

12. Dyfuzja w układach dwu- i trójskładnikowych

Skupimy się na układach w których dyfuzja zachodzi przeciwnie do gradientu stężenia i potencjału chemicznego (czyli standardowa sytuacja). Sytuację, gdy dyfuzja zachodzi zgodnie z kierunkiem gradientu stężeń (tzw. dyfuzja typu uphill), omówimy na zajęciach.

12.1. Dyfuzja w układach dwuskładnikowych o pełnej rozpuszczalności

W przypadku układów o pełnej rozpuszczalności, opis dyfuzji jest bardzo prosty - jest to klasyczna dyfuzja wzajemna opisana w modelu Darkena. Dla powtórzenia:

$$\tilde{J}_i = -\left(D_i \frac{\partial c_i}{\partial x} - c_i v^D\right) \quad (12.1)$$

prawo zachowania masy przyjmuje postać:

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D_i \frac{\partial c_i}{\partial x} - c_i v^D \right) \quad (12.2)$$

Zakładając, że objętości molowe obu składników są takie same:

$$c = c_A + c_B \quad (12.3)$$

oraz że układ jest zamknięty:

$$\sum_{i=1}^2 J_i = 0 \quad (12.4)$$

otrzymujemy prędkość dryftu w postaci:

$$v^D = -\frac{1}{c} \sum_{i=1}^2 J_i \quad (12.5)$$

W wyniku znanych już wyprowadzeń otrzymujemy:

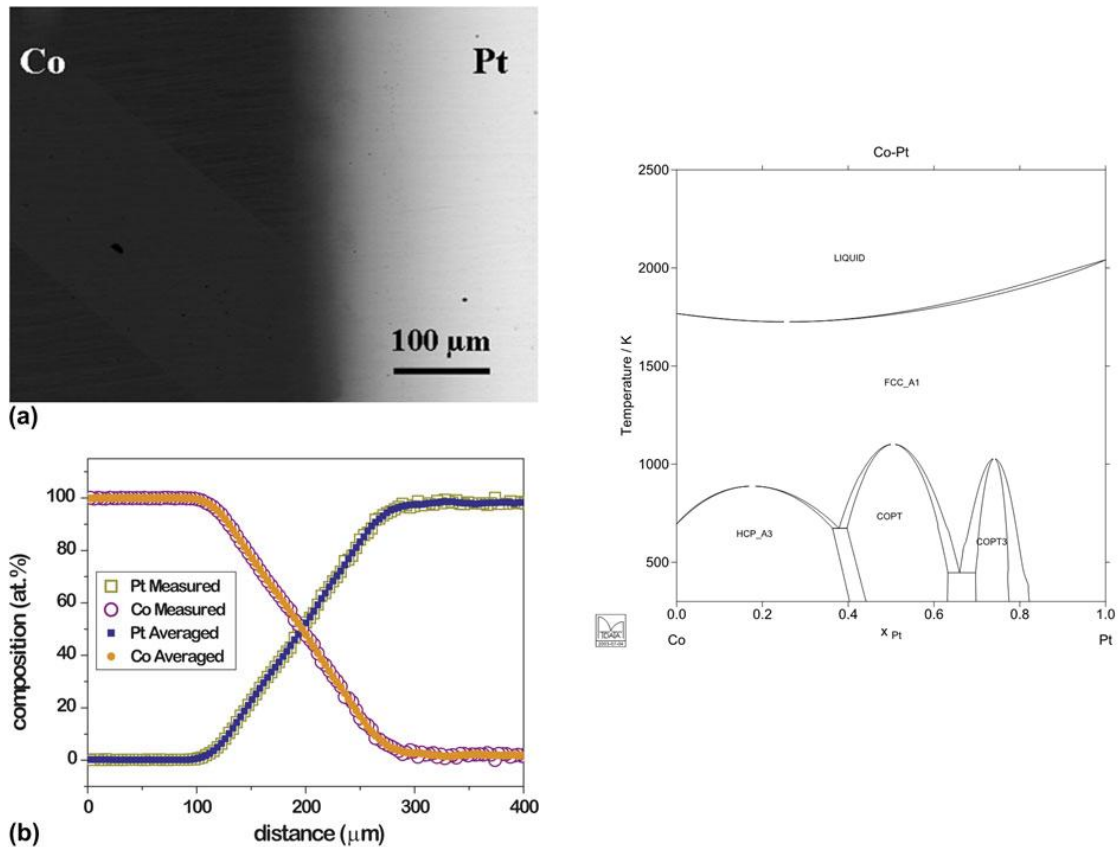
$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(\tilde{D} \frac{\partial c_i}{\partial x} \right) \quad (12.6)$$

gdzie współczynnik dyfuzji wzajemnej dany jest zależnością:

$$\tilde{D} = N_B D_A + N_A D_B \quad (12.7)$$

W tego typu układach możemy bez problemu stosować metodę Boltzmanna-Matano czy dowolną inną metodę odwrotną. W przypadku gdy rozważamy różne objętości molowe, sytuacja nieco się komplikuje, ale większość metod odwrotnych może zostać odpowiednio zmodyfikowanych. Sam formalizm Darkena dla takiej sytuacji wyprowadzaliśmy na zajęciach. Oczywiście sam formalizm Darkena może zostać dodatkowo rozbudowany, np. poprzez wprowadzenie poprawek Manninga, ale nie będziemy takiej sytuacji rozważać.

