

Difúzia

- ❖ jeden zo spôsobov prenosu hmoty, pri ktorom sa častice (atómy, ióny, molekuly), ale aj vakancie pohybujú vzhľadom k susedným časticiam
- ❖ podstatou – tepelný pohyb => intenzita difúzie závislá na teplote
- ❖ prebieha v každom skupenstve, ale v tuhej fáze je jediným spôsobom prenosu hmoty

Čo ovplyvňuje difúziu?

- chemické zloženie jednotlivých fáz
- fázové rozhranie
- rozpustnosť difundujúceho prvku v danej fáze (aspoň čiastočná rozpustnosť je nutná)
- iné fyzikálno-chemické deje: napr.: adsorpcia atómov, disociácia molekúl
- do určitej teploty aj poruchy v kryštálovej mriežke

Technický význam difúzie

zmeny koncentrácie vo fázových a štruktúrnych premenách na povrchu alebo v celom objeme

prospešné

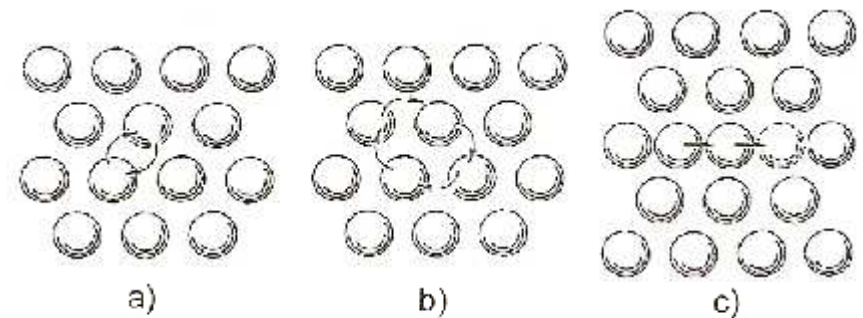
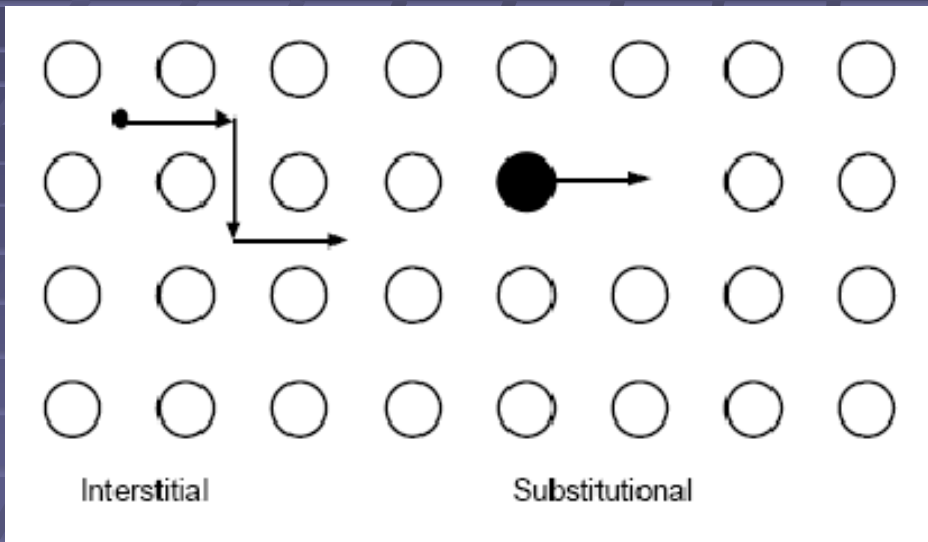
- chemicko-tepelné spracovanie
- žihanie zliatin

škodlivé

- oduhličenie za vysokých teplôt
- difúzia vakancií pri creepe, tvorba kavít až medzikryštálický lom

Mechanizmus difúzie

- atómy v tuhom stave migrujú do vakantných miest
- vakancie môžu byť intersticiálne alebo substitučné



Obr. 2 Skupinové mechanizmy difúzie v kryštalovej mriežke a) výmenný b) kruhový c) nepriamy intersticiálny

