DIFFÚZIÓ

Kristályhibák – tulajdonságmeghatározók.

Diffúzió: – szilárdfázisú reakciók, átalakulások

atomisztikus mechanizmus – rácshibák, elsősorban vakanciák

Átalakulási folyamatok: pl.: kiválás, oldódás, megszilárdulás stb; mindig, ha konc. változás is szerepet játszik

1.) Milyen gyorsan mozoghat az atomok (mennyi ideig tartson a hőkezelés)?

2.) Atomi mechanizmus: atomok néhány Å távolságra kiterjedő véletlen mozgása és a kísérletileg észlelhető anyagáramlás közötti kapcsolat

Fick törvényei (Adolph Fick, 1858)

Egyfázisú rendszer; pl.: B az A-ban (vagy A^* az A-ban vagy AB-ben)

I. $$j_B = -D_B \frac{\partial c_B}{\partial x}, \text{ ahol } c_B = N_V x_B$$

B atomok száma/térf. — össz. atomok száma/térf.

c_B: B térfogati koncentrációja $[c_B] = \frac{1}{m^3}$

D_B: B diff. együtthatója $[D_B] = \frac{m^2}{s}$

$$j_B = -D_B \operatorname{grad} c_B$$

Fick II. törv.:

$$\frac{\partial c_B}{\partial t} = -\frac{\partial j_B(x)}{\partial x}$$

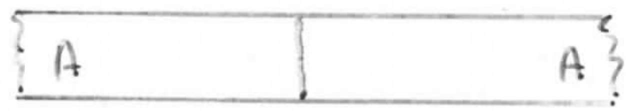
$$\frac{\partial c_B}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x}\left(D_B \frac{\partial c_B}{\partial x}\right), \quad \text{ha } \frac{\partial D_B}{\partial x} = 0$$

(azaz D_B fgtlen a c-től!)

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

3dim: $$\frac{\partial c_B}{\partial t} = D_B \Delta c_B$$

Példák: 1.) Thin film solution (vékonyréteg mo.)



Botom réteg

$$c_B = \frac{m_B}{2\sqrt{\pi D_B t}} \exp\left(-\frac{x^2}{4 D_B t}\right)$$

ahol $m_B = \int_{-\infty}^{+\infty} c_B(x,t)\,dx$: B atomok száma

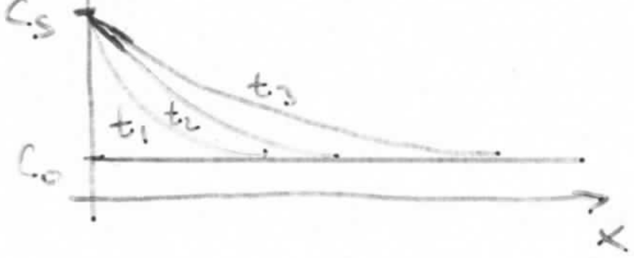
$c_B(x,0)$ δ-fv.

2.) Féltér:

Minta „helye": $0 \le x < \infty$

$-\infty < y < \infty$

$-\infty < z < \infty$



Határfeltételek:

$c_B = c_0$, ha $t = 0$; $0 \le x < \infty$

$c_B = c_s$, ha $x = 0$; $0 < t < \infty$

$$c_B(x,t) = c_0 + (c_s - c_0)\left[1 - \mathrm{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{D_B t}}\right)\right]$$

$\left(\mathrm{erf}(z) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^z e^{-y^2} dy; \ \mathrm{erf}(0) = 0; \ \lim \mathrm{erf}(z) = 1\right)$

(Mo. ellenőrzése:

1.) $c_B(0,t) = c_s$ t-től független, mert $\mathrm{erf}(0)=0$

2.) $c_B(x\to\infty, t) = c_0$, mert $\lim_{z\to\infty} \mathrm{erf}(z) = 1$)

Lényeges: 1.) Nem az x, hanem $\frac{x}{2\sqrt{D_B t}}$ mutatja meg, hogy a konc. c_0-tól eltávolodott-e. Így vékony mintákra is jó a fenti mo., amíg $d \gg 2\sqrt{D_B t}$!

2.) $$\frac{c_B - c_0}{c_s - c_0} = 1 - \mathrm{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{D_B t}}\right) \to c_B = \text{rögz.} \to \frac{x}{2\sqrt{D_B t}} \text{ rögz.}$$

Pl: $$\frac{c_B - c_0}{c_s - c_0} = 1/2 \to x = 1.04\sqrt{D_B t}$$

A $x_{1/2}$ behatolási mélység n-szereséhez n^2-szeres időre van szükség.

?.) Két eltérő koncentrációjú féltér:

