FIZYKOCHEMIA CIAŁA STAŁEGO
LABORATORIUM

Dyfuzja Wzajemna

Akademia Górniczo-Hutnicza
Wydział Inżynierii Materiałowej i Ceramiki

Cel ćwiczenia

Celem ćwiczenia jest poznanie problemu dyfuzji w układach wieloskładnikowych, na przykładzie historii odkrycia efektu Kirkendalla, oraz jego konsekwencji w opisie dyfuzji wzajemnej w stopach (metoda Darkena).

Wprowadzenie

W 1942 roku Kirkendall wykazał, że różne atomy migrują z różnymi szybkościami, czemu towarzyszy przemieszczenie materiału. Kirkendall badał dyfuzję w układzie Cu-Zn w wysokich temperaturach, gdzie zaobserwował zmniejszenie objętości mosiądzu (przesuniecie granicy mosiądz-miedź w kierunku mosiądzu). Na tej podstawie wywnioskował, że dyfuzja cynku z mosiądzu jest szybsza niż dopływ miedzi do mosiądzu. W 1947 Smigelskas i Kirkendall powtórzyli eksperyment, z zastosowaniem znaczników (drutów Mo), potwierdzając wcześniejsze wyniki i wnioski. W ten sposób dowiedziono, że dyfuzja w stopach podwójnych zachodzi nie tylko w oparciu o ówcześnie uznane mechanizmy wymiany czy pierścieniowy (implikujące te same współczynniki dyfuzji dla obu składników), ale również w oparciu o mechanizm wakansowy, (w którym ponadto węzły sieci nie są zachowywane).

W 1948 roku Darken podał ilościowy opis zjawiska dyfuzji wzajemnej, w którym oprócz strumienia dyfuzji (Ficka), postulował istnienie strumienia unoszenia:

$$J_i = -D_i \frac{\partial c_i}{\partial x} + c_i \upsilon \qquad (1)$$

gdzie: J_i strumień składnika i, D_i- współczynnik dyfuzji, c_i- stężenie molowe, υ- prędkość unoszenia (dryft).

Pojawienie się unoszenia podczas zachodzenia dyfuzji wzajemnej jest związane z różnymi szybkościami migracji składników, a jego prędkość można wyznaczyć w oparciu o dodatkowe równanie $\sum_i c_i = const$, co implikuje:

$$\frac{\partial \sum_i J_i}{\partial x} = 0 \qquad (2)$$

W przypadku układów zamkniętych (dla warunków brzegowych Neumanna), gdy układ nie wymienia masy z otoczeniem, równanie (2) sprowadza się do następującego równania:

$$\sum_i J_i = 0 \qquad (3)$$

Podstawienie równań (1) do (3) pozwala na znalezienie prędkości unoszenia:

$$\upsilon = \sum_i D_i \frac{\partial y_i}{\partial x} \tag{4}$$

gdzie: y_i oznacza ułamek molowy *i*-tego składnika.

Dla układu dwuskładnikowego Cu-Zn równanie (4) przyjmuje postać:

$$\upsilon = D_{Cu} \frac{\partial y_{Cu}}{\partial x} + D_{Zn} \frac{\partial y_{Zn}}{\partial x} \tag{5}$$

Podstawienie równania (5) do wyrażenia na strumień Cu daje w rezultacie:

$$J_{Cu} = -D_{CuZn} \frac{\partial c_{Cu}}{\partial x} \tag{6}$$

gdzie D_{CuZn} jest współczynnikiem dyfuzji wzajemnej Cu-Zn:

$$D_{CuZn} = D_{Cu} y_{Zn} + D_{Zn} y_{Cu} \tag{7}$$

Analogicznie podstawienie pozwala na wyliczenia strumienia Zn w układzie Cu-Zn:

$$J_{Zn} = -D_{CuZn} \frac{\partial c_{Zn}}{\partial x} \tag{8}$$

Wykonanie ćwiczenia

W oparciu o dołączony artykuł Hideo Nakajimy wyznaczamy:

- współczynnik dyfuzji wzajemnej D_{CuZn},
- prędkość unoszenia,
- ułamki molowe składników oraz
- ich gradienty w miejscu położenia markerów.

Na podstawie wyznaczonych wielkości oraz równań (5) i (7) wyliczamy współczynniki dyfuzji miedzi i cynku (wskazówka: $y_{Cu} + y_{Zn} = 1$, zatem $\frac{\partial y_{Cu}}{\partial x} + \frac{\partial y_{Zn}}{\partial x} = 0$).

Na podstawie wyznaczonych współczynników dyfuzji miedzi i cynku przeprowadzamy symulacje numeryczne w oparciu o program dostarczony przez prowadzącego zajęcia. W symulacjach uwzględniamy układ dwuskładnikowy Cu-Zn badany przez Kirkendalla oraz hipotetyczny układ trójskładnikowy, w którym wystąpi dyfuzja typu up-hill.

Przygotowanie sprawozdania

W sprawozdaniu zamieszczamy dane oraz obliczenia współczynników dyfuzji miedzi i cynku. Ponadto, zamieszczamy przykładowy wykres ilustrujący zjawisko dyfuzji up-hill.

Słowa kluczowe

Stopy, dyfuzja, I i II prawo Ficka, dyfuzja własna i wzajemna, markery, efekt Kirkendalla, metoda Darkena, dyfuzja up-hill.

Odnośniki

H. Nakajima, The Discovery and Acceptance of the Kirkendall Effect: The Result of a Short Research Career.