Obr. 1 Mechanizmus intersticiálnej a substitučnej difúzie

- existencia bariér v pohybe atómov (prechodná deformácia mriežky)
- atóm kmitá v uzlovej polohe, predpoklad, že sa pokúša preskúvať frekvenciou ν_0 , no uskutočnené preskoky

$$\nu = \nu_0 \exp\left\{-\frac{G^*}{kT}\right\}$$

$$\underbrace{\nu_0 \exp\left\{\frac{S^*}{k}\right\}}_{\text{nezávislý od } T} \times \exp\left\{-\frac{H^*}{kT}\right\}$$

aktivačná entropia

nezávislý od T

keď $D = v$

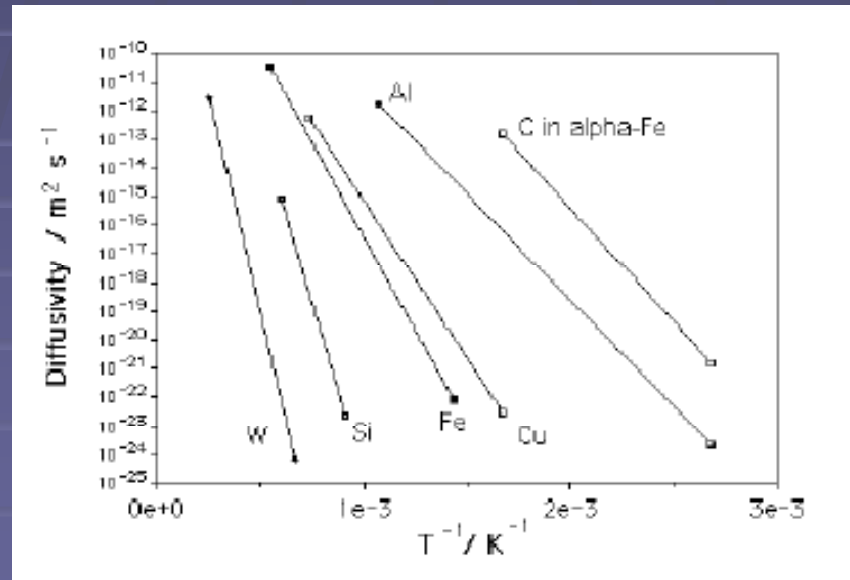
$$D = D_0 \exp\left\{-\frac{H^*}{kT}\right\}$$

zvykne sa nazývať aktivačná energia pre difúziu

frekvenčný faktor závislý na Debyeovej frekvencii tepelných kmitov atómov

➤ závislosť $\log D$ od $1/T$ dáva priamku so sklonom H^*/k

Vplyv teploty na rýchlosť difúzie



Obr. 3 Typické samodifúzne koeficienty pre čisté kovy a pre uhlík vo feritickom železe. Najvyššia difuzivita pre každý kov je pri teplote jeho topenia.

- **aktivačná entalpia difúzie** – entalpia migrácie (vzťahujúca sa k deštrukcii mriežky)
 - entalpia tvorby vakancie v susednom mieste

- ❖ rovnovážna koncentrácia vakancií je veľmi nízka v tuhých látkach
- ❖ oveľa viac je intersticiálnych vakancií

Quíz: Ktoré atómy budú najrýchlejšie difundovať v tuhej látke?

Nápomoc: atómy s malým priemerom, a to intersticiálne

1. Intersticiálne prvky (H, C) aj substitučné prvky (Mn aj.) difundujú viac stiesnenou FCC kryštalicou mriežkou Fe γ pomalšie ako BCC mriežkou Fe α
2. Intersticiálne prvky difundujú rýchlejšie ako v Fe α tak aj v Fe γ ako prvky substitučné. Uvedené dva poznatky platia všeobecne pre všetky termodynamické sústavy

Fickove zákony ...

- **I. Fickov zákon** je empirický v tom, že predpokladá úmernosť medzi difúznym tokom a koncentračným gradientom (deterministické pojmá)

$$J = -D \frac{dc}{dx}$$

difúzny tok

$$\sqrt{\overline{X_n^2}} = \sqrt{6D\tau}$$

stredné kvadratické premiestnenie atómov [m]

Difúzia prebieha práve kvôli minimalizácii voľnej energie. Hybnou silou je tak gradient voľnej energie