Thin film mo.-k szuperpozíciója

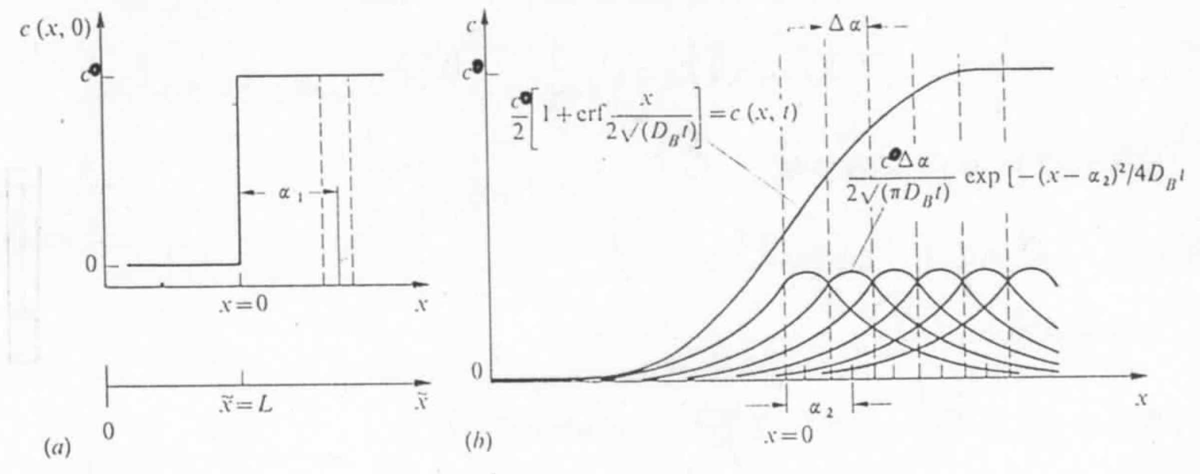


Fig. 8.1. (*a*) Initial distribution of solute and (*b*) distribution after diffusion time t, represented as the sum of thin film solutions for films of thickness $\Delta\alpha$. After [8.1].

1.) Homogenizálás

$t = 0$: $c_B(x) = c_0 + c_m \cos\frac{\pi x}{l}$ ($\lambda = 2l$ hullámhosszú konc. fluktuációk)

Ha D_B fgtlen c_B-től és x-től:

$$c_B(x,t) = c_0 + c_m \exp\left(-\frac{\pi^2 D_B t}{l^2}\right)\cos\frac{\pi x}{l}$$

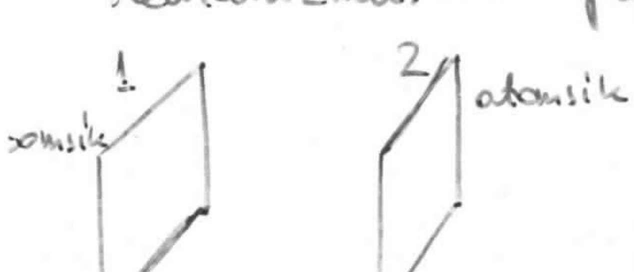
B mely x: $c_B - c_0 \sim e^{-t/\tau}$, ahol $\tau = \frac{l^2}{D_B \pi^2}$

D_B növelésével τ csökken → T hatása

A diffúzió atomi mechanizmusai

Az eddigiek kontinuum leírásban: folyadékban gázban ugyanilyen összefüggéssel. Ott: ütközéseknél bekövetkező irányváltoztatásokat kell számbavenni.

Szilárdban: rácshelyről egy szomszédosra.
Legfontosabb: vakanciamechanizmus.
Mechanizmustól függetlenül:



B konc.-ja (térfogati): $c_B = N_V \nu_B$

Γ: átlagos ugrási frekvencia bmely B atomra: $\left\langle \frac{\text{ugrások száma}}{s} \right\rangle$

1 síkon egys.-nyi fel.-en: $n_1 = c_{B1}\alpha$

2 síkon — " — : $n_2 = c_{B2}\alpha$

$\Big\}$ db B atom

Tekintsünk $\delta t \gg \frac{1}{\Gamma}$ időt!

1. síkon az ugrást végző atomok száma: $u_1 = n_1 \cdot \Gamma \cdot \delta t$

A lehetséges célhelyek száma = koord. szám; köbösre 6.

⇝ minden 6. fog az u_1-ből a 2. síkra ugrani.

$$\left.\begin{aligned} \varphi_{12} &= \left(\frac{1}{6} u_1\right) = \frac{1}{z} u_1 \\ \varphi_{21} &= \left(\frac{1}{6} u_2\right) = \frac{1}{z} u_2 \end{aligned}\right\} \begin{aligned} \delta\varphi &= \frac{1}{z}(u_1 - u_2) = \frac{1}{z}\Gamma \delta t (n_1 - n_2) \\ j &= \frac{1}{z}\Gamma (n_1 - n_2) \end{aligned}$$

$$j = \frac{1}{z}\Gamma \alpha \left(c_{B1} - c_{B2}\right)$$

Feltettük: - Γ azonos a két síkon
- $\forall$ irányba azonos valószín.-nel ugrik.

Legyen $x \perp$ a síkra:

$$c_{B2} = c_{B1} + \alpha \frac{\partial c_B}{\partial x}$$

$$j = -\frac{1}{6}\Gamma \alpha^2 \frac{\partial c_B}{\partial x}$$

$$D_B = \frac{1}{6}\Gamma \alpha^2 \qquad \text{köbösre}$$

Lényeg: $D_B \sim \Gamma$

Miért eredményez a konc. gradiens diffúziót?
Nem irányítja a diffúziót, eredő áram csak azért, mert több B atom van az egyik síkon, mint a másikon.
A fenti analízis meglehetősen általános: atomugrás mechanizmusára nem tettünk fel semmit.
Nem köbösben D anizotróp

Másképp:

1 dim. Brown-mozgás elméletéből:

m véletlen lépés, mindegyik α hosszúságú, x tengely mentén.

