

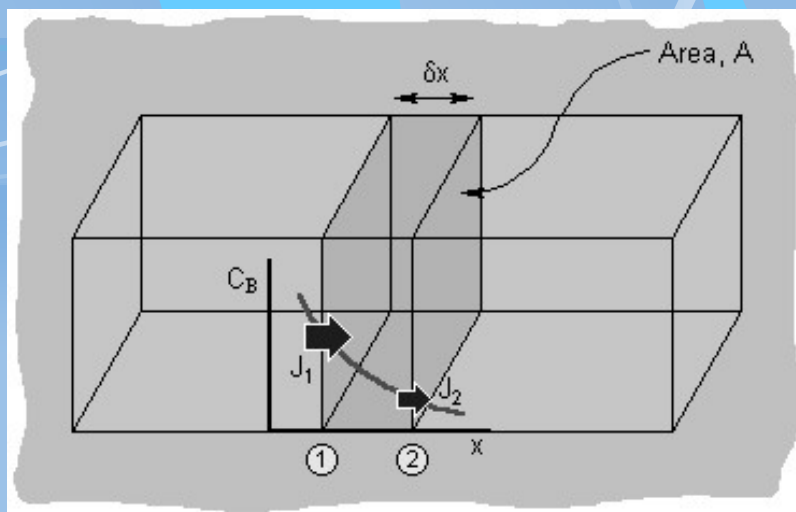
Audio test:



Difúze

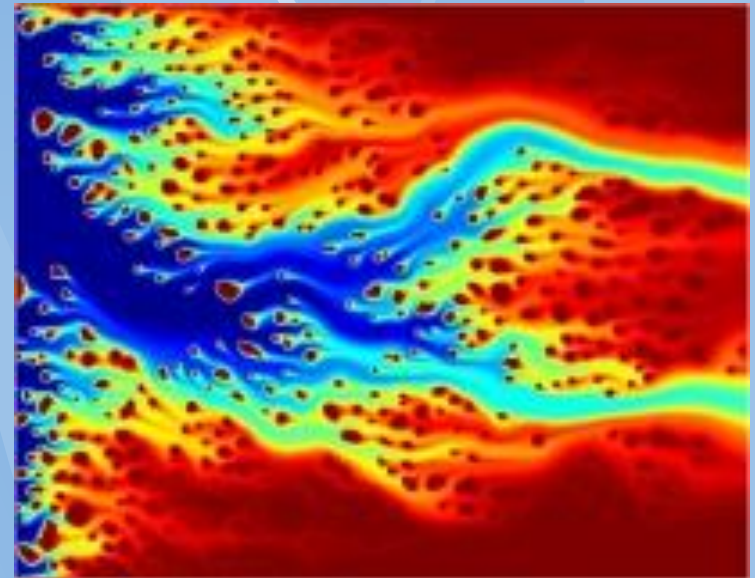


Přednášející: doc. Jiří Sopoušek



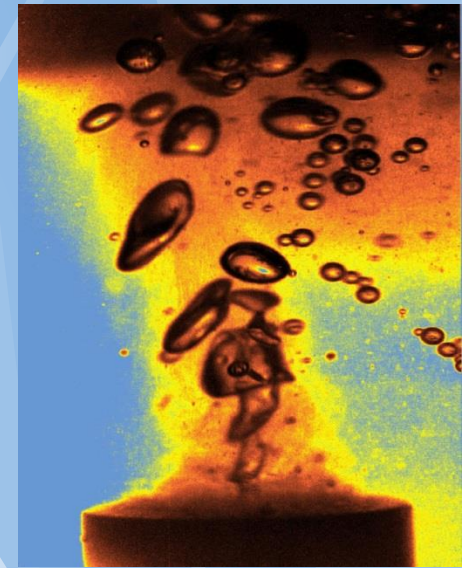
Obsah

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

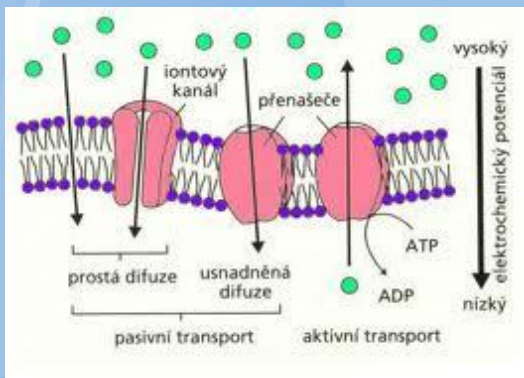


Transport hmoty

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

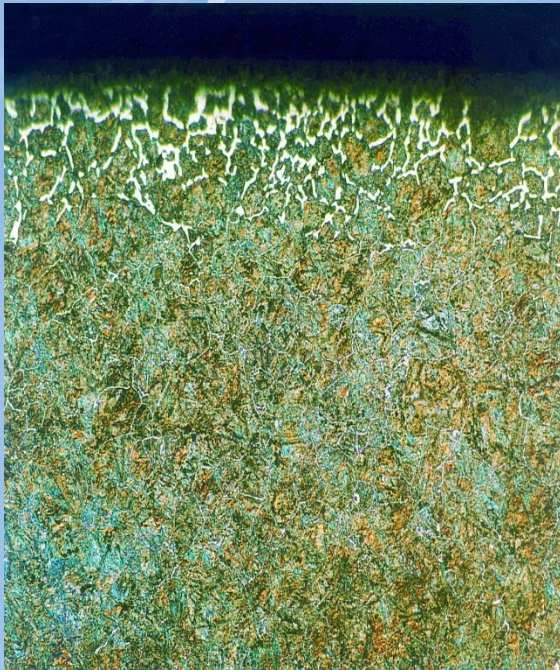


Difúze a konvekce

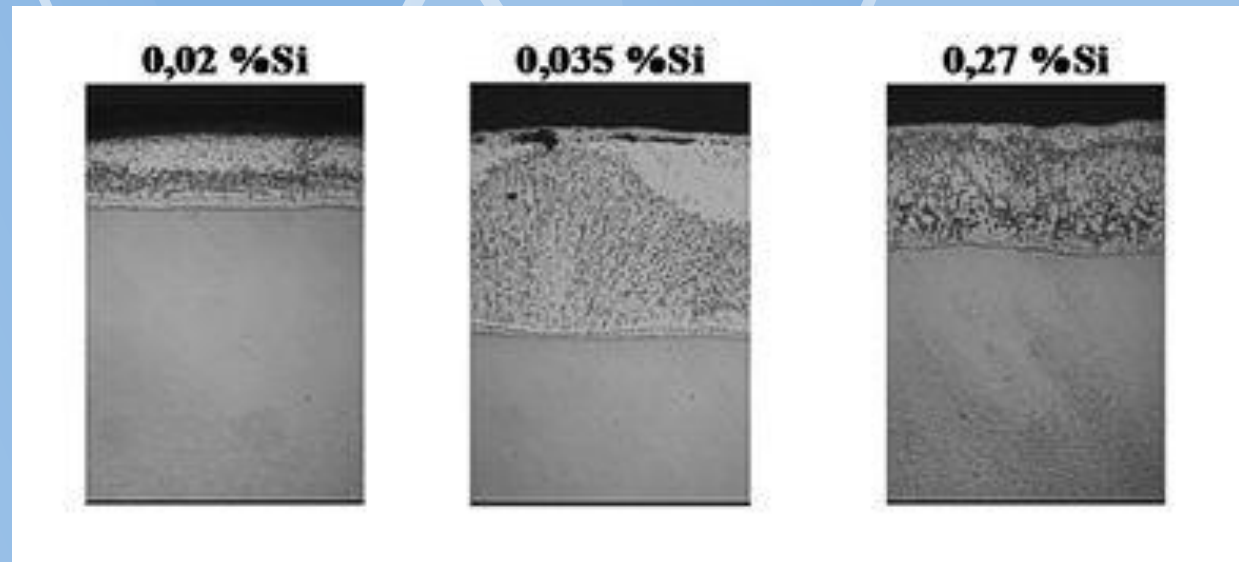


Difúze

**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)



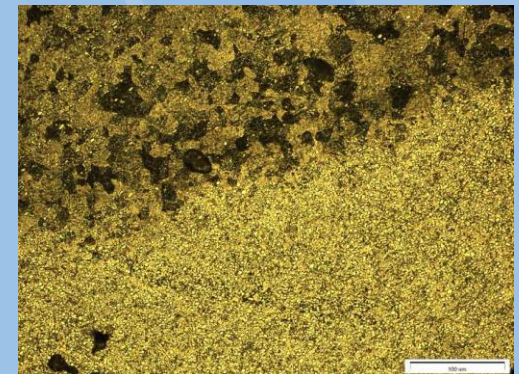
Z jednoho kusu,
nekoroduje (indie,
japonsko)

Npravý Damask (kovářský)

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



Sendvič, koroduje
(keltové)



Příčina difúze

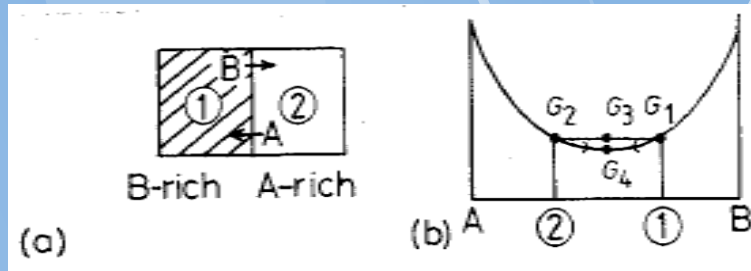
Makroskopický pohled

Schéma

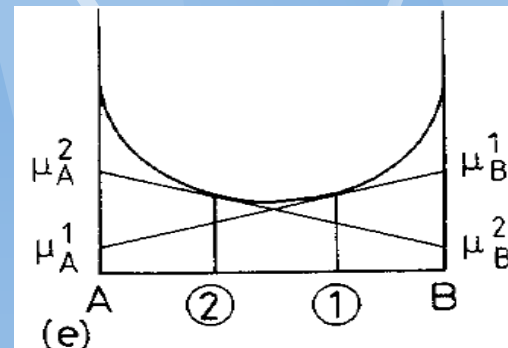
Celková energie

Chemické potenciály

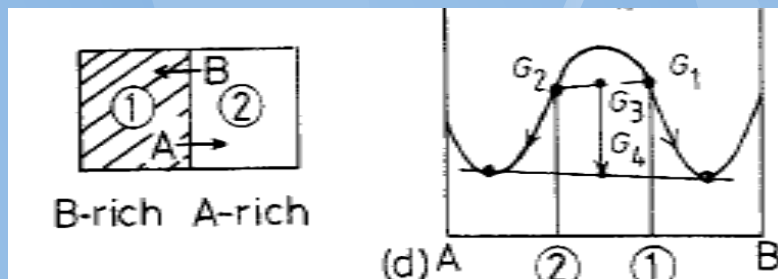
Down
-hill



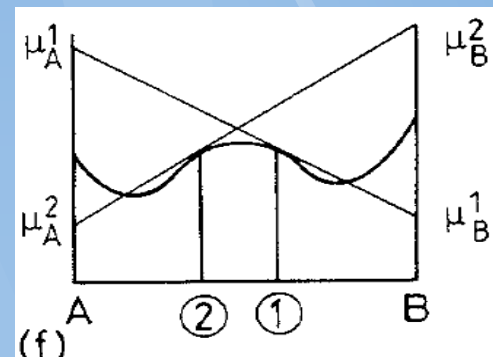
homogenizace



Up-
hill



odmíšení

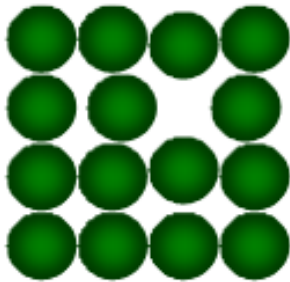


Dva stavy
jeden
metastabilní

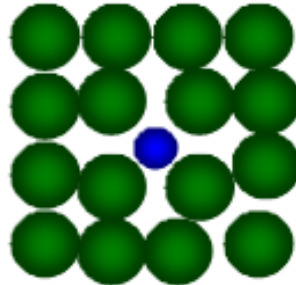
Difúze je důsledkem snahy uzavřené soustavy po dosažení minima energie (Gibbsovy)

Bodové poruchy

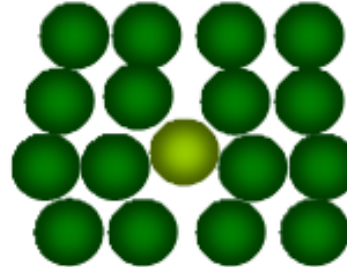
Point defects of crystals



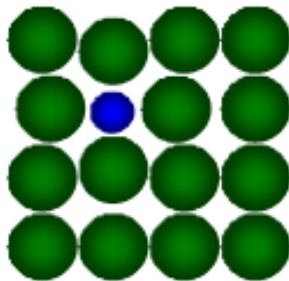
Vacancy



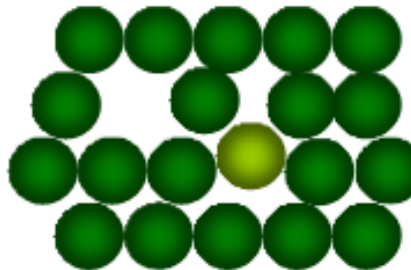
Interstitial impurity



Self-interstitial

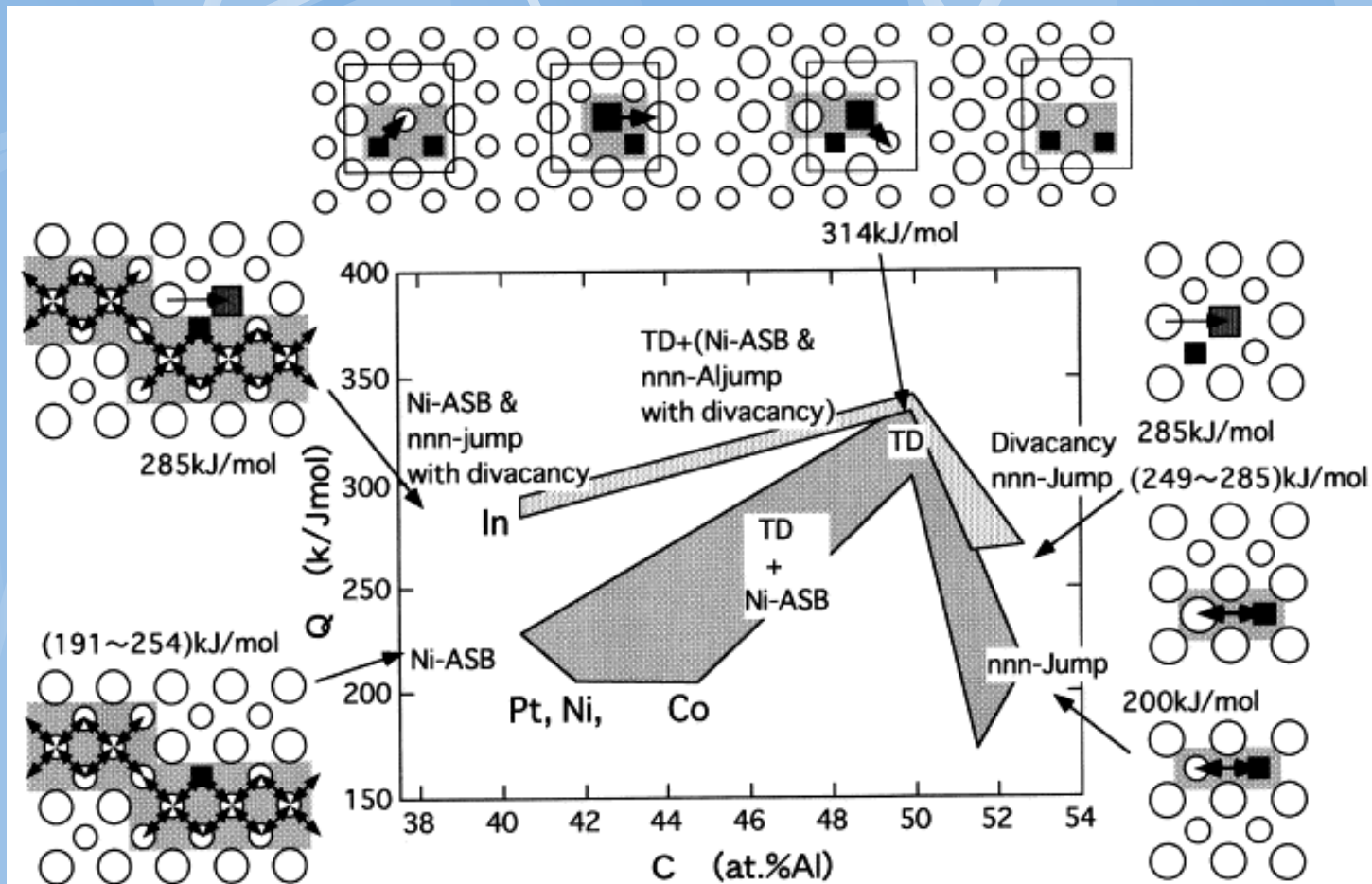


Substitution impurity



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:

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

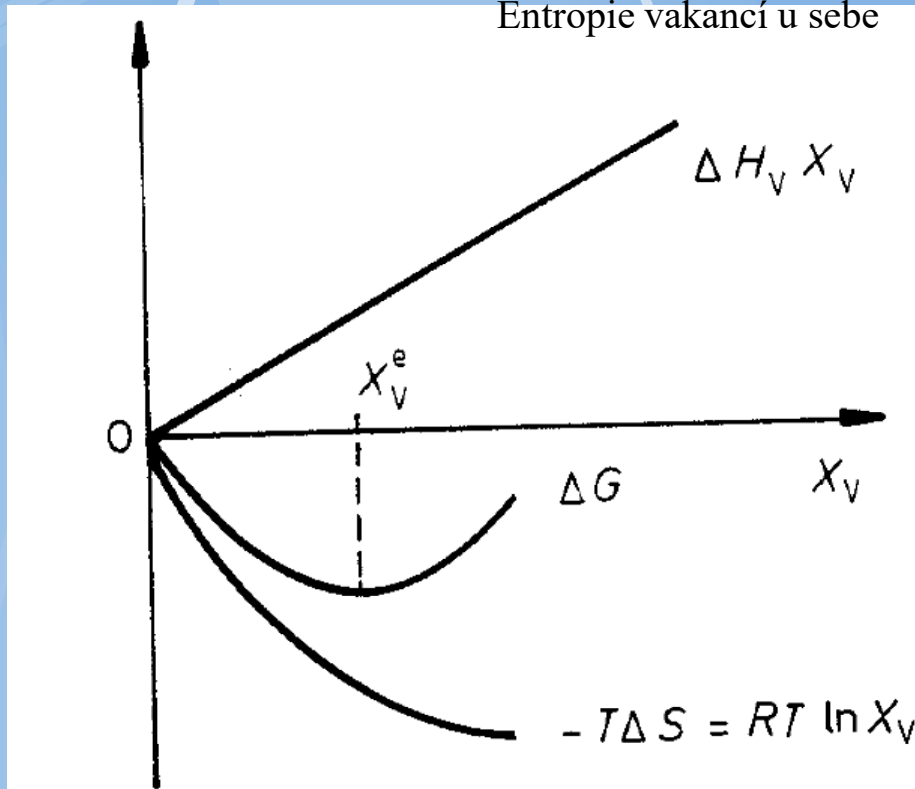
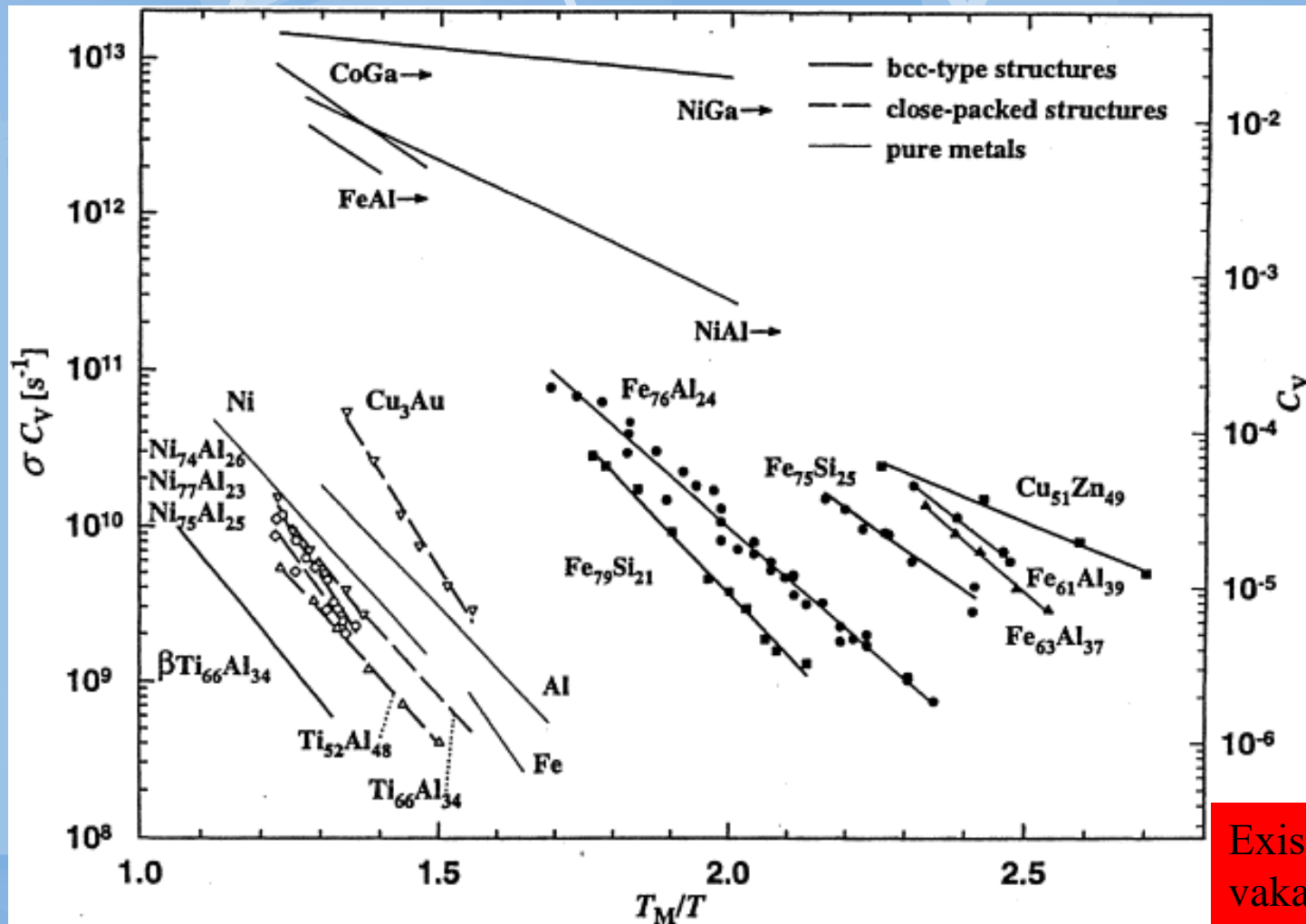


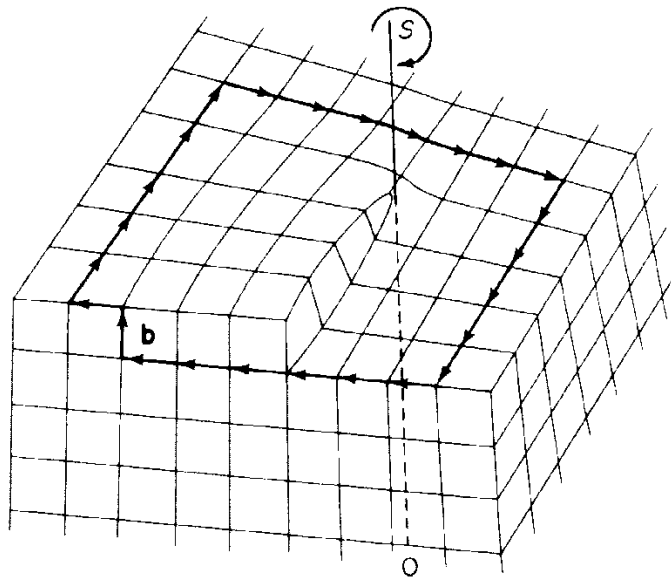
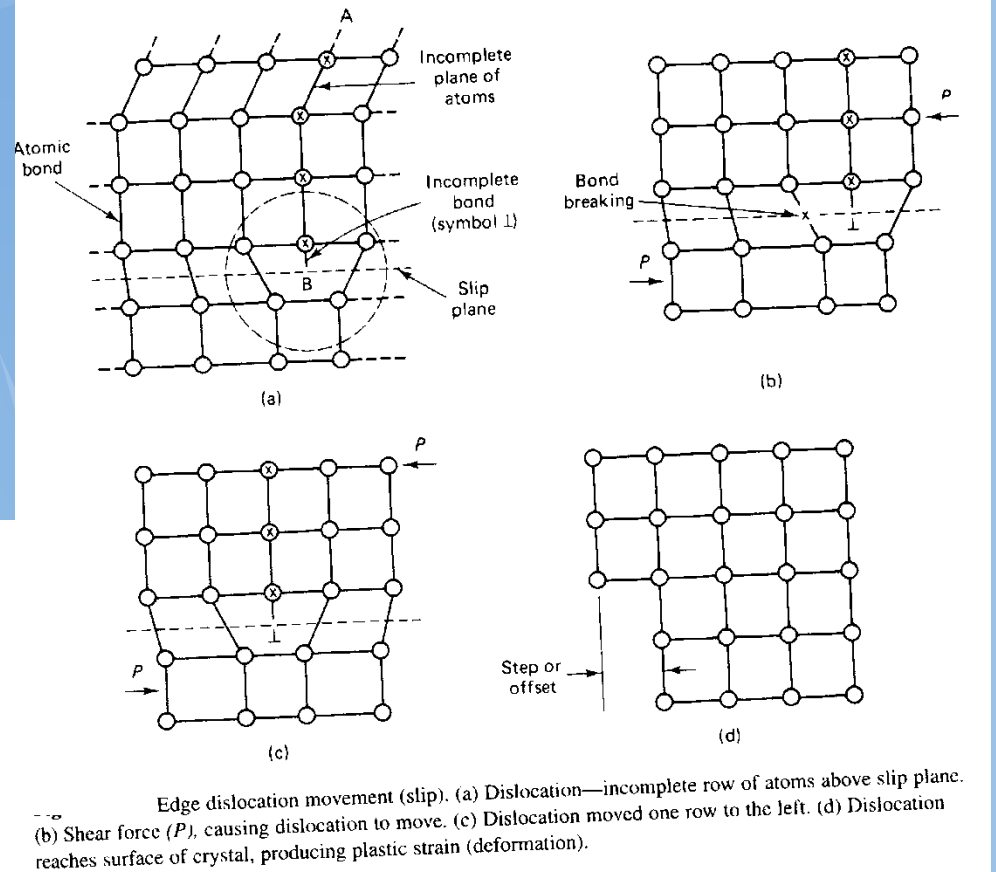
Fig. 1.37 Equilibrium vacancy concentration.

Vakance v různých materiálech



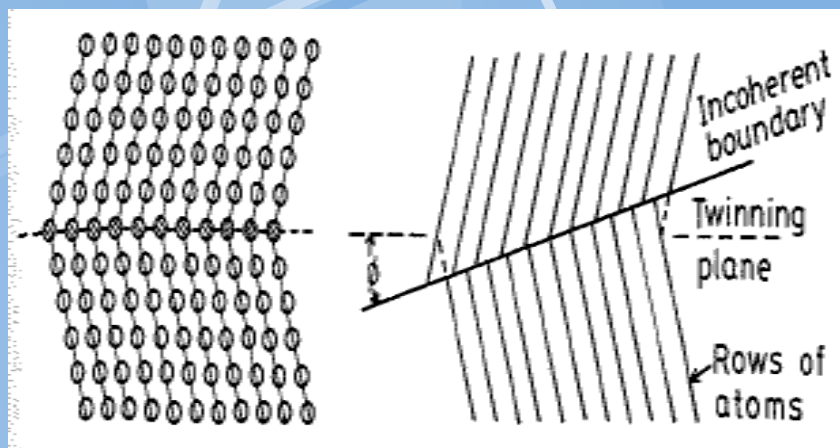
Existují i tzv strukturní vakance (cca nad 5%)

Dislokace

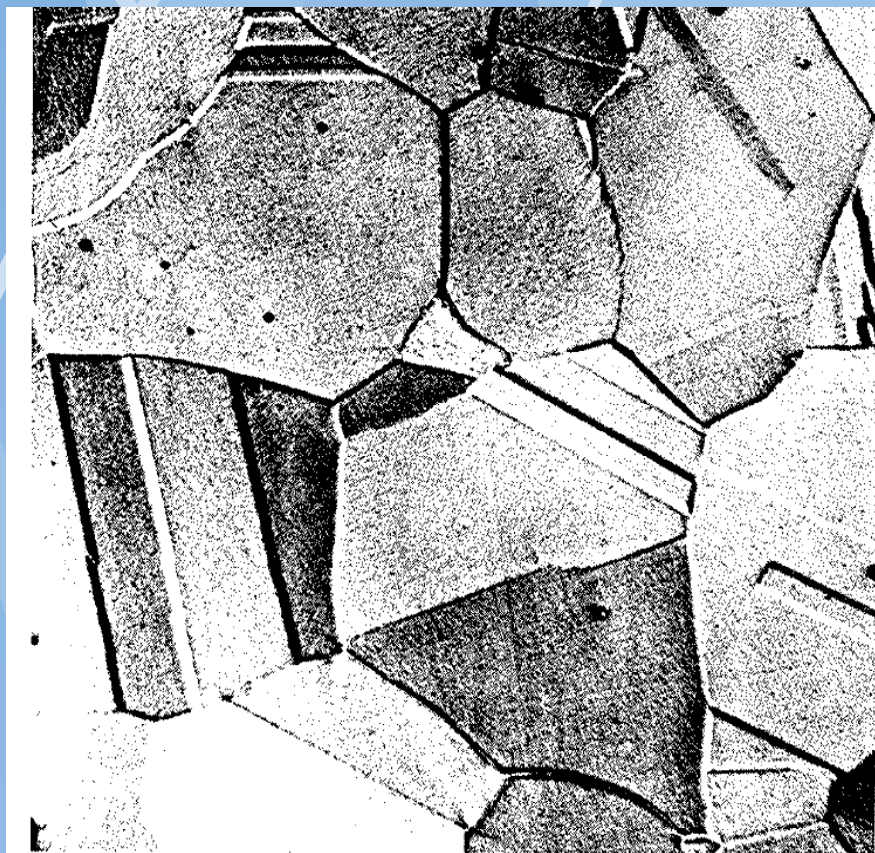
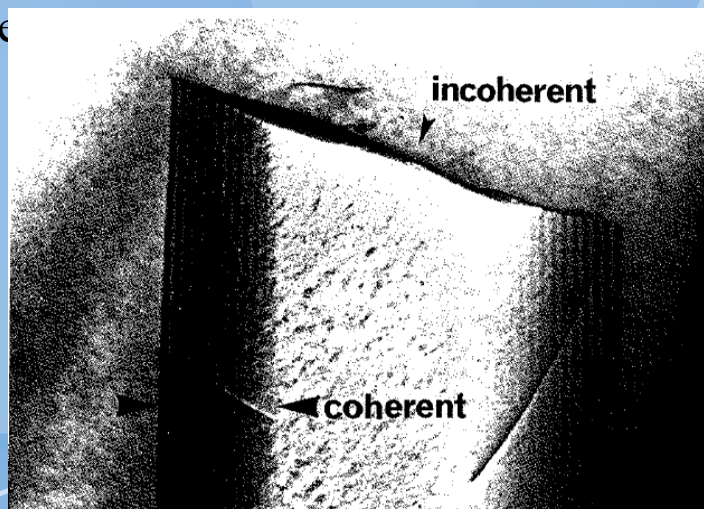


A screw dislocation. (Arthur L. Ruoff, *Materials Science* © 1973. Reprinted by permission of Prentice-Hall, Inc., Englewood Cliffs, N.J.)