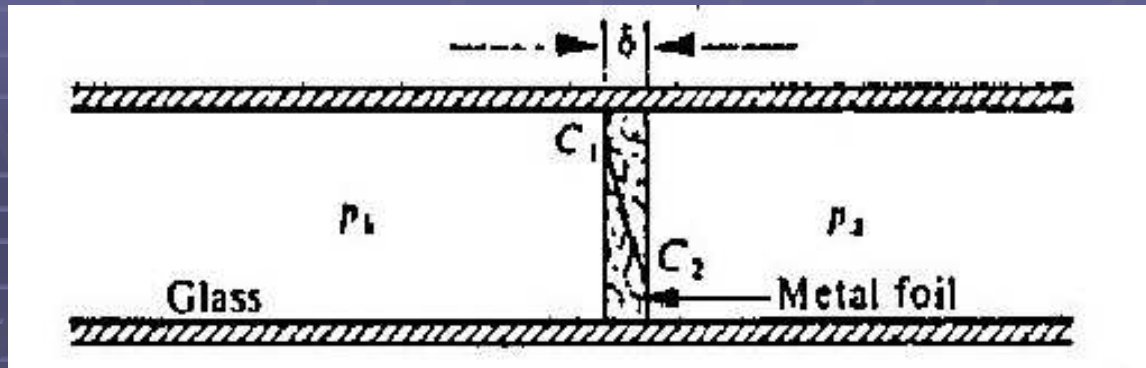
- Fickov zákon je striktne empirický. Difúzia je riadená skôr gradientom voľnej energie ako chemickou koncentráciou

$$J_A = -C_A M_A \frac{\partial \mu_A}{\partial x}$$

$$D_A = C_A M_A \frac{\partial \mu_A}{\partial C_A}$$

kde M_A je pohyblivosť A. Chemický potenciál je definovaný ako voľná energia jedného mólu atómov A

ak $\partial \mu_A / \partial C_A > 0$, potom difúzny koeficient je pozitívny a gradient chemického potenciálu je v rovnakom smere ako koncentračný gradient. Ale keď $\partial \mu_A / \partial C_A < 0$ potom difúzia ide proti koncentračnému gradientu



Obr. 4 Experiment pre difúziu vodíka cez kovú fóliu

➤ vzťahujúc k 1. Fickovmu zákonu, tok vodíka cez kov

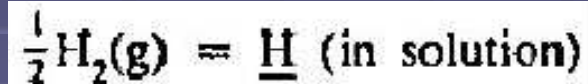
$$j_x = -D \frac{dC}{dx}$$

➤ Sievertov zákon, pre rovnováhu medzi plynom a kovom:

$$S_1 = Kp_1^{1/2}$$

$$S_2 = Kp_2^{1/2}$$

K je rovnovážna konštanta pre reakciu:



p_1 a p_2 = parciálnym tlakom vodíka na obidvoch stranách fólie s hrúbkou δ

$$\frac{dC}{dx} = \frac{S_1 - S_2}{\delta} = \frac{K}{\delta} \left(\sqrt{p_1} - \sqrt{p_2} \right)$$

vo vzťahu k difúziu plynov cez pevnú látku - permeabilita P , je často definovaná ako

$$P = DS = DK\sqrt{p}$$

$$j_x = \frac{-(P_1 - P_2)}{\delta}$$

- v mnohých prípadoch nie je možné uskutočniť „steady-state“ experimenty pre určenie difúzných koeficientov v pevných látkach

2. Fickov zákon – zmena koncentrácie c difundujúcej látky v závislosti na čase τ a na polohe v priestore

Hamiltonov operátor nabra (gradient skalárneho poľa)

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \nabla(D\nabla C)$$

- v prípade, že pre prvok je $D=\text{konst.}$ (D závisí len zanedbateľne na polohe a na koncentrácii)

$$\frac{\partial c}{\partial \tau} = D\nabla^2 c = D\Delta c$$

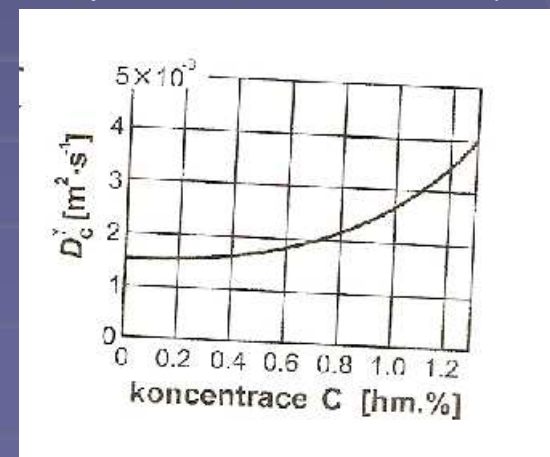
$$\frac{\partial c}{\partial \tau} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}$$