Tym co jest naprawdę istotne z eksperymentalnego punktu widzenia jest temperatura, w której zachodzi proces dyfuzyjny - ten sam układ dwuskładnikowy może dla jednego przedziału temperatur cechować się pełną rozpuszczalnością, podczas gdy dla drugiego mogą pojawiać się dodatkowe roztwory stałe czy związki międzymetaliczne. Przykładem takiego układu może być układ Co-Pt:

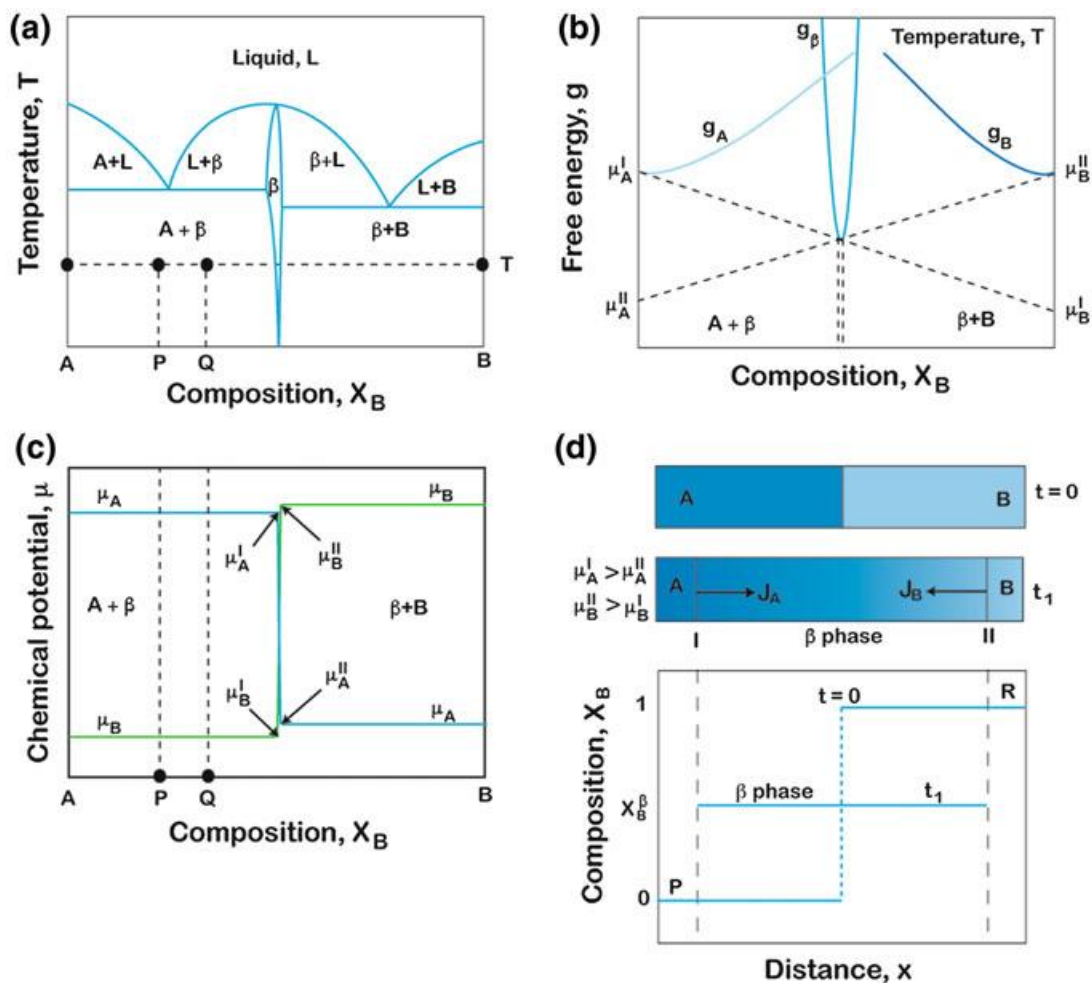


Rys. 12.1. Wynik eksperymentu dyfuzyjnego Co-Pt, przeprowadzonego w temperaturze 1250 °C przez okres 9 h [1]. Obok przedstawiono diagram fazowy układu Co-Pt.

W przypadku zaprezentowanym na Rys. 12.1., temperatura eksperymentu wynosiła 1250 °C. Na diagramie fazowym wyraźnie widzimy, że odpowiada ona zakresowi pełnej rozpuszczalności obu składników, w związku z czym obserwujemy jako wynik końcowy roztwór stały o płynnie zmieniającym się składzie. Nasuwa się tu pytanie: czemu nie widzimy wydzieliń innych faz, które powinny powstać podczas chłodzenia? Musimy jednak pamiętać, że po pierwsze wszystko zależy od zastosowanego tempa chłodzenia (im szybsze, tym mniejsza szansa na pojawienie się wydzieliń), a po drugie każda przemiana fazowa będzie cechować się jakąś kinetyką. Im niższą mamy temperaturę, tym wolniej będą się poruszać atomy a co za tym idzie tym trudniejsza będzie przebudowa struktury.

