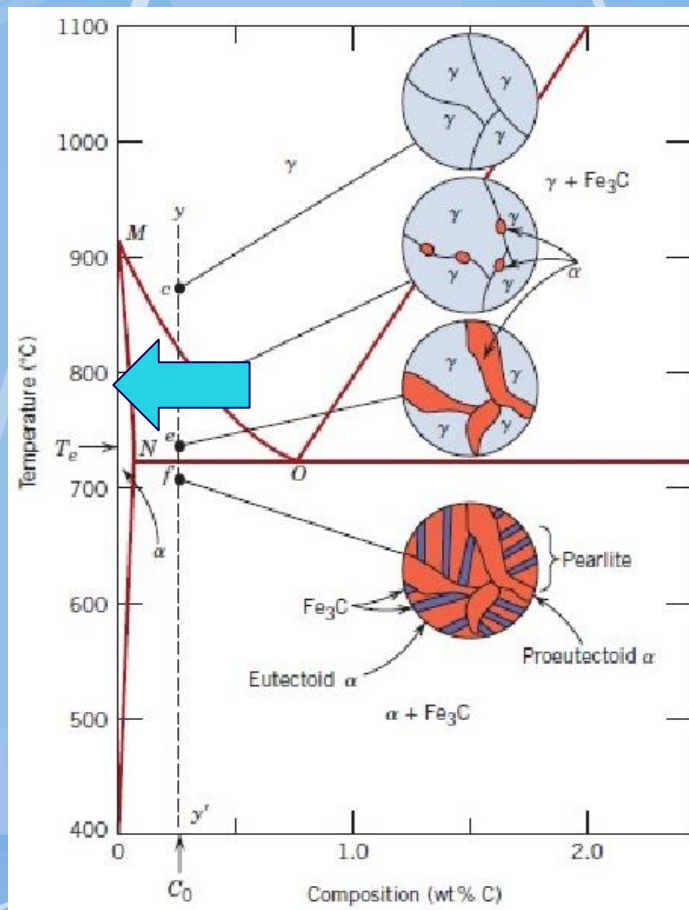
Kirkendalova
rovina (Kirkendal
plane)

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 $x=0$.

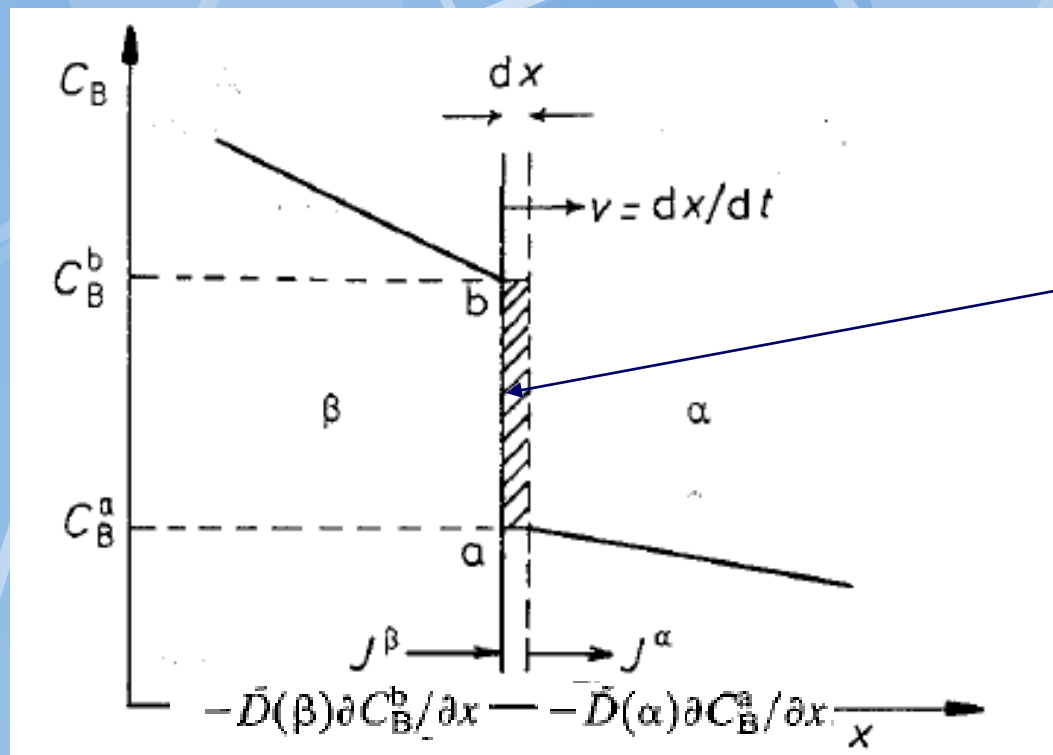
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1359645499003754>

