

PODSTAWY DYFUZJI

PLAN WYKŁADU

1. Wprowadzenie
2. Mechanizm dyfuzji sieciowej
 - a. Prawa dyfuzji: I prawo Ficka
 - b. Prawa dyfuzji: II prawo Ficka
 - c. Typy mechanizmów dyfuzji sieciowej
3. Efekt korelacji
4. Dyfuzja a przewodnictwo jonowe
5. Efekt Kirkendalla – Frenkla
6. Współczynnik dyfuzji chemicznej i efektywny
współczynnik dyfuzji

Definicja ogólna

Dyfuzja:

proces rozprzestrzeniania się cząsteczek lub energii w danym ośrodku (np. w gazie, cieczy lub ciele stałym), będący konsekwencją chaotycznych zderzeń cząsteczek dyfundującej substancji między sobą i/lub z cząsteczkami otaczającego ją ośrodka.

Pod pojęciem dyfuzji rozumiemy jakiegokolwiek względne zmiany rozmieszczenia atomów w sieci krystalicznej zachodzące pod wpływem wzbudzenia termicznego t.zn. z wykorzystaniem energii drgań cieplnych atomów.

Rodzaje dyfuzji – różne klasyfikacje

W zależności od stanu skupienia można rozróżnić:

- dyfuzję w stanie stałym,
- ciekłym
- lub gazowym

W zależności od dyfundujących atomów:

- dyfuzja chemiczna (heterodyfuzja) - jeśli następuje przemieszczanie atomów domieszek względem atomów osnowy,
- samodyfuzja - kiedy rozpatruje się ruch atomów tego samego rodzaju względem siebie.

Dyfuzję **w stanie stałym** można podzielić na:

- dyfuzję sieciową (w kryształach nie zawierających defektów liniowych i powierzchniowych),
- dyfuzję objętościową (w kryształach zawierających dyslokacje),
- dyfuzję wzdłuż dyslokacji (rurową),
- dyfuzję po granicach ziarn (graniczną),
- dyfuzję powierzchniową (po swobodnej powierzchni kryształu).

Dyfuzja wzdłuż dróg łatwej dyfuzji

Dyslokacja jako defekt liniowy wywołuje pole naprężeń, co ułatwia przemieszczanie się atomów.

Tak np. dyslokacja krawędziowa powoduje pole rozciągające pod ekstra płaszczyzną w wyniku czego tworzy się obszar rozszerzony zwany **rurą dyslokacyjną**. Atomy dostające się do takiej "rury" mogą znacznie łatwiej przenikać niż przez sieć, co ułatwia dyfuzję.

Dyslokacje jako drogi łatwej dyfuzji uaktywniają się dopiero w zakresie **niższych temperatur**, gdyż w pobliżu temperatury topnienia amplitudy drgań termicznych atomów są tak duże, iż indywidualność dyslokacji jako ukierunkowanych defektów sieci zanika.

Dyfuzja po granicach ziarn

Granice ziarn stanowią defekty powierzchniowe i powodują, że gęstość ułożenia atomów w ich obszarze jest mniejsza niż w sieci, co ułatwia przeskoki atomów.

Rola granic ziarn jako dróg łatwej dyfuzji jest jednak uzależniona od typu granicy. Im większa jest energia granicy (a więc wysoki stopień atomowego niedopasowania), tym niższa jest energia aktywacji dyfuzji granicznej i mniejszy współczynnik dyfuzji, czyli dyfuzja jest szybsza.

Do granic, które są najbardziej efektywnymi drogami dyfuzji należą granice ziarn dużego kąta, a najmniej granice bliźniacze i specjalne.

Granice ziarn, podobnie jak dyslokacje, uaktywniają się jako drogi łatwej dyfuzji dopiero **w zakresie niższych temperatur** ($< 0,5-0,6 T_{top}$). Przy wyższych temperaturach szybkość dyfuzji po granicach ziarn jest mniejsza od szybkości dyfuzji objętościowej.

Dyfuzja reaktywna

Dyfuzja reaktywna ma miejsce wówczas, gdy istnieje tendencja do tworzenia związków międzymetalicznych pomiędzy dyfundującymi składnikami. Związek tworzy się na granicy styku składników, bez uprzedniego powstawania roztworów stałych, które tworzą się dopiero w drugiej kolejności.

Dyfuzja reaktywna podlega prawu parabolicznemu t.j.

$$x^2 = k \cdot t$$

gdzie:

x - grubość utworzonej fazy,

t - czas,

k - stała, zależna wykładniczo od temperatury.

Przykładem dyfuzji reaktywnej jest dyfuzja występująca w procesie **utlenianie metali**.

Temperatura Tammanna

Przy doborze temperatury reakcji stosuje się często tzw. **regułę Tammana**:
Reakcja w fazie stałej będzie przebiegać dopiero, w temperaturze równej około 2/3 temperatury topnienia minimum jednego ze składników.

W materiałach polikrystalicznych proces dyfuzji zachodzi dużo szybciej niż w materiałach monokrystalicznych.

Mechanizm procesu transportu w ciałach stałych w zakresie temperatury poniżej temperatury Tammanna (2/3 temperatury topnienia) jest sterowany Procesem dyfuzji powierzchniowej wzdłuż „dróg łatwej dyfuzji” – czyli po granicach ziaren.

W przypadku wyższej temperatury coraz bardziej znaczącą rolę w procesie transportu materii zaczyna odgrywać dyfuzja objętościowa.

Powyżej temperatury Tammanna zaczyna przeważać dyfuzja sieciowa.

Czynniki wpływające na szybkość dyfuzji

- Temperatura – wiąże się z drganiami termicznymi atomów. Drgania te dostarczają energii koniecznej do przeskoku atomu z jednego węzła do drugiego.

- Czas, t , - średnia droga kwadratowa dyfundującego atomu rośnie z upływem czasu.

$$x^2(t) = 2Dt$$

- Wzrost gęstości defektów w sieci sprzyja wzrostowi współczynnika dyfuzji D .
- Wzrost ciśnienia całkowitego **obniża** współczynnik dyfuzji (odgrywa znaczącą rolę przy dużych ciśnieniach).

Znaczenie dyfuzji

- jest najczęściej spotykanym zjawiskiem fizycznym w naturze,
- warunkuje zachodzenie wielu istotnych procesów w metalurgii oraz ceramice (przemiany fazowe, tworzenie roztworów stałych, spiekanie, obróbkę cieplno-chemiczną, utlenienie, homogenizację, sferoidyzację i koagulację faz),
- istotny proces wykorzystywany przez materię ożywioną.

Dyfuzja a struktura

Dyfuzja przebiega **szybciej** dla:

- materiałów o niskiej temperaturze topnienia
- materiałów w których występują wiązania wodorowe
- kationów
- mniejszych rozmiarów atomów
- materiałów o małej gęstości

Dyfuzja przebiega **wolniej** dla:

- materiałów o wysokiej temperaturze topnienia
- materiałów, w których występują wiązania kowalencyjne
- anionów
- większych rozmiarów atomów
- materiałów o wysokiej gęstości

Mechanizm dyfuzji

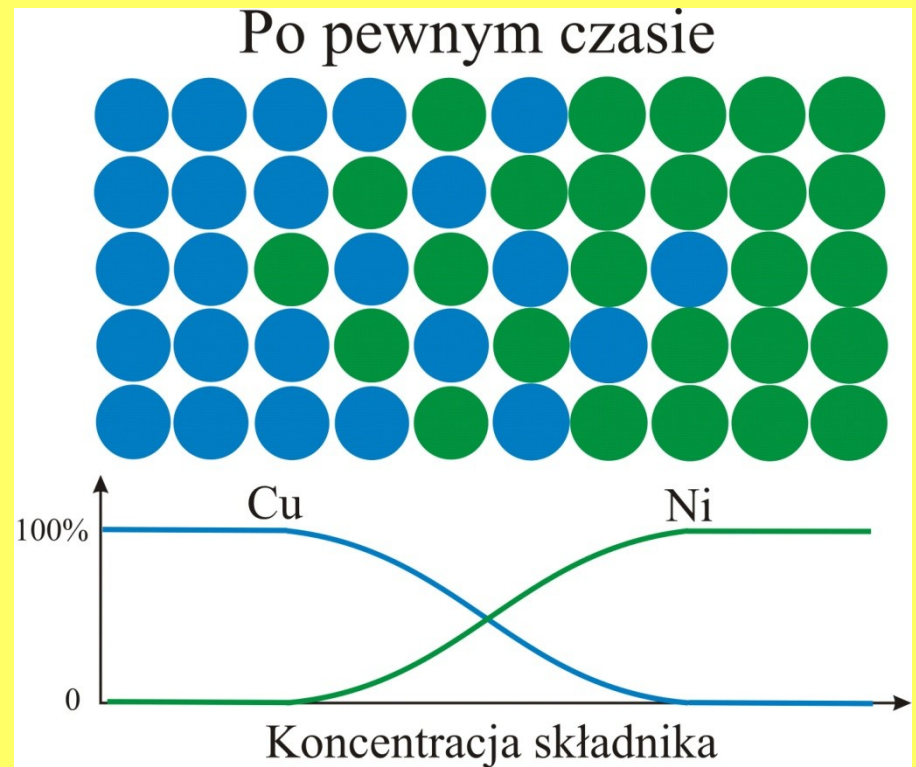
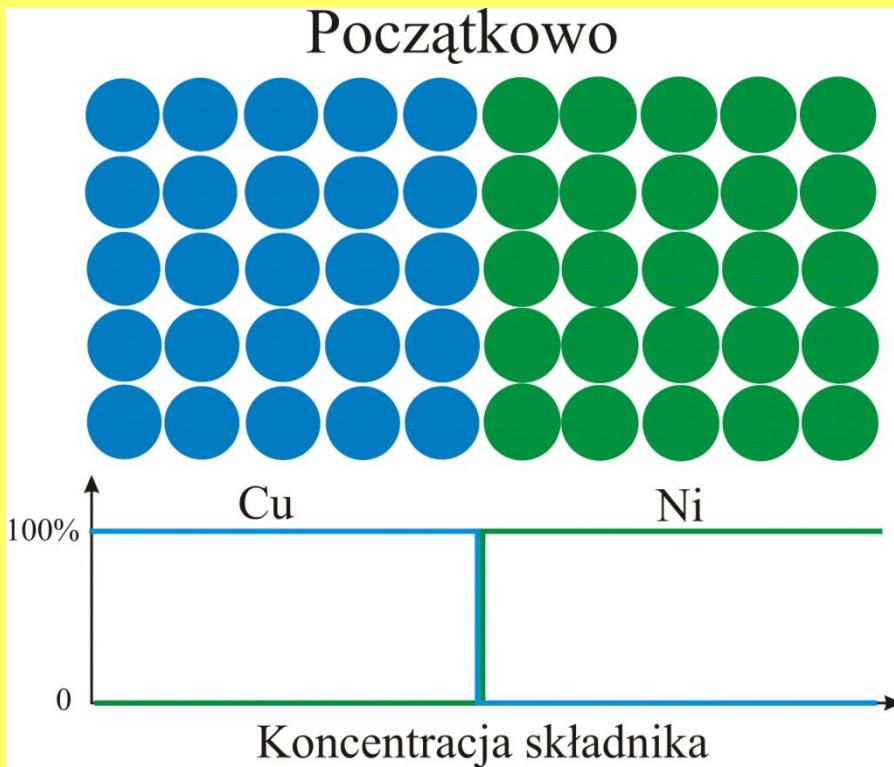
- Atomy w ciałach stałych są w ciągłym ruchu, stale zmieniają swoje położenia.
- Dyfuzja to stopniowa migracja atomów z jednego położenia sieci krystalicznej w inne.
- Warunki przeskoku atomu:
 - a) wolne położenie w sieci krystalicznej w sąsiedztwie atomu
 - b) atom posiada wystarczającą energię aktywacji

Drgania atomów w sieci:

- każdy atom drga z dużą częstotliwością wokół swojego położenia w sieci krystalicznej (w temperaturze powyżej zera bezwzględnego)
- w tym samym czasie nie wszystkie atomy drgają z tą samą częstotliwością i amplitudą
- atomy mają różną energię
- ten sam atom może mieć różną energię w różnym czasie
- energia wzrasta wraz z temperaturą

Dyfuzja wzajemna

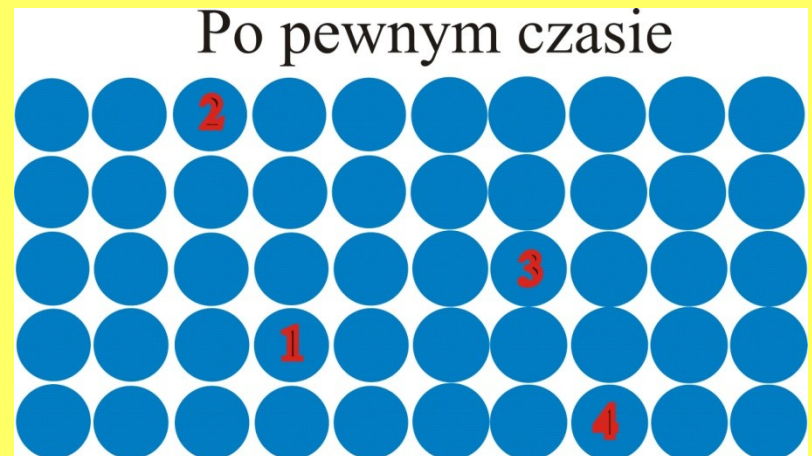
Dyfuzja wzajemna - w stopach, atomy różnych metali mieszają się.



Dyfuzja własna

Dyfuzja własna - bezładny ruch defektów w kryształach wywołany przez drgania termiczne sieci krystalicznej, wszystkie migrujące atomy są tego samego typu.

Proces dyfuzji może zachodzić pod wpływem **gradientu stężeń defektów** lub innego rodzaju pola sił składającego się na **gradient potencjału elektrochemicznego** w układzie.



Prawa dyfuzji: I prawo Ficka

I prawo Ficka opisuje szybkość dyfuzji (strumień dyfundujących atomów)

$$j = -D \frac{\partial c}{\partial x}$$

gdzie:

j – strumień dyfundującego składnika w kierunku x ,

c – stężenie składnika w płaszczyźnie przepływu,

$\delta c / \delta x$ – gradient stężenia prostopadły do płaszczyzny przepływu

D – współczynnik dyfuzji [cm^2/s]

Prawa dyfuzji: II prawo Ficka

II prawo Ficka opisuje przebieg dyfuzji w czasie:

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

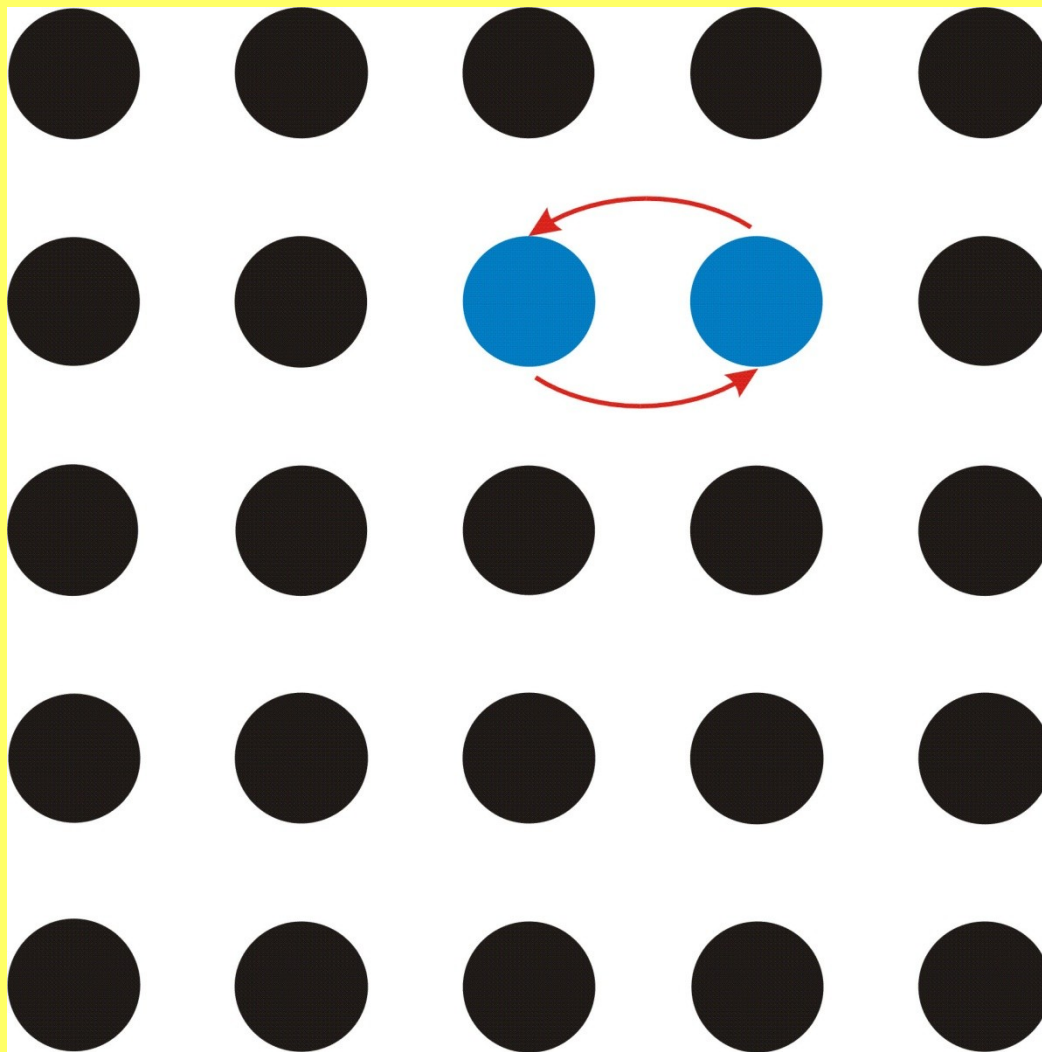
Gdy D nie zależy od położenia:

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

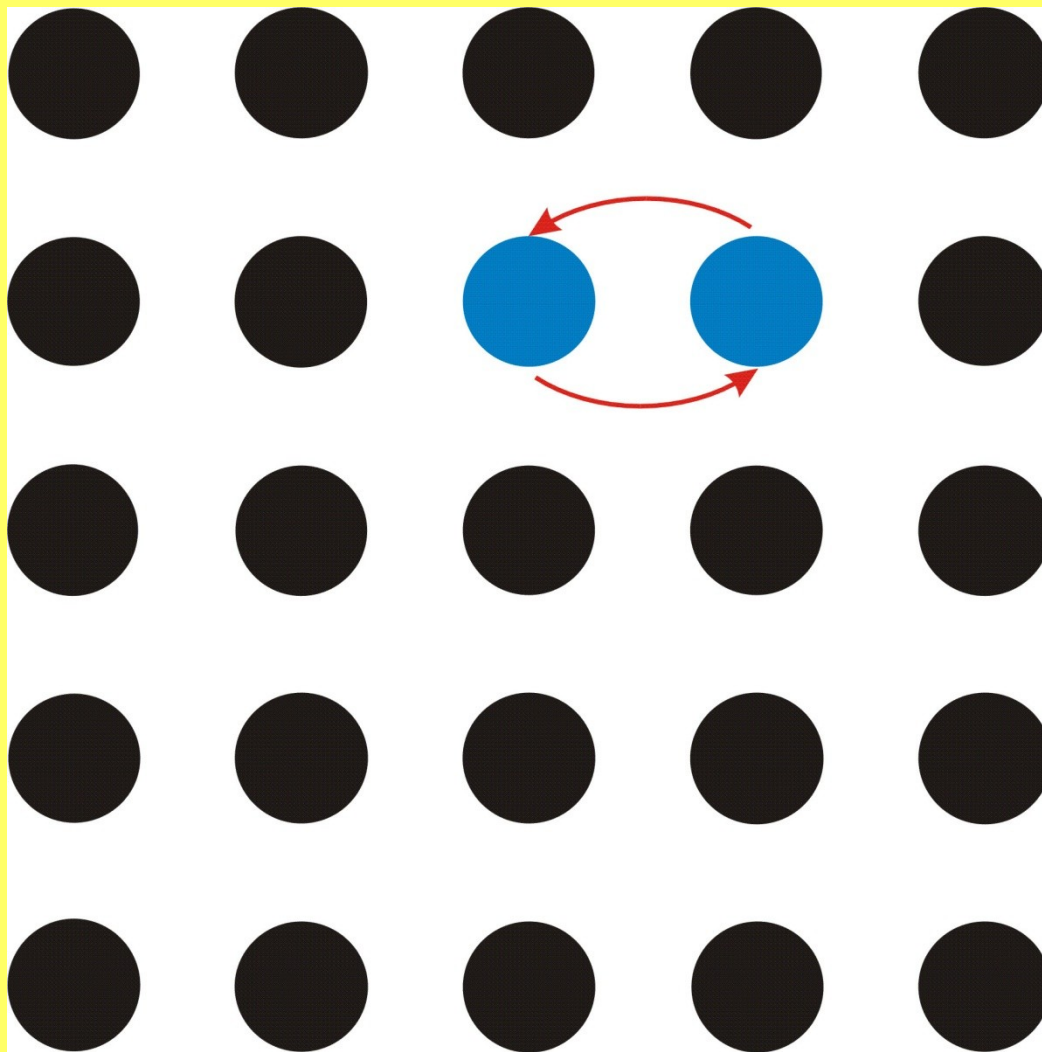
Typy mechanizmów dyfuzji sieciowej

- mechanizm podwójnej wymiany
- mechanizm pierścieniowy
- mechanizm wakancyjny
- mechanizm relaksacyjny
- mechanizm międzywęzłowy prosty
- mechanizm międzywęzłowy z wypieraniem:
 - kolinearny
 - niekolinearny
- mechanizm rezonansowy
- mechanizm spiętrzenia
- mechanizm dyfuzji wstępującej