12.2. Dyfuzja reakcyjna w układach dwuskładnikowych

Rozważmy teraz sytuację, gdy dyfuzja zachodzi w układzie dwuskładnikowym, gdzie tworzą się dodatkowe fazy międzymetaliczne. Na początek weźmy układ w którym mamy bardzo wąski zakres homogeniczności fazy β :



Rys. 12.2. Dyfuzja w układzie dwuskładnikowym o wąskim zakresie homogeniczności fazy β . a) układ fazowy; b) wykres entalpii swobodnej Gibbsa w funkcji stężenia dla poszczególnych faz; c) Wykres potencjałów chemicznych poszczególnych składników w funkcji stężenia; d) wynik hipotetycznego eksperymentu dyfuzyjnego [2]

Stwórzmy hipotetyczną parę dyfuzyjną z czystych składników A-B w temperaturze zaznaczonej na Rys. 12.2.a. Widzimy, że pomiędzy czystymi składnikami występują 3 obszary: A+ β , β , B+ β . Z reguły Gibbsa dla faz skondensowanych wiemy, że liczba stopni swobody wynosi:

$$f = C - P + 1 \quad (12.8)$$

Ponieważ proces jest izotermiczny (temperatura przestaje być stopniem swobody), to otrzymujemy:

$$f = C - P \quad (12.9)$$

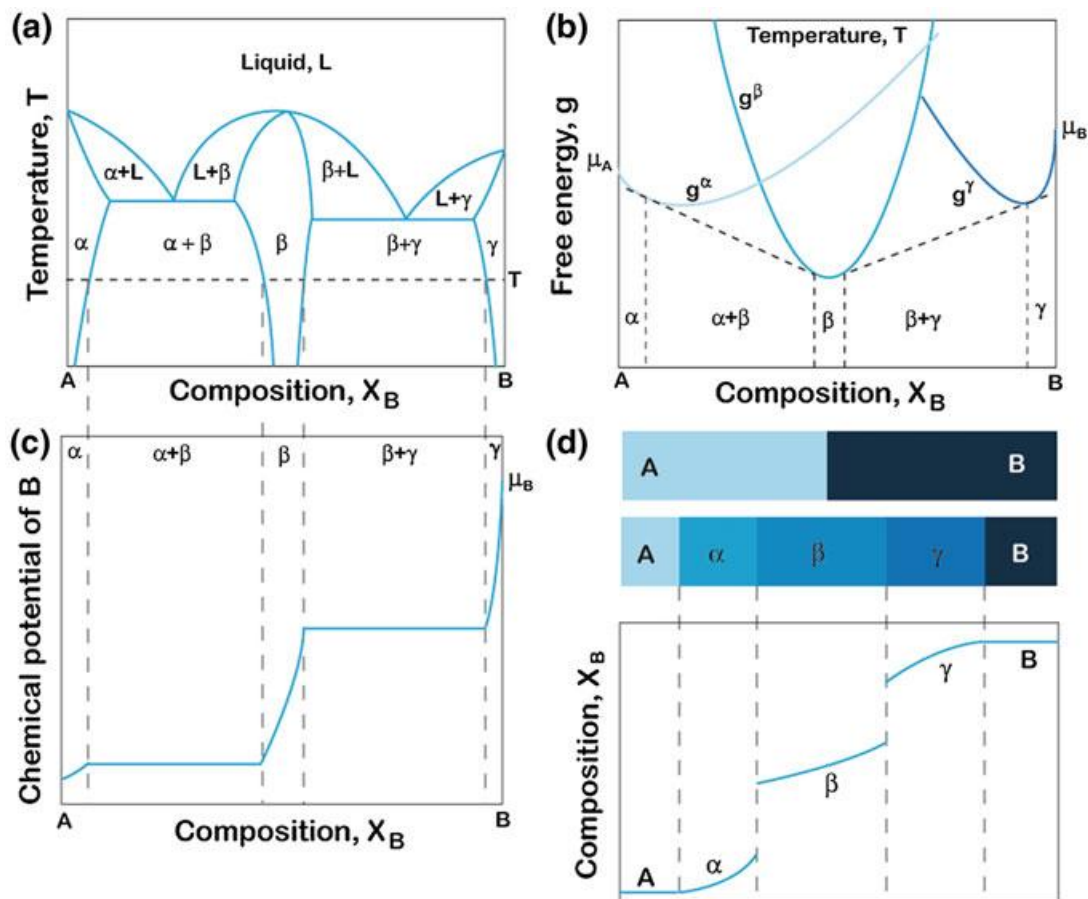
Dla układu dwuskładnikowego otrzymujemy zatem:

$$f + P = 2 \quad (12.10)$$

Ponieważ w naszym układzie stężenie możemy traktować jako jeden ze stopni swobody, to w rezultacie widzimy, że w strefie dyfuzyjnej nie jest możliwe powstanie obszaru dwufazowego: zaobserwujemy tylko wzrost fazy β . Jeśli teraz porównamy interfejsy międzyfazowe zaznaczone na Rys. 12.2.d numerami I i II, z wykresem entalpii swobodnej Gibbsa, widzimy że dla obu nasz układ