$$\frac{\partial c}{\partial \tau} = 0$$

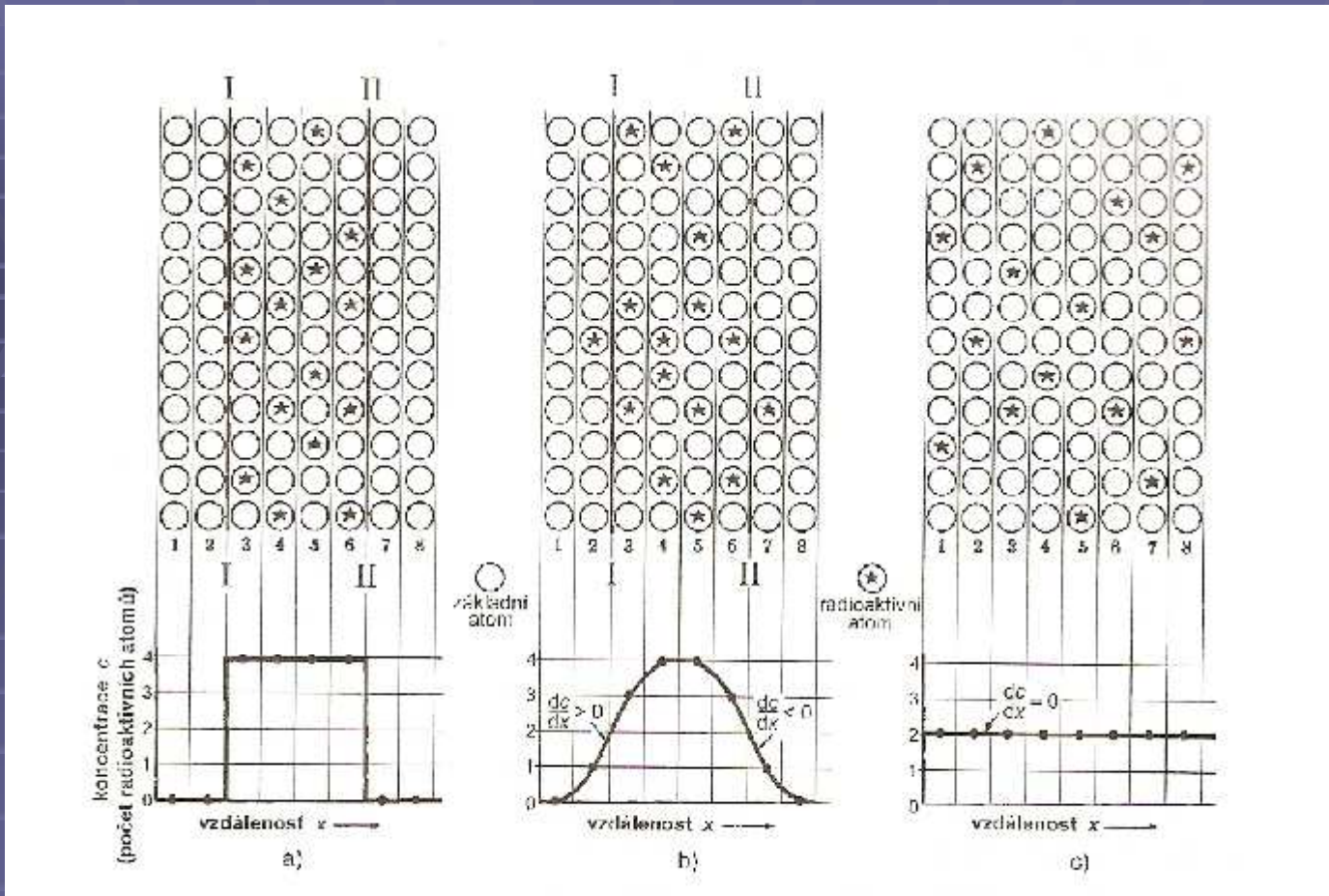
$$\frac{\partial c}{\partial \tau} \neq 0$$

stacionárna difúzia

nestacionárna difúzia



Obr. Závislosť difuzivity uhlíka v železe pri teplote 927 °C na obsahu uhlíka



Obr. Proces samodifúzie v kovoch – rozloženie atómov a koncentračné profily pre tri štádia difúzie
 a) stav pred začiatkom difúzie b) stav po začatí difúzie c) homogénny stav po dlhom procese difúzie