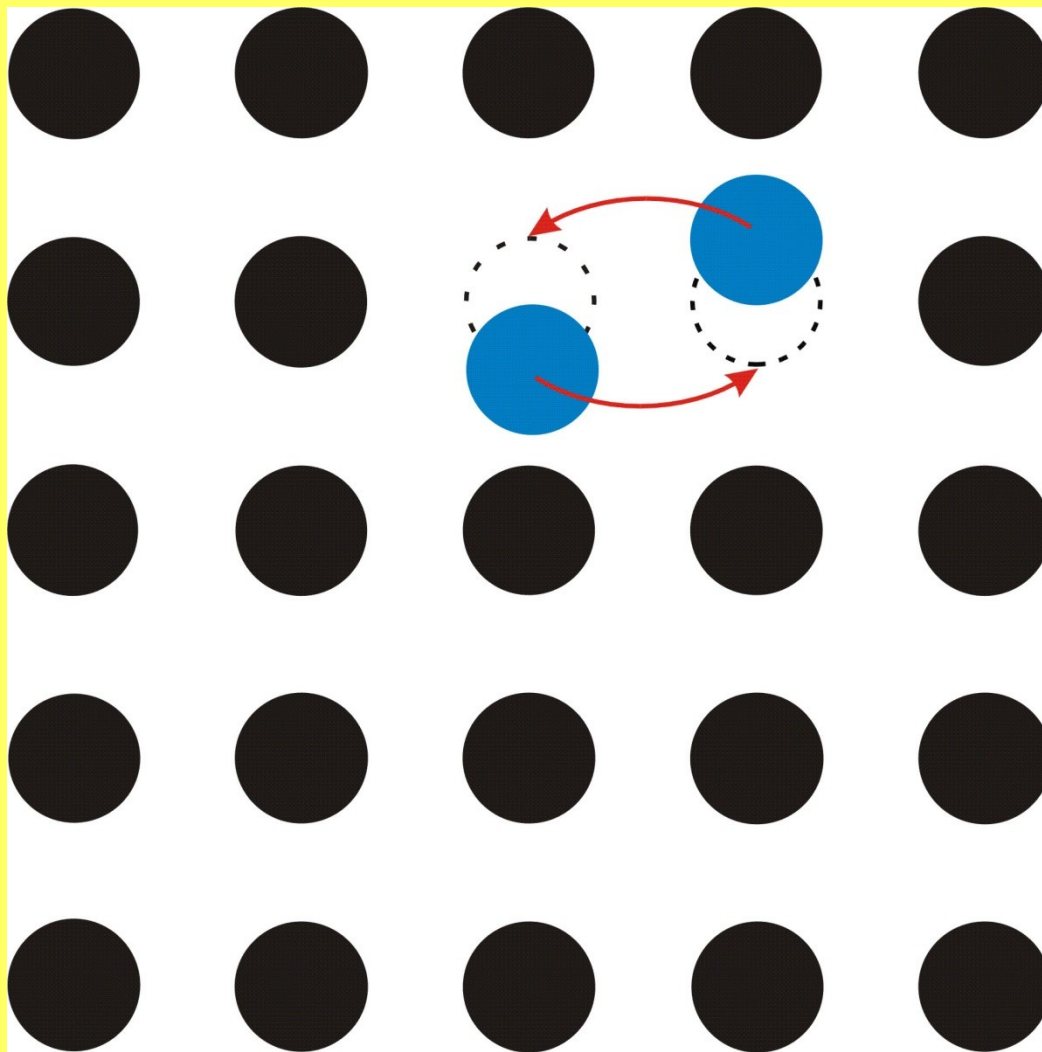
Schemat mechanizmu dyfuzji polegającej na procesie podwójnej wymiany



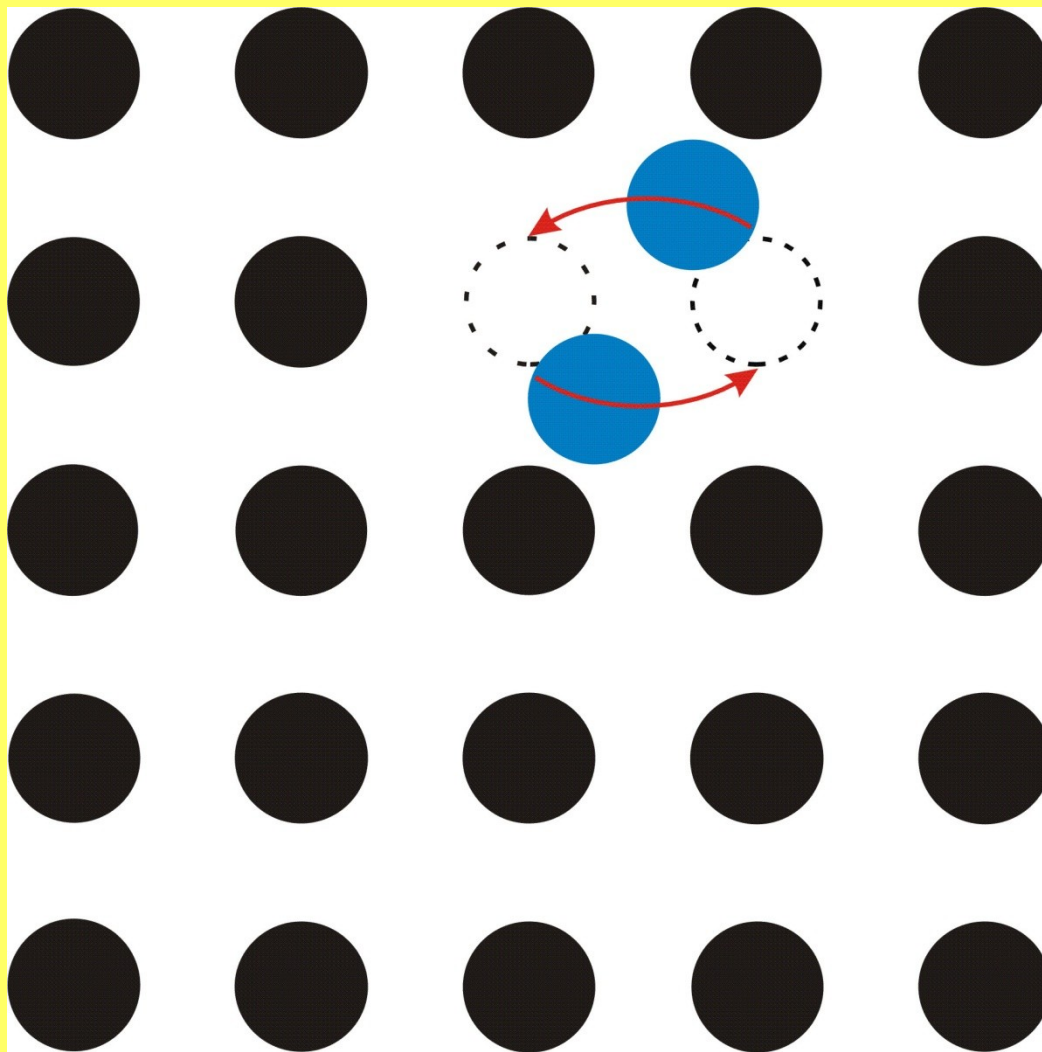
Schemat mechanizmu dyfuzji polegającej na procesie podwójnej wymiany



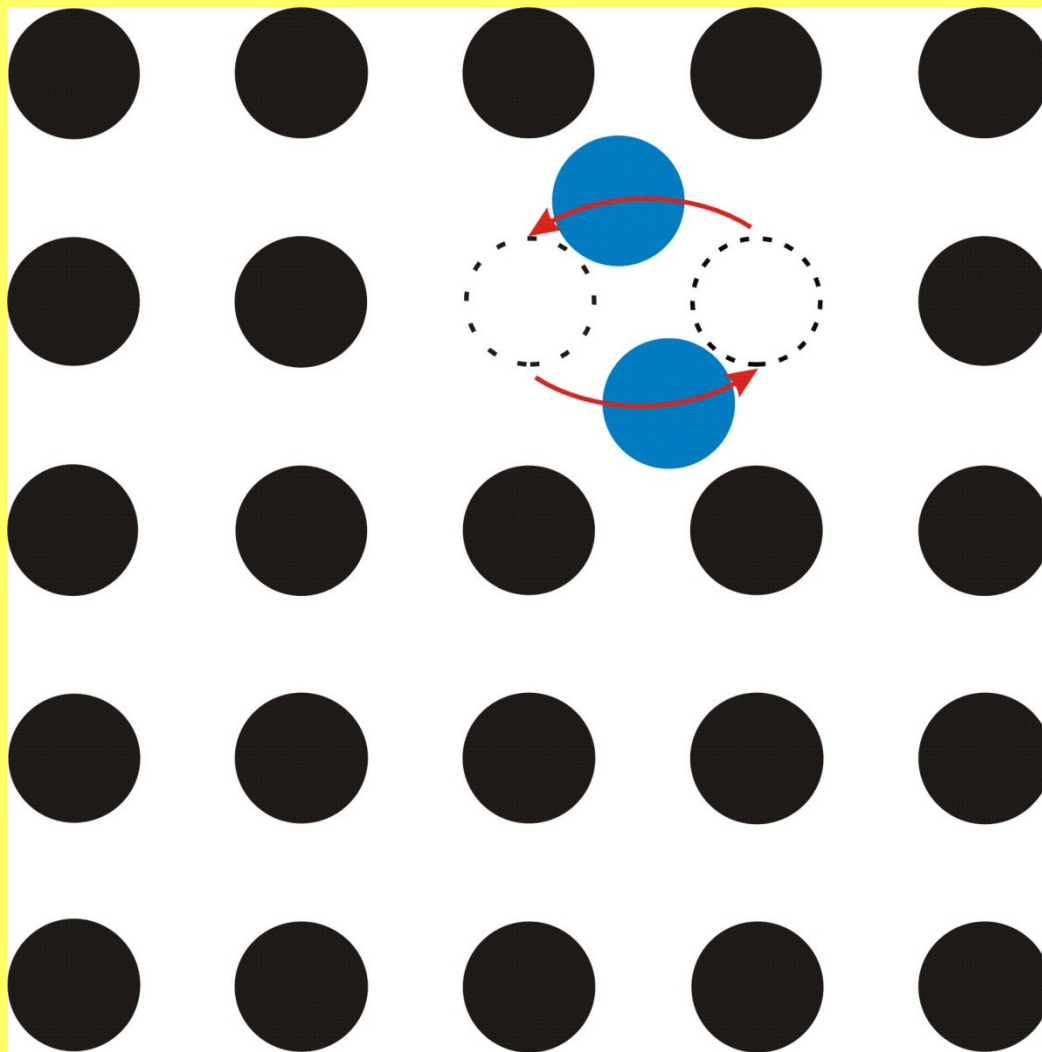
Schemat mechanizmu dyfuzji polegającej na procesie podwójnej wymiany



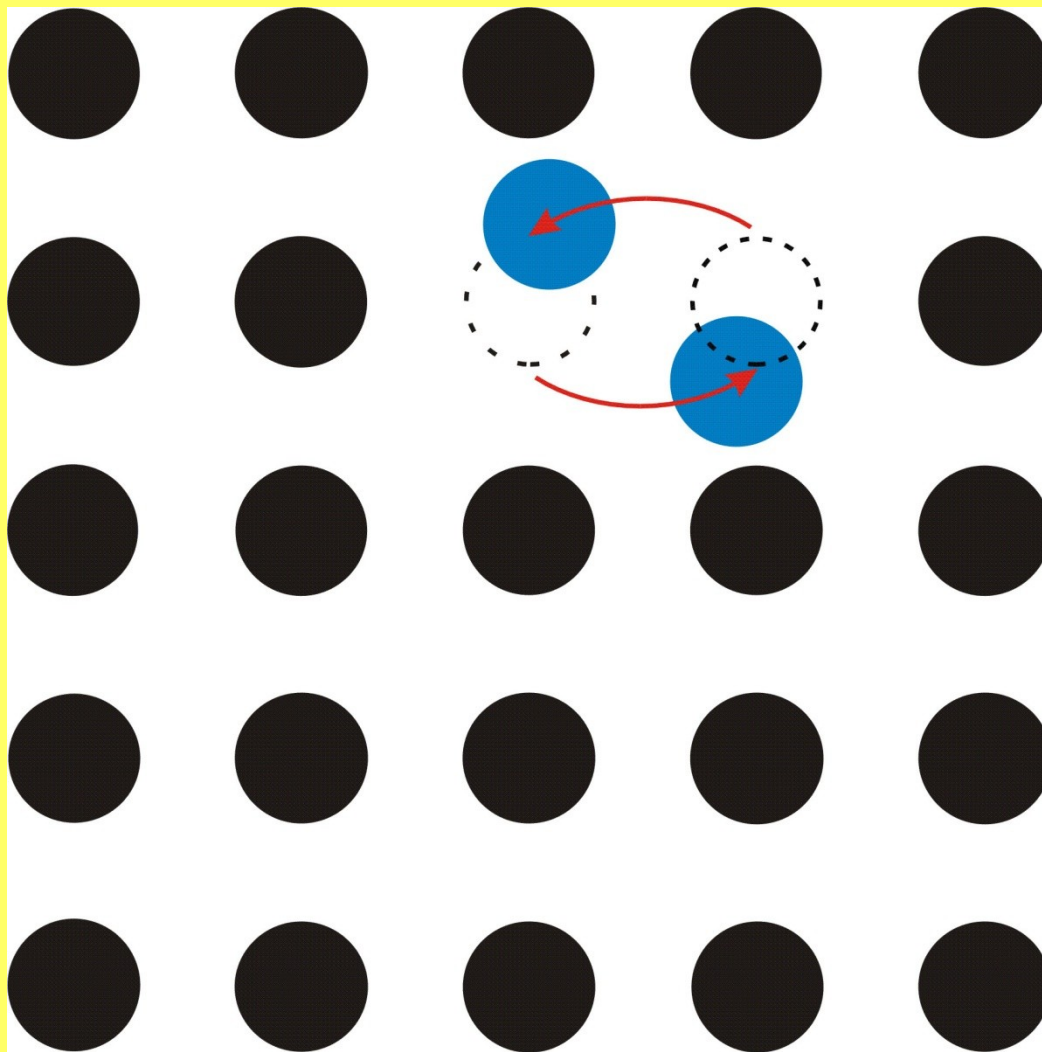
Schemat mechanizmu dyfuzji polegającej na procesie podwójnej wymiany



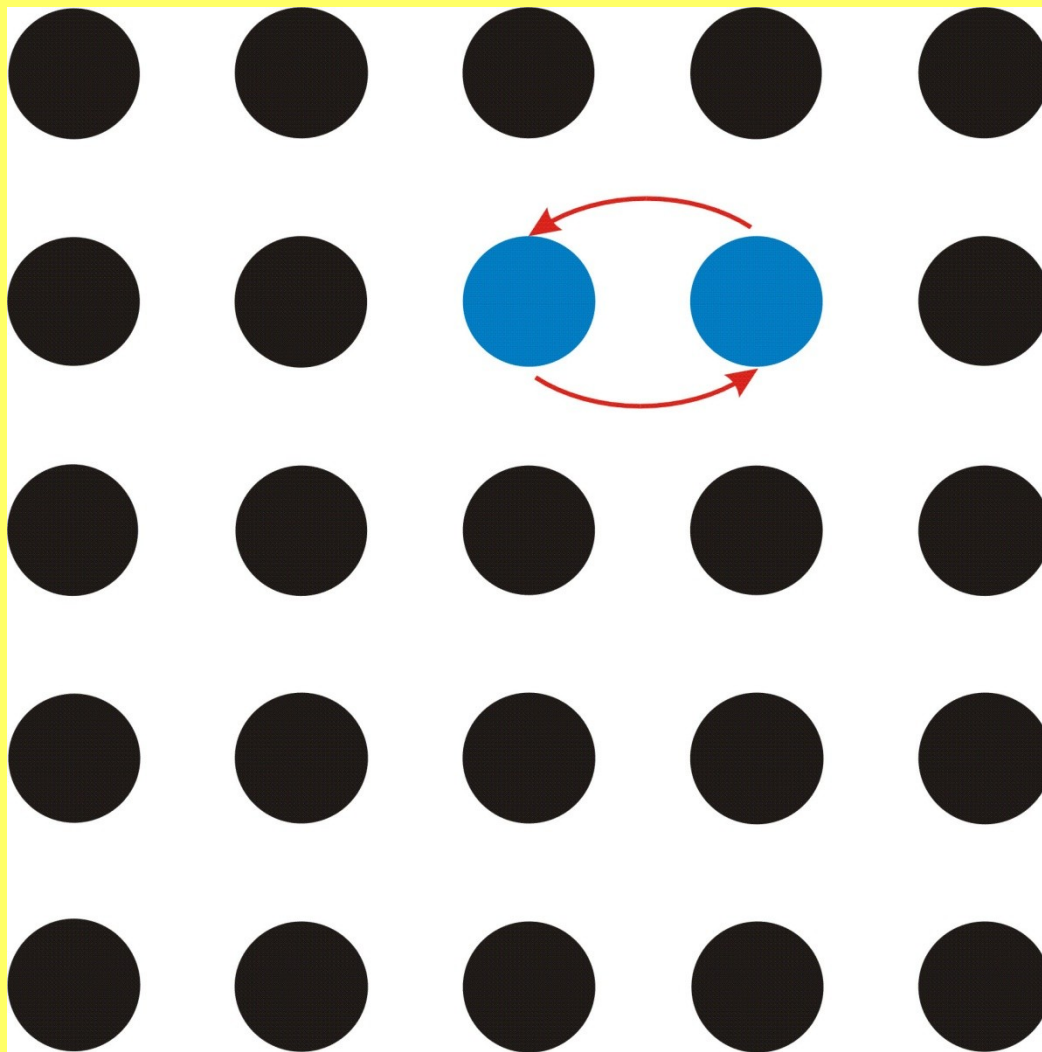
Schemat mechanizmu dyfuzji polegającej na procesie podwójnej wymiany