będzie w stanie lokalnej równowagi termodynamicznej. Mimo to, dyfuzja będzie zachodzić, ponieważ będzie występował gradient potencjału chemicznego, co widać na Rys. 12.2.c. Z wykresu 12.2.c płynie jeszcze jeden bardzo istotny, choć nie do końca intuicyjny wniosek. Rozważmy teraz parę dyfuzyjną ze stopów P i Q, zaznaczonych na układzie fazowym. Z wykresu 12.2.c widzimy, że potencjały chemiczne w obu stopach dla odpowiednich składników są takie same - oznacza to, że **nie będzie zachodziła między nimi dyfuzja wzajemna**. Oczywiście wewnątrz poszczególnych składników będzie zachodził transport masy na skutek dyfuzji własnej, ale nie istnieje chemiczny/termodynamiczny powód aby zachodził ukierunkowany transport między nimi. Ten wniosek będzie nam obowiązywał także dla układów wieloskładnikowych: **jeżeli rozważamy parę dyfuzyjną której składy końcowe znajdują na jednej konodzie (czyli automatycznie wewnątrz tego samego obszaru wielofazowego) to dyfuzja nie będzie zachodzić**.

Rozpatrzmy teraz kolejny układ fazowy, tym razem cechujący się częściową rozpuszczalnością w fazie stałej:

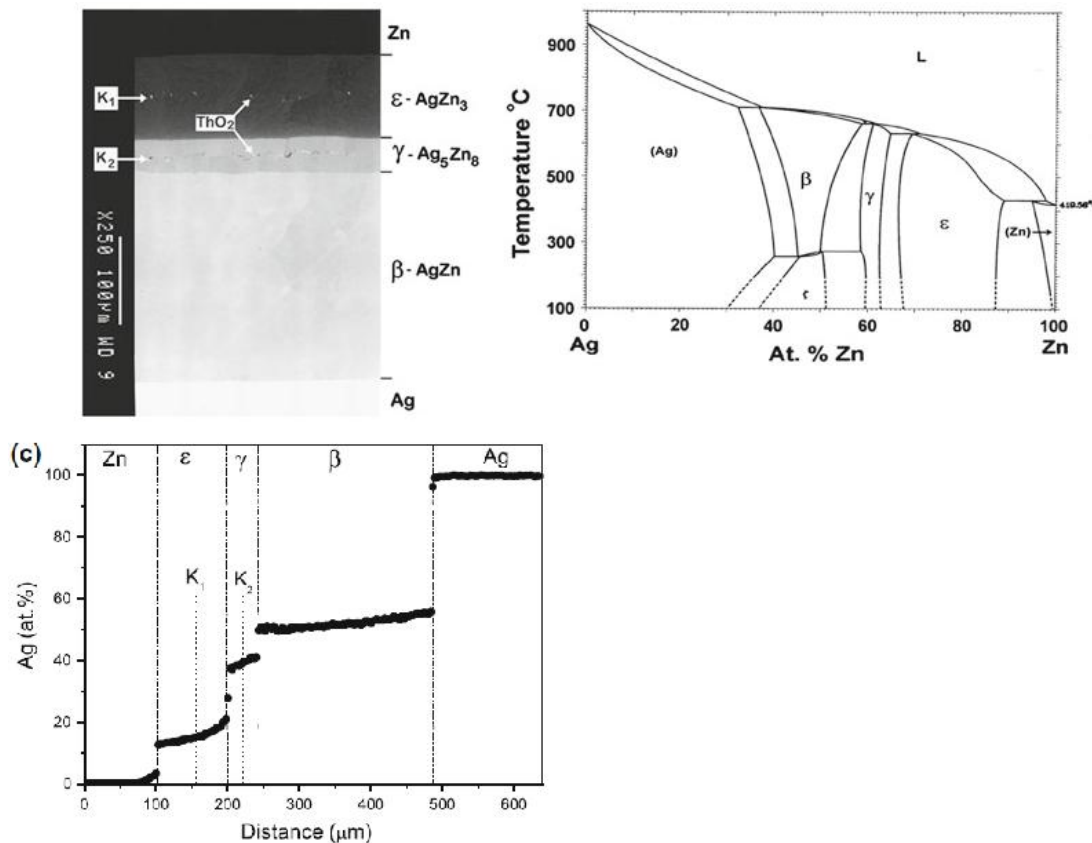


Rys. 12.3. Dyfuzja w układzie dwuskładnikowym o częściowej rozpuszczalności w fazie stałej. a) układ fazowy; b) wykres entalpii swobodnej Gibbsa w funkcji stężenia dla poszczególnych faz; c) Wykres potencjałów chemicznych poszczególnych składników w funkcji stężenia; d) wynik hipotetycznego eksperymentu dyfuzyjnego [2]

W interesującej nas temperaturze pojawiają się trzy fazy: α , γ (roztwory stałe) oraz β (związek międzymetaliczny). W tym przypadku w strefie dyfuzyjnej zaobserwujemy wszystkie fazy, ale podobnie jak poprzednio brak będzie obszarów dwufazowych. Ponieważ wszystkie fazy cechuje stosunkowo szeroki zakres występowania w funkcji składu, możemy zauważyć, że we wszystkich

fazach zaobserwujemy występowanie ograniczonych zmian stężenia (Rys. 12.3.d). Możemy tutaj sformułować pewną ogólną zasadę: **w sytuacji gdy w interesującym nas przedziale temperaturowym występuje szereg faz, to wszystkie powinny się pojawić w strefie dyfuzyjnej. Jeśli któraś nie jest obserwowana, to wynika to przeważnie z bardzo niskiej kinetyki jej wzrostu.**