I. Fickov zákon kvantitatívne hľadisko →

$$J = -D \frac{dc}{dx}$$

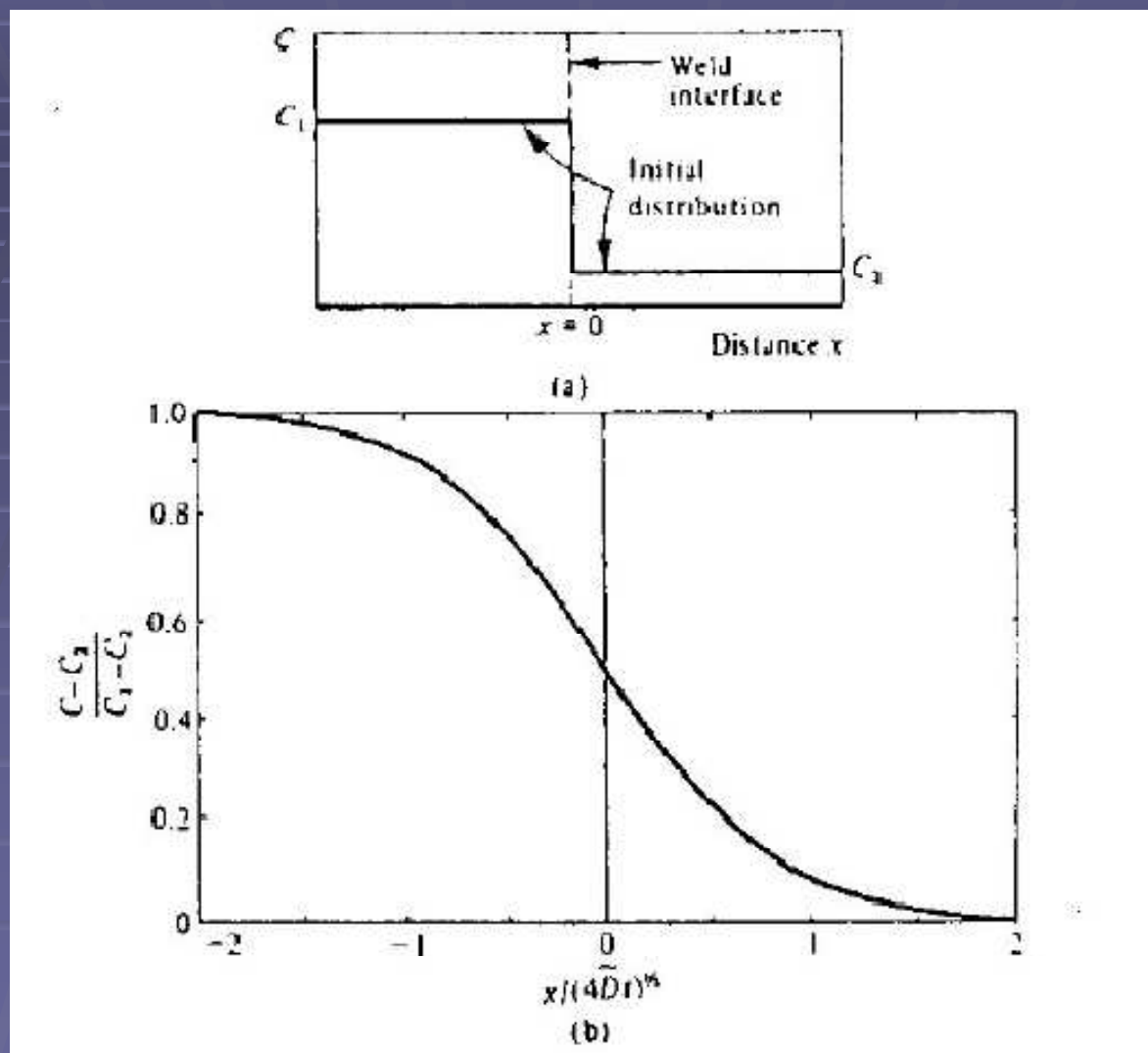
$$dm = -D \frac{dc}{dx} A d\tau$$

množstvo prenesenej látky

koncentračný gradient = hybná sila difúzie

plocha kolmá na smer difúzie

Difúzny spoj s konštantným D^*



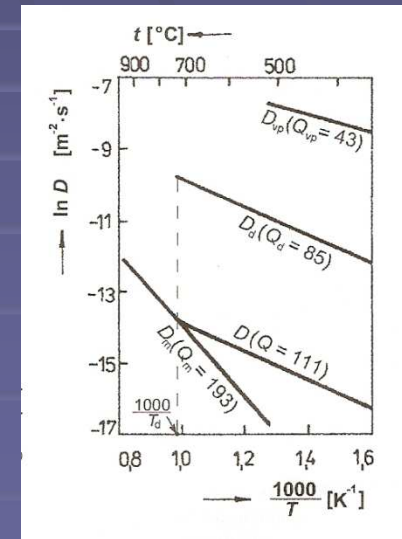
Obr. Interdifúzia medzi zliatinou so zložením C_1 a zliatinou so zložením C_2
a) počiatková distribúcia b) difúzny profil ak je počiatková distribúcia ako v a)