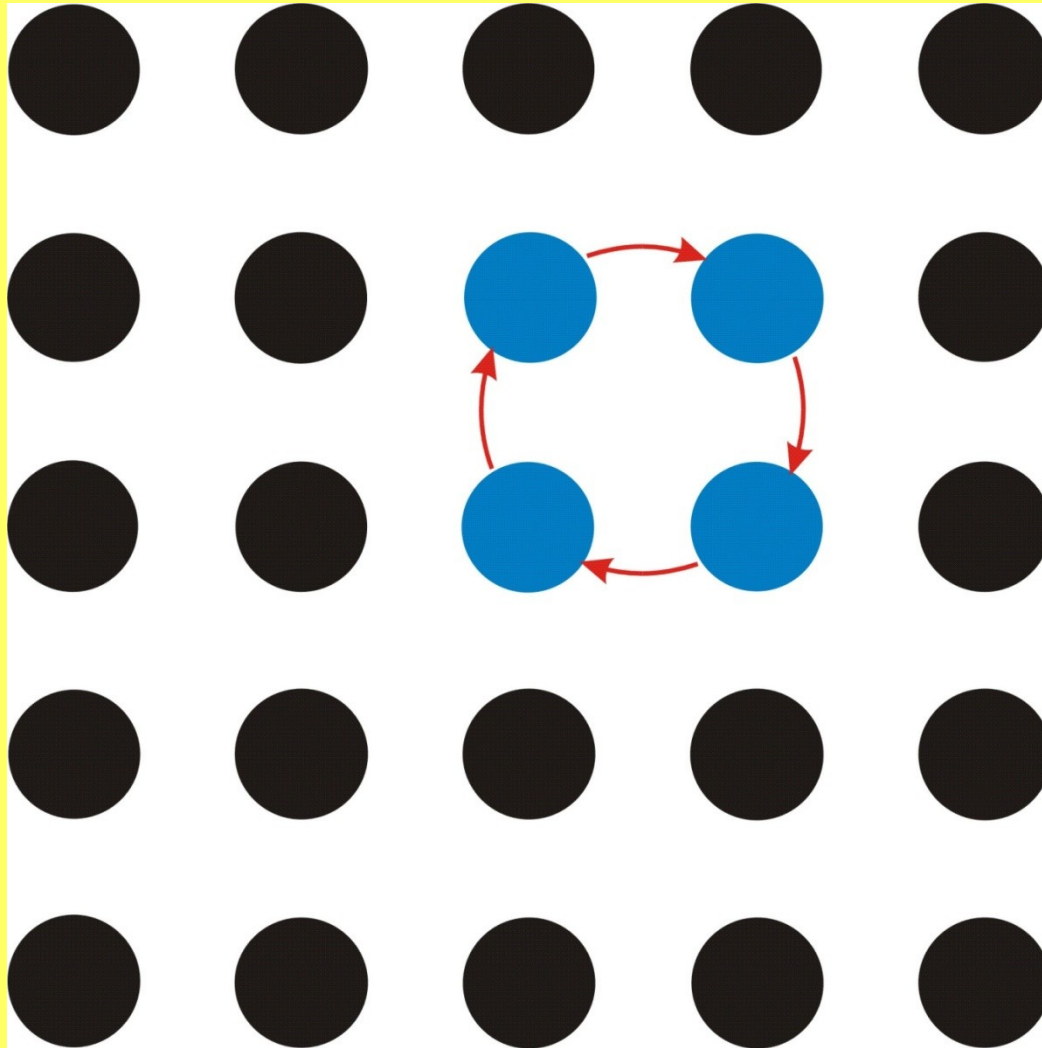
Schemat mechanizmu dyfuzji polegającej na procesie podwójnej wymiany



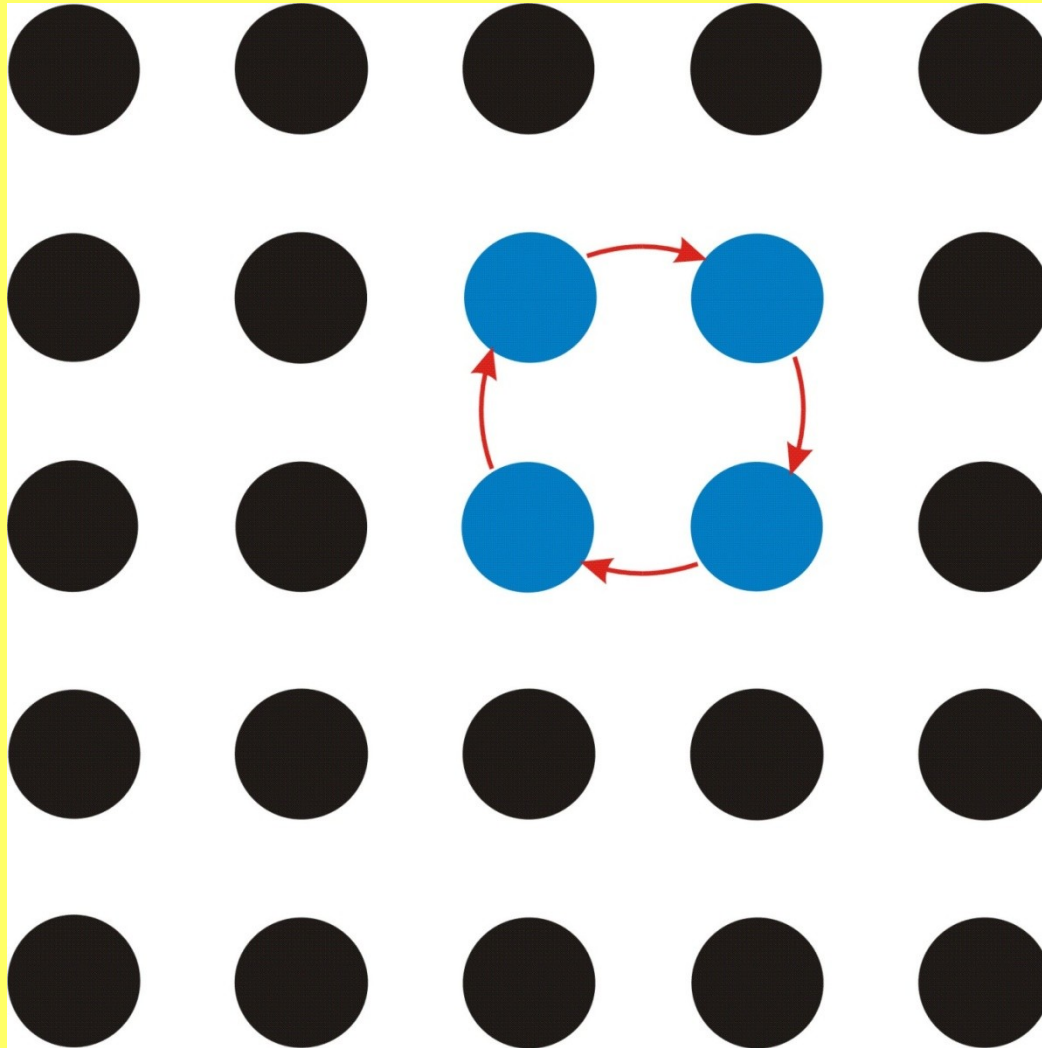
Schemat mechanizmu dyfuzji polegającej na procesie podwójnej wymiany



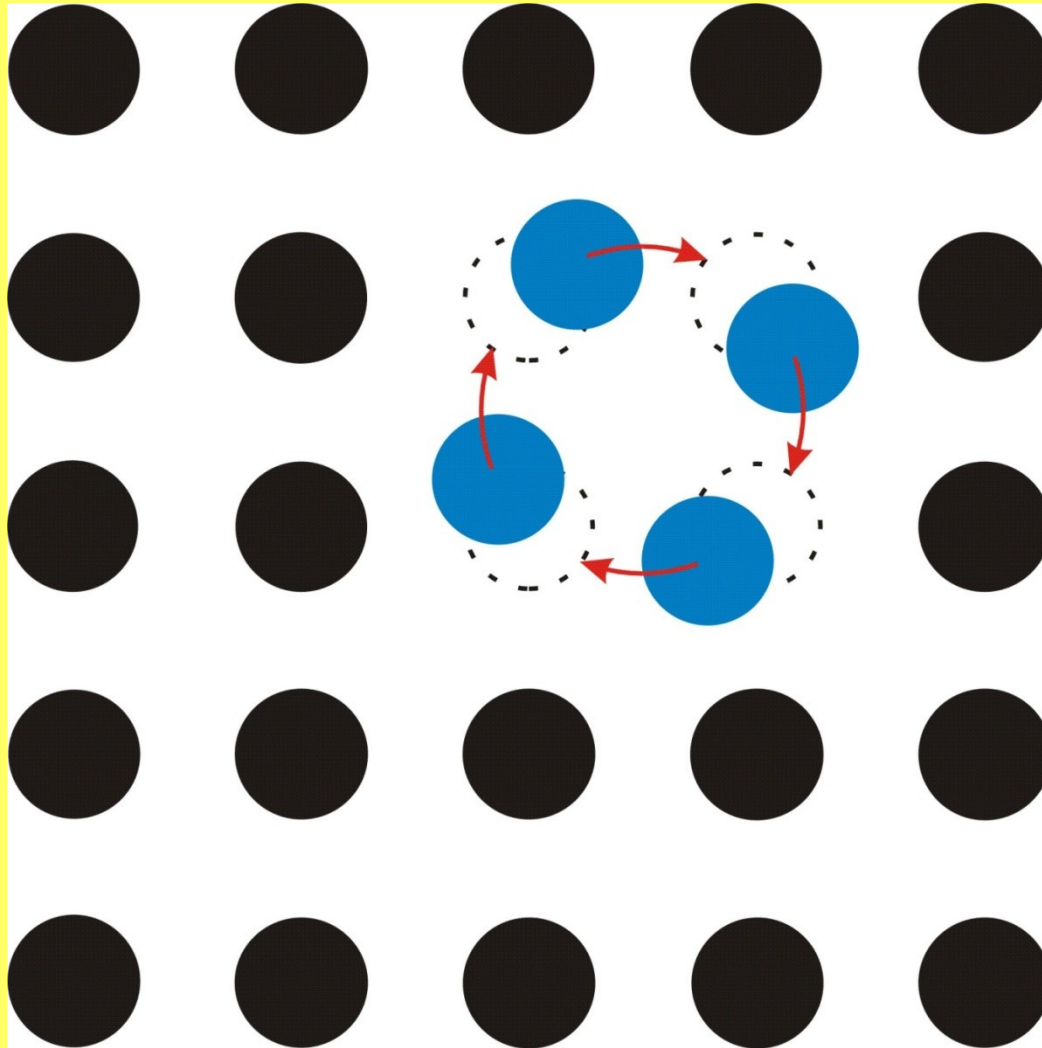
Schemat mechanizmu dyfuzji pierścieniowej



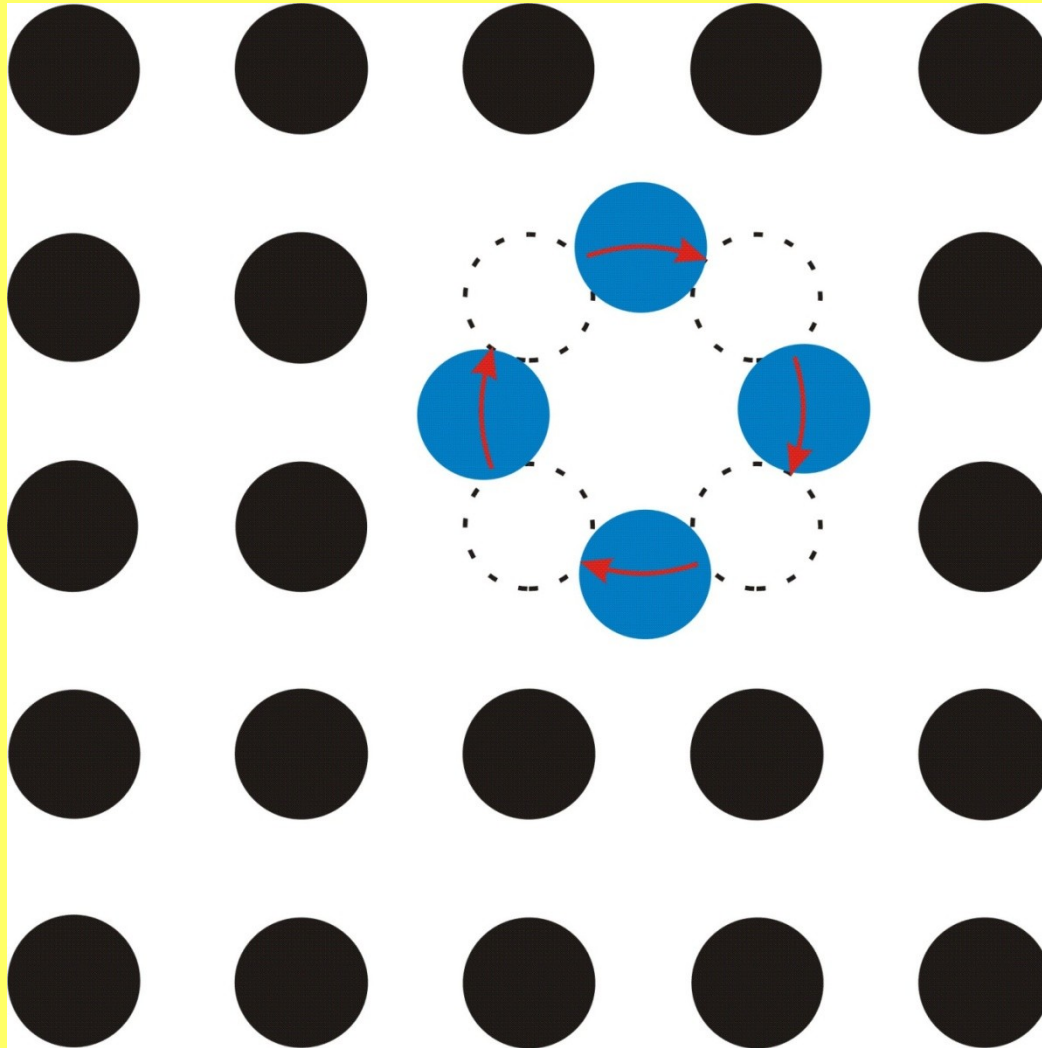
Schemat mechanizmu dyfuzji pierścieniowej



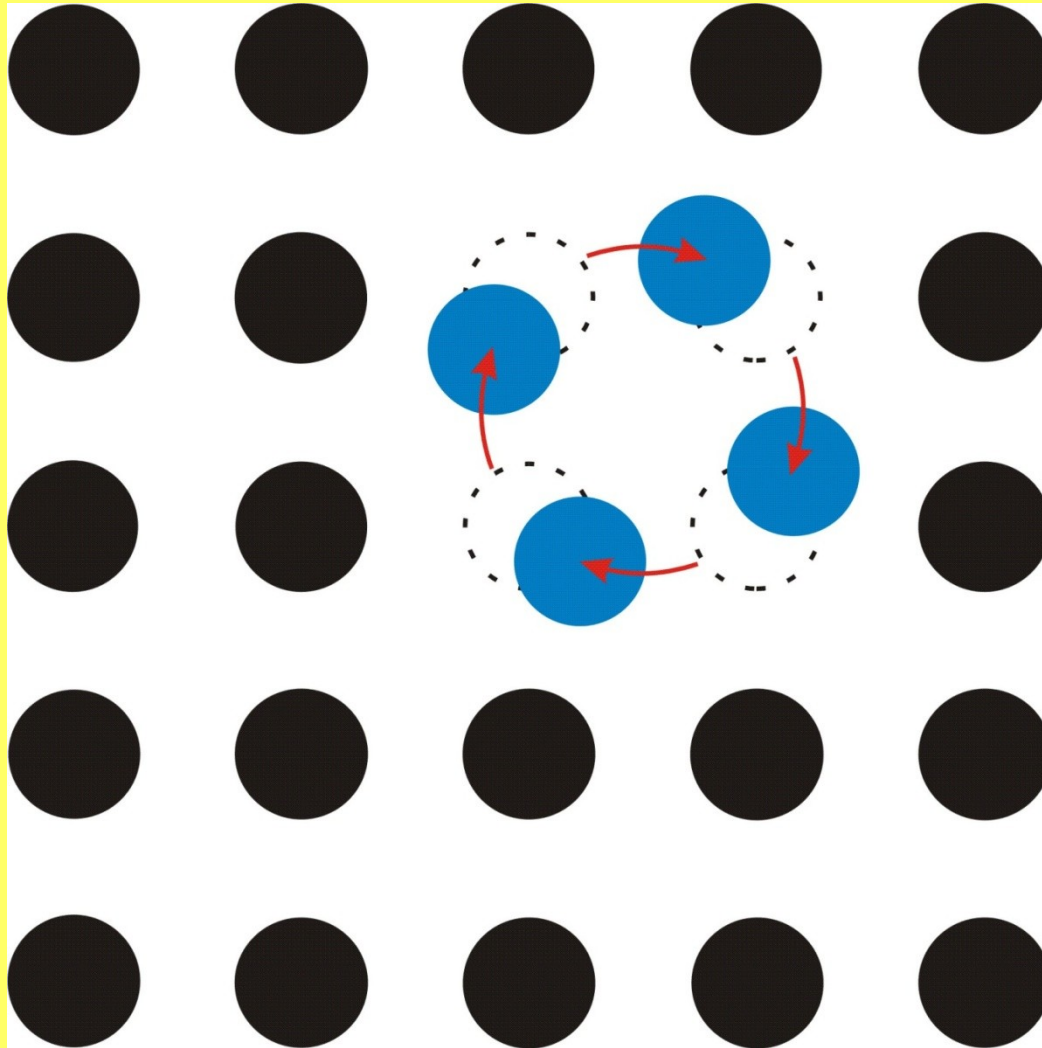
Schemat mechanizmu dyfuzji pierścieniowej



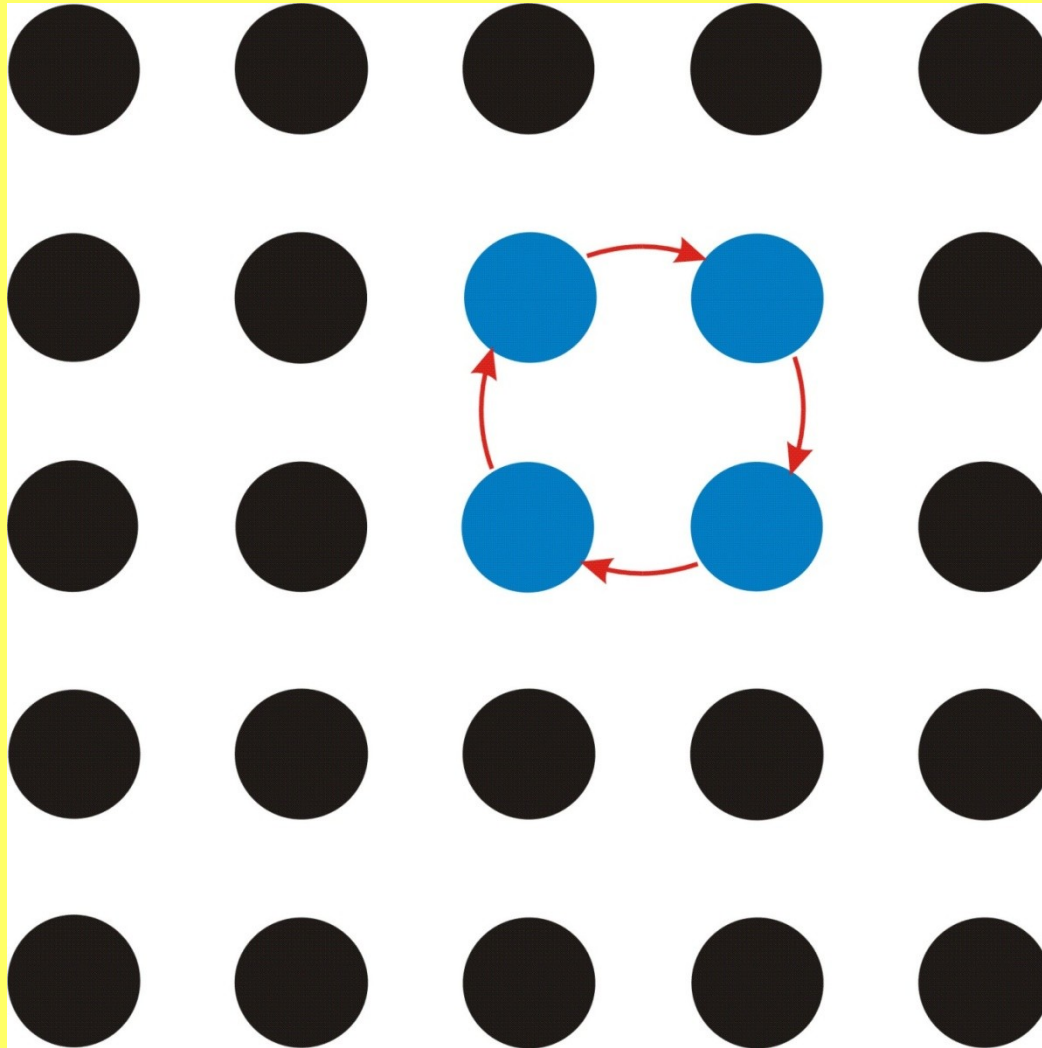
Schemat mechanizmu dyfuzji pierścieniowej