B részecske átlagosan; elmozdulás ^{2}-es átlaga:

$$\overline{x_m^2} = \alpha^2 \cdot m \quad ; \quad (m \gg 1)$$

Összehasonlítva a thin film mo.-nál kapott konc.-eloszlás ^{2}-es átlag nélességével:

$$c_B(x) = \frac{m_B}{2\sqrt{\pi D_B t}} \exp\left(-\frac{x^2}{4 D_B t}\right)$$

$$\overline{x^2} = \frac{\int c_B(x) x^2 \, dx}{\int c_B(x) \, dx} = 2 D_B t$$

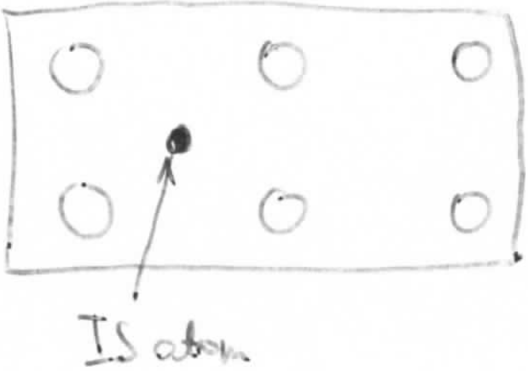
$$\left.\begin{array}{l} \alpha^2 m = 2 D_B t \\ m = \Gamma \cdot t \end{array}\right\} D_B = \frac{1}{2} \alpha^2 \Gamma$$

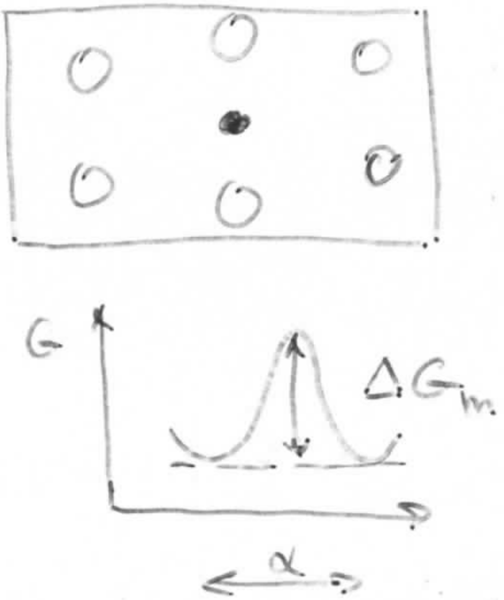
3 dim. véletlen bolyongásnál az $\overline{r^2}$-hez járulékot adó ugrásoknak csak $1/3$-a ad járulékot $\overline{x^2}$-hez $\rightsquigarrow$ $D_B = \frac{1}{6} \alpha^2 \Gamma$

Ugrási frekvencia

D erős hőm.-függése Γ-tól származik,

α csak $10^{-5}/K$ változik





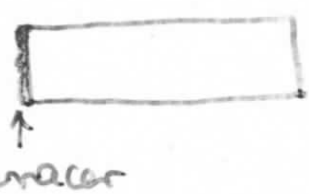
$\Gamma = z \nu \exp\left(-\frac{\Delta G_m}{kT}\right)$; ahol ν a rácsrezgések frekvenciója

Kísérletek: $D = D_0 \exp\left(-\frac{Q}{kT}\right)$

$$Q = \Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m$$

$$D = D_0' \exp\frac{\Delta S_m}{k} \exp\left(-\frac{\Delta H_m}{kT}\right)$$

Öndiffúzió: mérés:



különböző (T-t) milyen az eloszlás

Döntő a vakanciával történő helycsere
(Más lehetőség: körbe helycsere; direkt helycsere)

$$\Gamma_B = c_v \nu_{va}$$ ugrási gyakoriság (vakanciáé, vagy atom–v. helycsere)

$c_v(T)$: vak. konc.

Atom termikus rezgéseinek frekv.-ja: ν_0 (≈ Debye f. $10^{13}\,s^{-1}$)

Átugráshoz nem elég a rácsrezgés en.-ja:

termikus aktiválás $\rightarrow \Delta G_{vm}$

$$\nu_v = \nu_0 \exp\left(-\frac{\Delta G_{vm}}{kT}\right) = \nu_0 \exp\frac{\Delta S_{vm}}{k} \cdot \exp\left(-\frac{\Delta H_{vm}}{kT}\right)$$

[Nyeregponton át megy az ugrás; lokális fonon-spektrum V közelében $\rightarrow \nu_v$, annak a gyakorisága, hogy a kedvező módon összegződő rezgésekből az atom eljusson a nyeregponti helyzetbe.]

$\exp\frac{\Delta S_{vm}}{k}$ alig függ a T-től $\rightarrow \nu_0'$

$$c_v = \exp\frac{\Delta S_{vF}}{k} \exp\left(-\frac{\Delta H_{vF}}{kT}\right) = c_{v0} \exp\left(-\frac{\Delta H_{vF}}{kT}\right)$$

így

$$D_B = \frac{1}{6} d^2 \nu_0' c_{v0} \exp\left(-\frac{\Delta H_{vF} + \Delta H_{vm}}{kT}\right)$$

$$\boxed{D_B = D_0 \exp\left(-\frac{\Delta H_{vD}}{kT}\right)}$$

Kísérletileg mindig ilyen T-függést találnak.

$\Delta H_{vD} = \Delta H_{vF} + \Delta H_{vm}$ – igazolják a kísérletek

(ΔH_{vD} felbontását kísérletek alapján láttuk a vakanciáknál.)