Difúzia a mriežkové poruchy

- vakencie ako bodové poruchy v kryštálovej mriežke → čím väčšia je koncentrácia vakancií, tým rýchlejšie prebieha difúzia
- čiarové a plošné poruchy (dislokácie a hranice zŕn) urýchľujú difúziu viac ako vakencie
- ❖ význam urýchlenia je podstatný pri nižších teplotách, s rastom T slabne, pri dosiahnutí istej teploty sa nedá preukázať $D_m \approx D$

$$D = (1 - \zeta) \cdot D_m - \zeta \cdot D_d$$

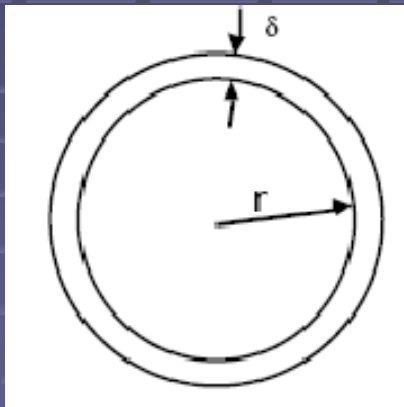
τ_d/T pomerná doba difúzie
 celkový difúzny súčiniteľ
 súčiniteľ difúzie mriežkou bez porúch
 súčiniteľ difúzie pozdĺž mriežkových porúch



Štruktúrne citlivá difúzia

- kryštály môžu obsahovať nerovnovážne koncentrácie defektov ako vakencie, dislokácie a hranice zrn
- poskytujú ľahké difúzne cesty cez inak dokonalé štruktúry
- difúzny koeficient hraníc zrn (grain boundary) $D_{gb} \gg D_m$

difúzny koeficient dokonalkej štruktúry



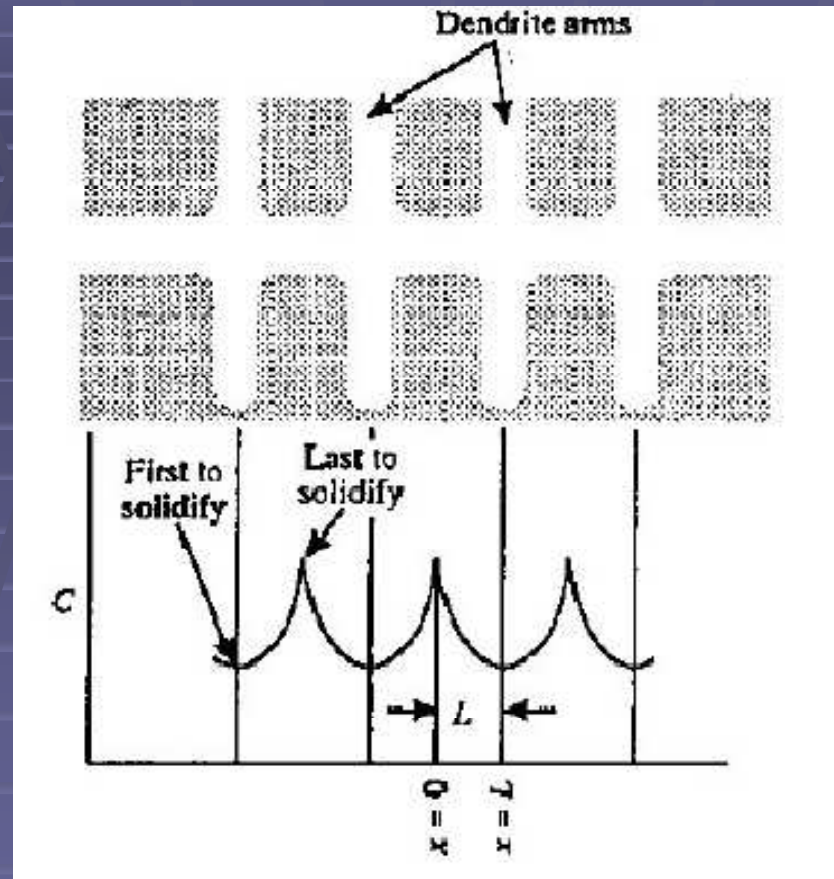
Obr. Idealizované zrno

- prierez, plocha hraníc je $2\pi r\delta$, kde δ je hrúbka hraníc (tá je ale pre oba priliehajúce zrná) => hrúbka pre jedno zrno = $1/2 \delta$