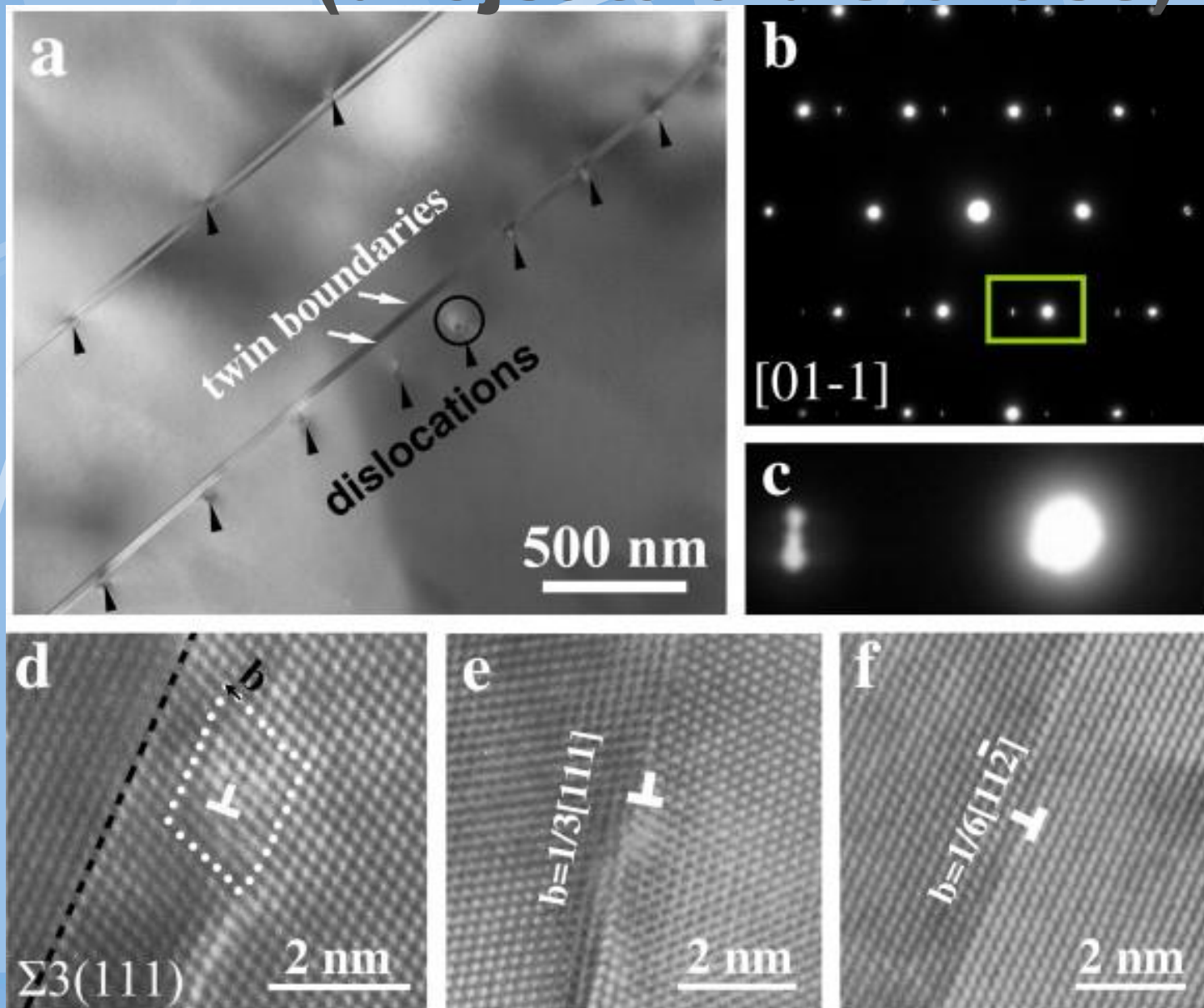
Plošné poruchy



Dvojčata, hranice nízkoúhlové a vysoko.
Koh

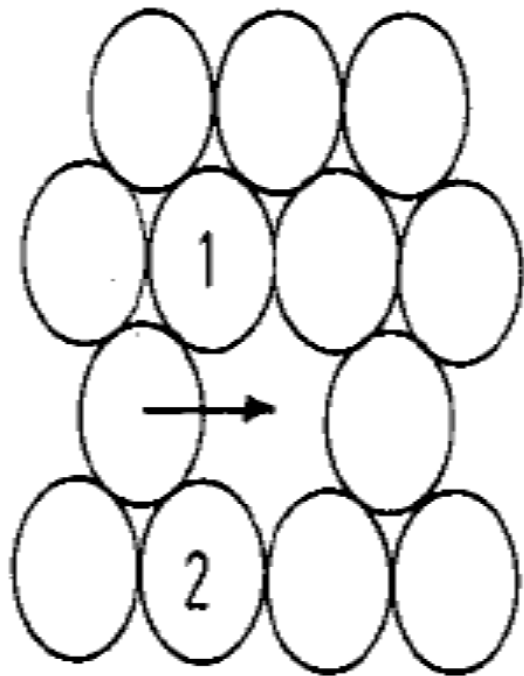


HTEM (dvojčata a dislokace)

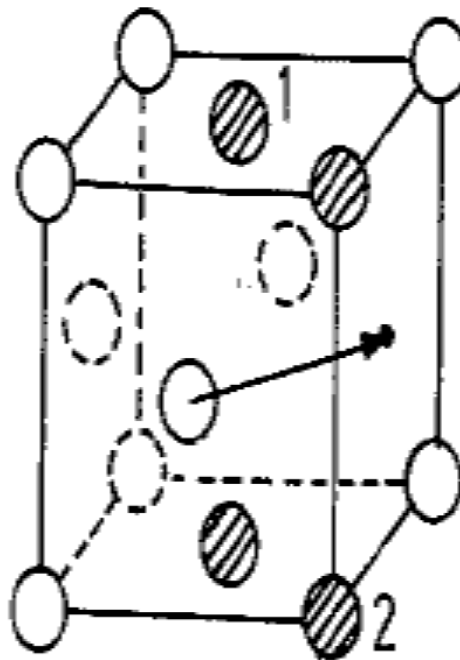


Atomární mechanismy difúze

Vakanční mechanismus -substituční

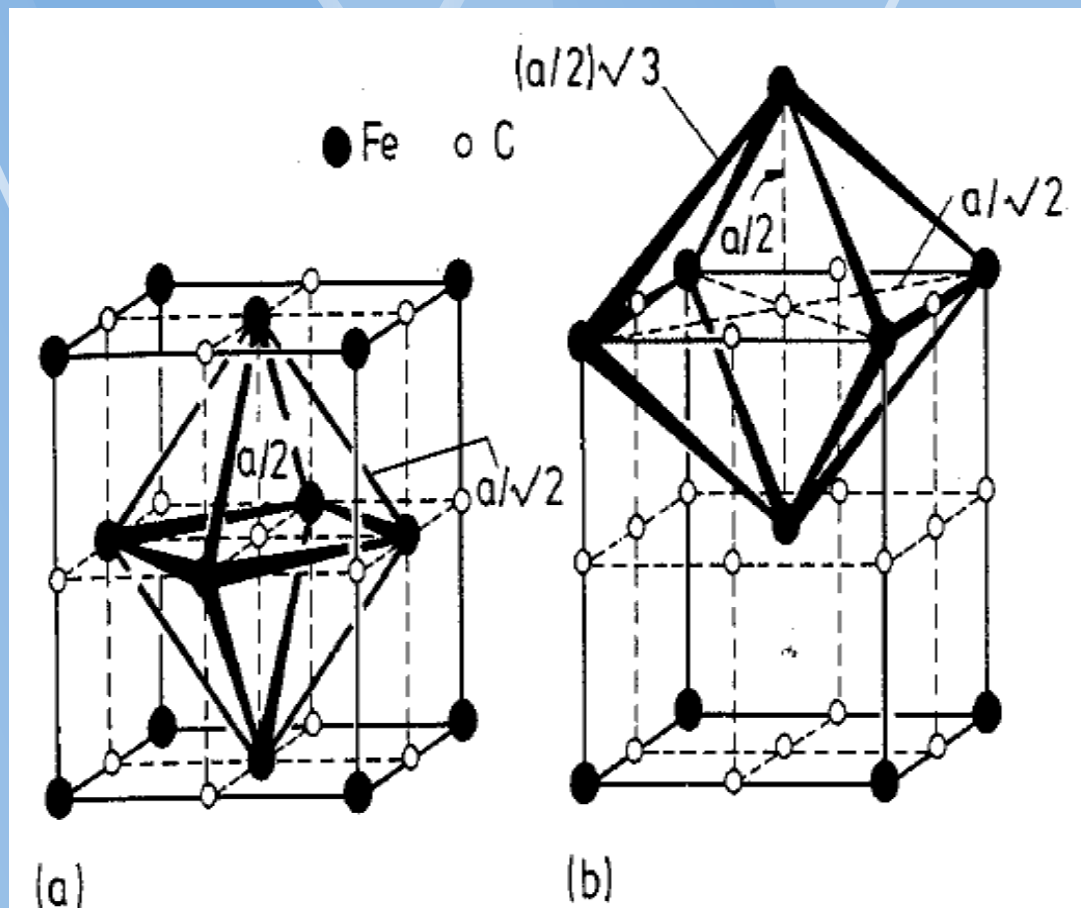
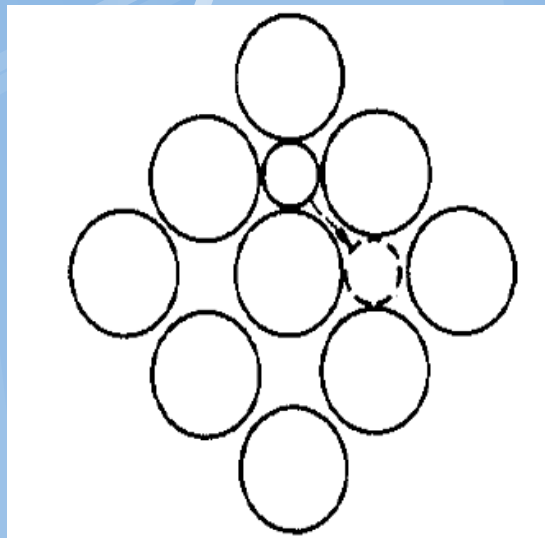


(a)

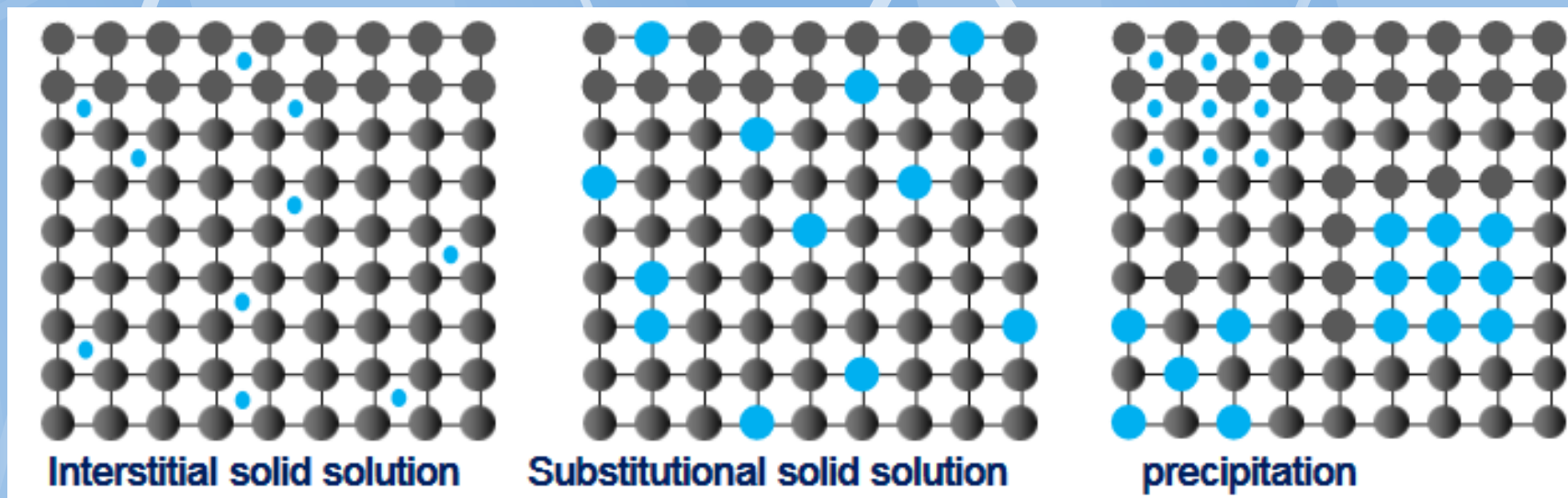


(b)

Vakanční mechanismus -intersticiální



Tuhé roztoky a precipitáty



Intersticiální difúze

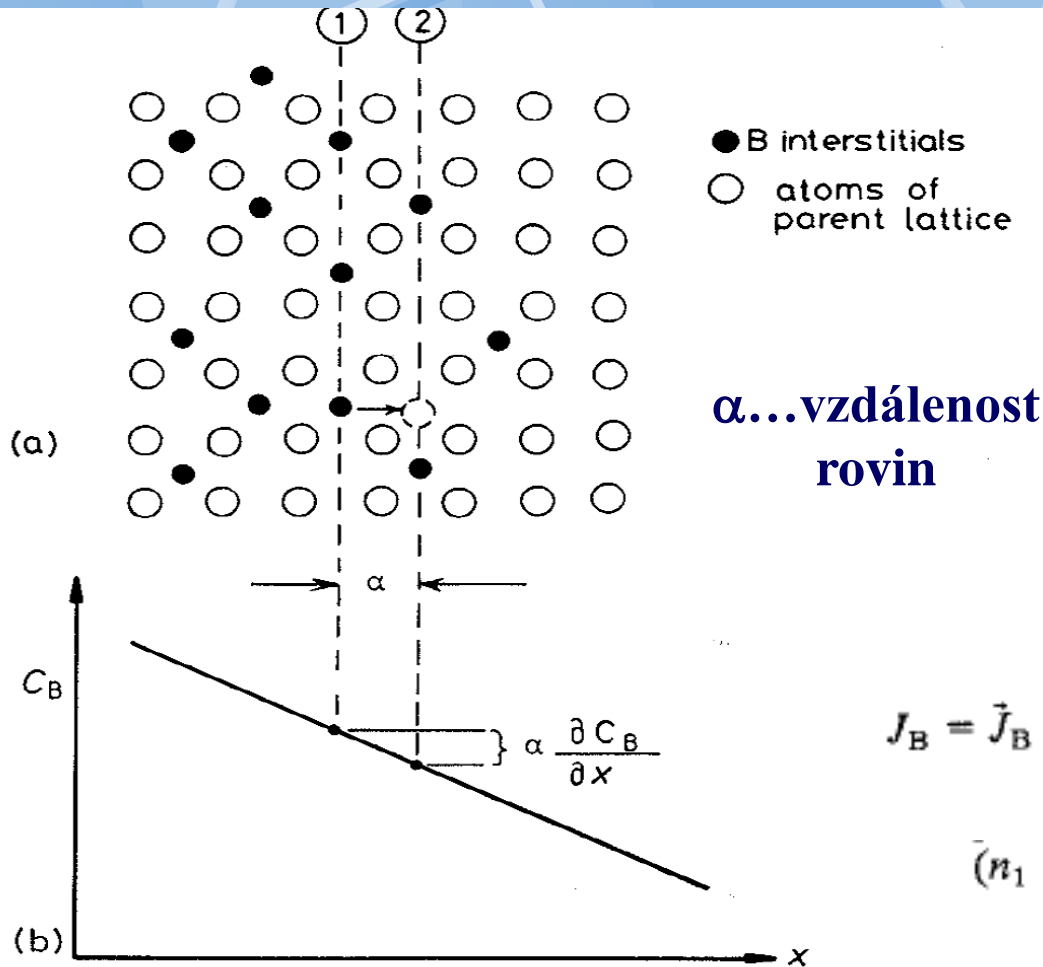


Fig. 2.5 Interstitial diffusion by random jumps in a concentration gradient.