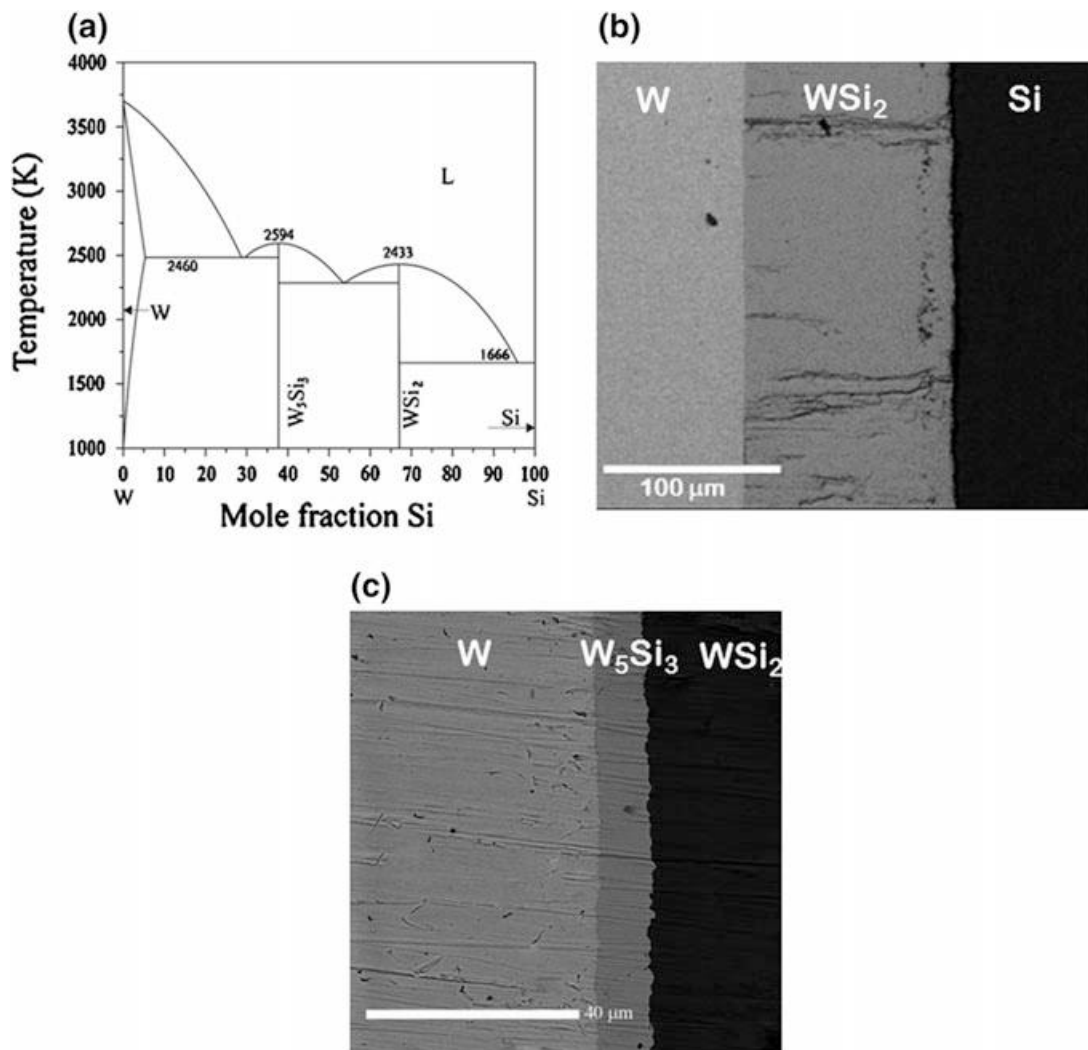
Rozważmy teraz pewne wybrane układy rzeczywiste. Na początek rozpatrzmy układ Ag-Zn:



Rys. 12.4. Wynik eksperymentu dyfuzyjnego Ag-Zn, przeprowadzonego w temperaturze 370 °C przez okres 5 h [2]. Obok przedstawiono diagram fazowy układu Co-Pt.