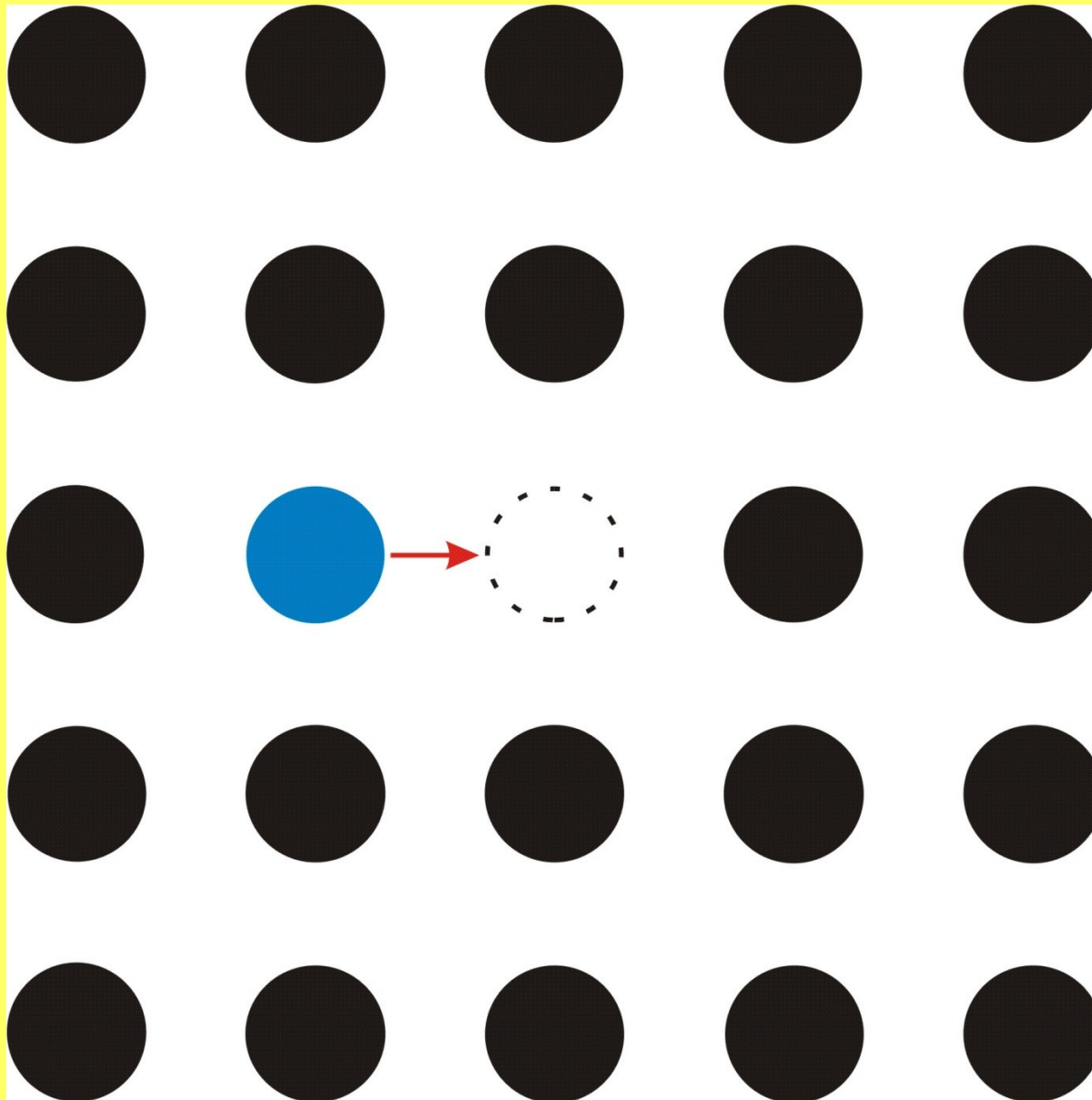
Schemat mechanizmu dyfuzji pierścieniowej



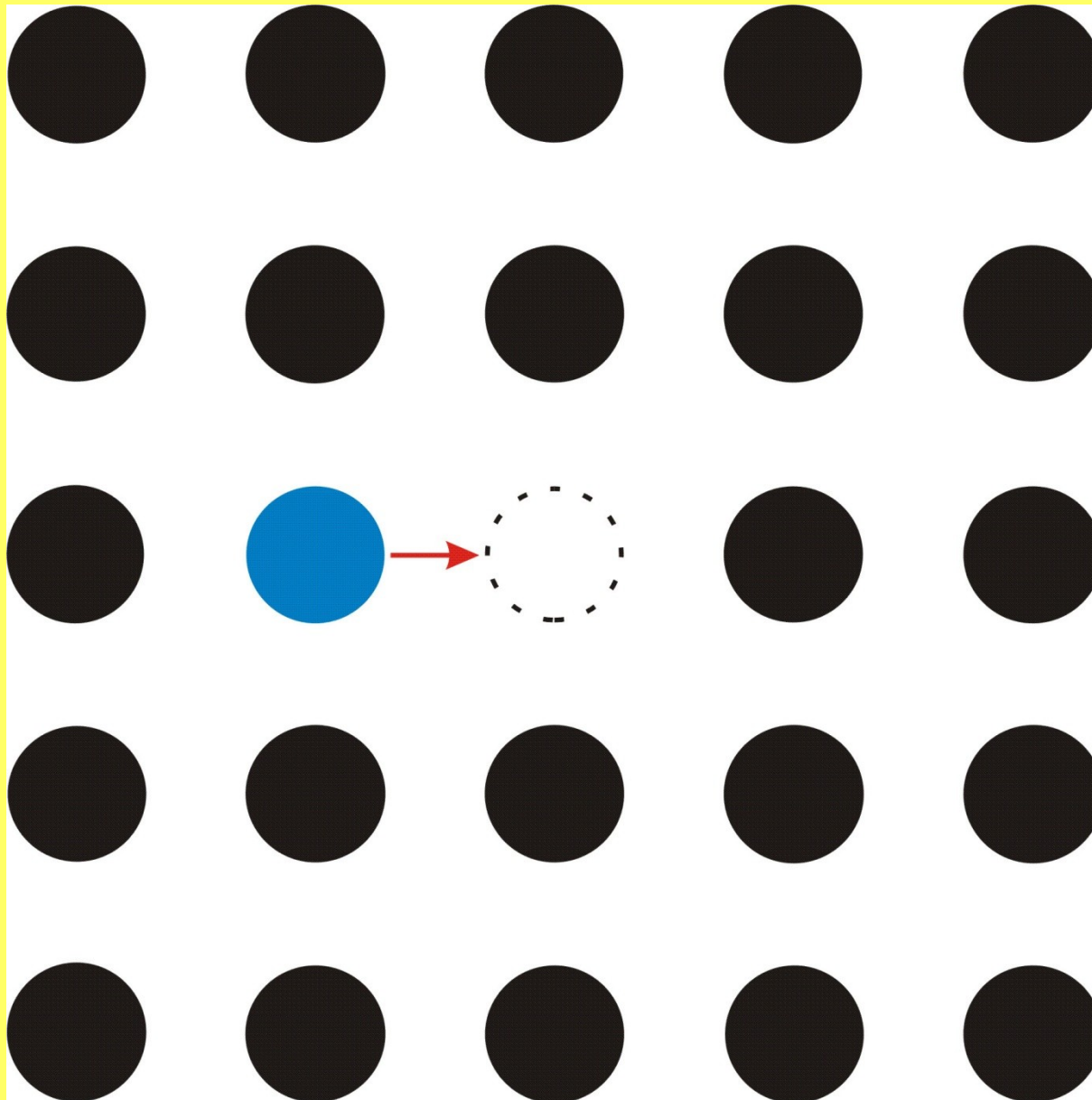
Schemat mechanizmu dyfuzji pierścieniowej