$$\text{pomer plôch} = \frac{1}{2} \times \frac{2\pi r\delta}{\pi r^2} = \frac{\delta}{r} = \frac{2\delta}{d}$$

$$D = D_p + D_{gb} \cdot 2\delta/d$$

Homogenizácia zliatin



Obr. Dendritická štruktúra poukazujúca na aktívne pásmo alebo mikrosegregáciu jedného prvku v zliatine, L je $\frac{1}{2}$ rozostupu dendritického ramena

➤ dendritické rameno môže dosahovať 5 až 400 μm , čo závisí na rýchlosti ochladzovania

➤ v lokálnej časti prechádzajúcej tuhnutím

$$(C_L - C_s^*) df_s = (1 - f_s) dC_L,$$

C_L – hmotnostné percento rozpustenej látky v interdendritickej tavenine

C_S – hmotnostné percento rozpustenej látky v dendritickej tuhej fáze na rozhraní tavenina/tuhá fáza

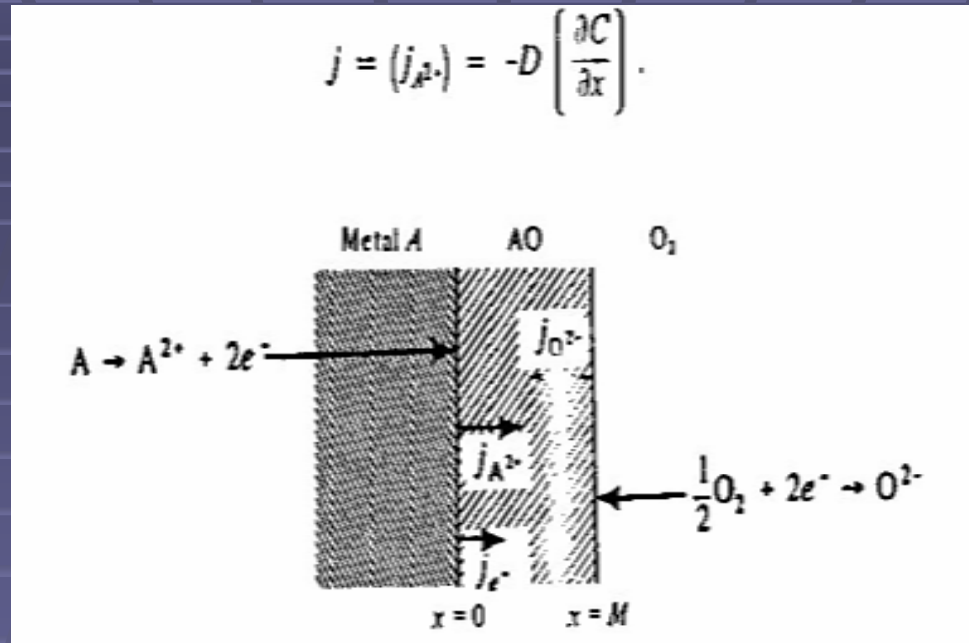
f_s - lokálny hmotnostný zlomok tuhej fázy

➤ kvantitatívny obraz mikrosegregácie

$$\int_{C_L=C_0}^{C_L} \frac{dC_L}{C_L - C_s^*} = \int_{f_s=0}^{f_s} \frac{df_s}{1 - f_s}$$

$$1 - f_s = \exp \left[- \int_{C_L=C_0}^{C_L} (C_L - C_s^*)^{-1} dC_L \right]$$

Difúzia pri tvorbe povrchových vrstiev



Obr. Oxidačná vrstva na kove poukazujúca na smer toku elektrónov a iónov

C – koncentrácia katiónu

D – difúzny koeficient

- keď je oxidačná vrstva tenká, koncentračný profil katiónov je približne lineárny a môžeme začleniť Fickov zákon:

$$j \int_0^x dx = - \int_{C_0}^{C_M} D dC.$$

$$j = \frac{1}{M} \int_{C_M}^{C_0} D dC,$$

$$j = \frac{k}{M},$$

- difúzny tok je úmerný rýchlosti rastu hrúbky oxidačnej vrstvy

$$j \propto \frac{dM}{dt},$$

$$\frac{k}{M} \propto \frac{dM}{dt},$$

$$\int_0^M M dM = \int_0^t k' dt,$$

$$M^2 = 2k't,$$

Pillingova konštanta
[m².s⁻¹]

$$\frac{\Delta m}{A} = M\rho_0$$

$\Delta m/A = \text{kg}$ (mass gained) m^2 (surface area)