Diffusion through phase interface



Austenite-to-ferrite phase transformation in low-alloyed steels - ScienceDirect

Drift fázových hranic řízený difúzí



Množství nutné k posuvu
1m2 hranice o dx

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

Pro další složky
platí stejná
pravidla pro toky
a posuv hranice.

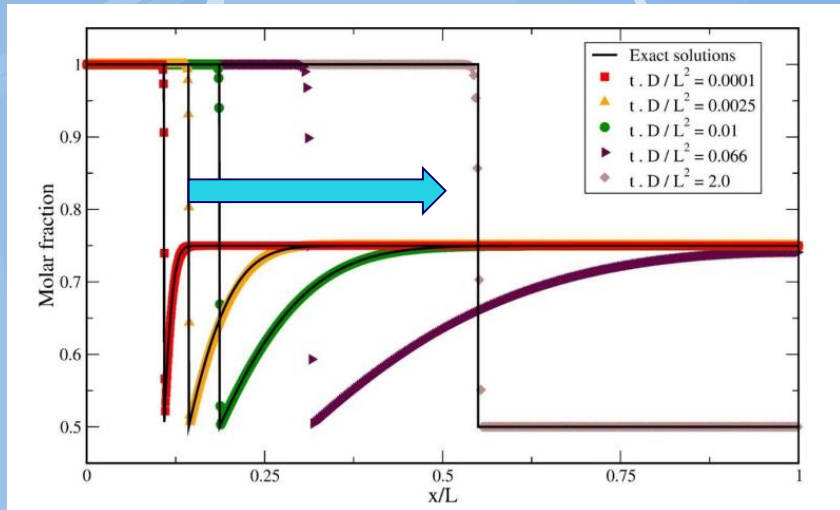
Naakumulované množství B na hranici difúzí= Množství nutné k posuvu hranice o dx :

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

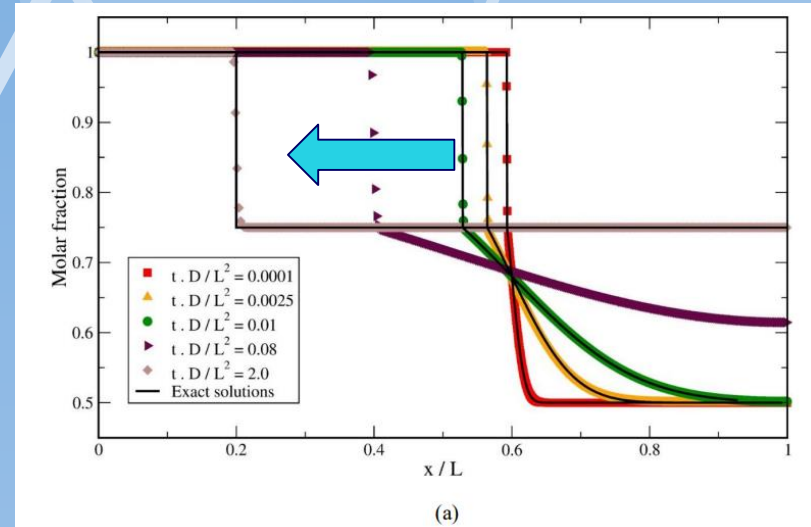
Rychlost pohybu hranice je tedy:

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

1D Profile evolutions



(b) the precipitation



(a) the dissolution

Interface and Diffusion Limited Growth

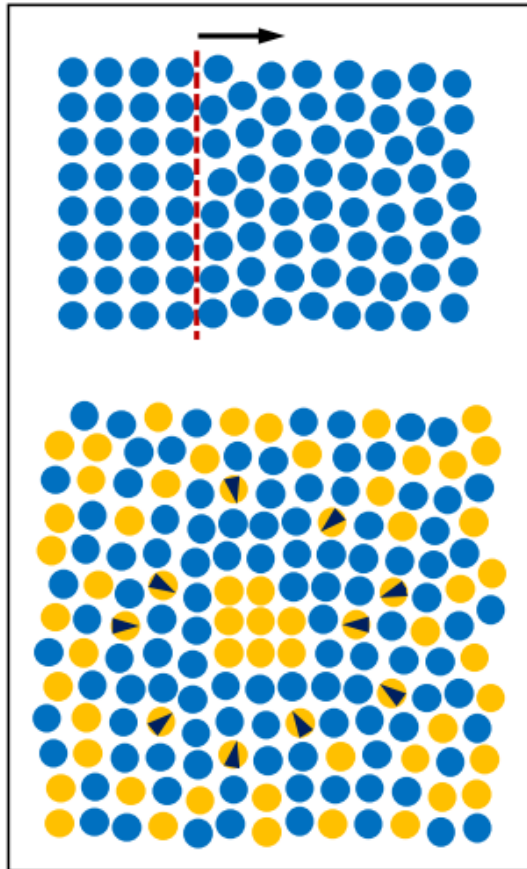
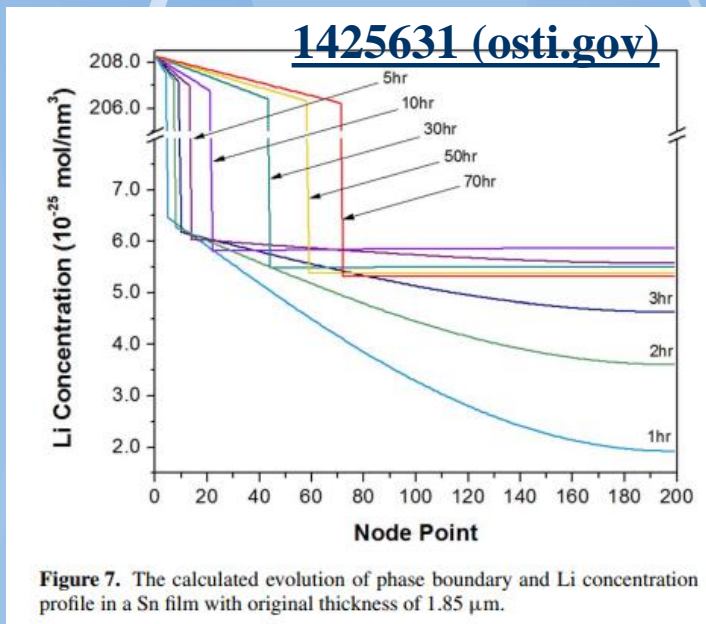


Figure 3. Schematic representations of interface-controlled growth (top) and diffusion-controlled growth (bottom).

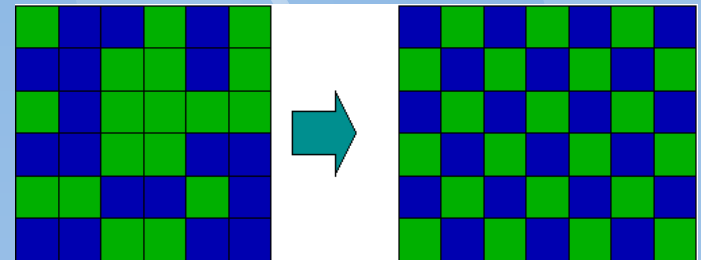
Interface Limited Growth: In this case, growth is limited by how fast atoms can transfer across the α/β interface and not the rate at which atoms can be transported to the growing interface. This is equivalent to growth where no long-range diffusion is required.

- **Diffusion Limited Growth:** In this case, the growth rate is limited by the diffusivity, i.e., how fast the necessary atoms are transfer from the α matrix to the growing β -particles. In general, the rate of diffusion transport falls off very quickly with temperature.