Γ_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: Γ_B a tím i D_B závisí na koncentraci B
ale i dalších složek.**

Γ_B může záviset i na směru přeskoků (nekubické mřížky)

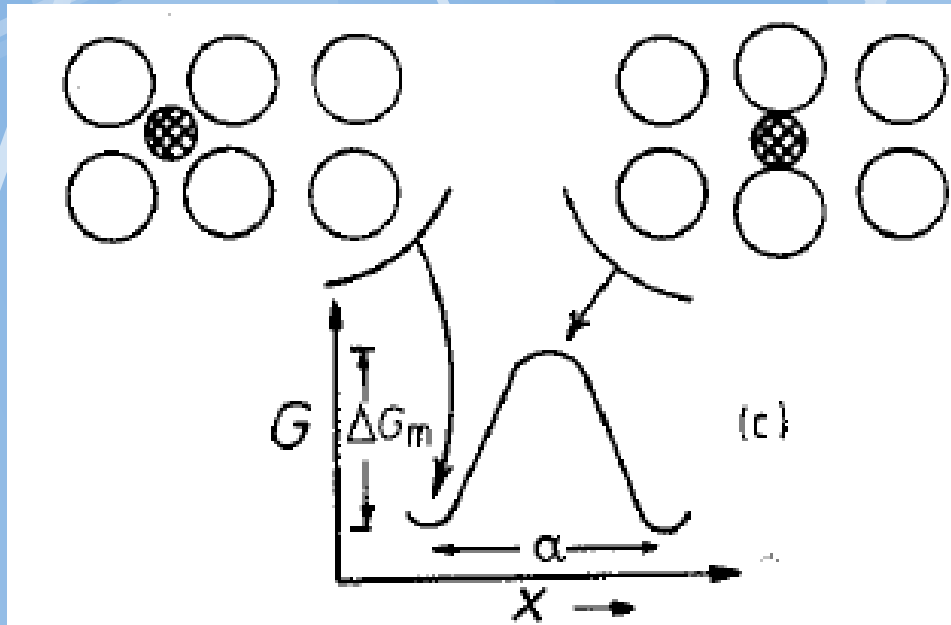
„Náhodná procházka“
vede k:

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

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

Difúze a teplota

J... ovlivňují nejen termické kmity atomů v ale i energetická bariera ΔG a počet okolních nor z



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

Protože:

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

Tak:

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

Což je Arrheniovska 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:

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

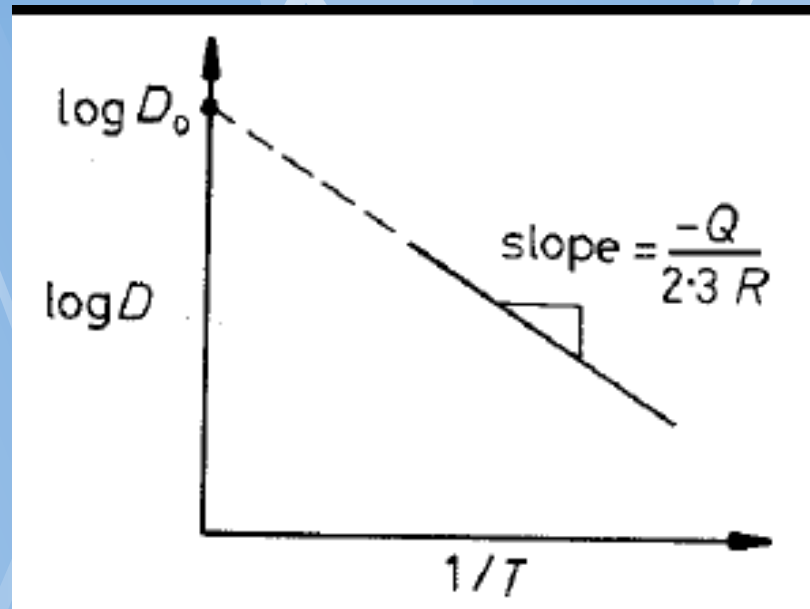


Table 2.1 Experimental Diffusion Data for Interstitials in Ferritic (bcc) Iron

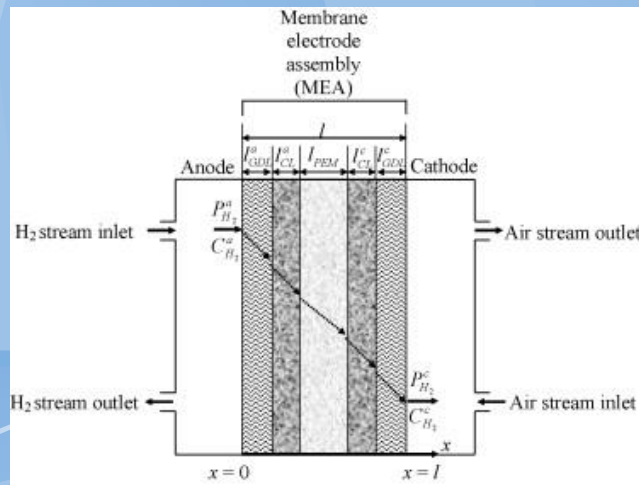
Solute	$D_0/\text{mm}^2 \text{ s}^{-1}$	$Q/\text{kJ mol}^{-1}$	Ref.
C	2.0	84.1	2
N	0.3	76.1	3
H	0.1	13.4	4

Stacionární difúze – gradient c se nemění

Vzniká po ustavení stacionárního stavu (membrány)

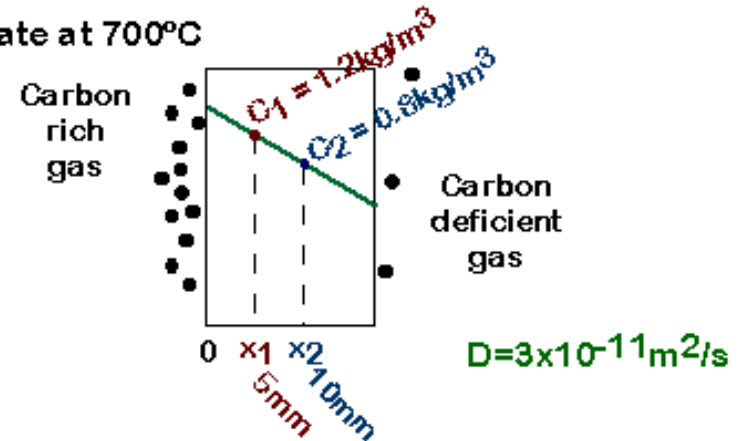
$$\frac{\partial C}{\partial x} = \frac{0 - C_H}{l} = \text{konst.}$$

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



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

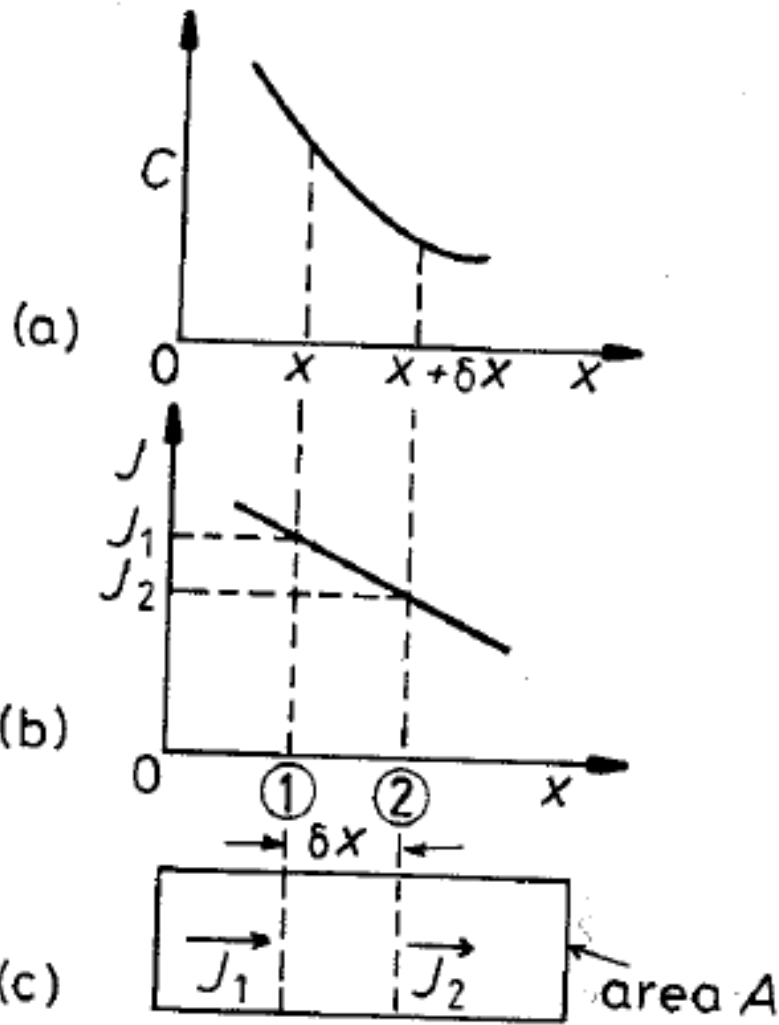


Fig. 2.8 The derivation of Fick's second law.

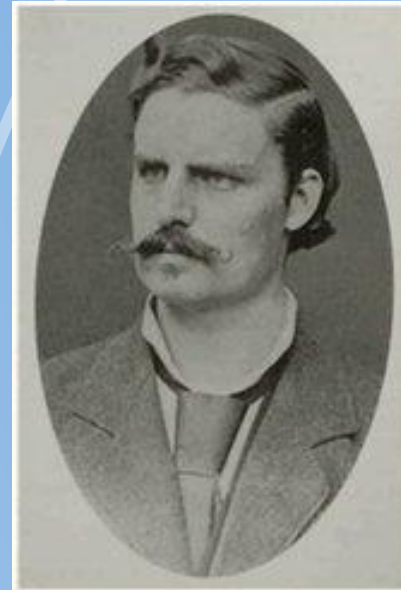
$$\delta C_B = \frac{(J_1 - J_2)A\delta t}{A\delta x}$$

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

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

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

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

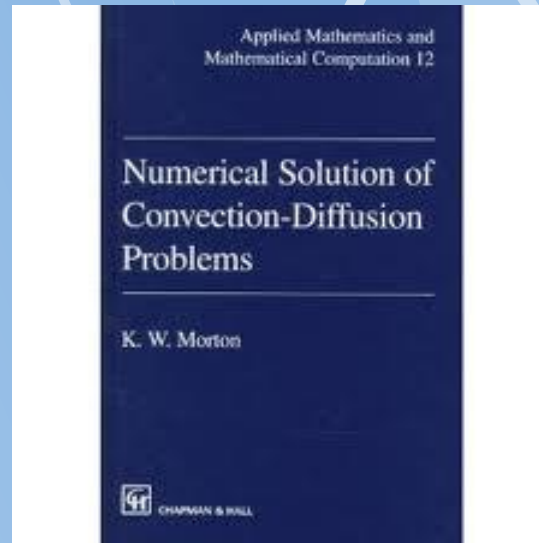
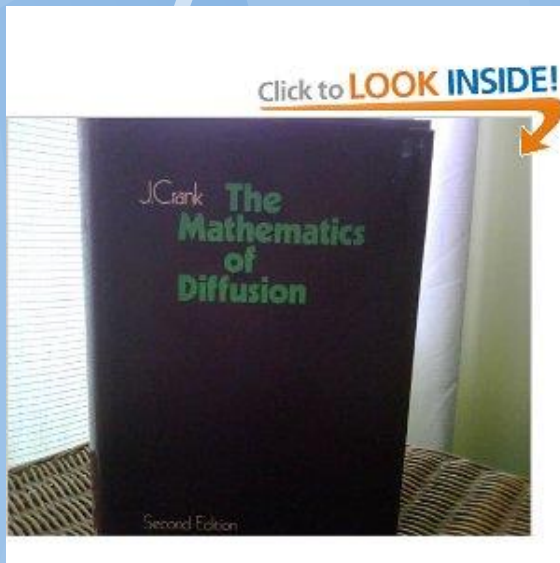


Adolf Fick

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:

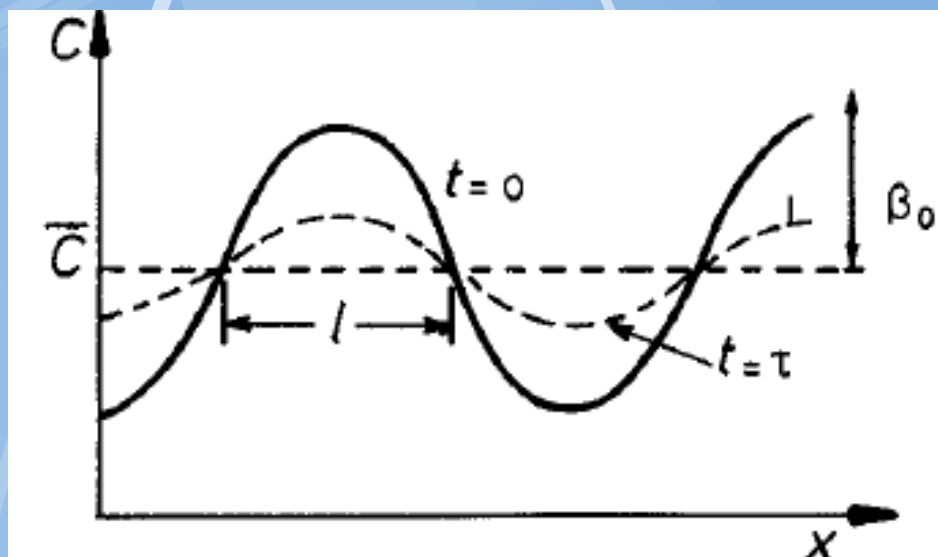
- difúzní rovnice (2.Fickův z.)
- okrajové podmínky (konkrétní případ)