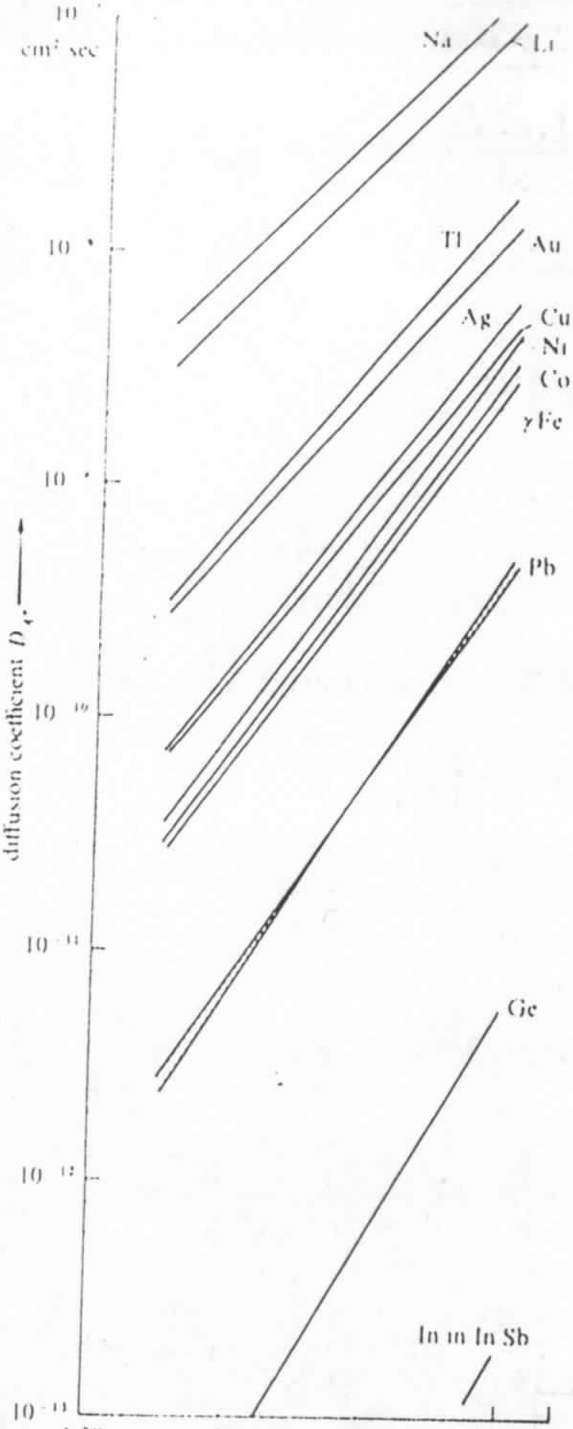


Fig. 8.3. Isotope diffusion coefficient against the reciprocal temperature.

$\left(T/T_m\right)^{-1}$ függvényében ábrázolva párhuzamos egyenesek.

$\underline{\underline{\Delta H_{VD} \sim \text{konst} \cdot T_m}}$

$\Delta H_{VD} = 16.5\, L_m$

↑ olv. hő/atom

„16.5 atom olvadt állapotba kerül az átugrásnál" – nem igaz!

Pl.: Cu : $\Delta H_{VD} \approx 2\, eV/\text{atom}$

$T_m = 1350\, K$;

C αFe-ban: $\Delta H_{VD} \approx 1\, eV$

$$D_{Cu} \approx 31 \cdot 10^{-6} \frac{m^2}{s} \exp\left[-\frac{200.3\, kJ/\text{mol}}{RT}\right]$$

$\underline{\underline{D_0}}$: Interst. diffúziónál :

$$\left.\begin{array}{l} D_0 = \dfrac{\alpha^2 \nu_0}{6} \exp\left(\Delta S_m / k\right) \\ \Delta S_m \approx 2 \div 3\ k \end{array}\right\} D_0 \sim 10^{-2}\, cm^2 s^{-1}$$

Vakancia-mechanizmus:

$$c_{v0} = \exp \frac{\Delta S_{vf}}{k}$$ feltétlenül még figyelembe kell venni D_0-ban.

$$\Delta S_{vf} \sim 2k \rightarrow D_0 \sim 10^{-1}\ cm^2 s^{-1}$$

Koncentrációfüggés D-ben: $\tilde{D}$

(Boltzmann-Matano-analízis)

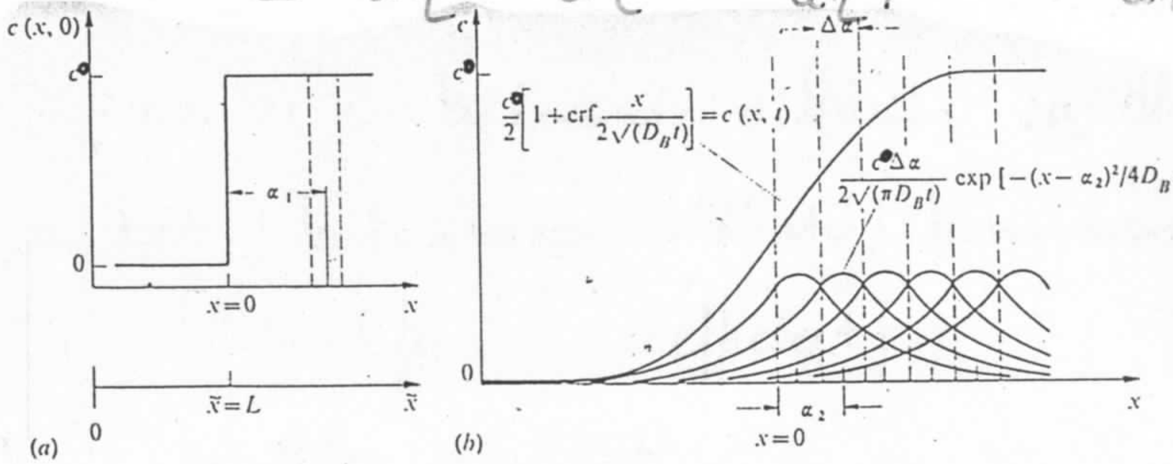
Egydim. diffúziós egy.:

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

$\eta = \frac{x}{\sqrt{t}}$ új változóval normál diffegy.:

$$-\frac{x}{2t^{3/2}}\frac{dc}{d\eta} = \frac{1}{t}\frac{d}{d\eta}\left(\tilde{D}\frac{dc}{d\eta}\right) \text{ ; vagy}$$

$$-\frac{\eta}{2}\frac{dc}{d\eta} = \frac{d}{d\eta}\left(\tilde{D}\frac{dc}{d\eta}\right) \rightarrow d\left(\tilde{D}\frac{dc}{d\eta}\right) = -\frac{\eta}{2}dc$$



Határfeltételek: $c = c_0$ ha $x > 0$, $t = 0$ | $c = 0$ ha $x < 0$, $t = 0$

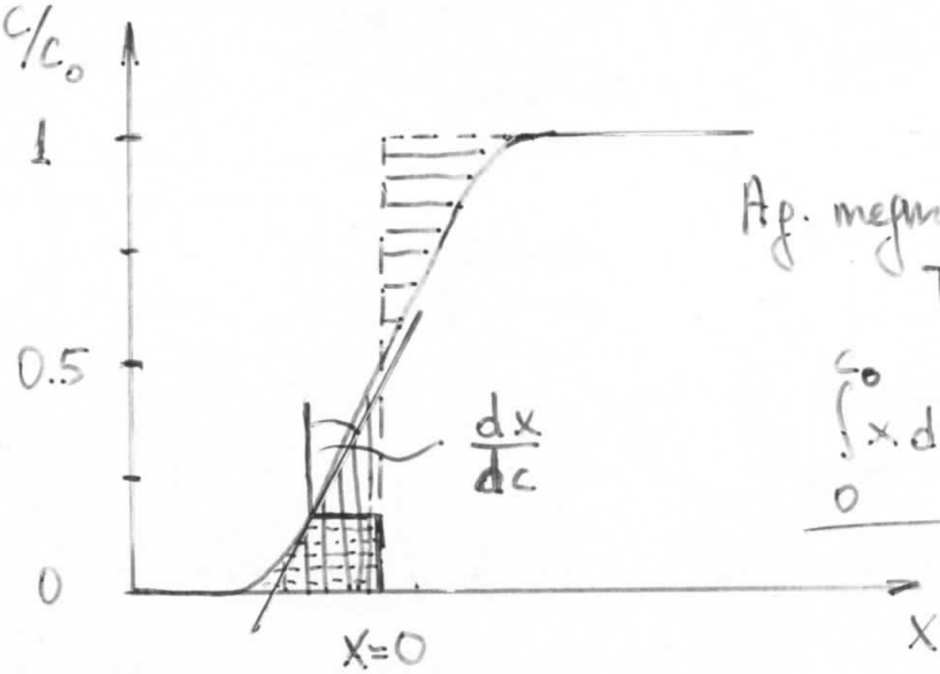
azaz: $c = c_0$ ha $\eta \rightarrow \infty$; $c = 0$ ha $\eta \rightarrow -\infty$

$$\tilde{D}(c) = -\frac{1}{2}\frac{d\eta}{dc}\Big|_{c}\int_{0}^{c}\eta\, dc'$$

$\eta = \frac{x}{\sqrt{t}}$ és rögzített t-nél nézzük:

$$\tilde{D}(c) = -\frac{1}{2t}\frac{dx}{dc}\Big|_{c}\int_{0}^{c} x\, dc'$$

$\tilde{D}(c)$-t grafikusan a következő ábrából:



Ag. megmaradás:

$T = T$, azaz

$$\int_{0}^{c_0} x\, dc' = 0$$

Ez határozza meg az $x = 0$ síkot: Matano-sík

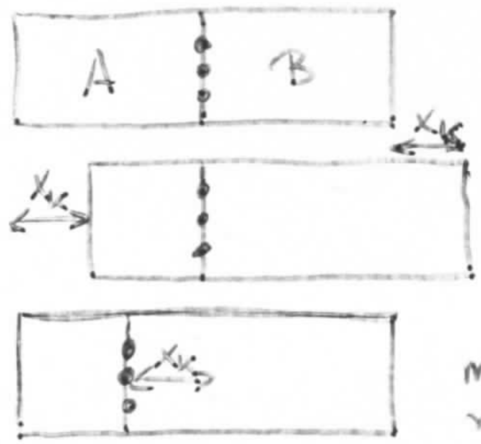
$\tilde{D}$ az ú.n. kölcsönös diffúziós együtthatója a két (kölcsönösen oldható) komponensnek.

(Interdiffusion coefficient)

$\tilde{D}$ egyetlen együttható, a $\tilde{D}_A$ és $\tilde{D}_B$ együtthatók kombinált hatását határozza meg.

A határfelületet megjelölhetik, pl. oxid zárványok, W-szálak.