- Pohyb hranice je limitován difúzí (řízen rychlostí difúze). Vlastní reorganizace krystalové mřížky je okamžitá.



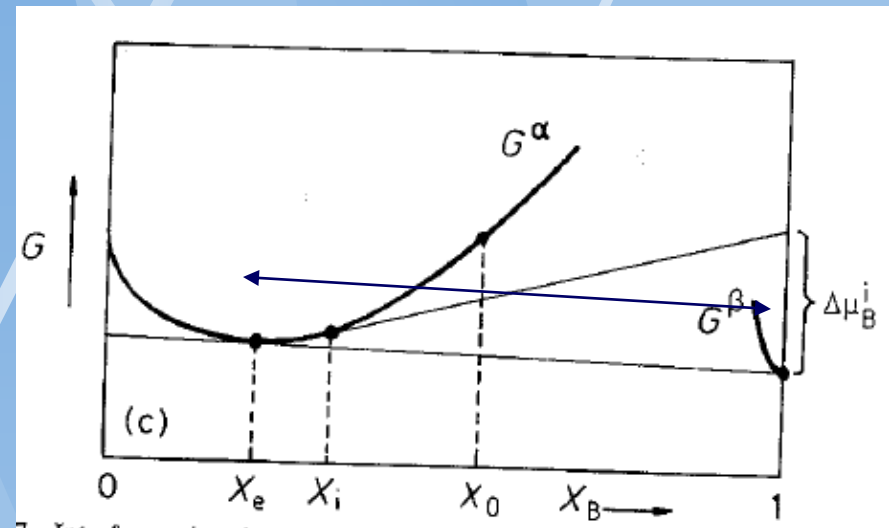
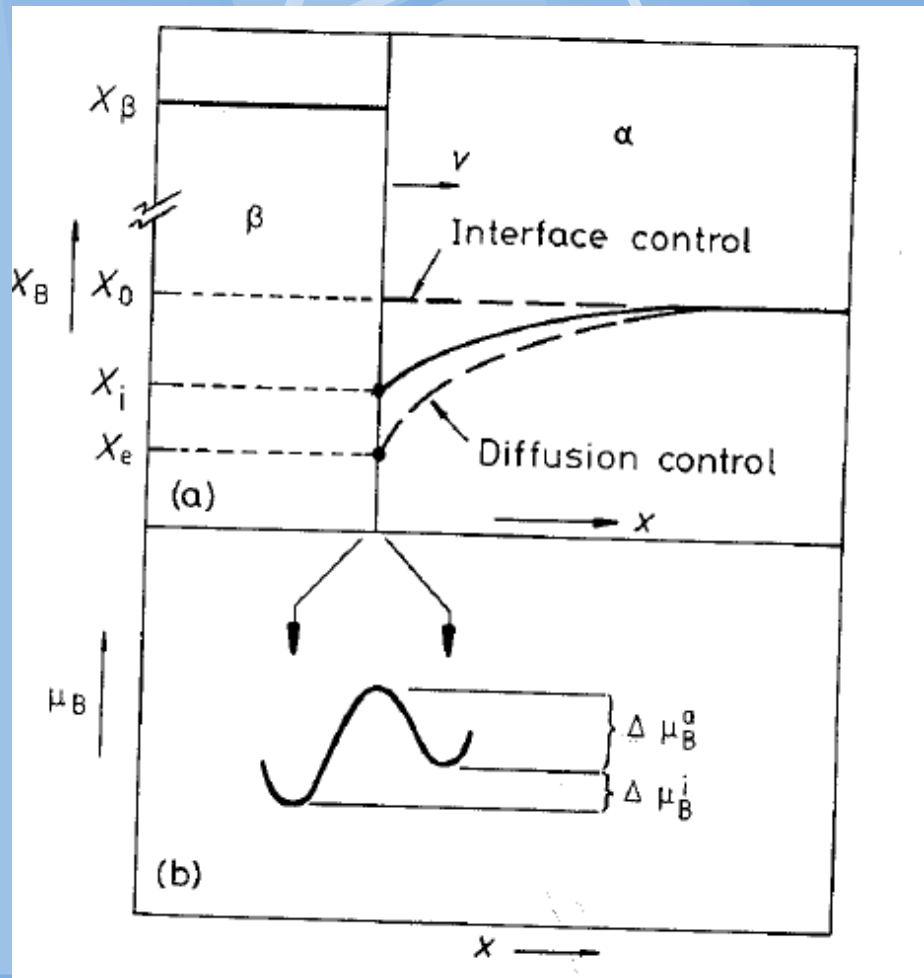
- Pohyb hranice je extrémně pomalý tj. limitován reorganizací krystalové mřížky (řízen reakční rychlostí vzniku fáze). Difúze je vždy dostačující (nebo není potřeba – ordering, one component systems).