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

http://ceeserver.cee.cornell.edu/cee6550/Site/Lecture%20Notes_files/ch4_diffusion_v1.pdf

Příklady analytických řešení

- homogenizace (jednoduchá aproximace)



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

Výchozí
profil

Anal. řešení

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

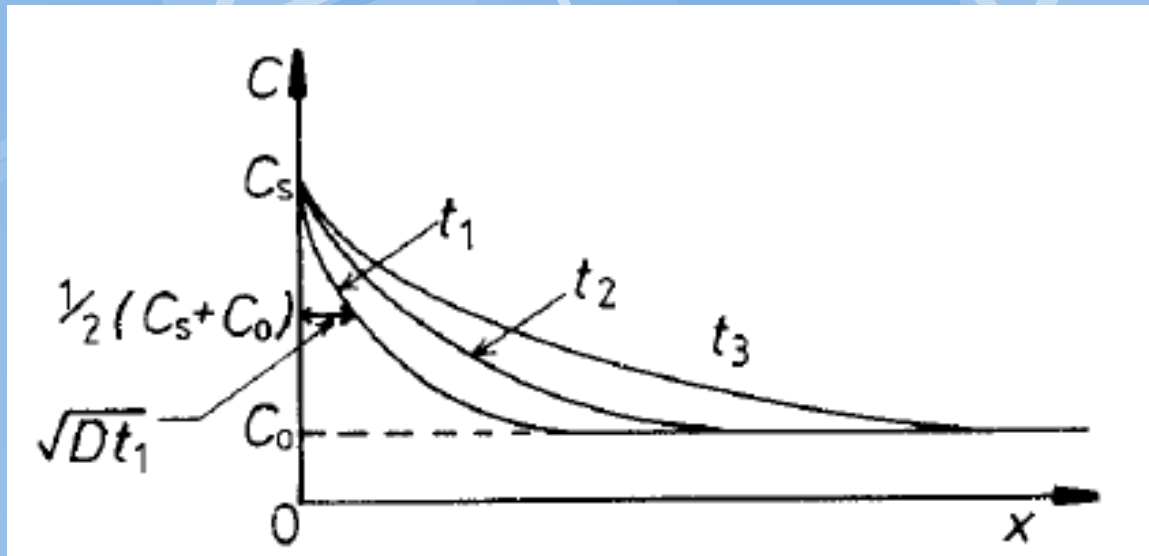
kde

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

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

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

Nauhličování



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

Pro nauhličení

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

kde

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

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

Tloušťka pro $C = (C_0 + C_\infty)/2$

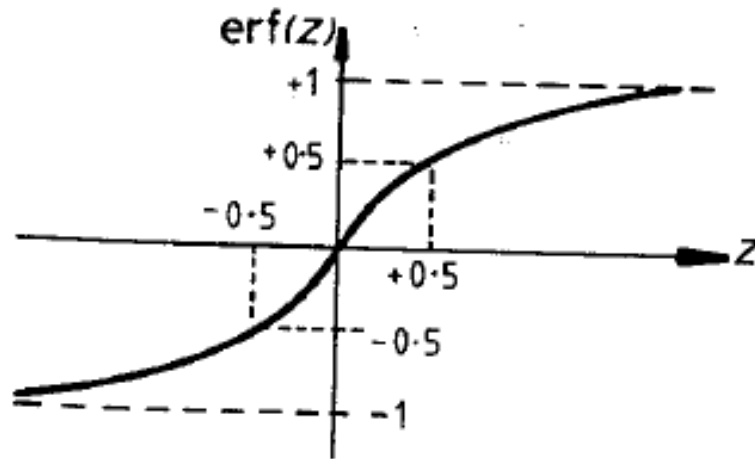
Analogicky pro oduhličení

Problém:

-difúzní rovnice
(2.Fickův z.)

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

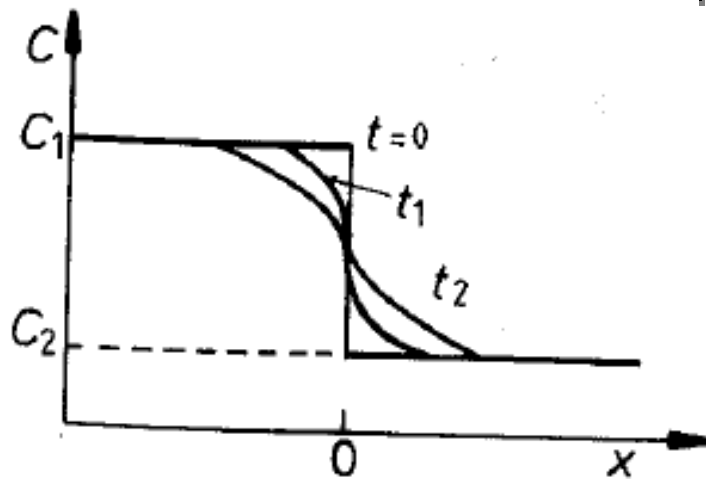
Difúzní pár



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

(a)

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



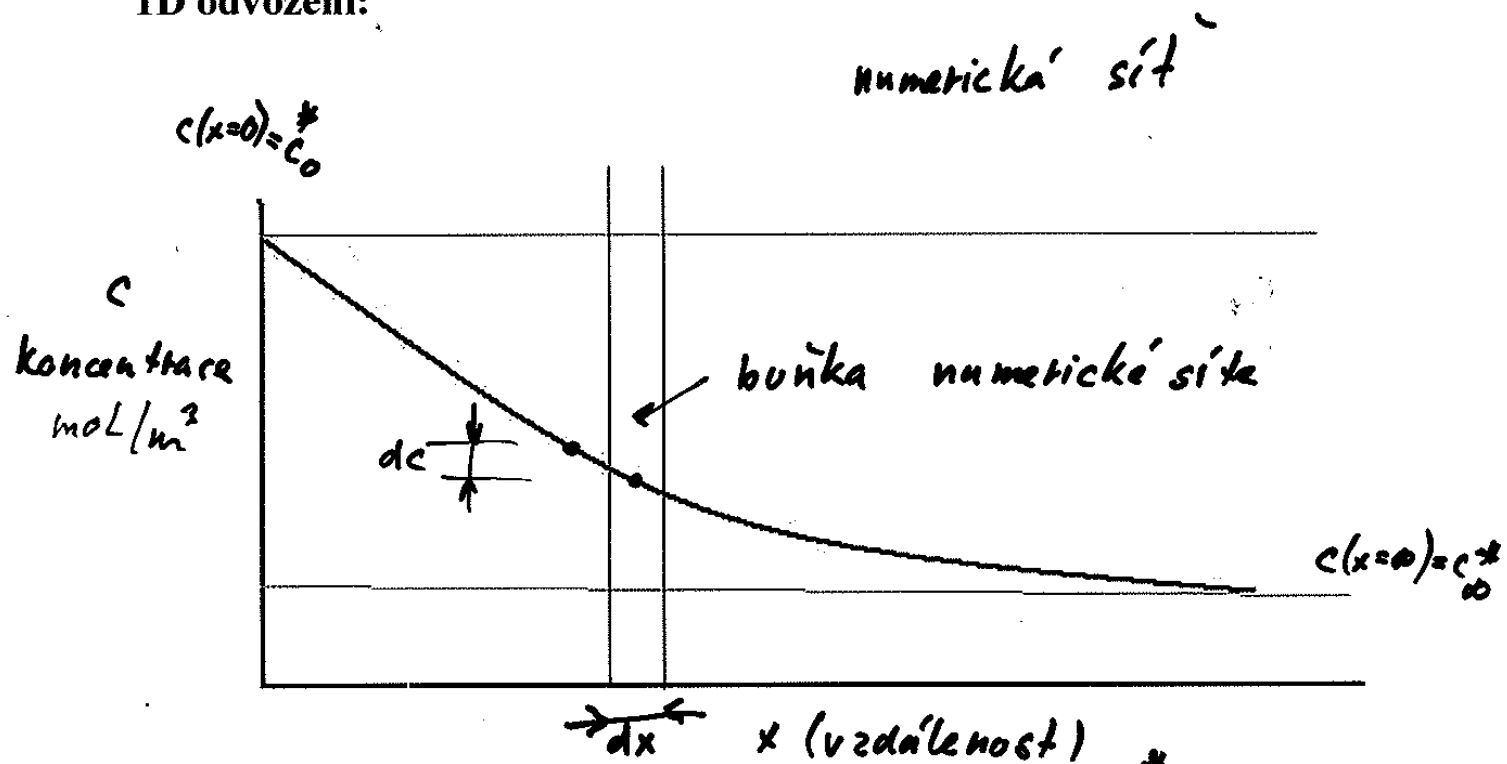
(b)

Modelování viz DICTRA

- výpočty Difúzních koeficientů z mobilit spec model pro reálné chování

Numerické řešení

1D odvození:



1. Fickův zákon:

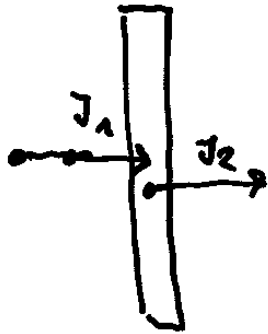
$$J = -S \cdot D \cdot \frac{dc}{dx} \quad [\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}]$$

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

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 obdélník 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.

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

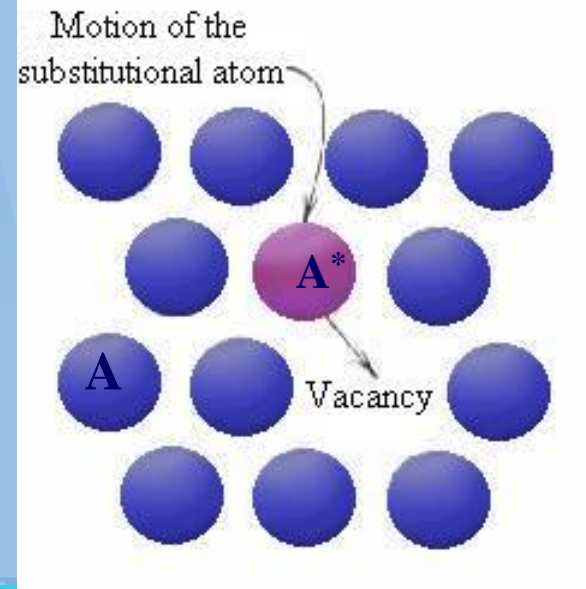
Exaktně vzato se jedná vlastně o difúzi vakancí

Γ_B ...frekvence náhodných přeskoků, α ...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 přeskoků

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

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

Je pravděpodobnost energie potřebné k překonání nukleační bariéry

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:

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

Neboť:

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

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

Vztah lze napsat jako

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

kde

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

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 kJ mol^{-1}	$\frac{Q}{RT_m}$	$D(T_m)$ $\mu\text{m}^2 \text{s}^{-1}$
bcc (rare earths)	ϵ -Pu	914	0.3	65.7	8.7	53
	δ -Ce	1071	1.2	90.0	10.1	49
	γ -La	1193	1.3	102.6	10.4	42
	γ -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)	β -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
	α -Fe*	1811	200	239.7	15.9	26
	δ -Fe*	1811	190	238.5	15.8	26
	β -Ti	1933	109	251.2	15.6	18
	β -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:

$$\frac{Q}{RT_m}$$

...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.

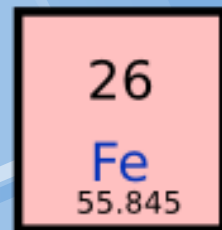
$$\text{i.e. } D(T/T_m) = \text{constant.}$$

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 [†]	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	4.4×10^{-5}
	Si	1683	0.9×10^6	496.0	35.5	3.6×10^{-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

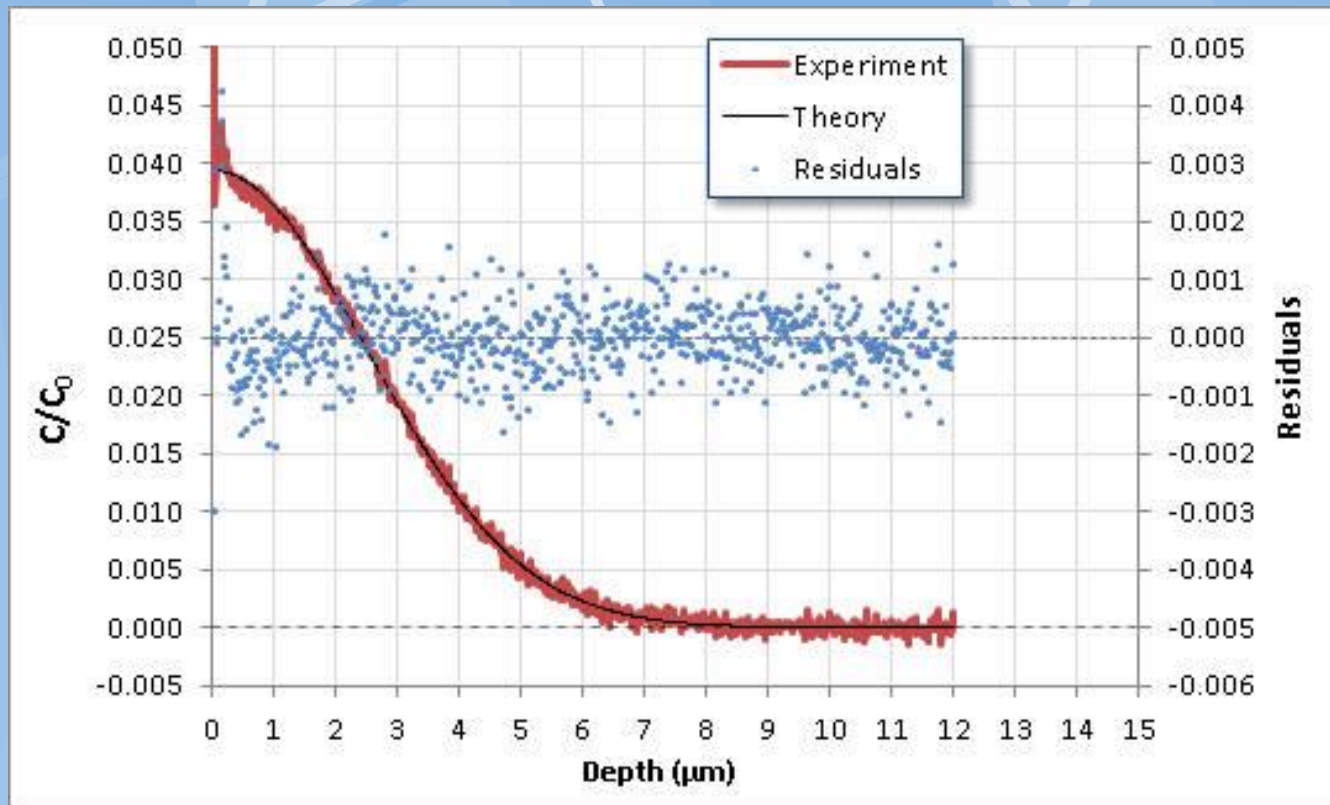
Unstable isotopes decay in one way or another.