Zgodnie z diagramem fazowym, powinniśmy obserwować 3 fazy w strefie dyfuzyjnej: β, γ oraz ε. Dodatkowo rzuca się w oczy duża rozpuszczalność cynku w srebrze, przy stosunkowo małej rozpuszczalności srebra w cynku. Spodziewalibyśmy się zatem, że w strefie dyfuzyjnej pojawią się 3 fazy, natomiast po obu jej końcach będziemy mieli odpowiednio cynk niemal bez wtrąceń srebra, oraz srebro z widocznym zaznaczonym profilem stężenia cynku (wynikającym z dużej rozpuszczalności). Wyniki rzeczywiste są zbliżone - faktycznie obserwujemy 3 fazy, przy czym widzimy że wyraźnie najszersza jest faza β - wskazuje to na fakt, iż kinetyka dyfuzji w tej fazie jest najszybsza. Co natomiast jest ciekawe, praktycznie nie obserwujemy rozpuszczania się cynku w srebrze, mimo iż na diagramie fazowym widzimy, iż srebro może być wzbogacone aż w 30% at. cynku. Jedynym wytłumaczeniem tego jest bardzo niski współczynnik dyfuzji cynku w srebrze, który sprawia, że cynk "nie nadąża" nasycić srebra. **Trzeba tutaj zauważyć, że szerokość poszczególnych faz na diagramie fazowym nie ma najmniejszego wpływu na ich szerokość w strefie dyfuzyjnej!** Dodatkowo zwróćmy uwagę na płaszczyznę, a właściwie płaszczyzny markerów, oznaczone symbolami K₁ i K₂. Zjawiskiem które sprawiło iż obserwujemy dwie, tzw. bifurkacją płaszczyzny Kirkendalla, zajmiemy się na zajęciach.

Jako ostatni rozważmy układ W-Si, jest on ciekawy ze wspomnianych względów kinetycznych:



Rys. 12.5. Wynik eksperymentu dyfuzyjnego w układzie W-Si a) przeprowadzonego w temperaturze 1225 °C przez okres 9 h w parze dyfuzyjnej z czystych składników; b) przeprowadzonego w temperaturze 1350 °C przez okres 16 godzin w parze dyfuzyjnej W/WSi₂ [2]

Patrząc na wynik eksperymentu dyfuzyjnego przeprowadzonego na czystych składnikach widzimy, że na pierwszy rzut oka obserwowane są tylko dwie z trzech faz które powinny się pojawić. Dopiero przy bardzo dużych powiększeniach widoczna jest cienka warstwa W₅Si₃ o grubości około mikrona. Kinetyka grubości tej warstwy jest tak niska w porównaniu do WSi₂, że dopiero przeprowadzenie dodatkowego eksperymentu w parze W/WSi₂ umożliwiło uzyskanie interpretowalnej grubości warstwy W₅Si₃.

12.3. Opis dyfuzji reakcyjnej

Z procesem dyfuzji nierozdzielnie wiąże się **paraboliczność procesów przez nią kontrolowanych**. Nie inaczej będzie w przypadku dyfuzji reakcyjnej. Wzrost warstwy o grubości x może się odbywać tylko na wskutek transportu nabudowujących ją atomów na drodze dyfuzji, co prowadzi do założenia:

$$\frac{dx}{dt} \propto J_i(t) \quad (12.11)$$

Strumień oczywiście możemy wyrazić za pomocą równania Fick'a:

$$J_i(t) = -D_i \frac{\partial c_i}{\partial x} \approx D_i \frac{\Delta c_i}{x} \quad (12.12)$$

Gdzie Δc_i wyraża różnicę stężeń naszej substancji po obu stronach narastającej warstwy. Ponieważ musimy otrzymać zgodność wymiarów po obu stronach (12.11) dostajemy:

$$c \frac{dx}{dt} = D \frac{\Delta c}{x} \Rightarrow \frac{\partial x}{\partial t} = \frac{D \frac{\Delta c}{c}}{x} \Rightarrow \frac{\partial x}{\partial t} = \frac{k_p}{x} \quad (12.13)$$

czyli:

$$\int x dx = \int k_p dt \quad (12.14)$$

ostatecznie otrzymujemy:

$$\frac{x^2}{2t} = k_p \quad (12.15)$$

Skupmy się teraz na opisie współczynnika dyfuzji w tworzącej się fazie. Załóżmy że cechuje się ona wąskim zakresem homogeniczności. W zwykłej dyfuzji wzajemnej, w celu wyznaczenia współczynnika dyfuzji korzystaliśmy z równania Boltzmanna-Matano które możemy wyrazić w postaci:

$$\tilde{D}(C_B^*) = -\frac{1}{2t} \left(\frac{dx}{dC_B} \right)_{C_B^*} \left[x^* (C_B^* - C_B^-) - \int_{x^-}^{x^*} (C_B^* - C_B^-) dx \right] \quad (12.16)$$

Równanie B-M ma jednak pewne ograniczenia - możemy korzystać z niego, gdy objętości molowe składników zmieniają się zgodnie z prawem Vegarda. Niestety w wielu przypadkach obserwujemy odstępstwa od tej zależności, w związku z czym wprowadzimy sobie nieco inne równanie bazowe, opracowane przez Wagnera. W podejściu Wagnera, korzystamy ze zmodyfikowanego strumienia dyfuzji wzajemnej, uwzględniającego objętości molowe:

$$J_B = -\tilde{D} \frac{\partial C_B}{\partial x} = -\tilde{D} \frac{\bar{v}_A}{v_m^2} \frac{\partial N_B}{\partial x} \quad (12.17)$$

wprowadzamy dodatkowo zmienną pomocniczą:

$$Y_B = \frac{N_B^* - N_B^-}{N_B^+ - N_B^-} \quad (12.18)$$

gdzie: N_B^+, N_B^- - ułamki molowe składnika na obu końcach strefy dyfuzyjnej

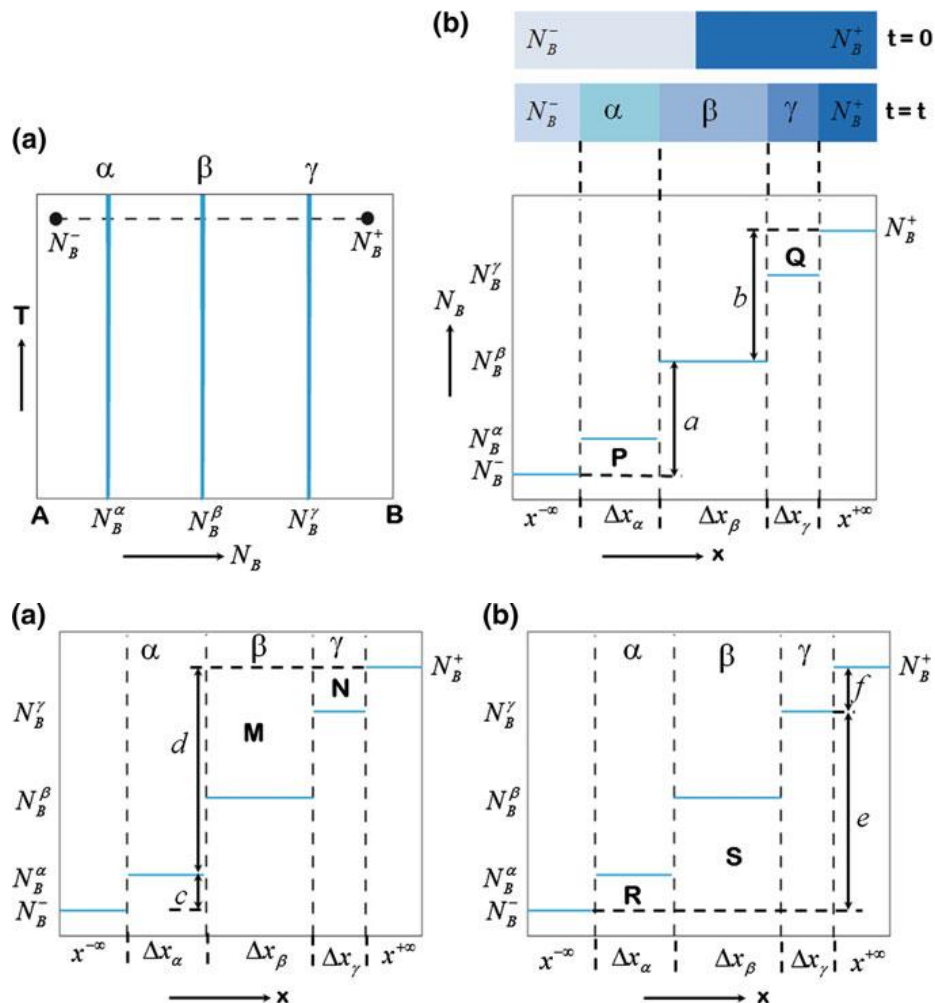
Po przeprowadzeniu dość żmudnych wyprowadzeń (które tutaj sobie darujemy) dostajemy:

$$\tilde{D}(Y_B^*) = \frac{v_m^*}{2t (dY_B / dx)_{x^*}} \left[(1 - Y_B^*) \int_{x^-}^{x^*} \frac{Y_B}{v_m} dx + Y_B^* \int_{x^*}^{x^+} \frac{(1 - Y_B)}{v_m} dx \right] \quad (12.19)$$

Patrząc na wzory (12.14) i (12.15), oraz na parę dyfuzyjną np. z Rys. 12.2. widzimy, że bezpośrednie zastosowanie powyższego wzoru jest bardzo trudne, ze względu na konieczność obliczenia członu dY_B / dx . Aby obejść to ograniczenie, Wagner wprowadził **całkowy współczynnik dyfuzji**:

$$\tilde{D}_{\text{int}} = \int_{N_B^-}^{N_B^+} \tilde{D} dN_B \approx \tilde{D} \Delta N_B \quad (12.20)$$

Rozważmy teraz poniższy przypadek:



Rys. 12.6. Górny rząd od lewej: a) dolny wycinek układu fazowego, widzimy 3 stechiometryczne związki międzymetaliczne; b) Profile stężeń w parze dyfuzyjnej A-B. Dolny rząd: parametry pomocnicze do wyznaczenia całkowitego współczynnika dyfuzji w fazach α i γ [2]

Jeśli chcielibyśmy wyprowadzić współczynnik dyfuzji w fazie β , to równanie (12.15) przybierze postać:

$$\tilde{D}(Y_B^\beta) = \frac{v_m^\beta}{2t(dY_B/dx)_x} \left[(1-Y_B^\beta) \int_{x^{-\infty}}^{x^\beta} \frac{Y_B}{v_m} dx + \frac{(1-Y_B^\beta)Y_B^\beta}{v_m^\beta} \Delta x_\beta + Y_B^* \int_{x^\beta}^{x^{+\infty}} \frac{(1-Y_B)}{v_m} dx \right] \quad (12.21)$$