A jelölő az ún. kísérletben elmozdult a minta végéhez viszonyítva, az elmozdulás arra történik, amelyik oldalon az alacsonyabb op.-ú komponens dúsabb.



jelölőhöz rögzítve

mintához rögzítve

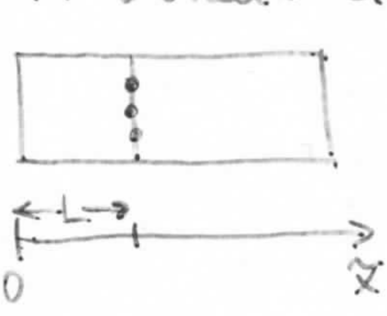
$T_m^A < T_m^B$

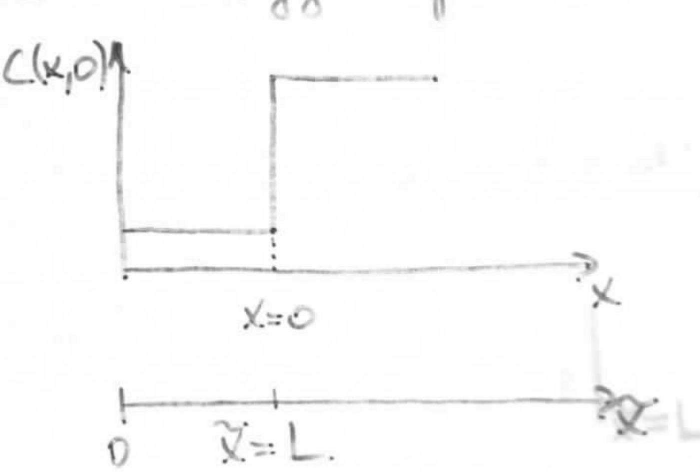
Jobbra: ag. duzzad (minden irányban)

Balra: egyensúlyinál több V termelődik a gyorsabban diffundáló atomok eltűnése miatt.

Kirkendall-effektus

A vonatkoztatási rendszer nagyon fontos:





Az x rendszerben:

$$j_B(x=0,t) = -\tilde{D}_B \frac{\partial c_B}{\partial x}\bigg|_{x=0} = -\tilde{D}_B \frac{\partial c_B}{\partial \tilde{x}}\bigg|_{\tilde{x}=L(t)}$$

Az $\tilde{x}$ rendszerben:

érintkezési sík sebessége a minta bal végéhez képest

$$\tilde{j}_B(\tilde{x}=L,t) = -\tilde{D}_B \frac{\partial c_B}{\partial \tilde{x}}\bigg|_{\tilde{x}=L} + v\, c_B\big|_{\tilde{x}=L}$$

Hasonló egyenletek az A komponensre.

$C_i = N_v \, \nu_i$ ← atomhányad → $C_A + C_B = N_v$

↑ atomszám/térf.

$$\frac{\partial N_v}{\partial t} = \frac{\partial c_B}{\partial t} + \frac{\partial c_A}{\partial t} = -\left(\frac{\partial j_B}{\partial \tilde{x}} + \frac{\partial j_A}{\partial \tilde{x}}\right) =$$

$$= \frac{\partial}{\partial \tilde{x}}\left[\tilde{D}_A \frac{\partial c_A}{\partial \tilde{x}} + \tilde{D}_B \frac{\partial c_B}{\partial \tilde{x}} - v\overbrace{(c_B + c_A)}^{N_v}\right]$$

Ha a teljes sűrűség nem változik: $\frac{\partial N_v}{\partial t} = 0$

$[\quad] = \text{áll}.$

$\tilde{x} = 0$ -nál $\frac{\partial c_i}{\partial x} = 0$ és $v = 0 \rightarrow [\quad] = 0$

$$v = \frac{1}{N_v}\left(\tilde{D}_A \frac{\partial c_A}{\partial \tilde{x}} + \tilde{D}_B \frac{\partial c_B}{\partial \tilde{x}}\right) \qquad \text{I.}$$

$\nu_i = \frac{c_i}{N_v}$ és $N_v = c_A + c_B = \text{konst}$ miatt:

$$\boxed{v = \left(\tilde{D}_A - \tilde{D}_B\right)\frac{\partial \nu_A}{\partial \tilde{x}}} \qquad \text{DARKEN I.}$$

$$j_B(\tilde{x} = L, t) = -\tilde{D}_B \frac{\partial c_B}{\partial \tilde{x}}\bigg|_{\tilde{x}=L} + v\, c_B\bigg|_{\tilde{x}=L} \qquad \text{II.}$$

$$\frac{\partial c_B}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial \tilde{x}} j_B(\tilde{x}) \qquad \text{III.}$$

I, II, III - ból:

$$\frac{\partial c_B}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x}\left[\frac{1}{N_v}\left(\tilde{D}_B c_A + \tilde{D}_A c_B\right)\frac{\partial c_B}{\partial x}\right]$$

Ezt összevetve a Matano-analízisnél kapott

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x}\left(\tilde{D}\frac{\partial c}{\partial x}\right)$$ egyenlettel:

$$\boxed{\tilde{D} = \nu_A \tilde{D}_B + \nu_B \tilde{D}_A}$$ DARKEN II.

Mire jó?

1.) Mérjük v-t és $\tilde{D}$-t, kiszámíthatjuk $\tilde{D}_A$ és $\tilde{D}_B$-ot.

Pl: Cu-22 at% Zn $\frac{\tilde{D}_{Zn}}{\tilde{D}_{Cu}} = 2.3$

785°C

Cu-27 at% Zn $\frac{\tilde{D}_{Zn}}{\tilde{D}_{Cu}} = 7$

$$\frac{\tilde{D}_{Zn}(\nu_{Zn} = 22\%)}{\tilde{D}_{Zn}(\nu_{Zn} \to 0)} = 17$$

Erősen függ az összetételtől, de $\tilde{D}_{Zn}$ mindig nagyobb, mint $\tilde{D}_{Cu}$.