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

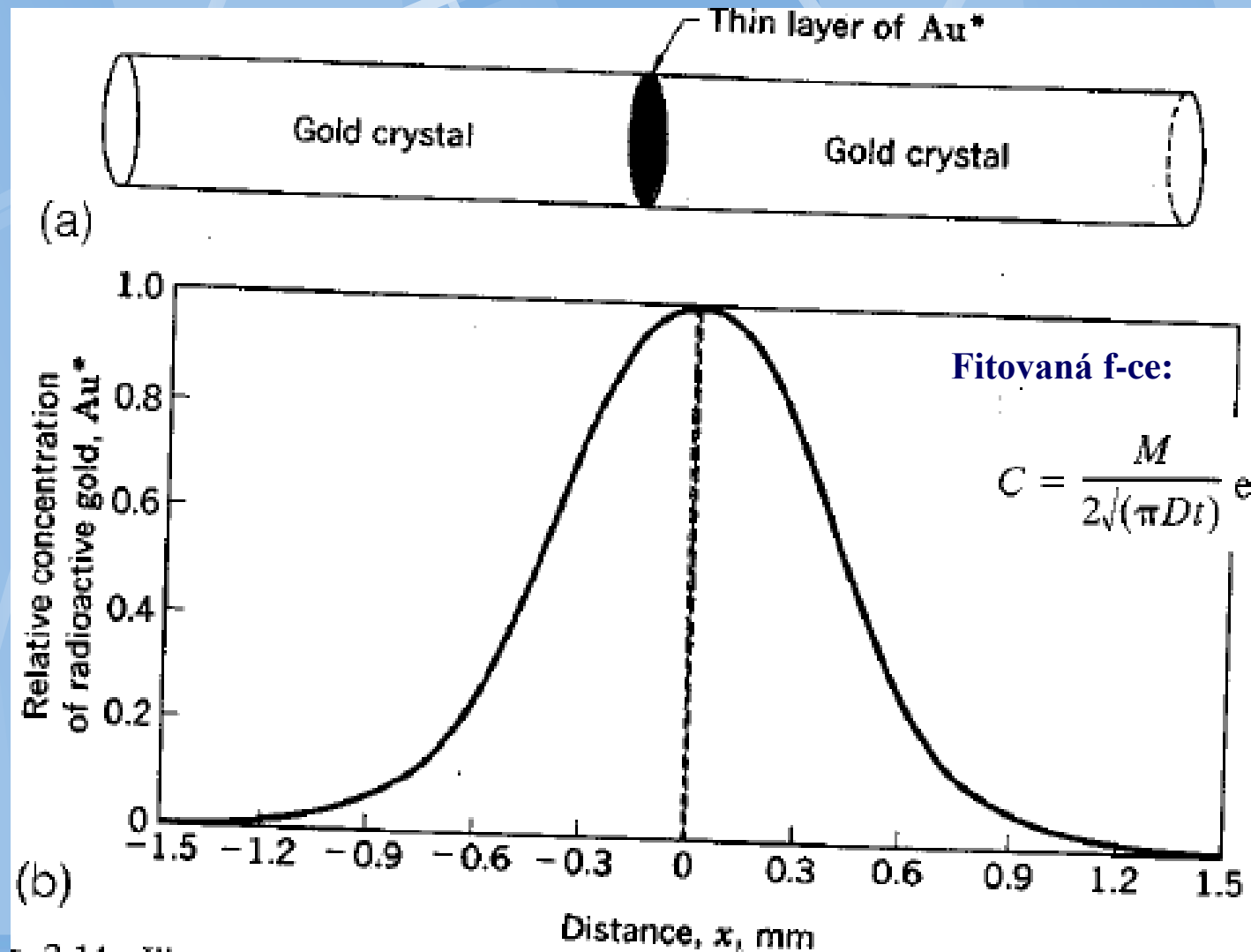
Metoda měření aktivity obrušovaného vzorku



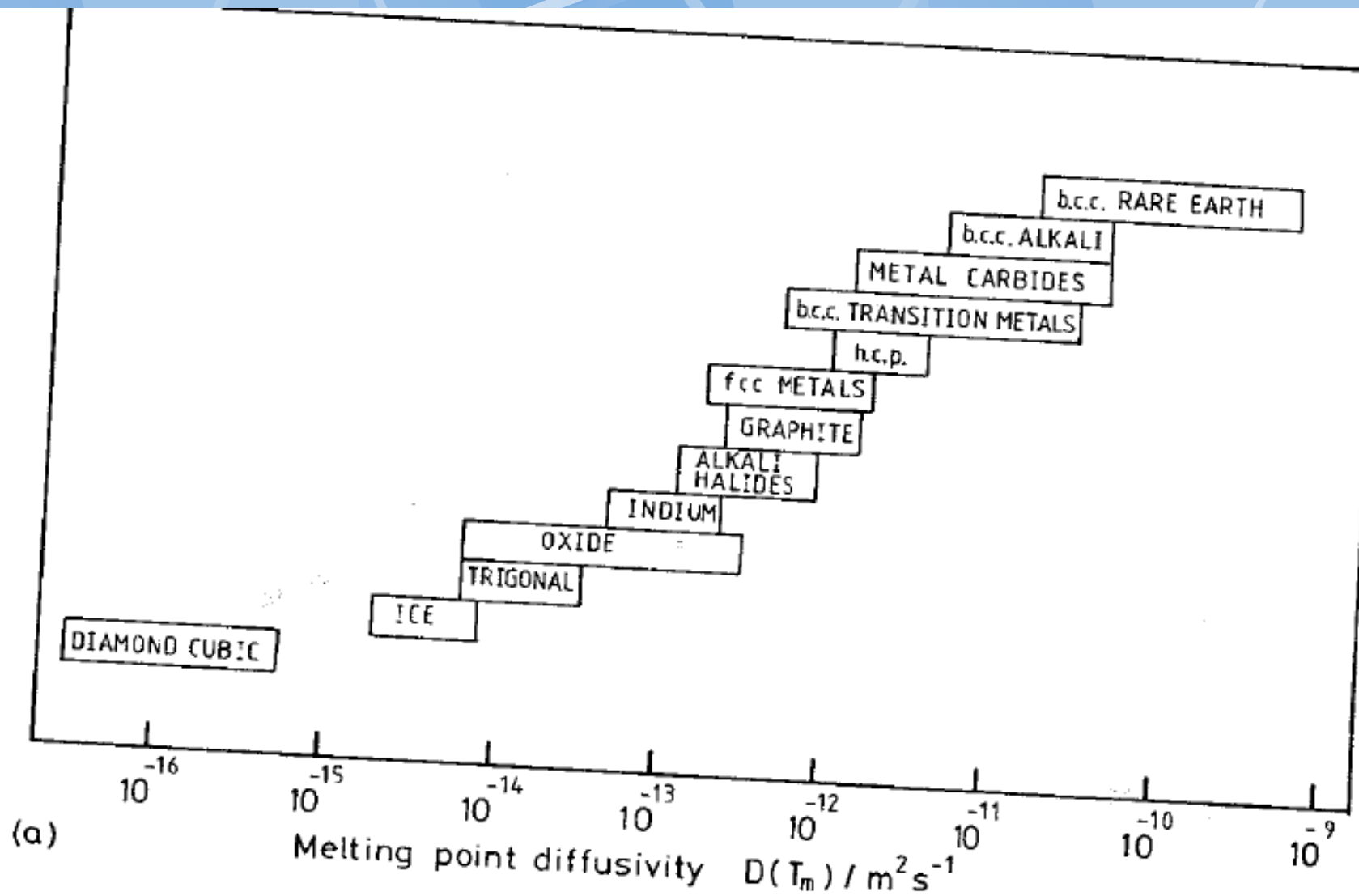
Používání isotopů,
měření aktivity
odbrušovaných vrstev,
fitování.

Měření autodifúze

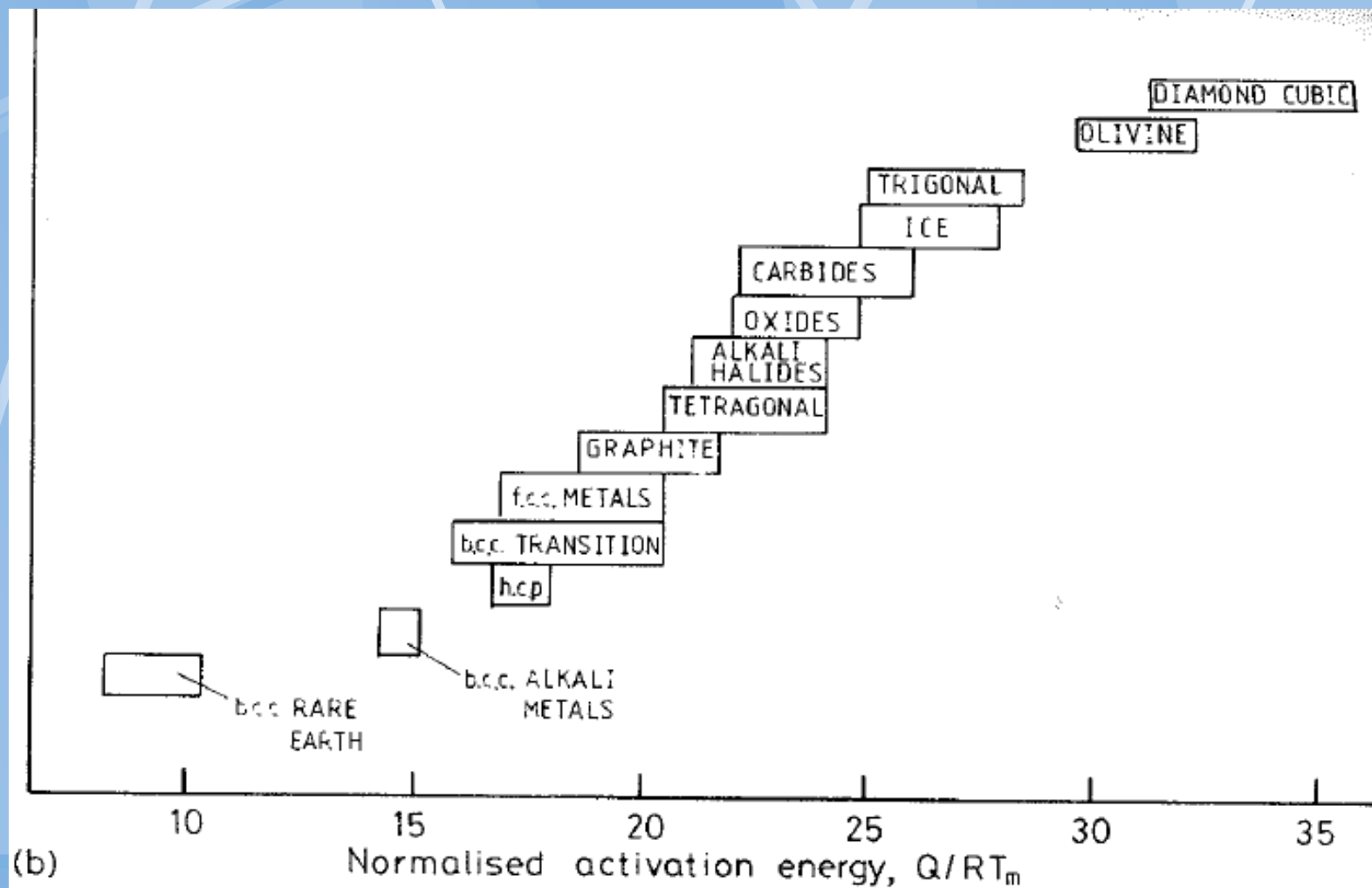
M...hmotnost
napařeného
isotopu



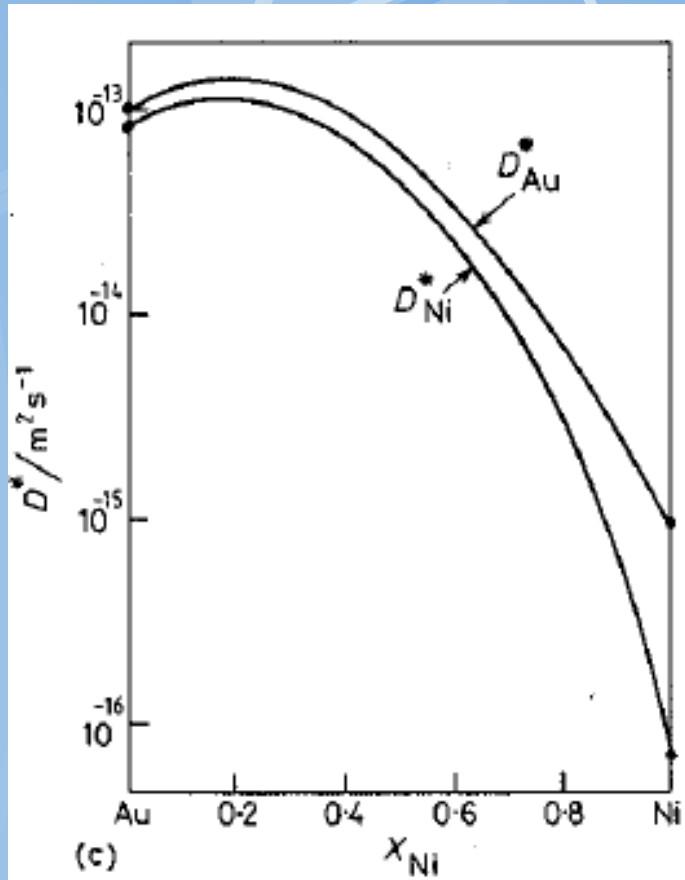
Autodifúze blízko bodu tání



Normalizovaná aktivační energie autodifúze



Stopová difúze v binárních soustavách



Experiment a vyhodnocení viz.
koeficient autodifúze.