Po tzw. "odpowiednich przekształceniach" dostaniemy:

$$\tilde{D}_{\text{int}}^{\beta} = \frac{(N_B^{\beta} - N_B^{-})(N_B^{+} - N_B^{\beta})(\Delta x_{\beta})^2}{(N_B^{+} - N_B^{-})} + \frac{\Delta x_{\beta}}{2t} \frac{1}{N_B^{+} - N_B^{-}} \left[(N_B^{+} - N_B^{\beta}) \sum_{i=2}^{\beta-1} \frac{v_m^{\beta}}{v_m^i} (N_B^i - N_B^{-}) \Delta x_i + (N_B^{\beta} - N_B^{-}) \sum_{i=\beta+1}^{n-1} \frac{v_m^{\beta}}{v_m^i} (N_B^{+} - N_B^i) \Delta x_i \right] \quad (12.22)$$

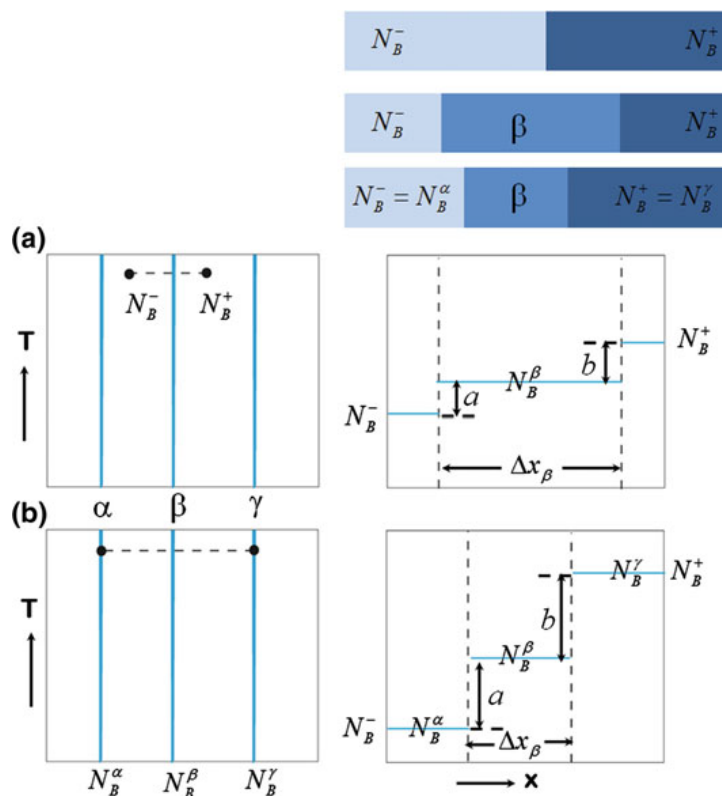
Wzór powyżej jest wyjątkowo koszmarny, jednak gdy przejdziemy na oznaczenia z rysunku 12.6. staje się już nieco bardziej strawny. Dla każdej z faz dostaniemy:

$$\tilde{D}_{\text{int}}^{\beta} = \frac{a \cdot b}{a+b} \frac{(\Delta x_{\beta})^2}{2t} + \frac{\Delta x_{\beta}}{2t} \frac{1}{a+b} \left[b \left(\frac{v_m^{\beta}}{v_m^{\alpha}} P \right) + a \left(\frac{v_m^{\beta}}{v_m^{\gamma}} Q \right) \right] \quad (12.23)$$

$$\tilde{D}_{\text{int}}^{\alpha} = \frac{c \cdot d}{c+d} \frac{(\Delta x_{\alpha})^2}{2t} + \frac{\Delta x_{\alpha}}{2t} \frac{1}{c+d} \left[d(0) + c \left(\frac{v_m^{\alpha}}{v_m^{\beta}} M + \frac{v_m^{\alpha}}{v_m^{\gamma}} N \right) \right] \quad (12.24)$$

$$\tilde{D}_{\text{int}}^{\gamma} = \frac{e \cdot f}{e+f} \frac{(\Delta x_{\gamma})^2}{2t} + \frac{\Delta x_{\gamma}}{2t} \frac{1}{e+f} \left[f \left(\frac{v_m^{\gamma}}{v_m^{\alpha}} R + \frac{v_m^{\gamma}}{v_m^{\beta}} S \right) + e(0) \right] \quad (12.25)$$

W przypadku gdybyśmy mieli układ w którym wzrasta tylko jedna faza, np. β :



12.7. Wyznaczanie całkowego współczynnika dyfuzji w układzie w którym narasta jedna faza a) przypadek gdy końce pary są mieszaninami faz; b) końce pary są jednofazowe [2]

nasz wzór redukuje się do postaci:

$$\tilde{D}_{\text{int}}^{\beta} = \frac{a \cdot b}{a + b} \frac{(\Delta x_{\beta})^2}{2t} = \frac{a \cdot b}{a + b} k_p^{\beta} \quad (12.26)$$

Bibliografia

[1] V. D. Divya, U. Ramamurty, A. Paul, Interdiffusion and the vacancy wind effect in Ni-Pt and Co-Pt systems, *Journal of Materials Research*, 26 (2011) 2384-2393

[2] A. Paul, T. Laurila, V. Vuorinen, S. V. Divinski, *Thermodynamics, Diffusion and the Kikendall Effect in Solids*, Springer, Switzerland 2014