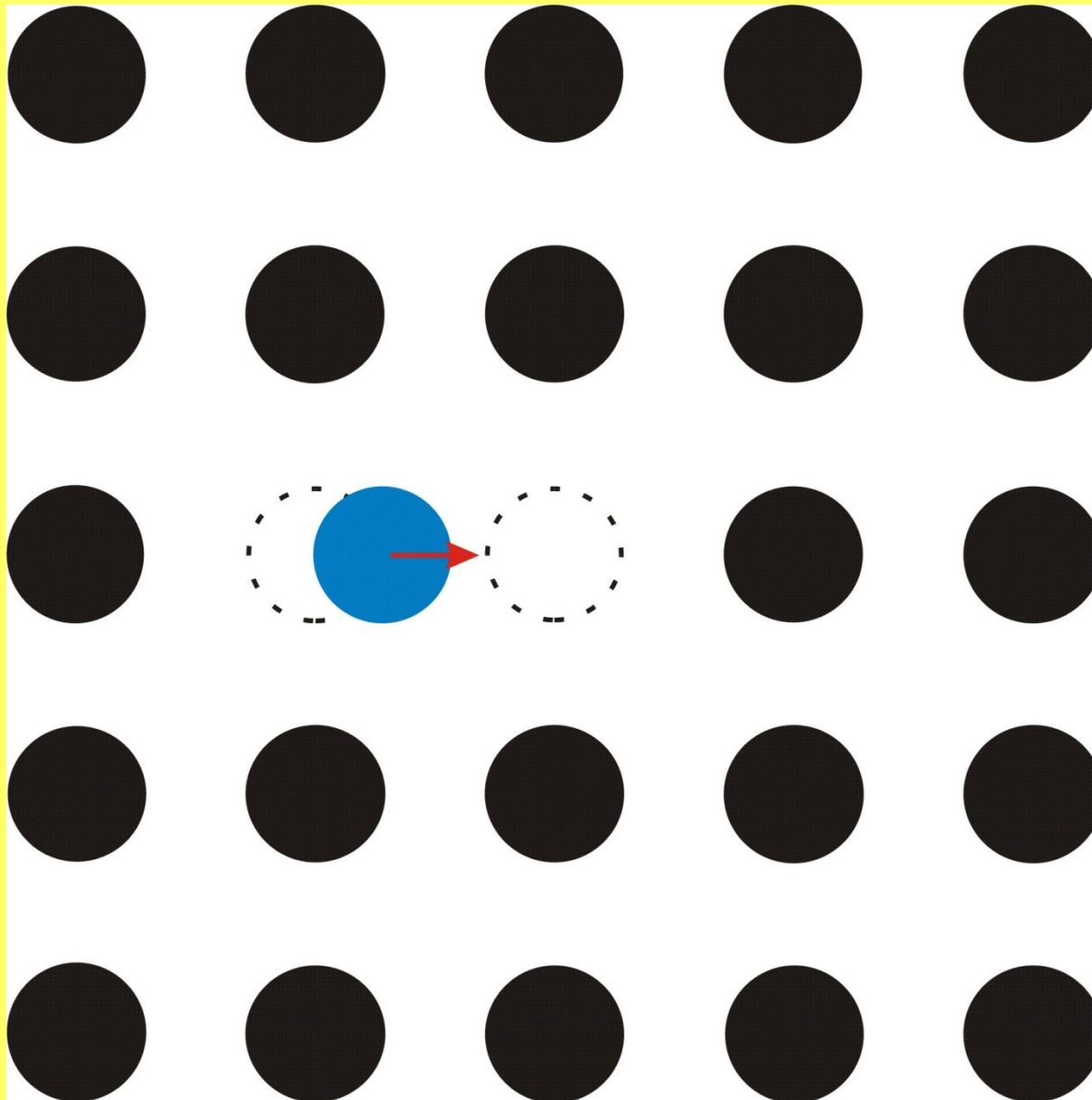
Schemat mechanizmu dyfuzji wakancyjnej



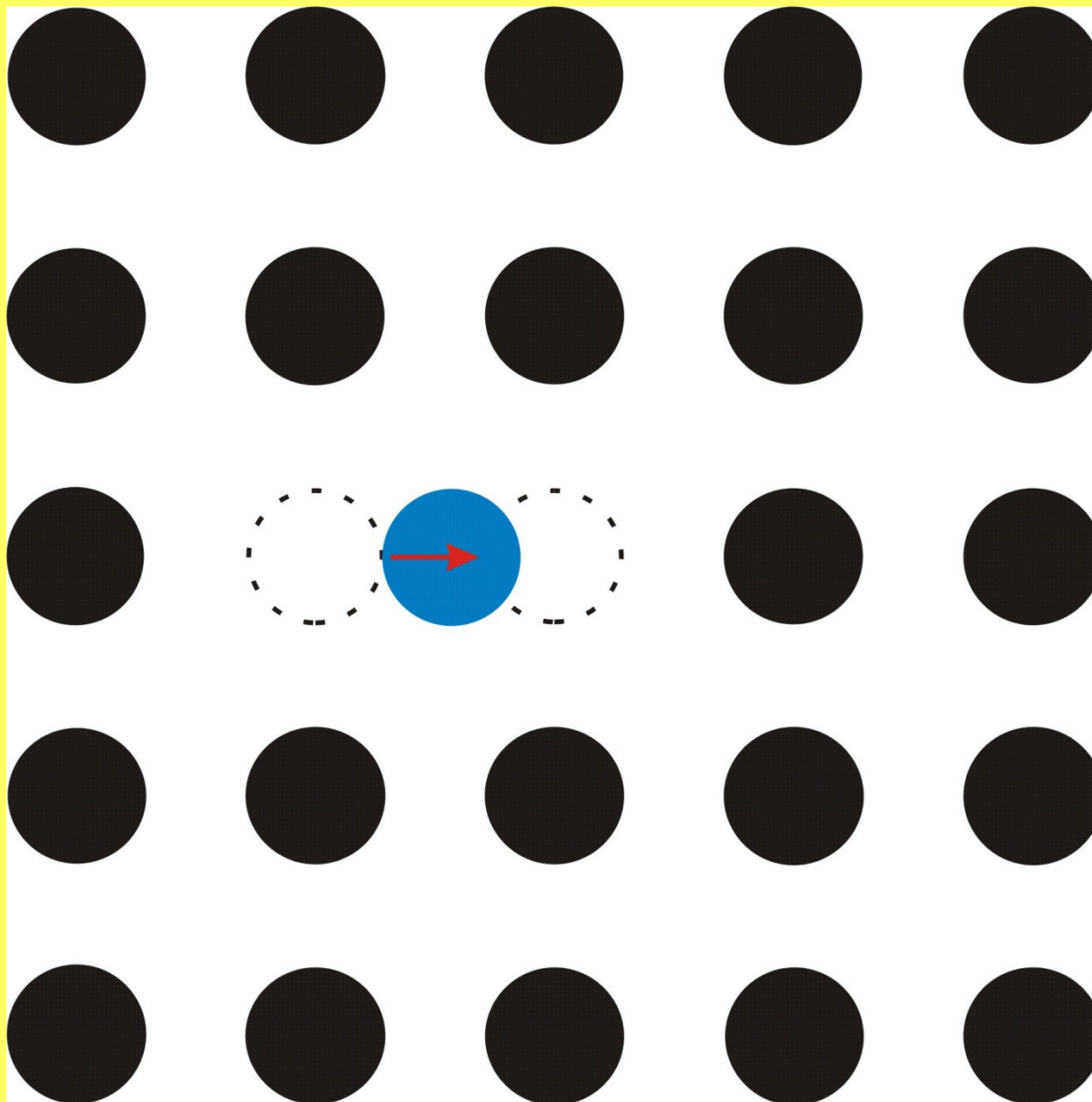
Schemat mechanizmu dyfuzji wakancyjnej



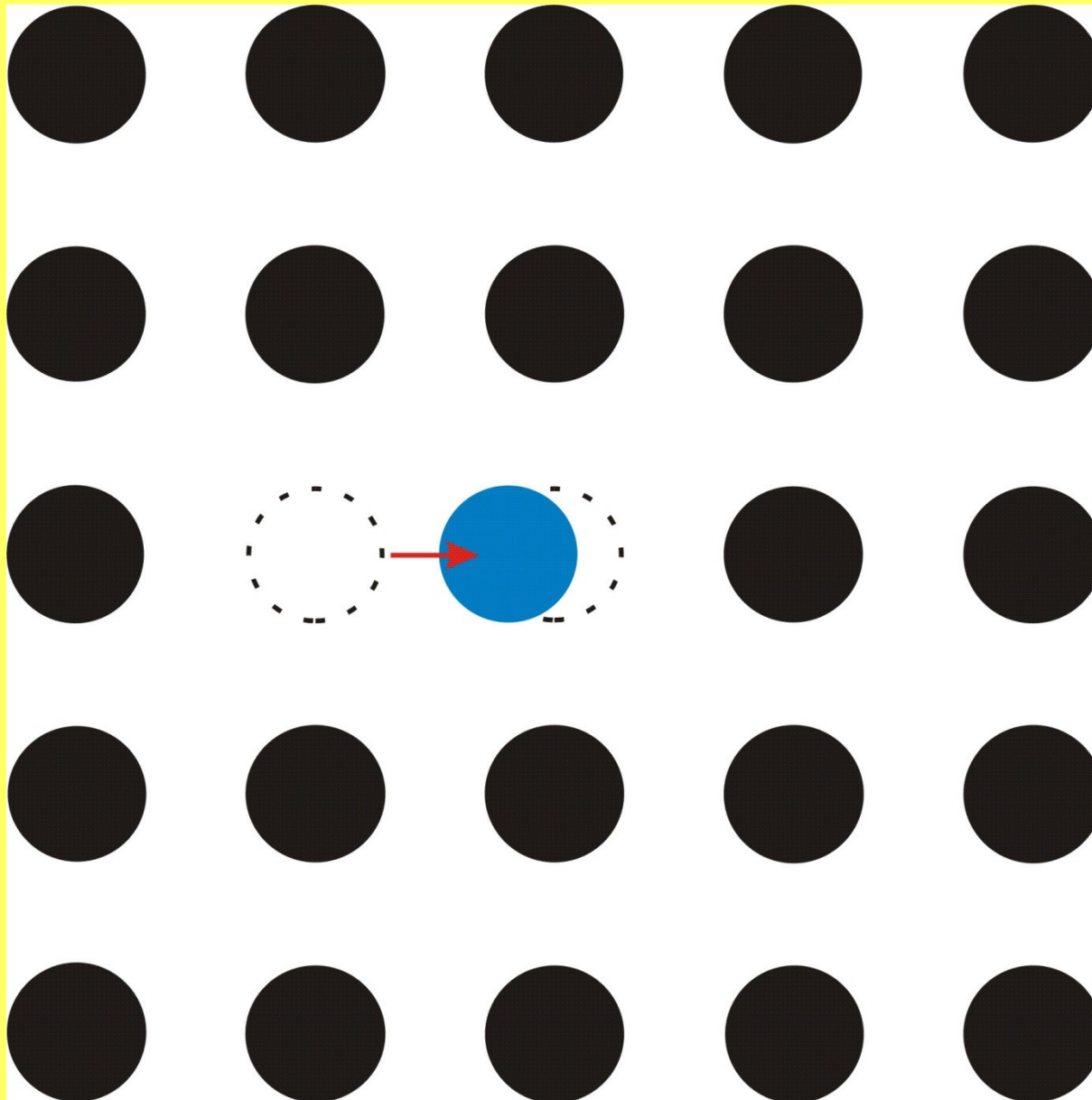
Schemat mechanizmu dyfuzji wakancyjnej



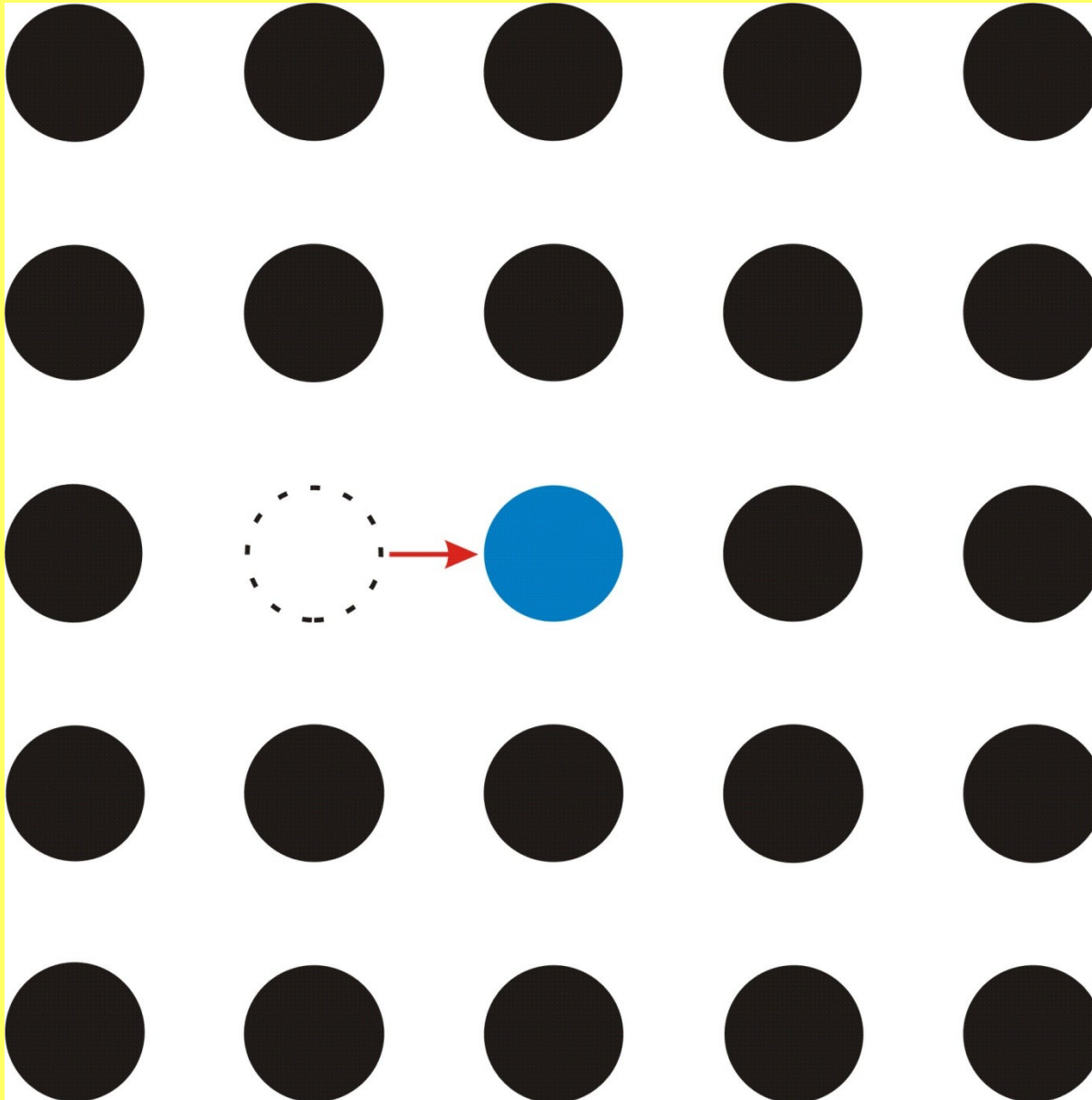
Schemat mechanizmu dyfuzji wakancyjnej



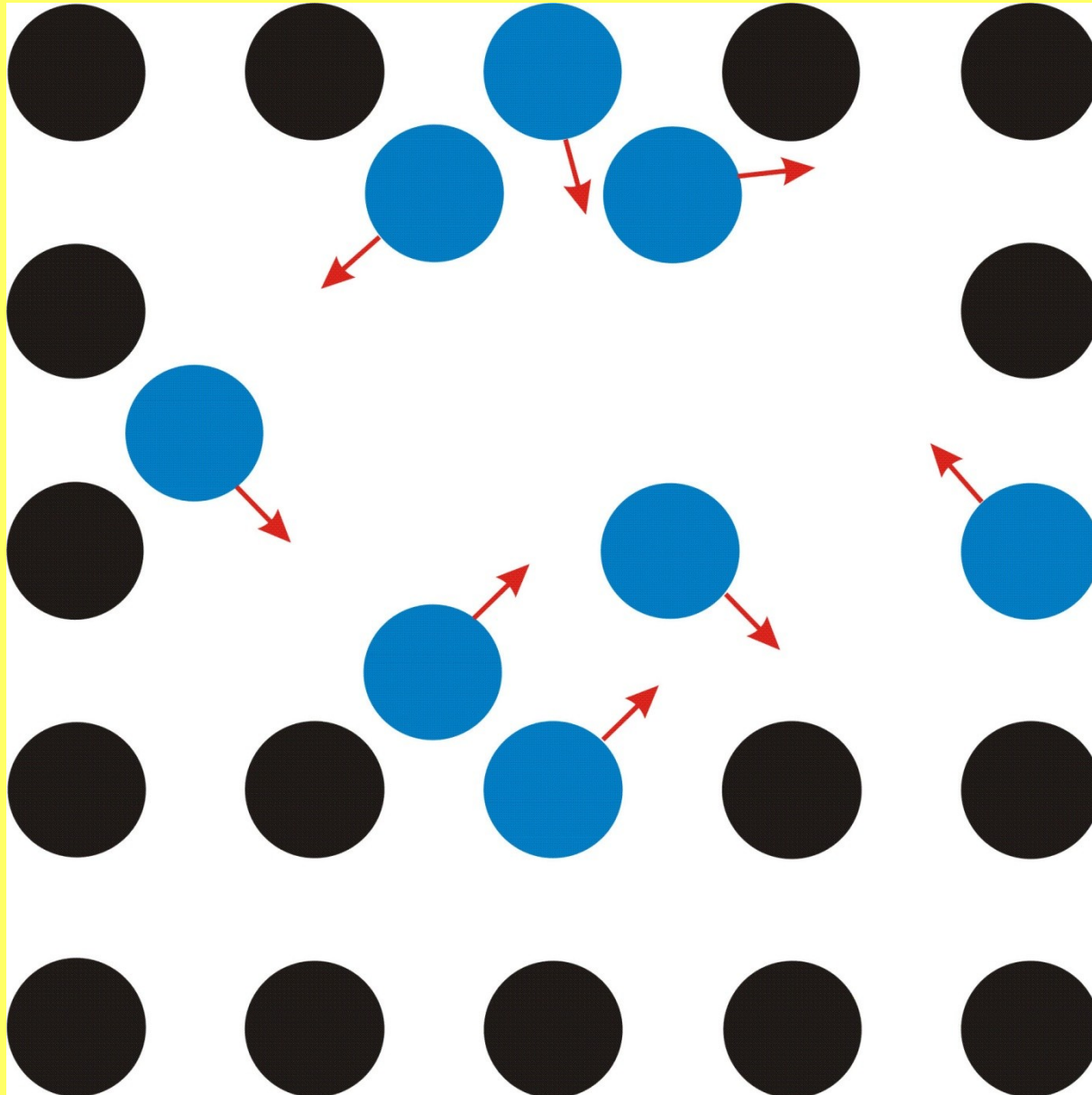
Schemat mechanizmu dyfuzji wakancyjnej



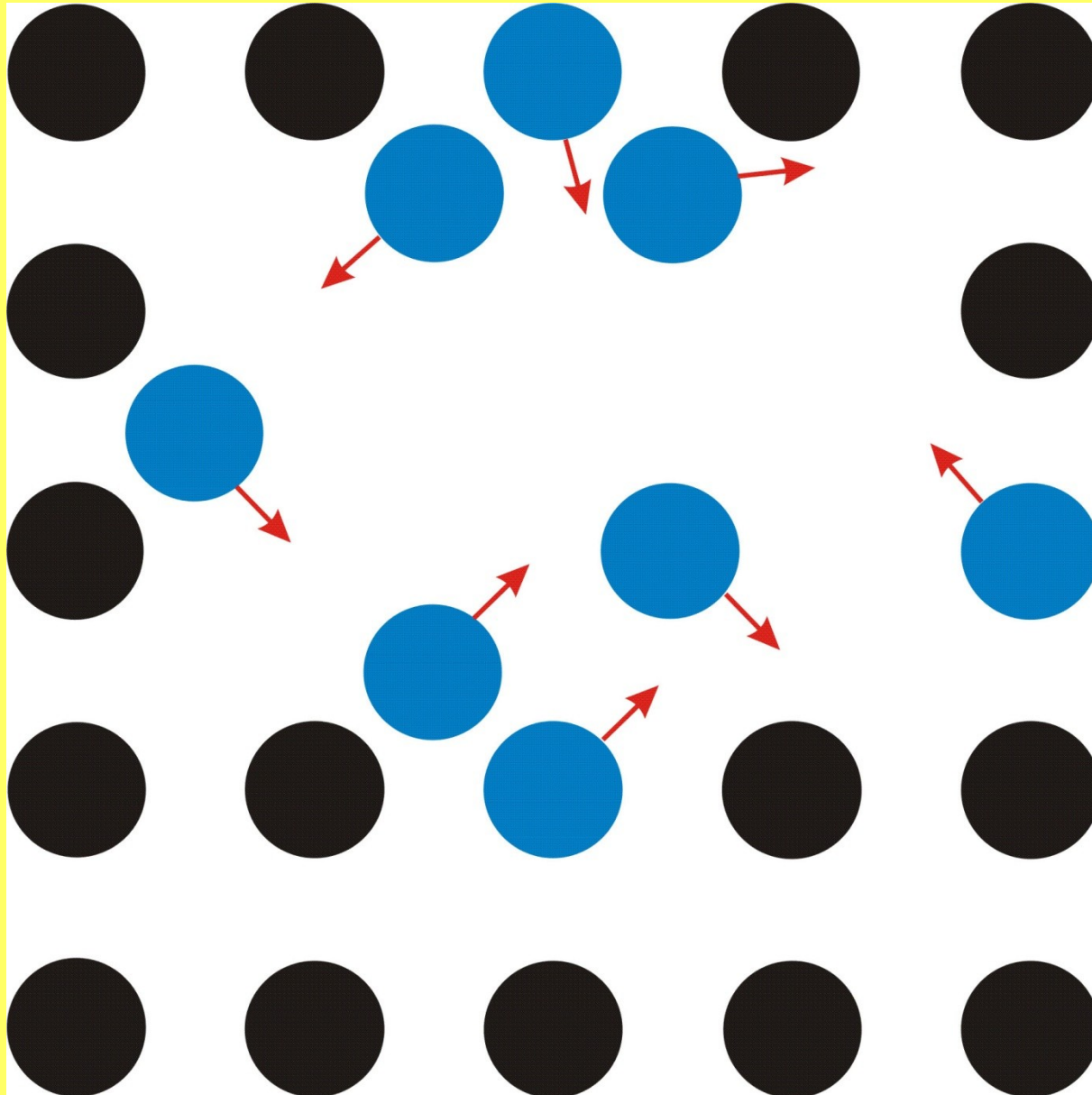
Schemat mechanizmu dyfuzji wakancyjnej



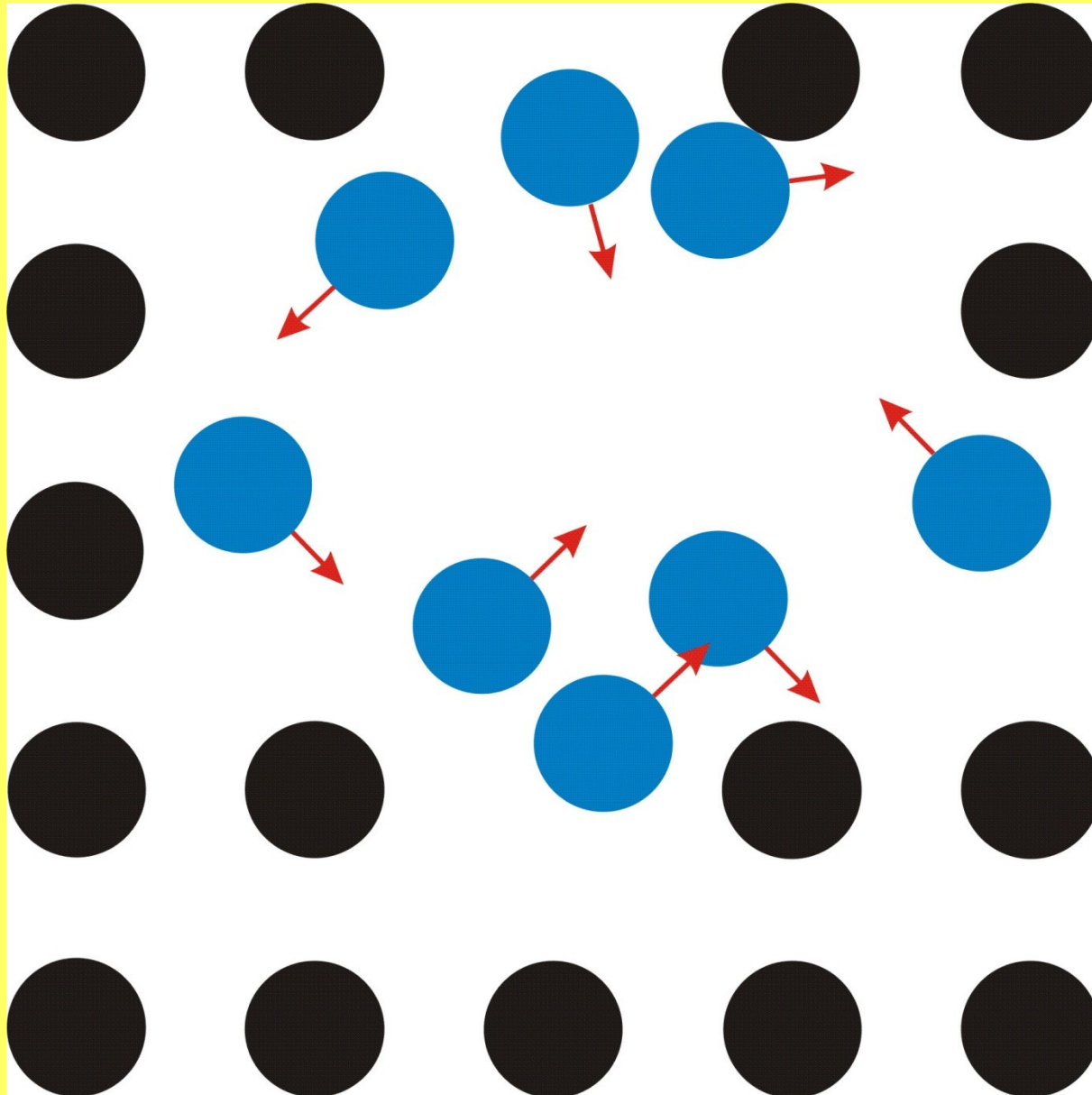
Schemat relaksacyjnego mechanizmu dyfuzji



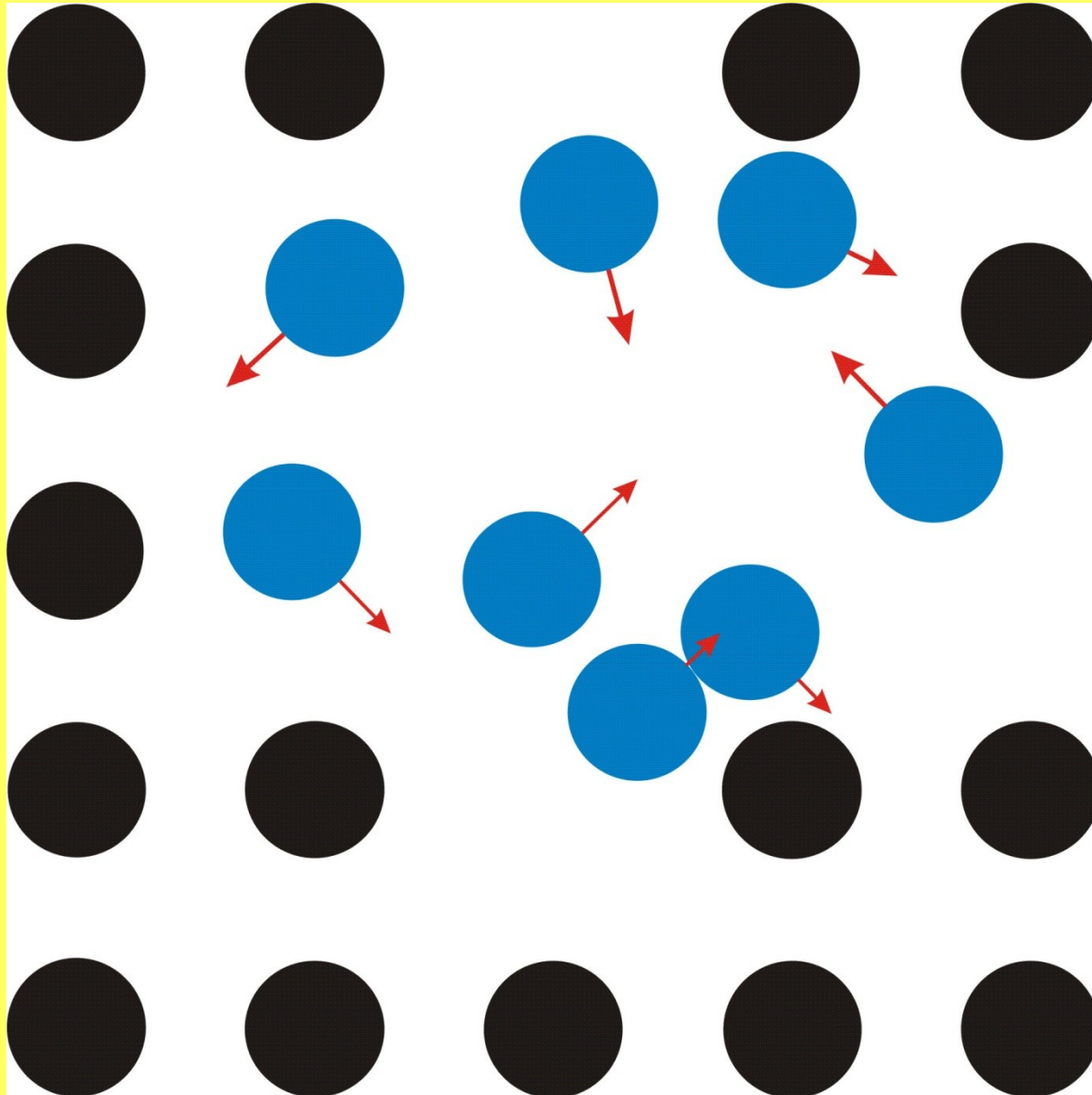
Schemat relaksacyjnego mechanizmu dyfuzji