- „Operativní tie-line“ nemá význam

- „Operativní tie-line“ je vždy v souladu s rovnovážným diagramem.

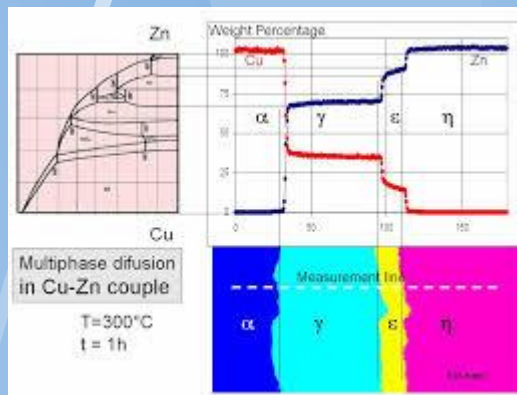
Smíšený Difúzí a reorganizační hranice řízený pohyb fázové hranice



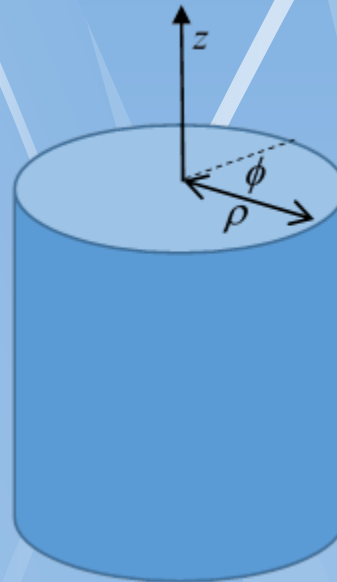
Operating tieline je nerovnovážná

Models

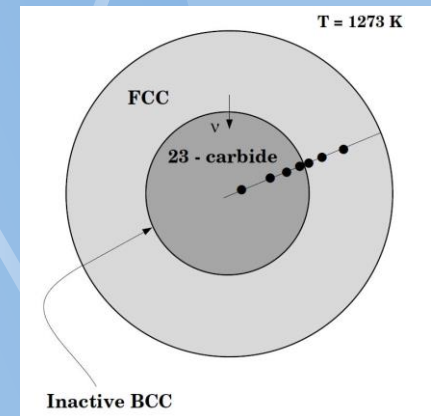