2.) $\tilde{D}_A \neq \tilde{D}_B$ sok rendszerre igazolták.

Ha egyszerű helycsere lenne, $\tilde{D}_A = \tilde{D}_B$ adódna.

Erős bizonyíték a V-mechanizmusra.

$$\boxed{j_B \rightleftarrows j_A}$$

Ha $j_A > j_B$, van egy eredő V-áram, amely az eredő at.-árammal ellentétes

$$j_A + j_B + j_V = 0 .$$

V keltési és eltűnési folyamatok is szerepet játszanak.

(Nem teljesen egzakt az $N_V = c_A + c_B =$ áll.)

3.) $\tilde{D} = \nu_B \tilde{D}_A + \nu_A \tilde{D}_B$ miatt

pl. $\nu_B \to 0$ -ra $\tilde{D} \to \tilde{D}_B$.

Pl.: Homogenizálás lefolyását a $\tilde{D}_B$ határozza meg.

Diffúzió rácshibák jelenlétében

Nemcsak V; disl. és szh. is befolyásolják a diffúziót.

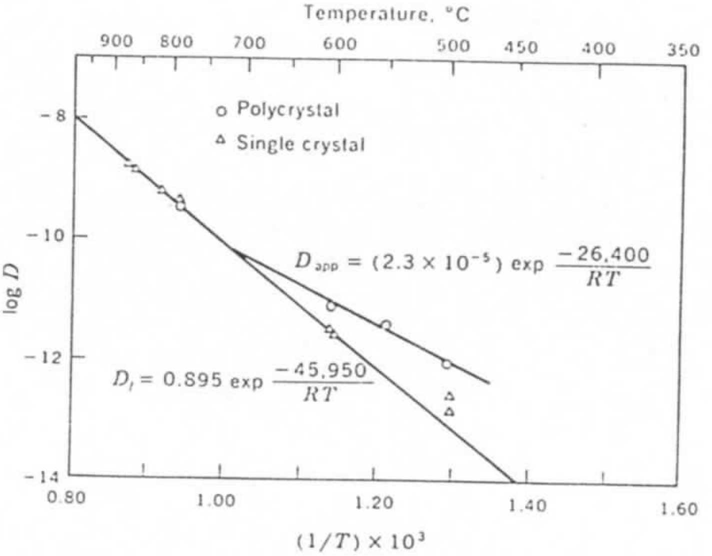


figure 2-14. *Values of the self-diffusion coefficient obtained for silver using si crystal and polycrystal samples. (After D. Turnbull, in "Atom Movements," p. American Society for Metals, Metals Park, Ohio,* 1951.)

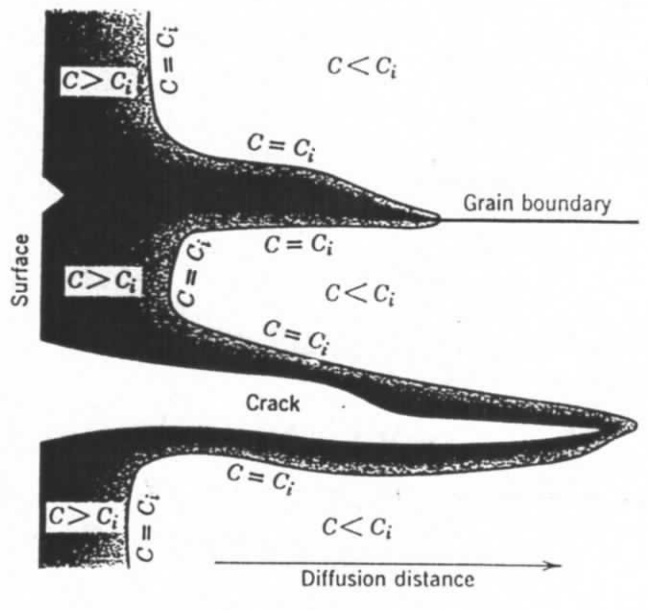


Figure 5.4 Equal-concentration profile of surface, grain boundary, and bulk diffusion in the same solid.

GB mentén az izotóp előresiet, innen diffundál a szemcsék belseje felé, x irányban...

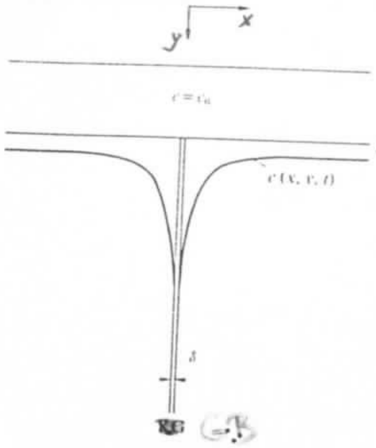


Fig. 8.16. Schematic concentration profile for di
surface ($y = 0$) preferentially along a grain boun
(y-direction) of thickness δ.

Határfeltételek:

$c = c_0 \quad t \geq 0 \; ; \; y = 0$

Diff. csatornák:

$D_G^* \rightarrow$ GB

$D_L^* \rightarrow$ Lattice (rács)
[volume; bulk]

Legyen $D_L^* \ll D_G^*$

A GB egy elemében:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = -\frac{\partial j_y}{\partial y} - \frac{2}{\delta} j_x =$$

$$= D_G^* \frac{\partial^2 c}{\partial y^2} + \frac{2 D_L^*}{\delta} \left. \frac{\partial c}{\partial x} \right|_{x = \pm \frac{\delta}{2}}$$

A GB mentén gyorsan kialakul egy kvázistac. eloszlás; $c(x=0, y) = c_G$; innen x irányban diffúzió úgy, mint a thin film módszernél:

$$c(x,y,t) = c_0 \exp\left(\frac{-y}{(\pi D_L^* t)^{1/4} \left(\delta D_G^* / 2 D_L^* \right)^{1/2}} \right) \cdot$$

$$\cdot \left[1 - \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{D_L^* t}} \right) \right]$$

Kísérletileg: felülettel pl. Δy vastagságú rétegek izotópkoncentrációját mérik:

$$\bar{c}(y,t) = \int_{-\infty}^{+\infty} c(x,y,t)\,dx ,$$

így az előző egy. [ ] ⇒ konst.