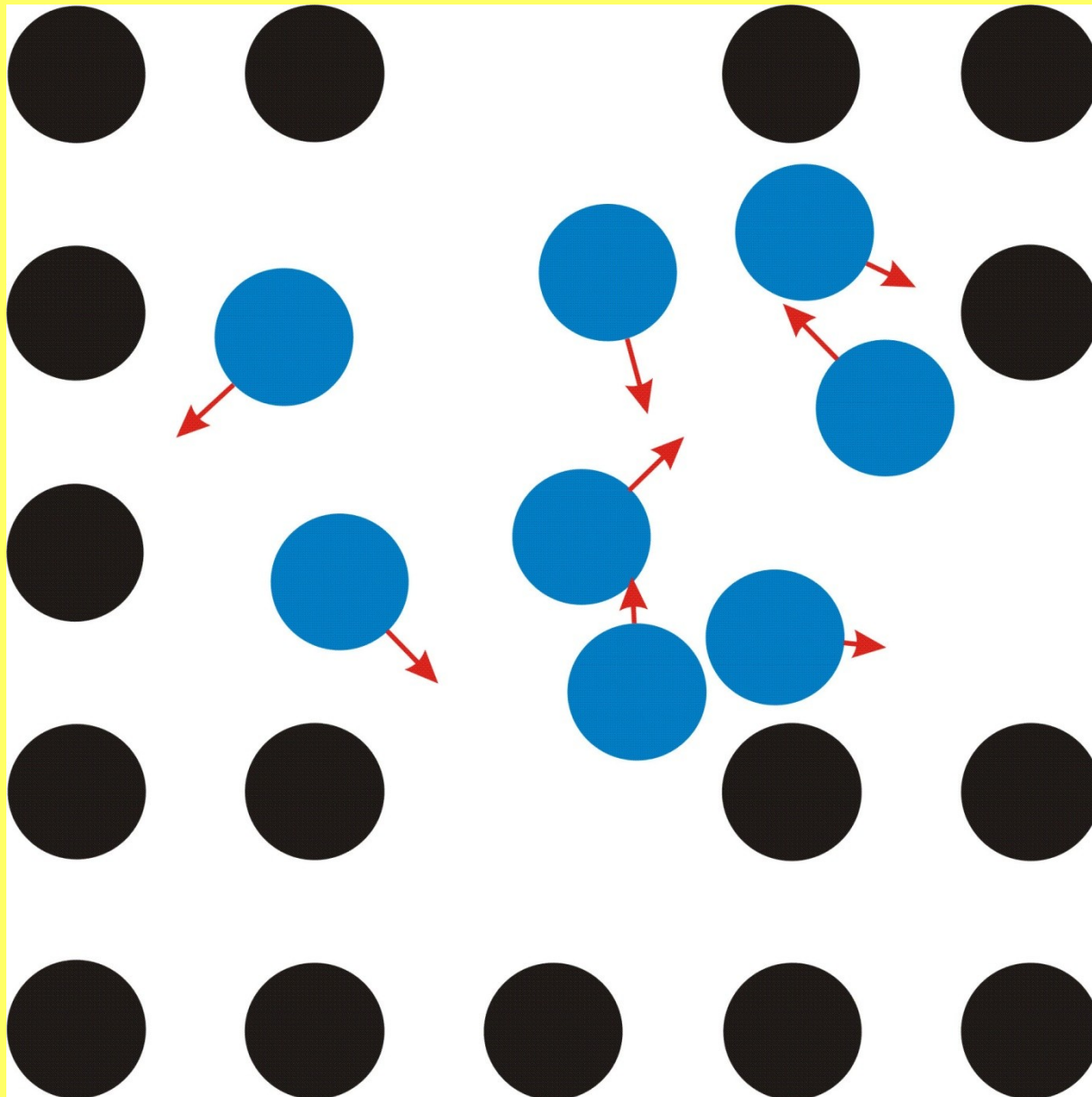
Schemat relaksacyjnego mechanizmu dyfuzji



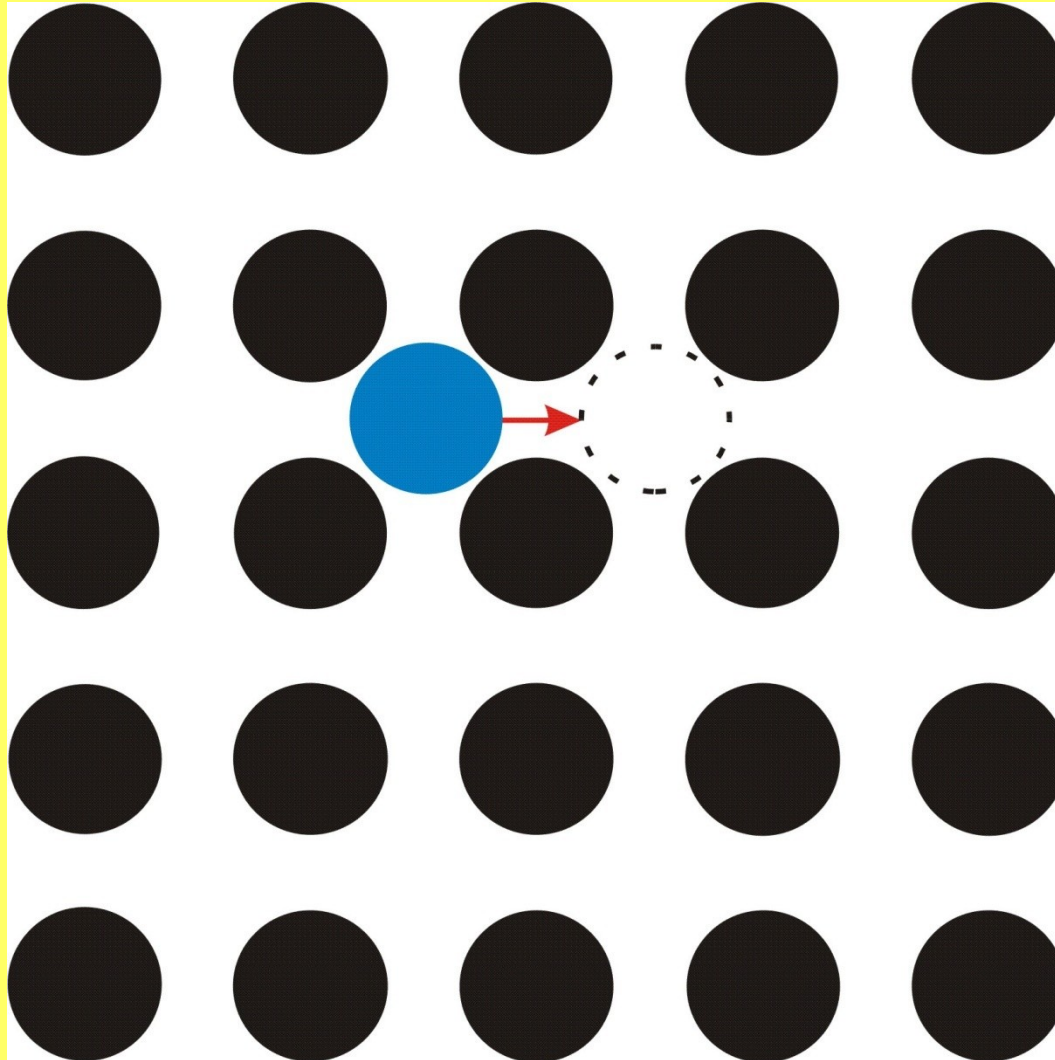
Schemat relaksacyjnego mechanizmu dyfuzji



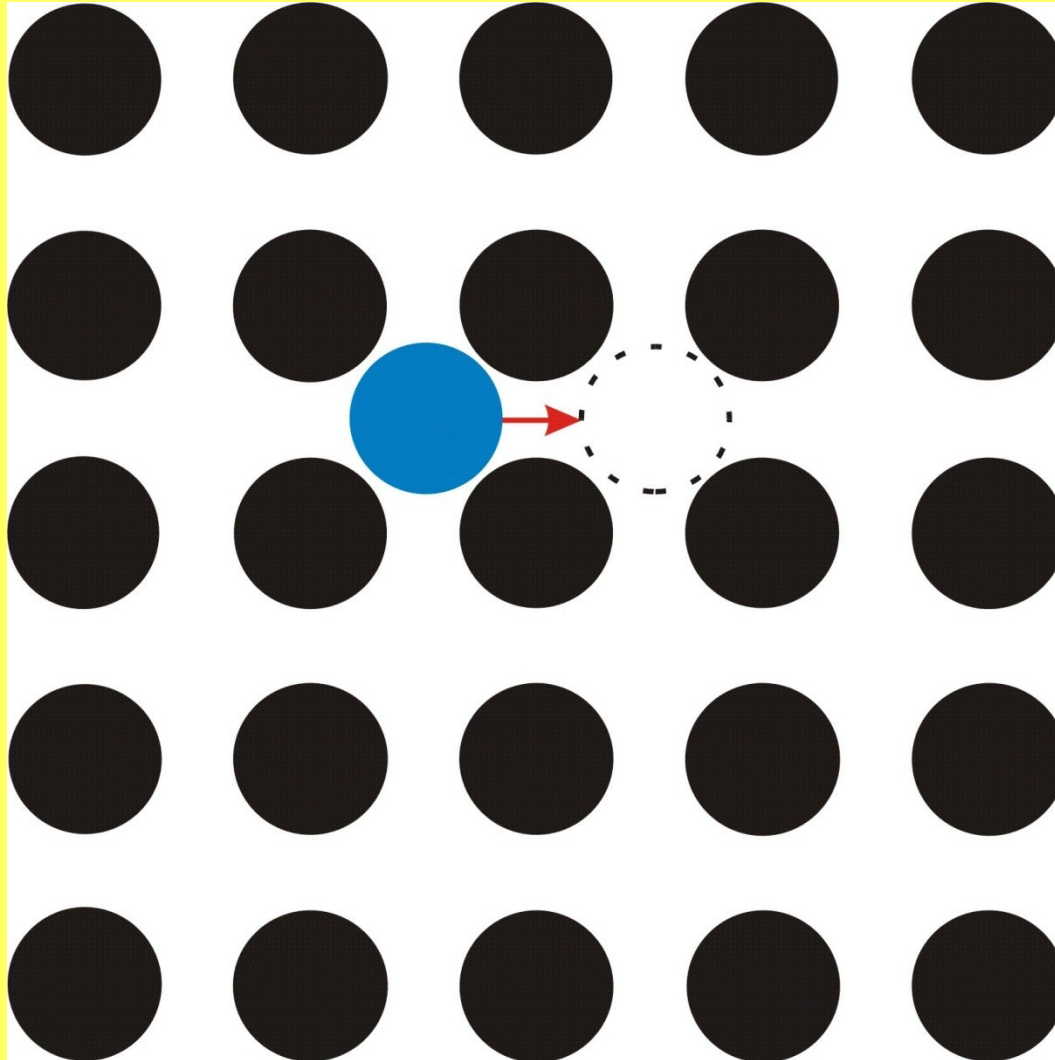
Schemat relaksacyjnego mechanizmu dyfuzji



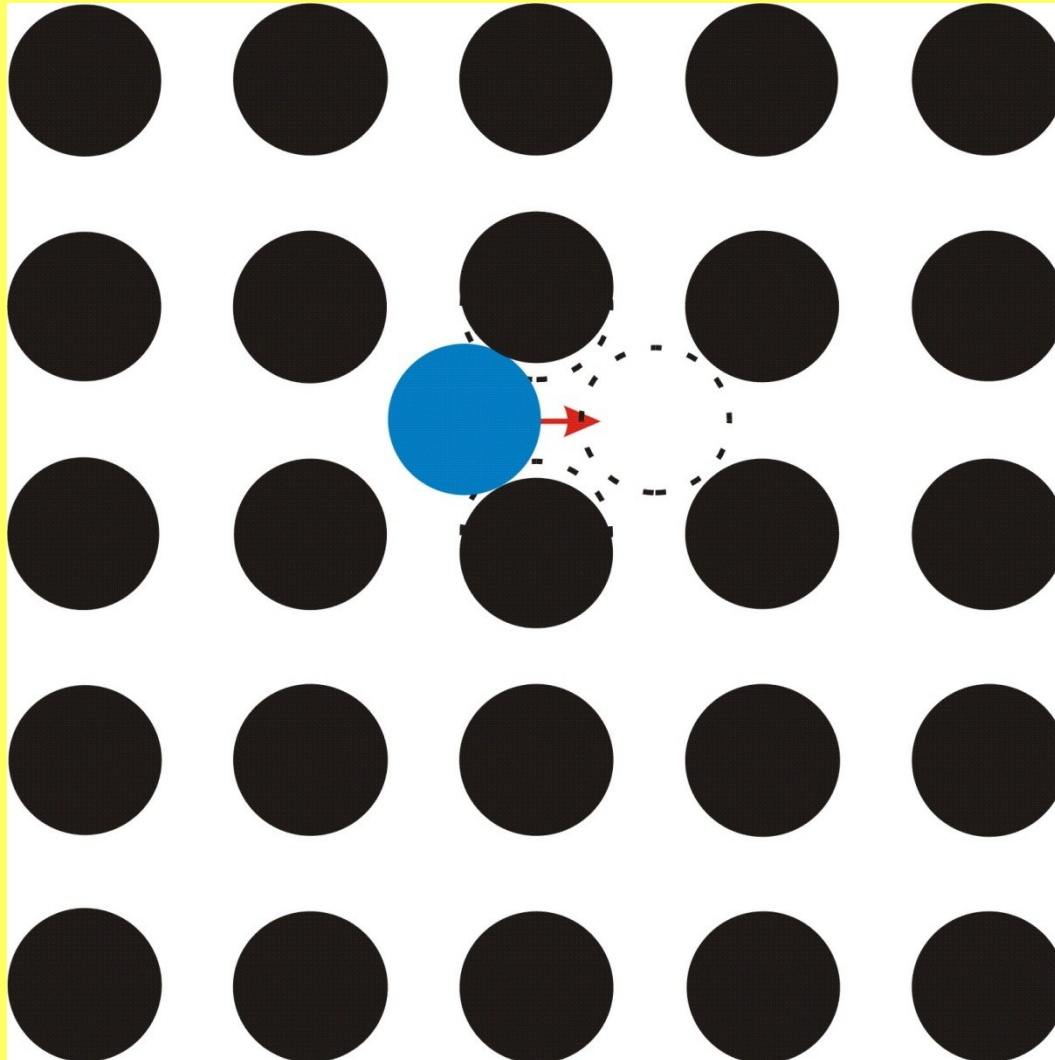
Schemat mechanizmu dyfuzji międzywęzłowej



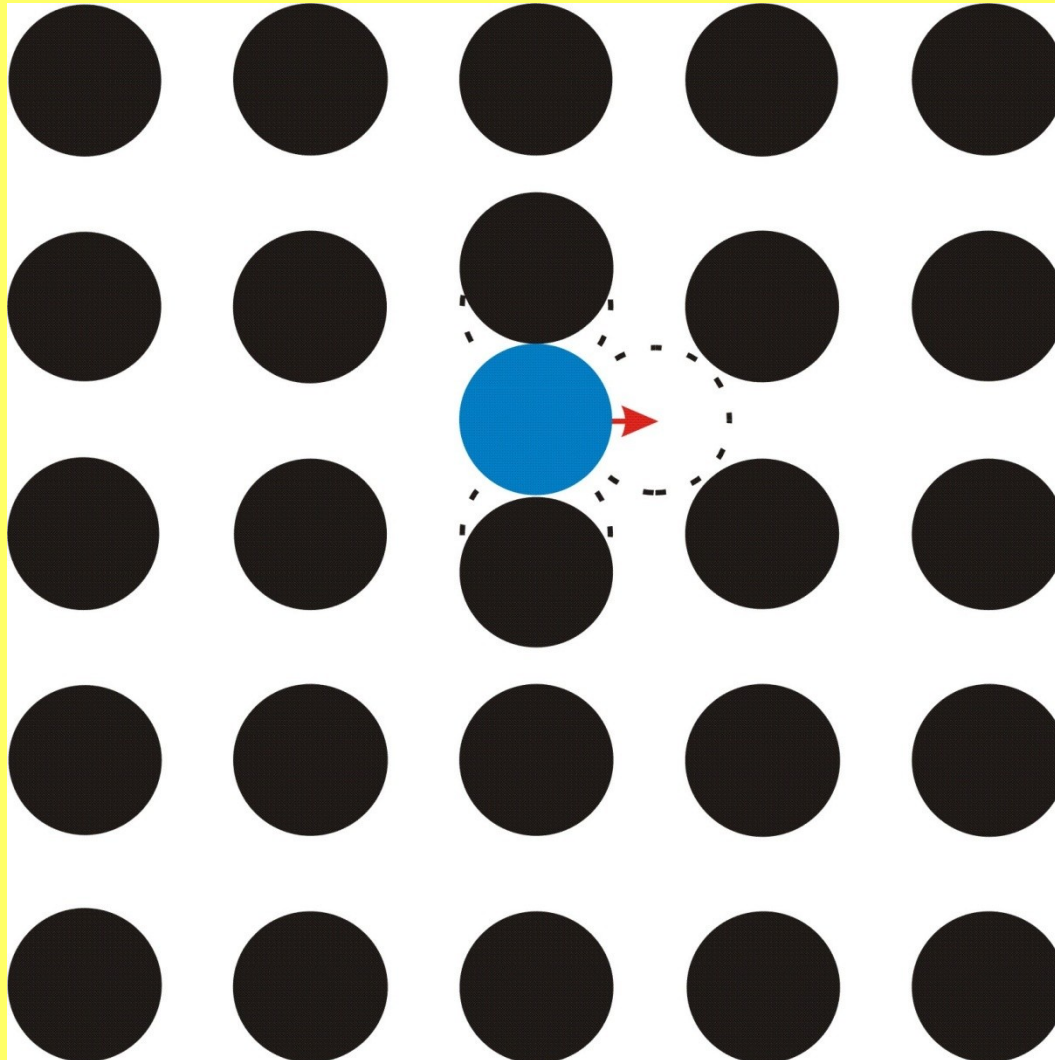
Schemat mechanizmu dyfuzji międzywęzłowej



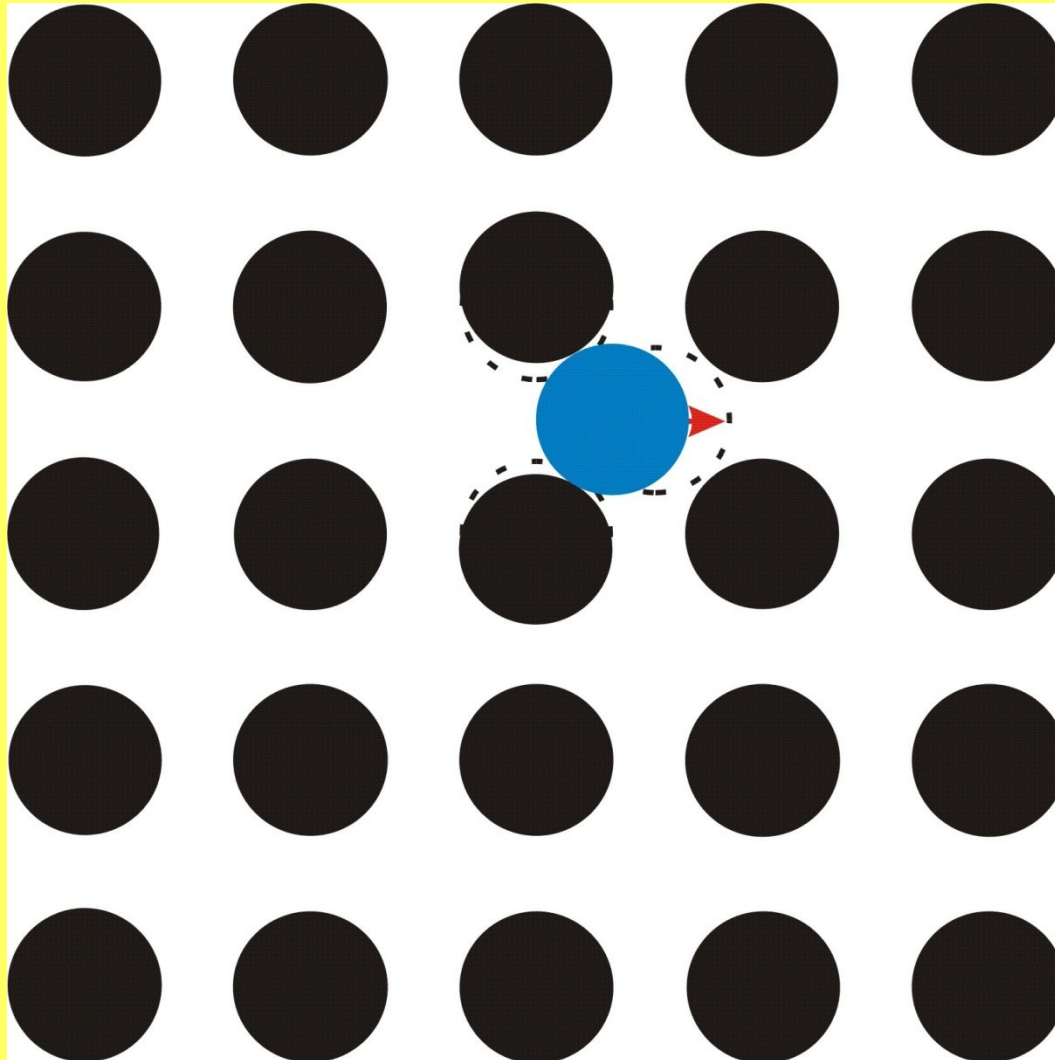
Schemat mechanizmu dyfuzji międzywęzłowej