Linear symetry



Cylindrical



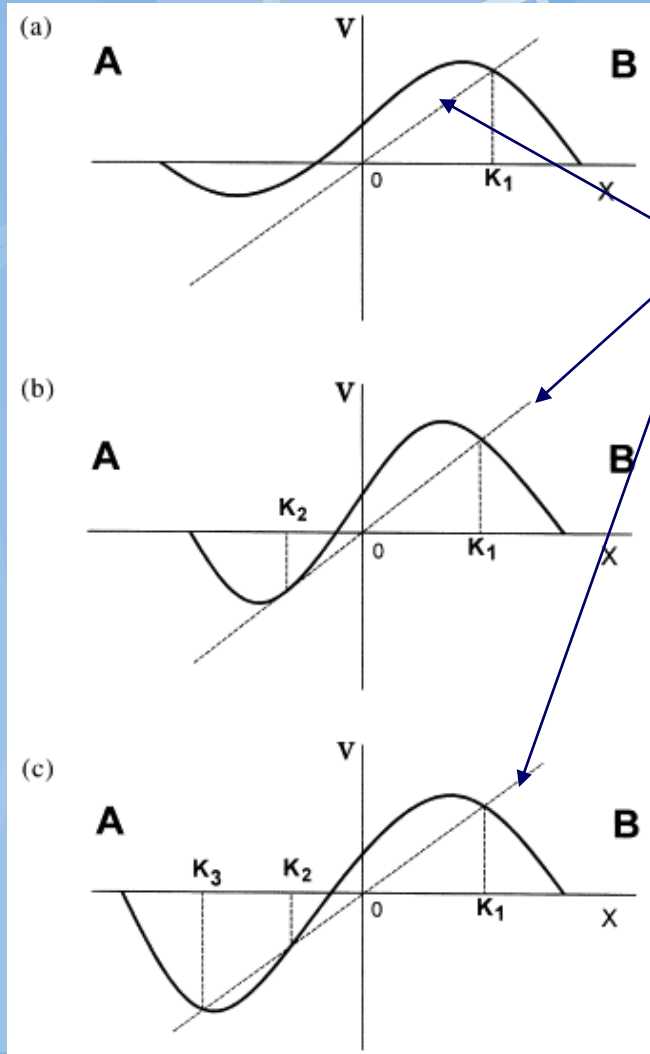
Spherical



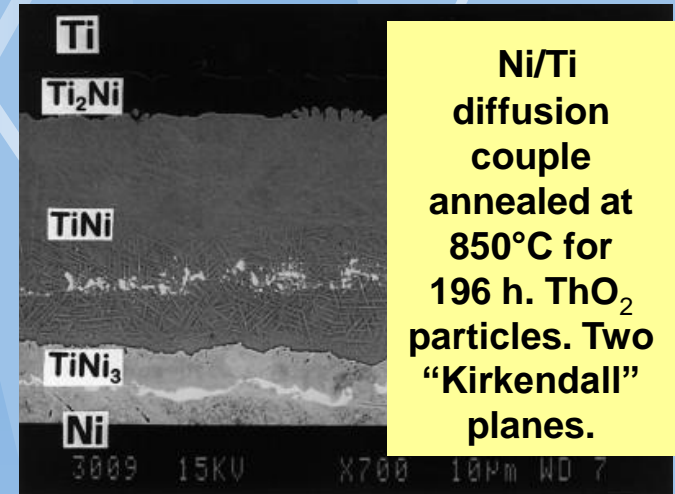
Diskuse

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

Více Kirkendalových rovin

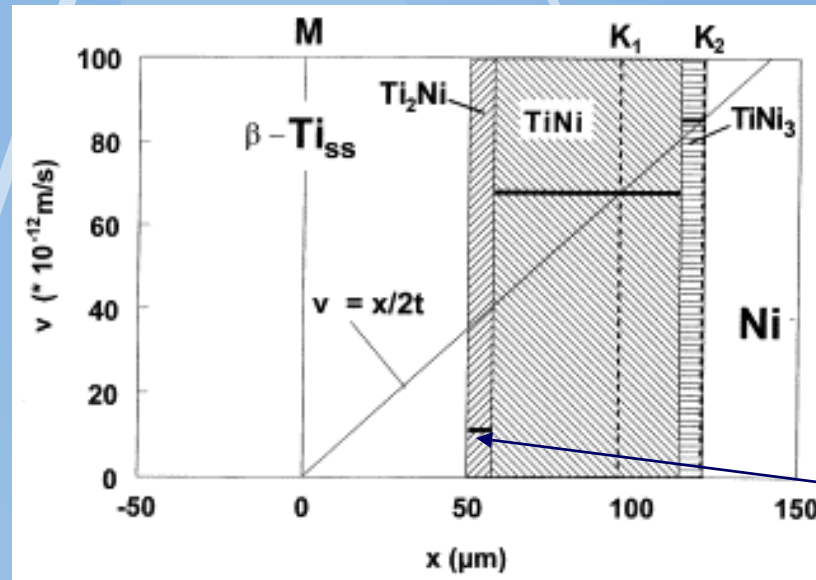


$$v = x/2t$$



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