$\ln \bar{c} - y$ egyenes

[$\ln c - y^2$ lenne egyenes térf.-i diff.-nál]

D_L^* ismeretében $D_G^*\delta$ számítható;

δ: vast. állandó

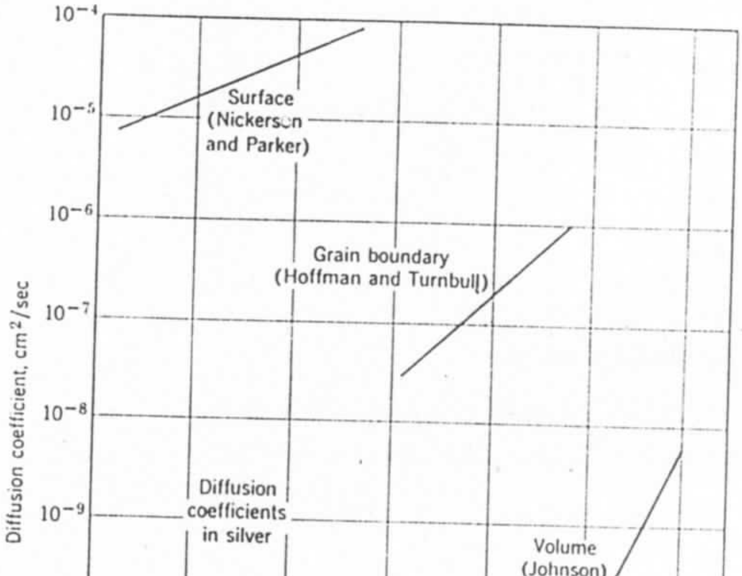


Figure 5.5 Diffusion coefficients in silver.

$$D = D_0 e^{-Q/kT}$$

$Q_L > Q_G > Q_S$

rács sz.h. felület

$Q_L : Q_G : Q_S \approx 4 : 3 : 2$

4 : 3 : 1

$D_{0L} > D_{0G} > D_{0S}$

Szil. halmazáll.-ban általában $D_G >> D_L$.

Pl.: Zn 90°C-on

$D_G^* \approx 10^6 D_L^*$

$Q_G = 58$ kJ/mol;

$Q_L = 96$ —"—

$\ln \bar{c}$ — y egyenes meredeksége:

$$\frac{(D_L^* t)^{1/2} \pi^{1/4} \eta^{1/2}}{}$$

$$\eta = \frac{D_G^* \delta}{2 D_L^* (D_L^* t)^{1/2}}$$

GB - diff akkor lényeges, ha $\eta \gg 1$, annak ellenére, hogy $(D_L^* t)^{1/2} \gg \delta$.

X : GB -ban lévő atomok hányada

$$X D_G > D_L$$

Orientációfüggés is lényeges lehet:

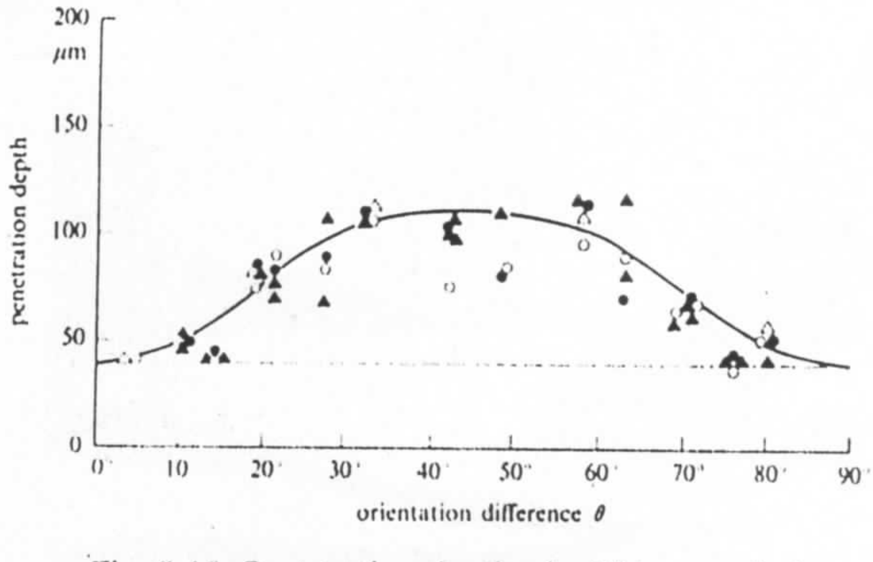


Fig. 8.18. Penetration depth of a Ni isotope in boundaries of nickel bicrystals with different orientation difference θ (7.8 h at 1100 °C). After [8.6].

Az **akt.** en. különbség: Q_G ; Q_L

$\Delta H_{VF}^G < \Delta H_{VF}^L$ (V - GB ; V-disl. köti

Lényegesebb: $\Delta H_{VM}^G < \Delta H_{VM}^L$