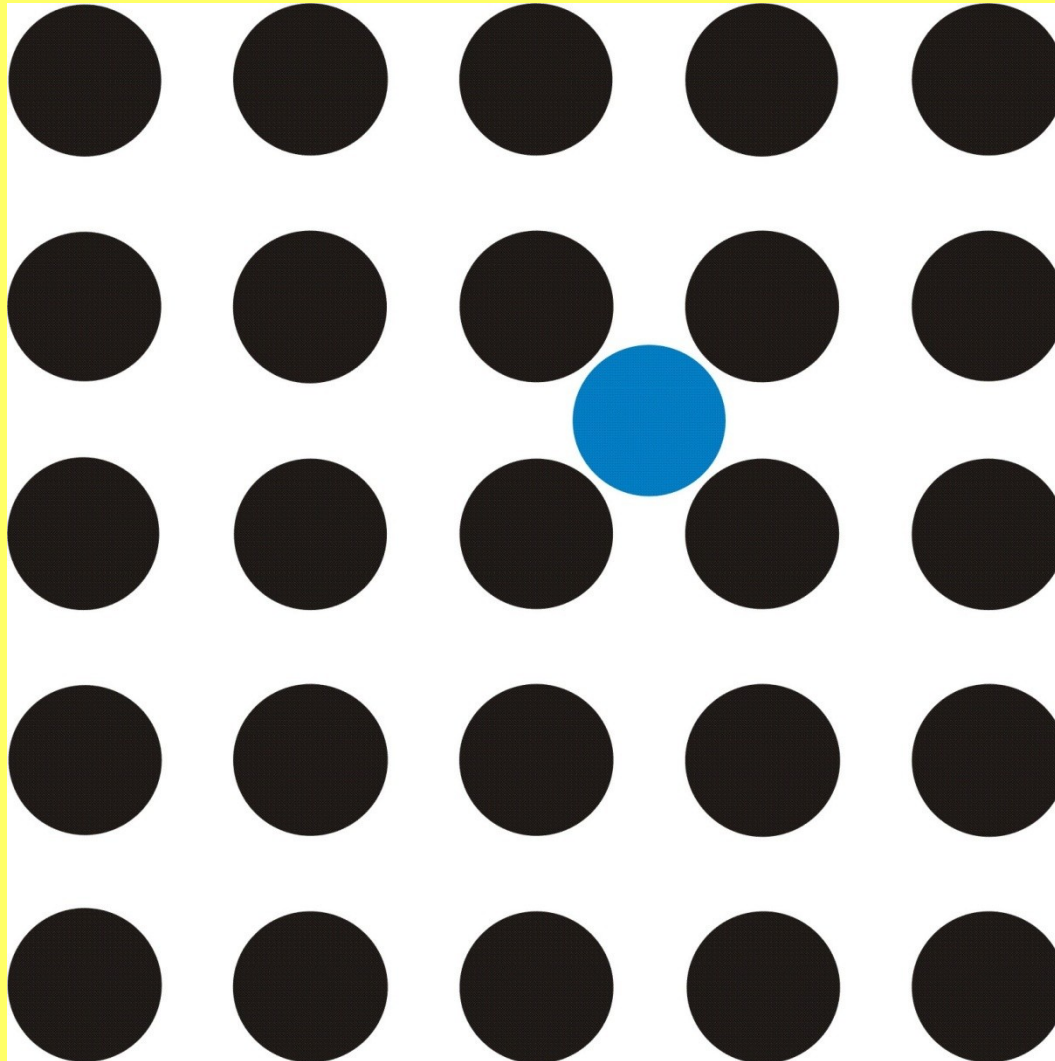
Schemat mechanizmu dyfuzji międzywęzłowej



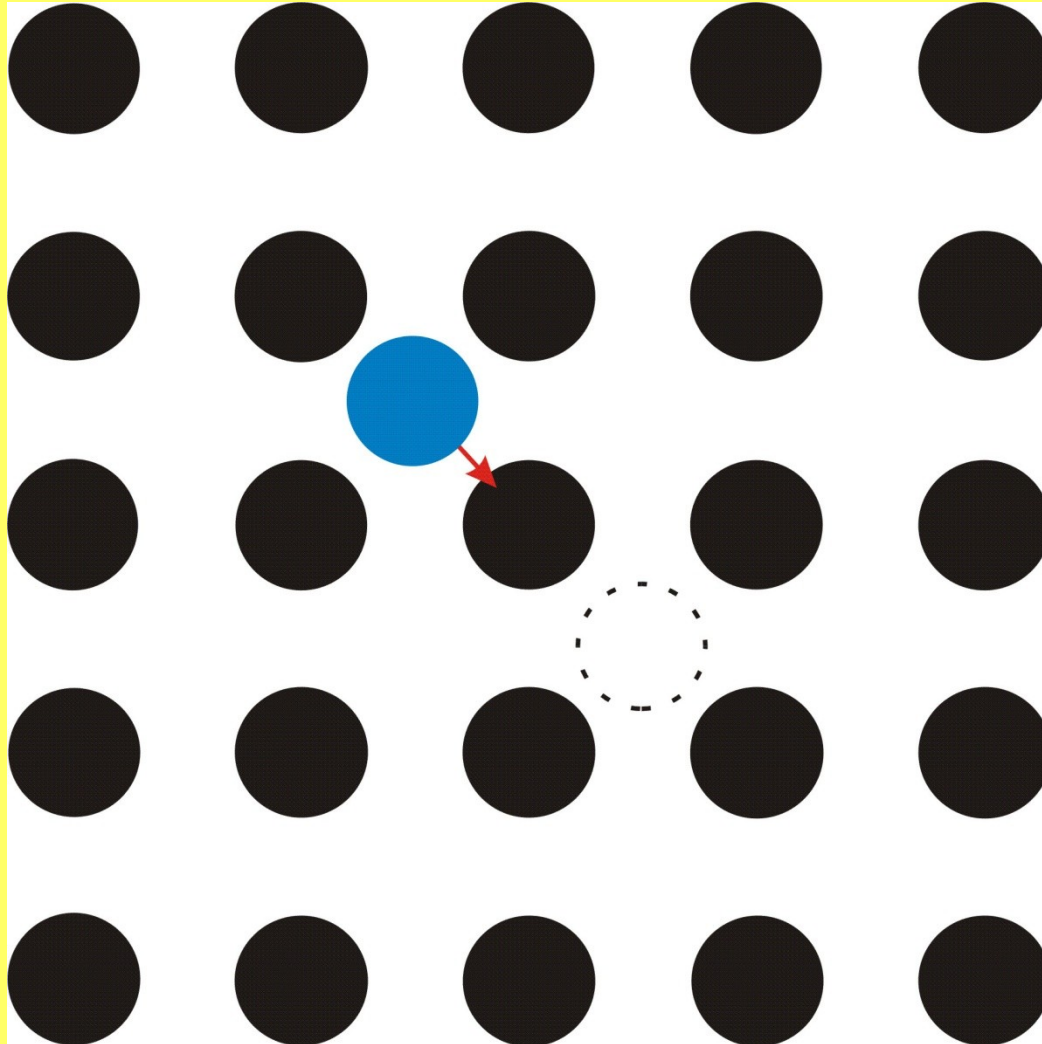
Schemat mechanizmu dyfuzji międzywęzłowej



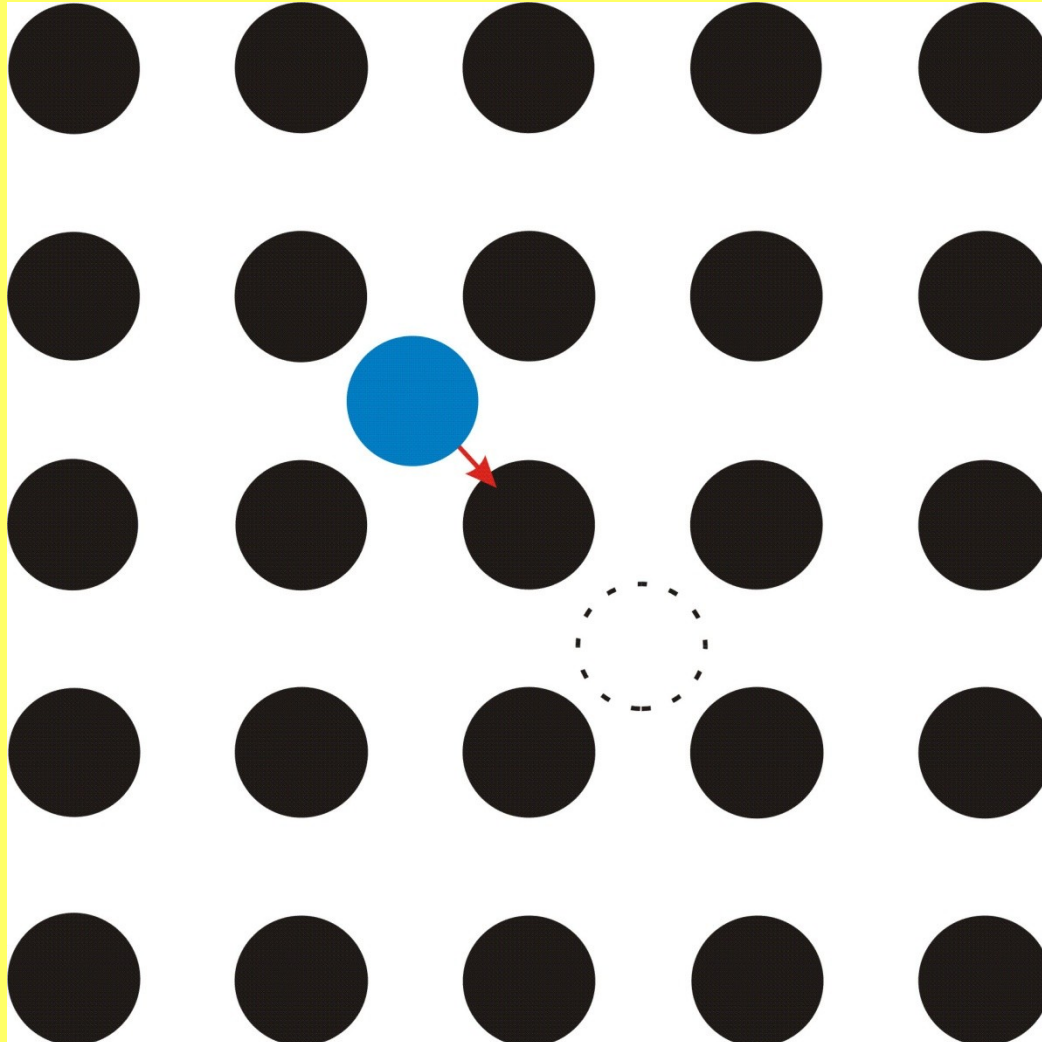
Schemat mechanizmu dyfuzji międzywęzłowej



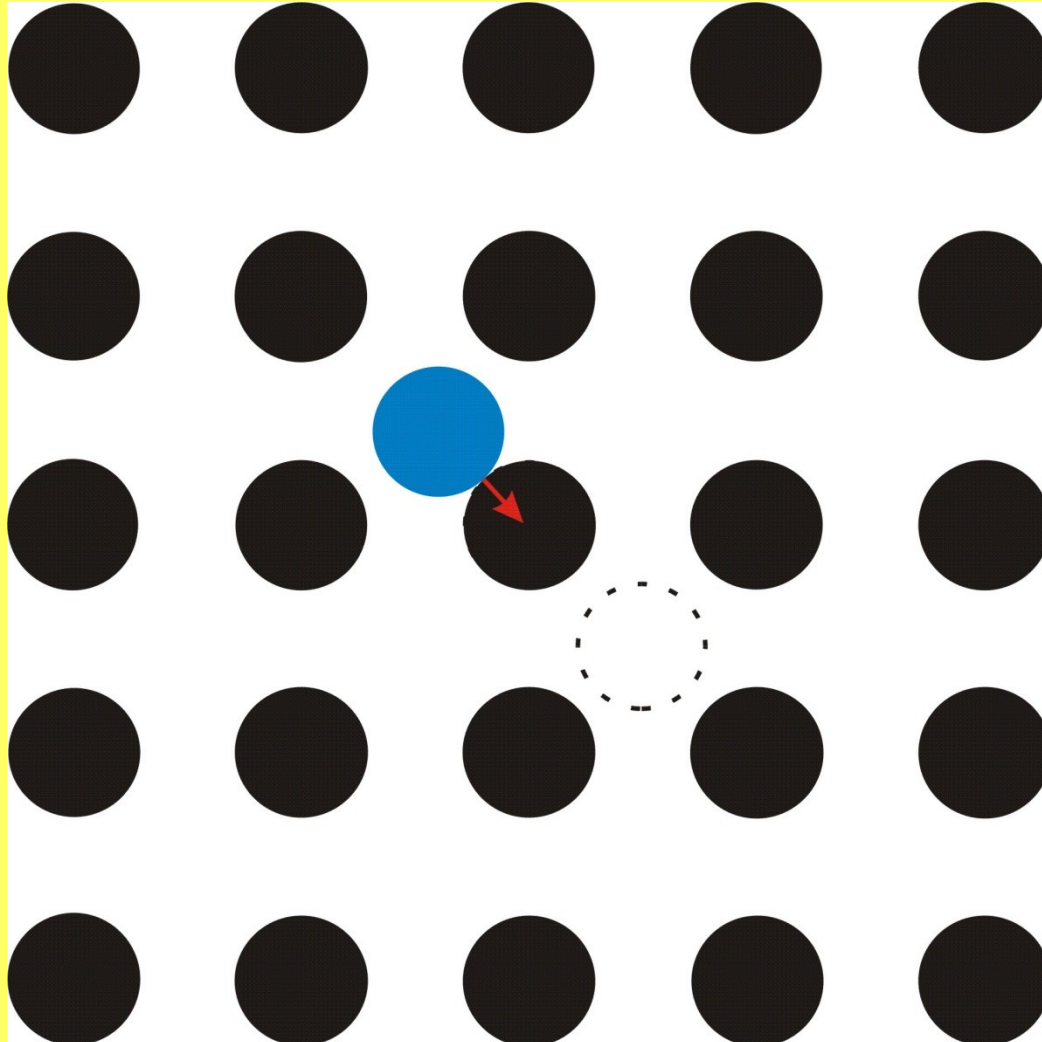
Schemat mechanizmu dyfuzji międzywęzłowej z wypieraniem - wariant kolinearny



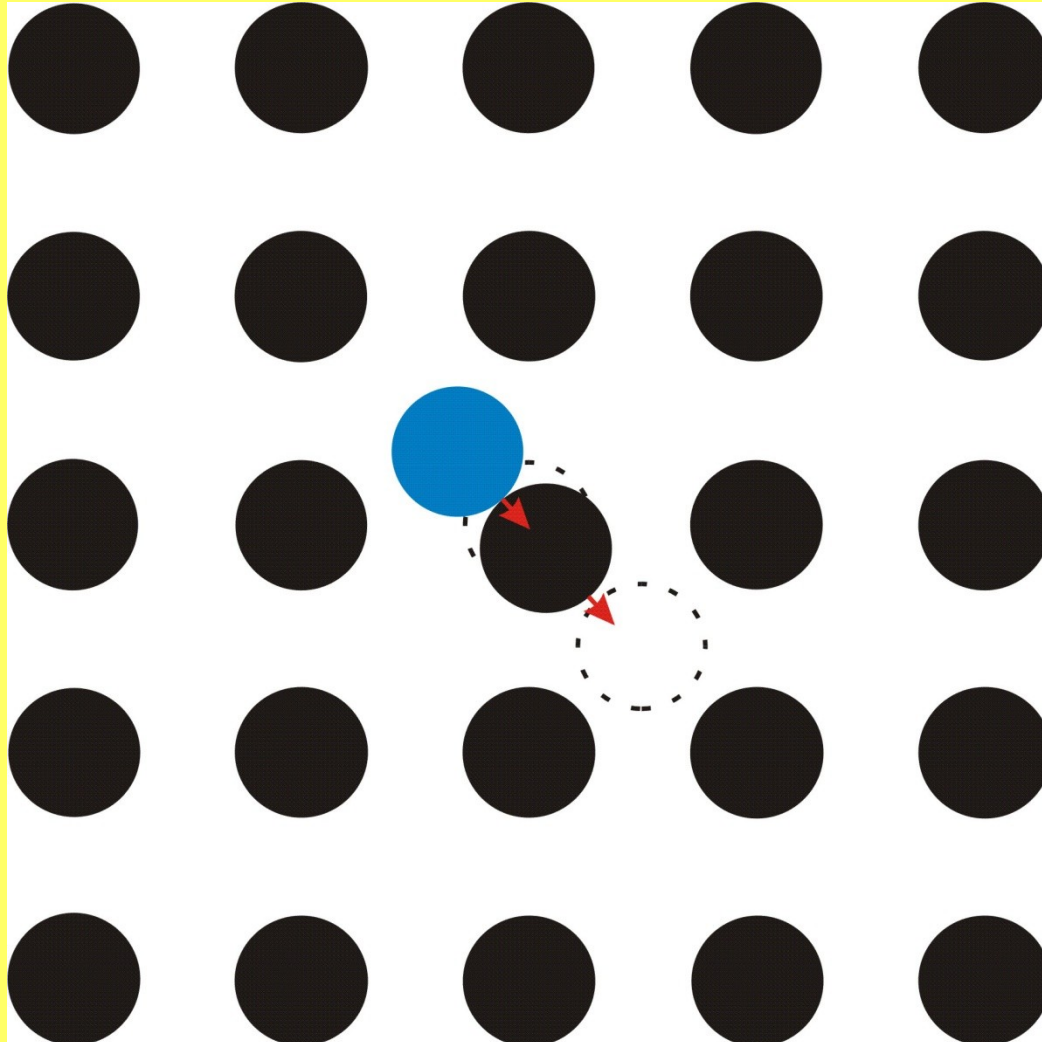
Schemat mechanizmu dyfuzji międzywęzłowej z wypieraniem - wariant kolinearny



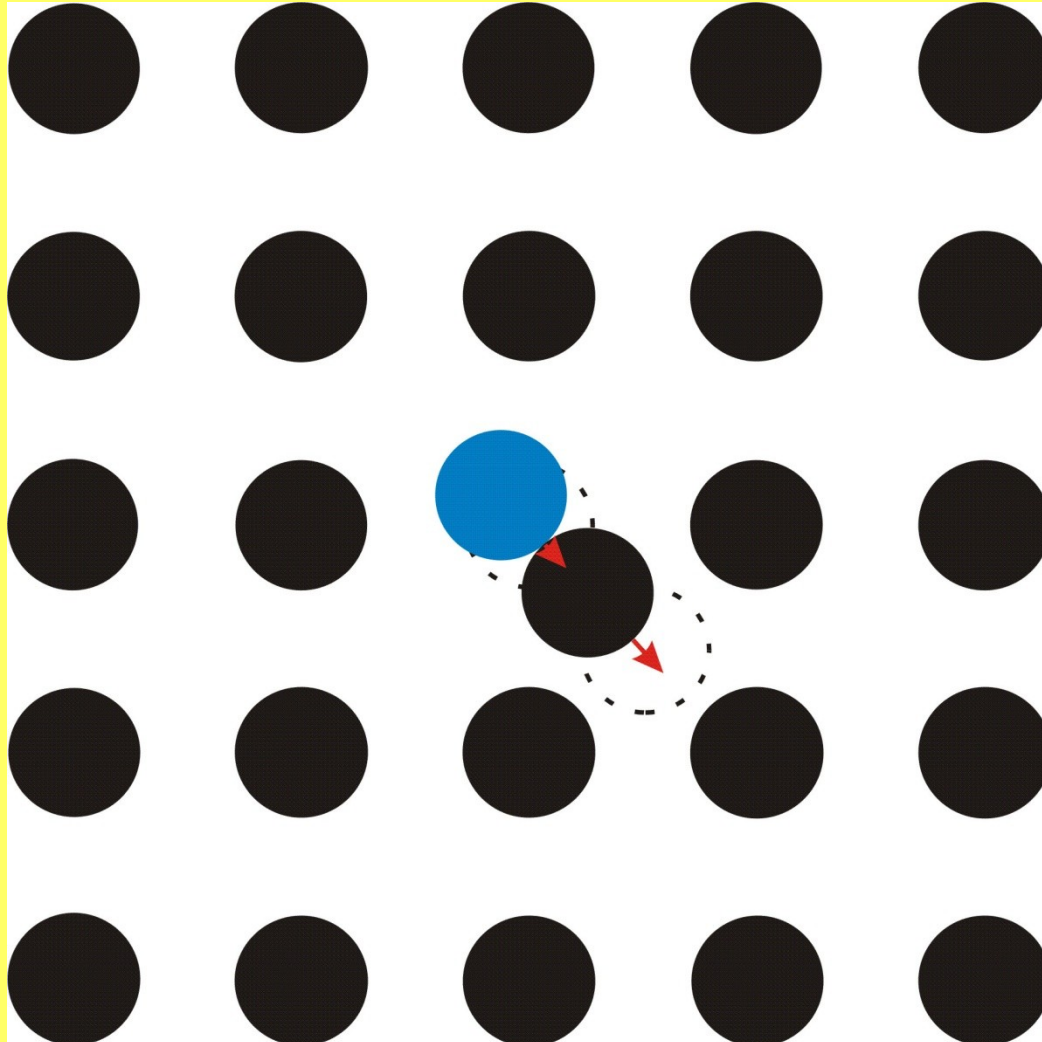
Schemat mechanizmu dyfuzji międzywęzłowej z wypieraniem - wariant kolinearny