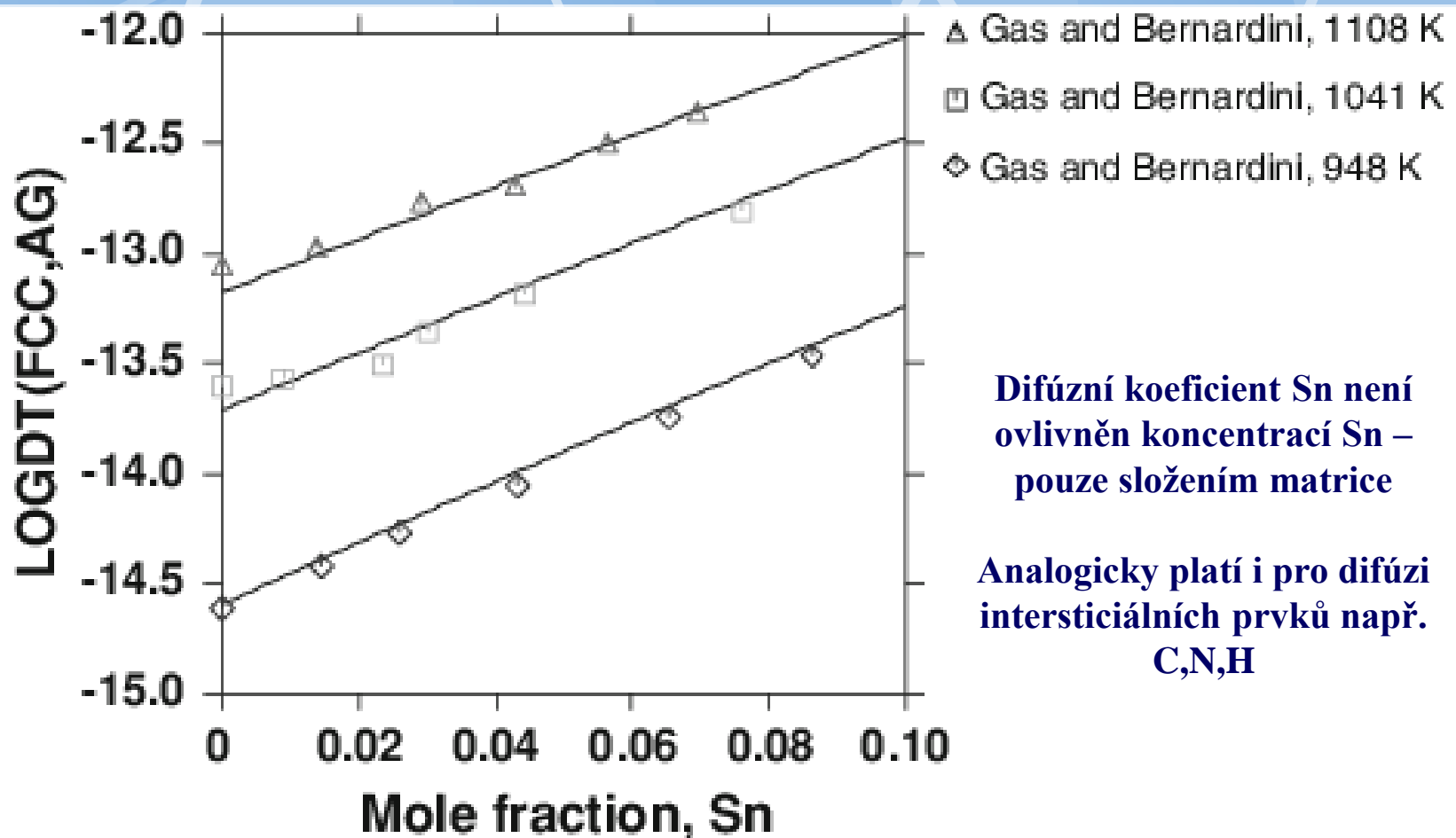
$$C = \frac{M}{2\sqrt{(\pi D t)}} \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right)$$

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

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

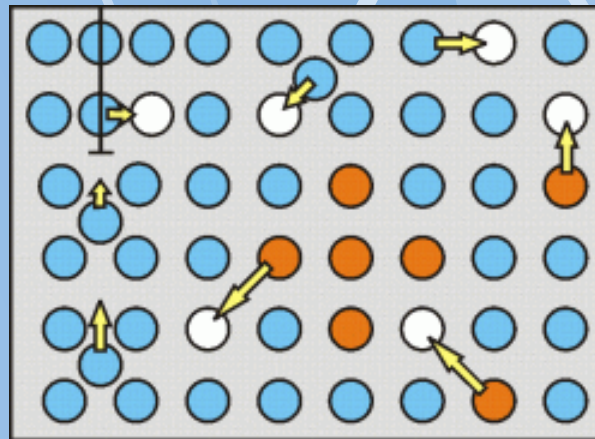
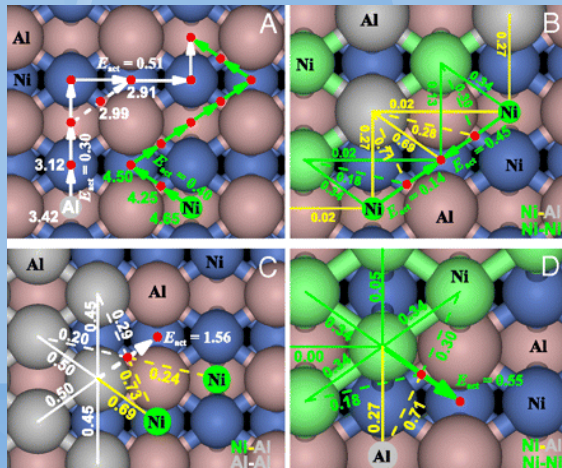
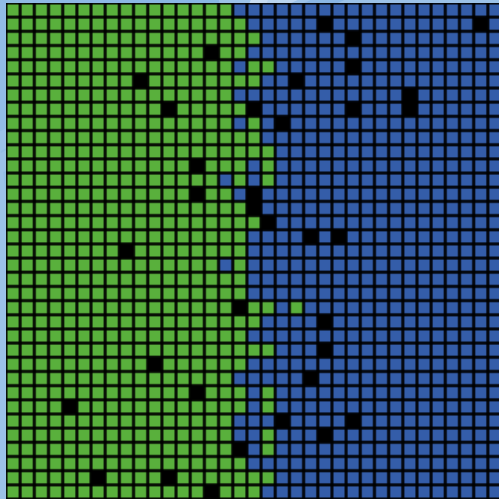
Stopová difúze $c_i \rightarrow 0$

Koeficient stopové difúze Sn v FCC Ag

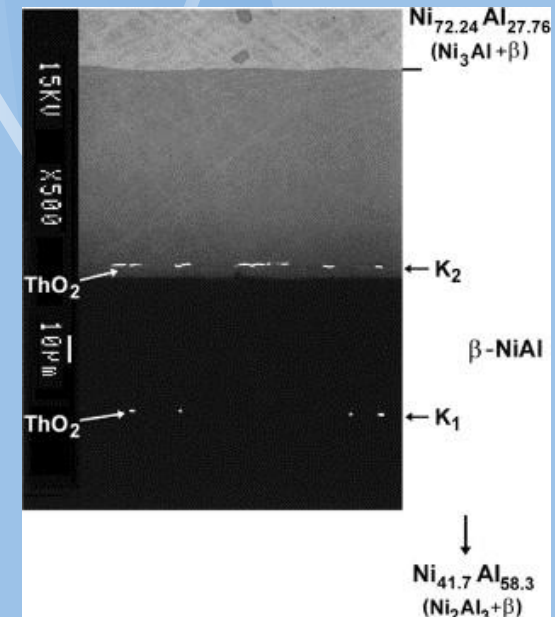


Difúze v substitučních slitinách

Aproximace



Skutečnost (vícefázové soustavy):



Látkové toky v binární soustavě

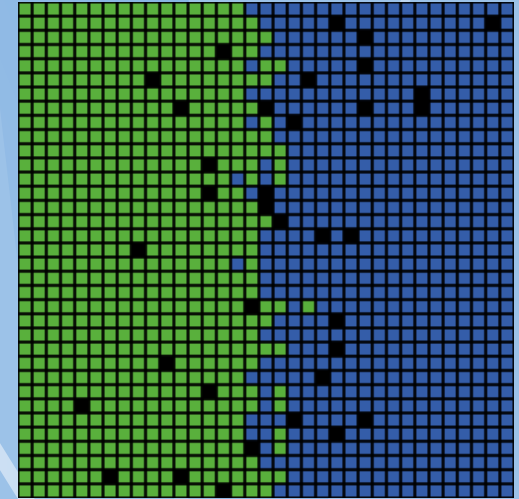
Látkové toky přes danou
krystalovou rovinu

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

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

$D_A, D_B \dots$ 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:

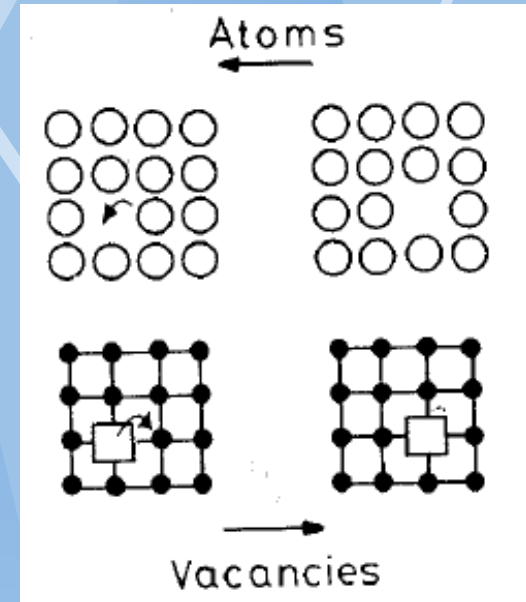
$$|J_A| > |J_B|$$

To vede k:

$$J_v = -J_A - J_B$$

Nerovnost toků J_A J_B

Tok složky (A,B) vyvolává tok vakancí:



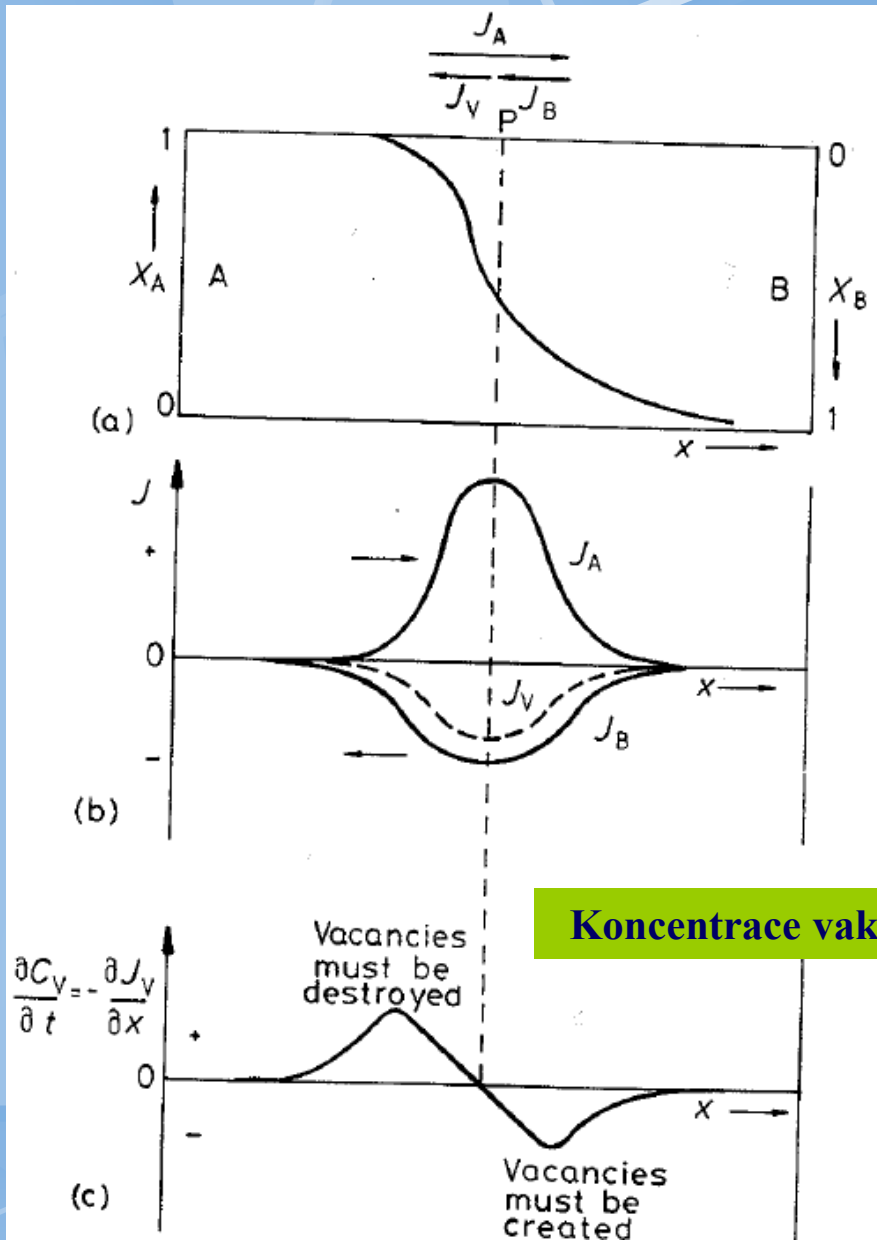
Proto:

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

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:

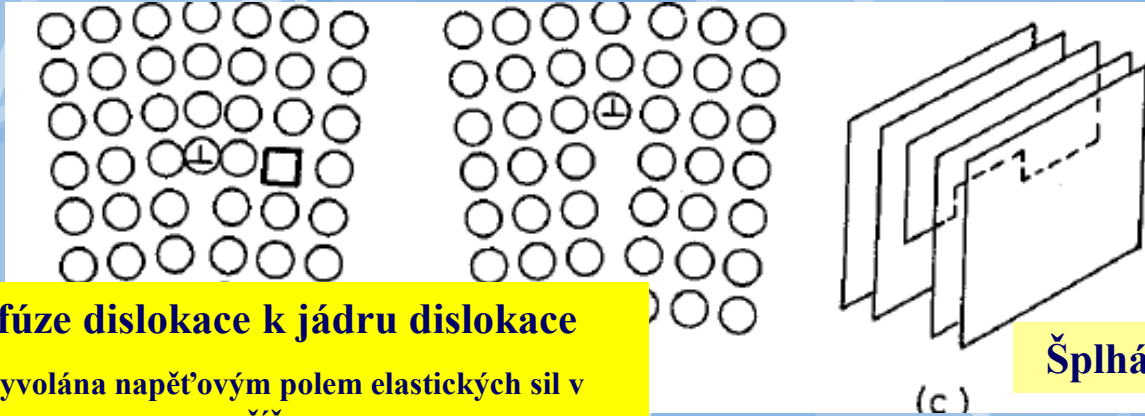
$$\frac{\partial C_v}{\partial t} = -\frac{\partial J_v}{\partial x}$$



Důsledky vzniku a zániku vakancí při difúzi

Dislokace: Zdroj a nor (ponor) vakancí

Nory a
zdroje
vakancí

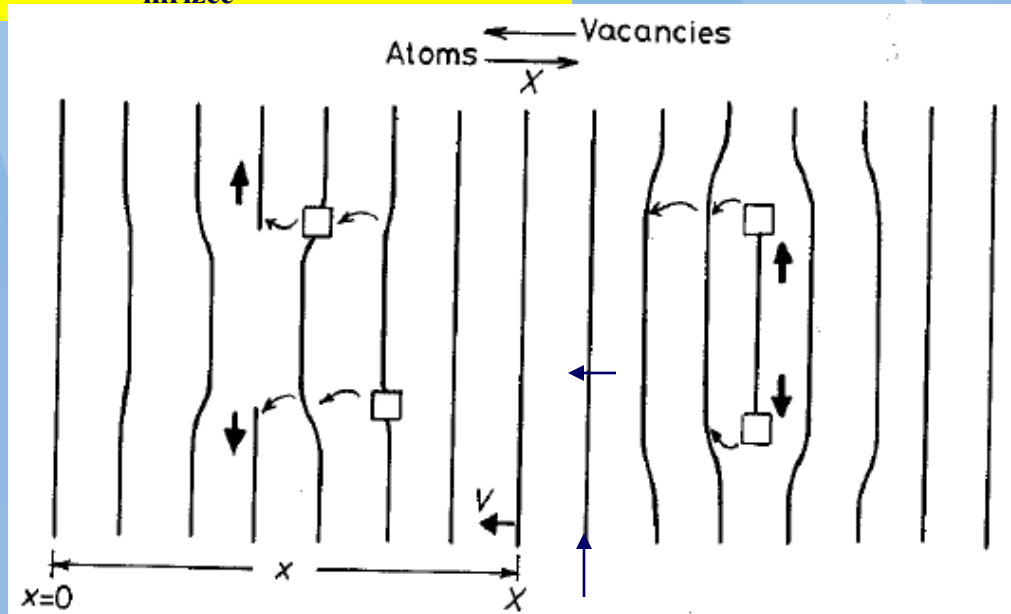


Difúze dislokace k jádru dislokace

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 δt 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 δt : $J_v A \cdot \delta t$,