$\rho^0 = \text{concentration of oxygen in the oxide, kg of oxygen } m^{-3} \text{ of oxide}$

$$\left[\frac{\Delta m}{A} \right]^2 = \frac{2k'}{\rho_{11}^2} t,$$

$$\left[\frac{\Delta m}{A} \right]^2 = k_p t,$$

praktická parabolická konštanta, $(\text{kg O}_2)^2 \text{m}^{-4} \text{s}^{-1}$

Z pohľadu voľnej energie pre ideálny roztok

$$n_i = -\frac{t_i \sigma}{(z_i e)^2} \left[\frac{\partial \mu_i}{\partial x} + z_i e \frac{\partial \phi}{\partial x} \right]$$

kde μ_i – chemický potenciál (atómu) zložky i

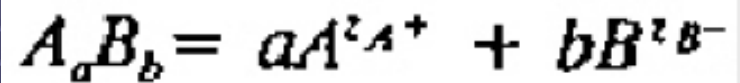
n_i – koncentrácia migrujúcej zložky

z_i – valencia častíc

t_i – prenosové číslo

e – elektrický náboj

Pri zlúčenine so stechiometrickým zložením A_aB_b :



- disociačná reakcia

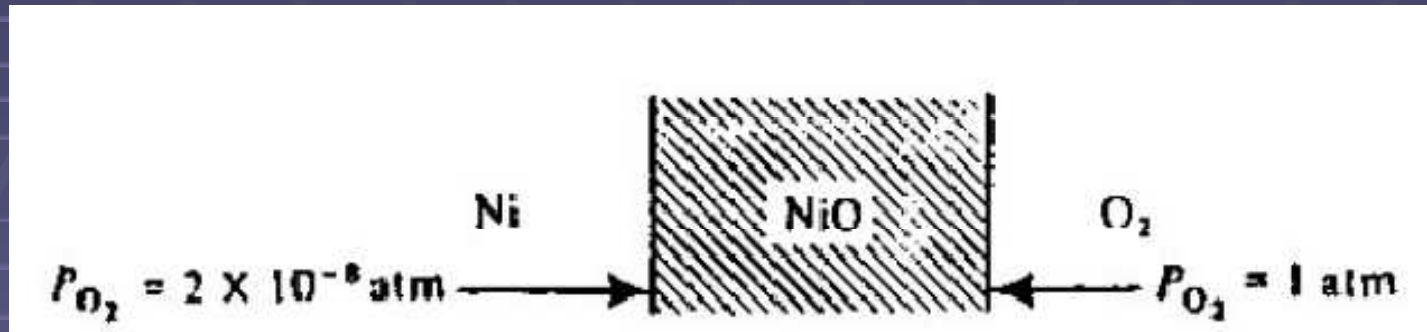
$$z_a n_{A^+} = z_b n_{B^-} + n_e$$

$$\frac{\partial \phi}{\partial x} = \frac{1}{e} \left[-\frac{t_A}{z_A} \frac{\partial \mu_{A^+}}{\partial x} + \frac{t_B}{z_B} \frac{\partial \mu_{B^-}}{\partial x} + t_e \frac{\partial \mu_e}{\partial x} \right]$$

Pre zlúčeninu vo všeobecnosti:

$$d\mu_A = - \left| \frac{z_A}{z_B} \right| d\mu_B$$

Vychádzajúc z difúzných dát pre samodifúziu Ni^{2+} a O^{2-} iónov na NiO pri $1190\text{ }^\circ\text{C}$, vypočítajte rýchlostnú konštantu pre oxidáciu Ni v čistom kyslíku $D_{\text{O}}^* \ll D_{\text{Ni}}^*$



Nakoľko D_{O}^* je oveľa menšie ako D_{Ni}^* :

$$k_r = \frac{n_B r}{2N_0} \int_{p_{\text{O}_2}^i}^{p_{\text{O}_2}^0} D_{\text{Ni}}^* d \ln p_{\text{O}_2}$$