Proto po úpravách :

$$J_v = C_0 v$$

Jeli:

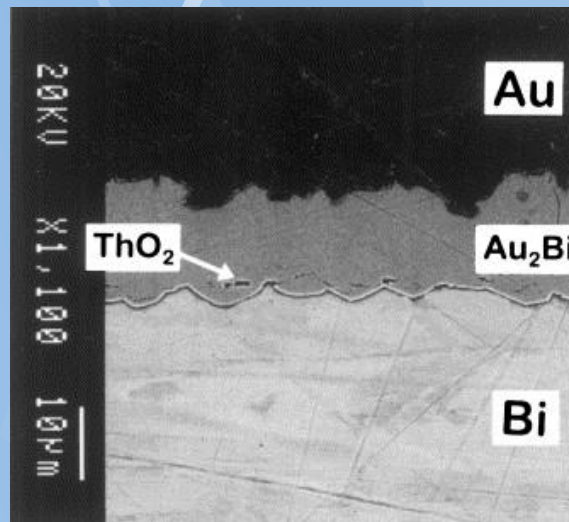
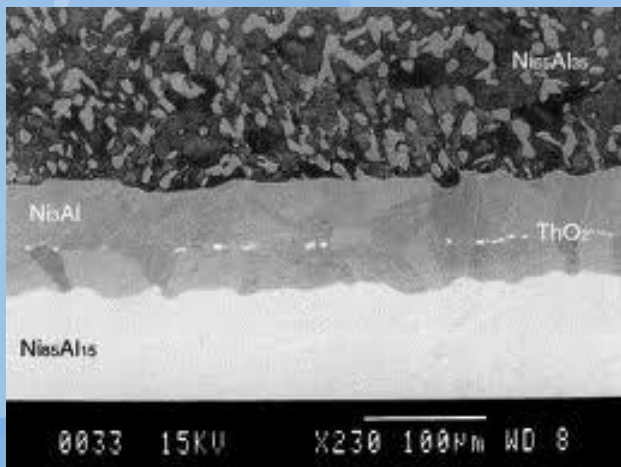
$$J_v = (D_A - D_B) \frac{\partial C_A}{\partial x}$$

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 Au₂Bi)
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: $\tilde{D} = X_B D_A + X_A D_B$

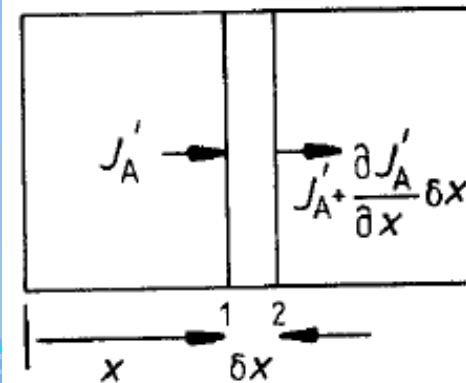
Obdržíme 1. Fickův zákon ve tvaru:

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

interdiffusion coefficient \tilde{D}

(tj. Koeficient vzájemné difúze)

Sample (i.e. laboratory)
frame of reference



Koeficient vzájemné difúze

(Koeficient vzájemné difúze)

Pro

interdiffusion coefficient \tilde{D}

Sample frame of reference

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

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

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

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

kde

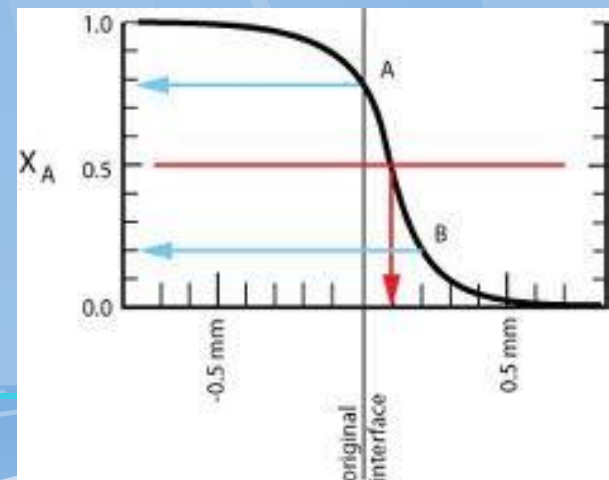
$$\tilde{D} = X_B D_A + X_A D_B$$

Darkenova rovnice

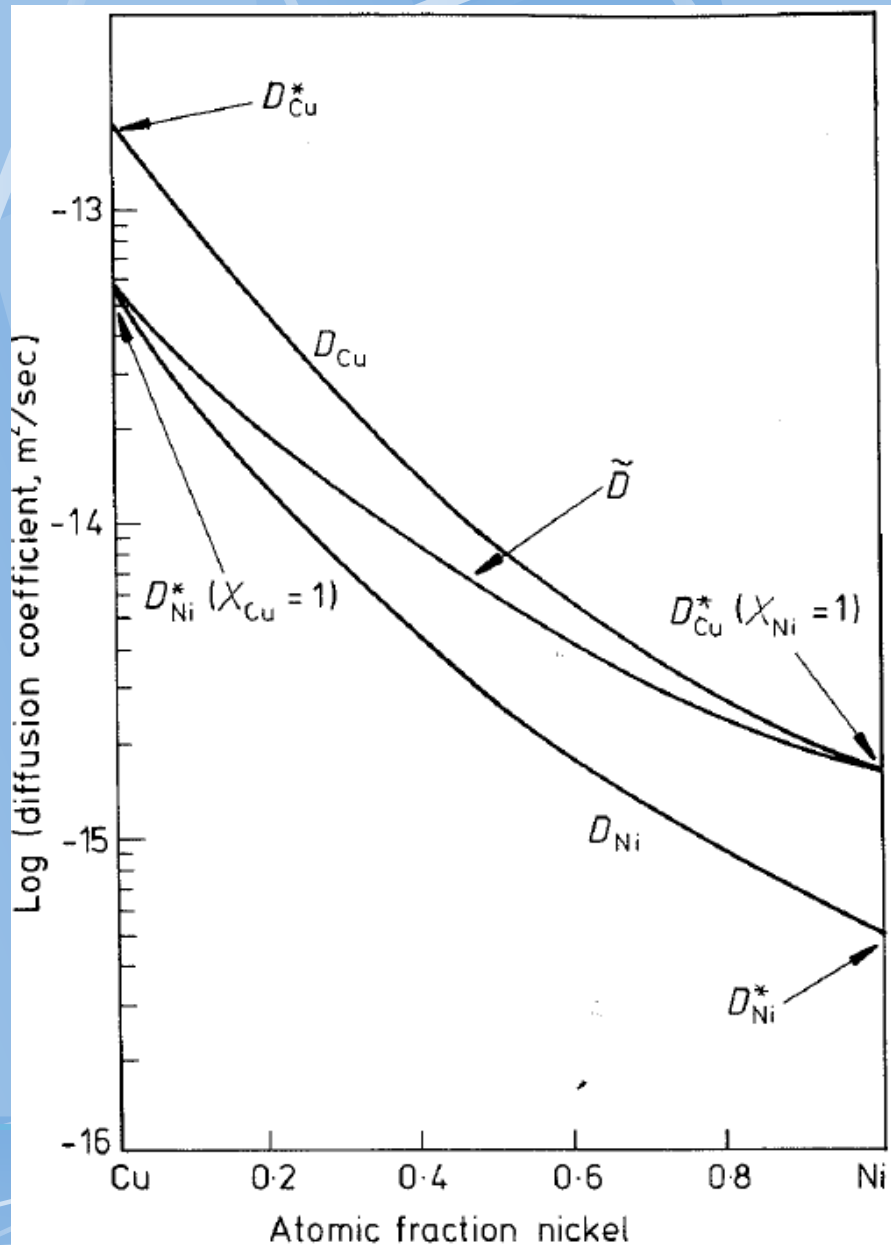
Pro intersticiální
slitiny (nedochází k
driftu mřížky) a platí: $\tilde{D} = D_B$

Pro malé koncentrace X_B Darkenova závislost u
substitučních slitin jde k jednoduchému tvaru (viz
interstitialní 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:

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

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

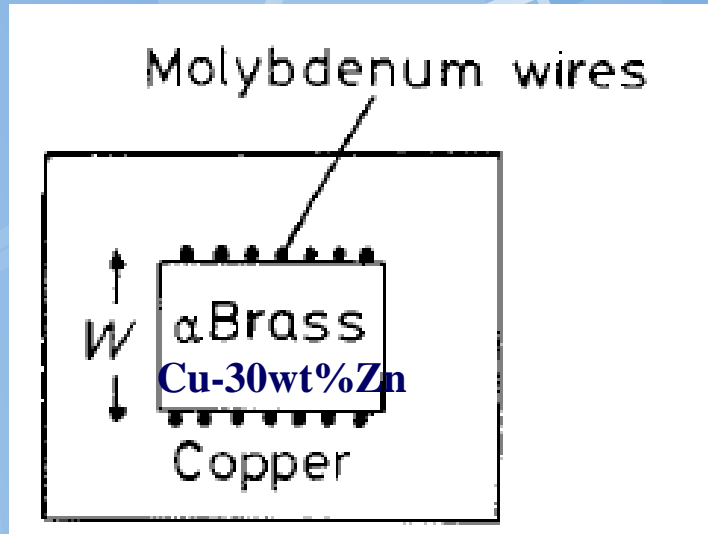
$$D_A = D_{A0} \exp \frac{-Q_A}{RT}$$

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

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

Kirkendalův efekt (1947)

Dvojitý difúzní pár Cu/Cu₃₀Zn



Mo drátky se přibližovaly

neboť $D_{Zn} > D_{Cu}$



Ernest Kirkendall

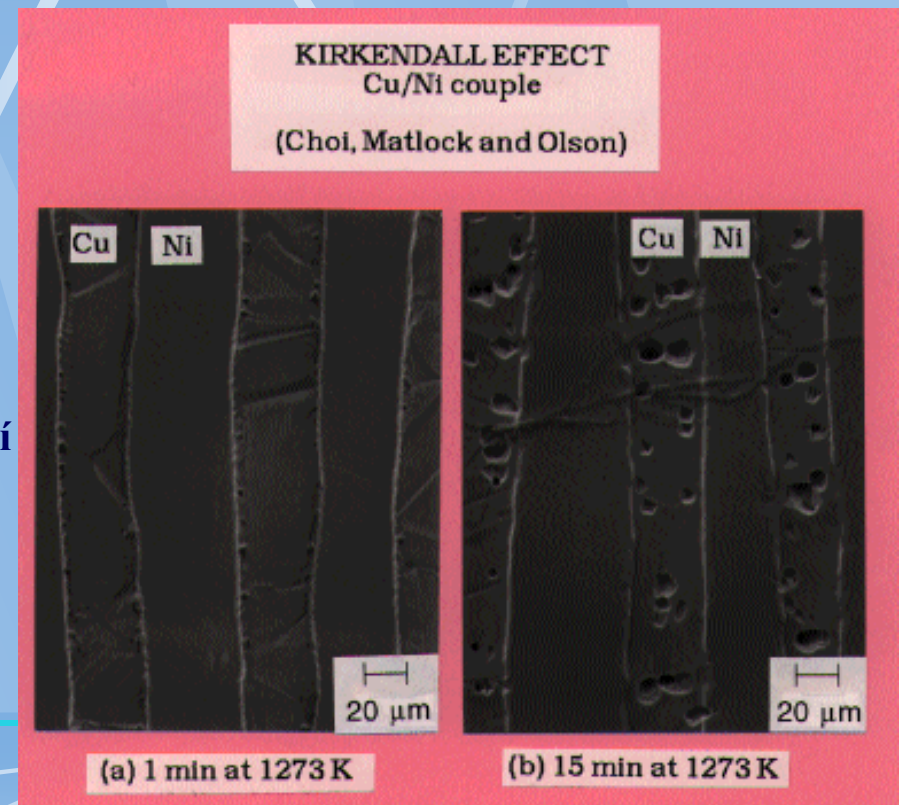
Vícevrstvý difúzní pár Cu/Ni

Kirkendal CuNi multi couple

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

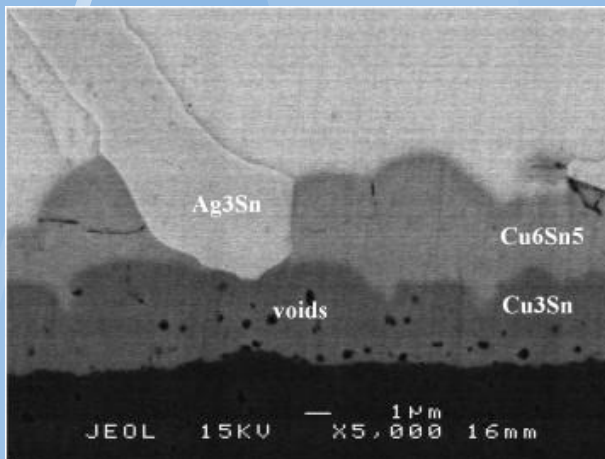
Změna tloušťky prstvy Cu a Ni je
menší nežli teoretická

Tj. s anihilací vakancí je to složitější

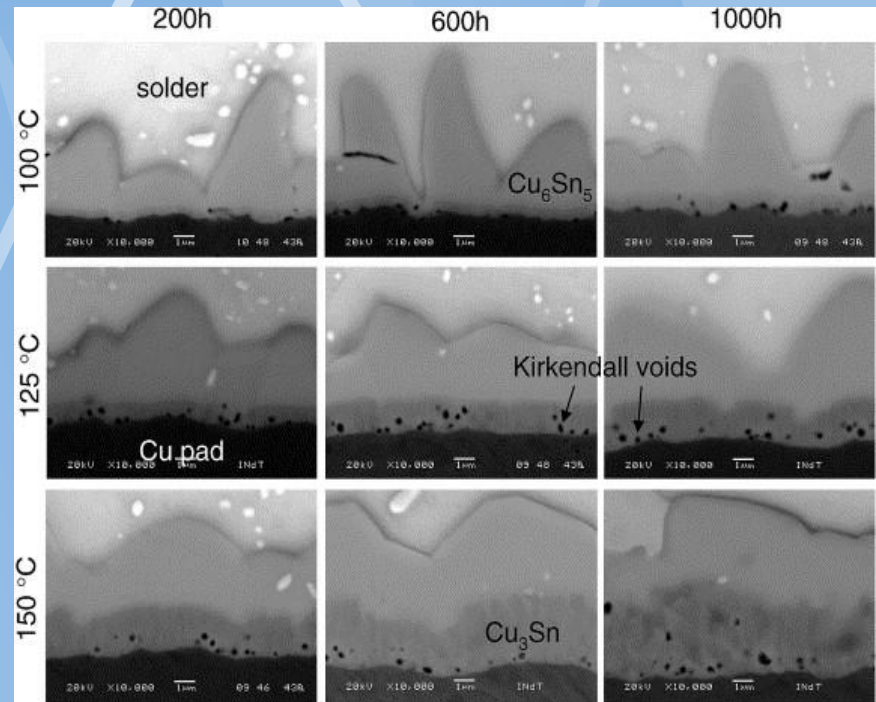


Mechanisms anihilace vakancí

1. Anihilace (vznik lokálních tlakových a tahových napětí, plastická lokální deformace, ...+ další důsledky)
2. Agreface (na nečistotách a defektech, vznik pórů, neplatí odvozené difúzní rovnice)
3. Skutečnost: něco mezi 1 a 2
4. Závažné technologické problémy



750 cyklů teplotního namáhání



Diskuse

DICTRA a tok vakancí

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