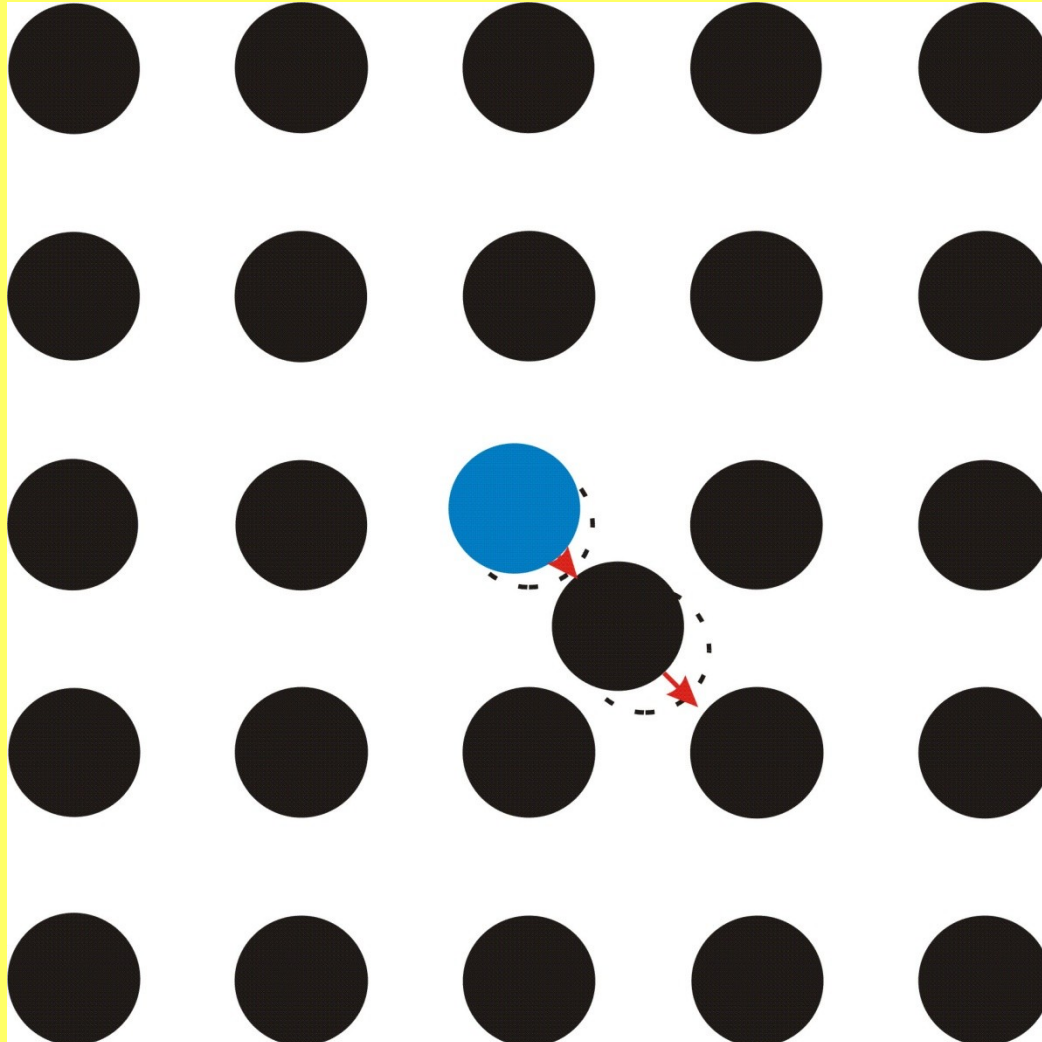
Schemat mechanizmu dyfuzji międzywęzłowej z wypieraniem - wariant kolinearny



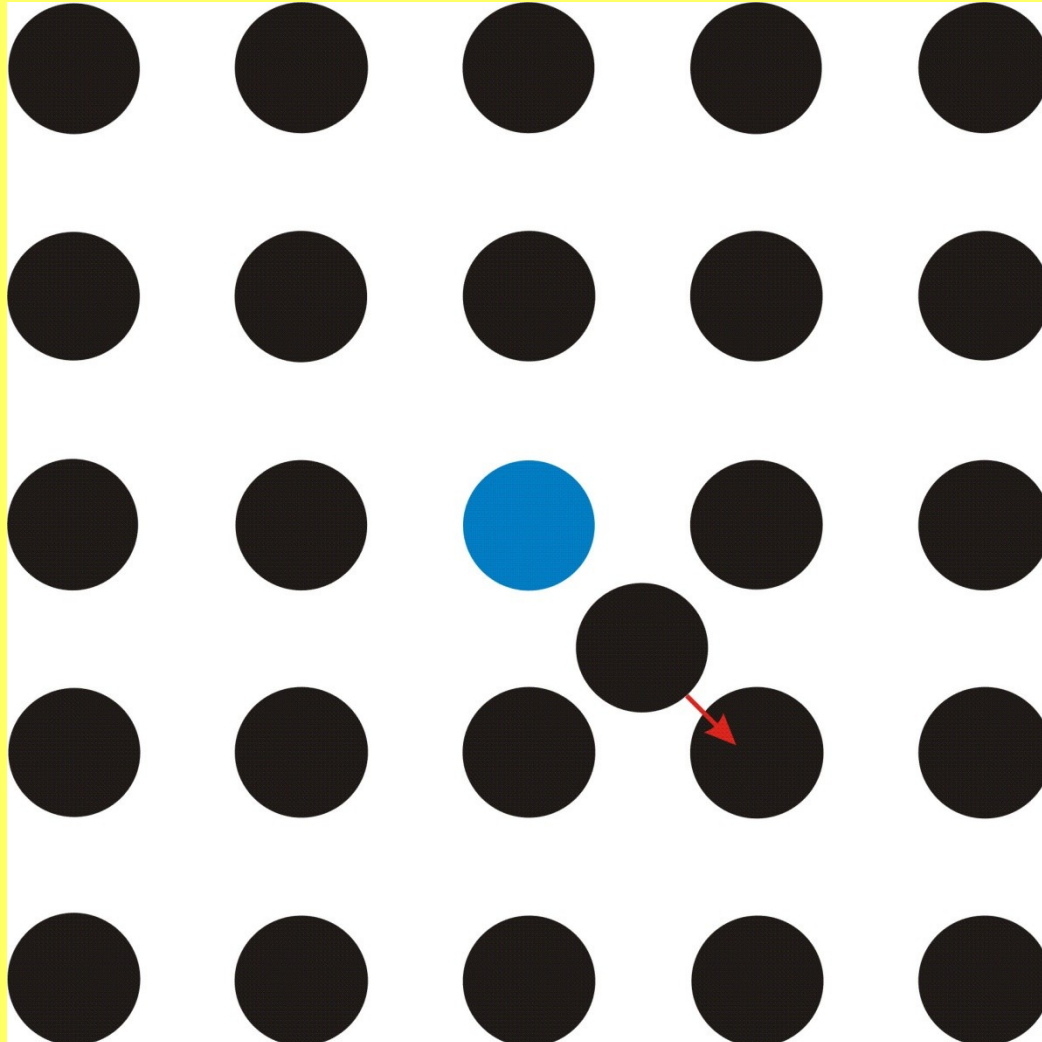
Schemat mechanizmu dyfuzji międzywęzłowej z wypieraniem - wariant kolinearny



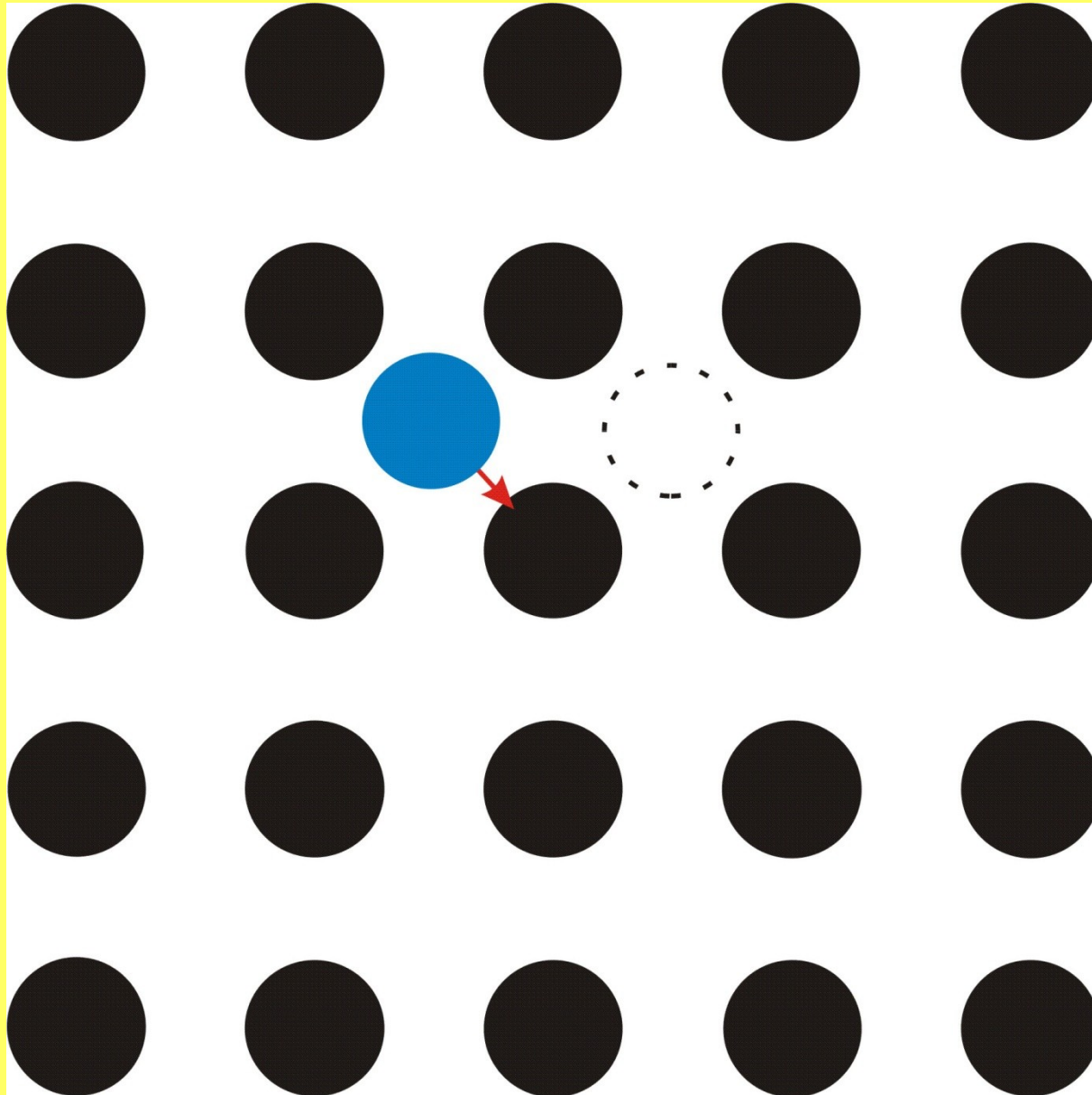
Schemat mechanizmu dyfuzji międzywęzłowej z wypieraniem - wariant kolinearny



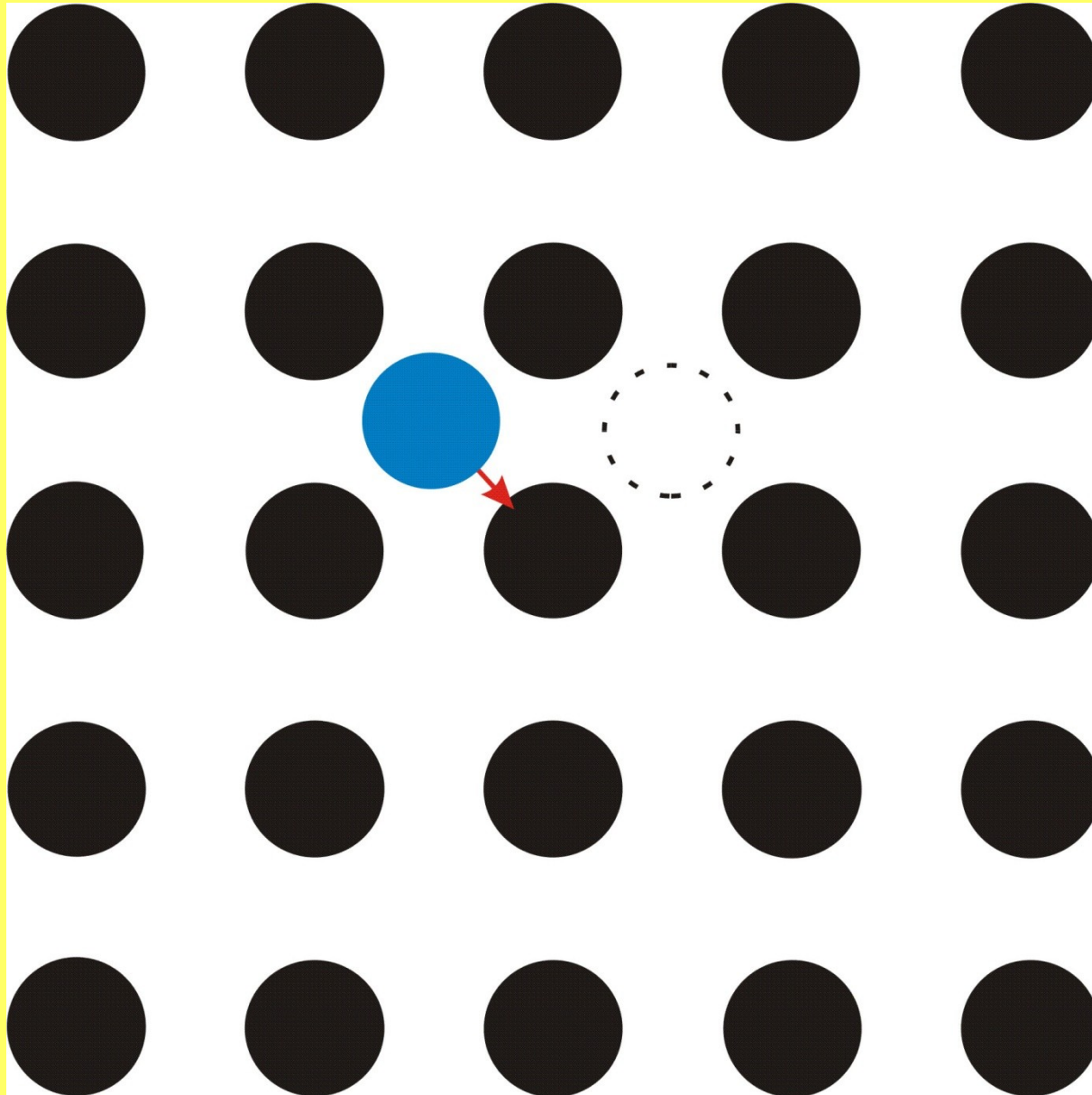
Schemat mechanizmu dyfuzji międzywęzłowej z wypieraniem - wariant kolinearny



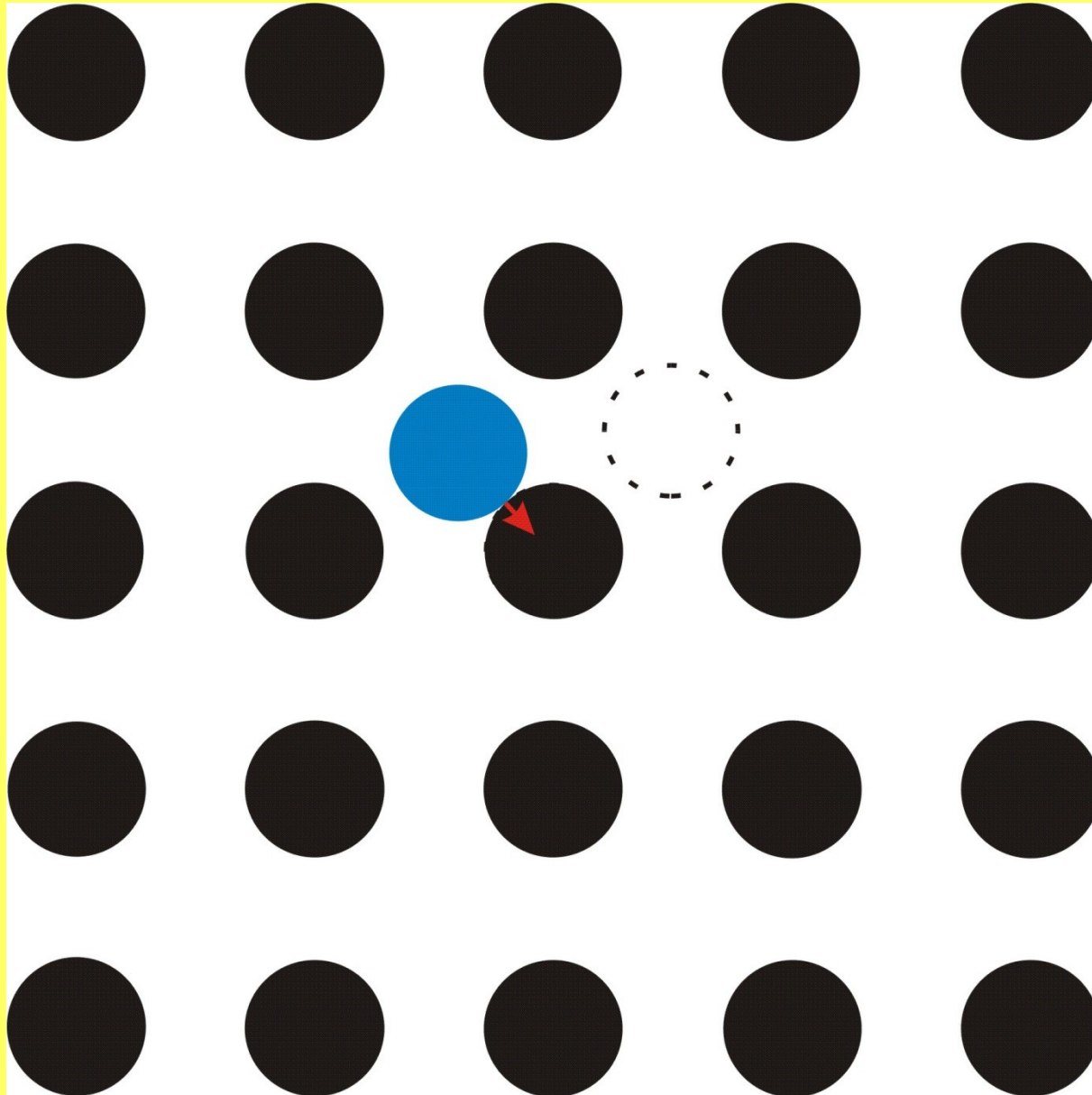
Schemat mechanizmu dyfuzji międzywęzłowej z wypieraniem - wariant niekolinearny



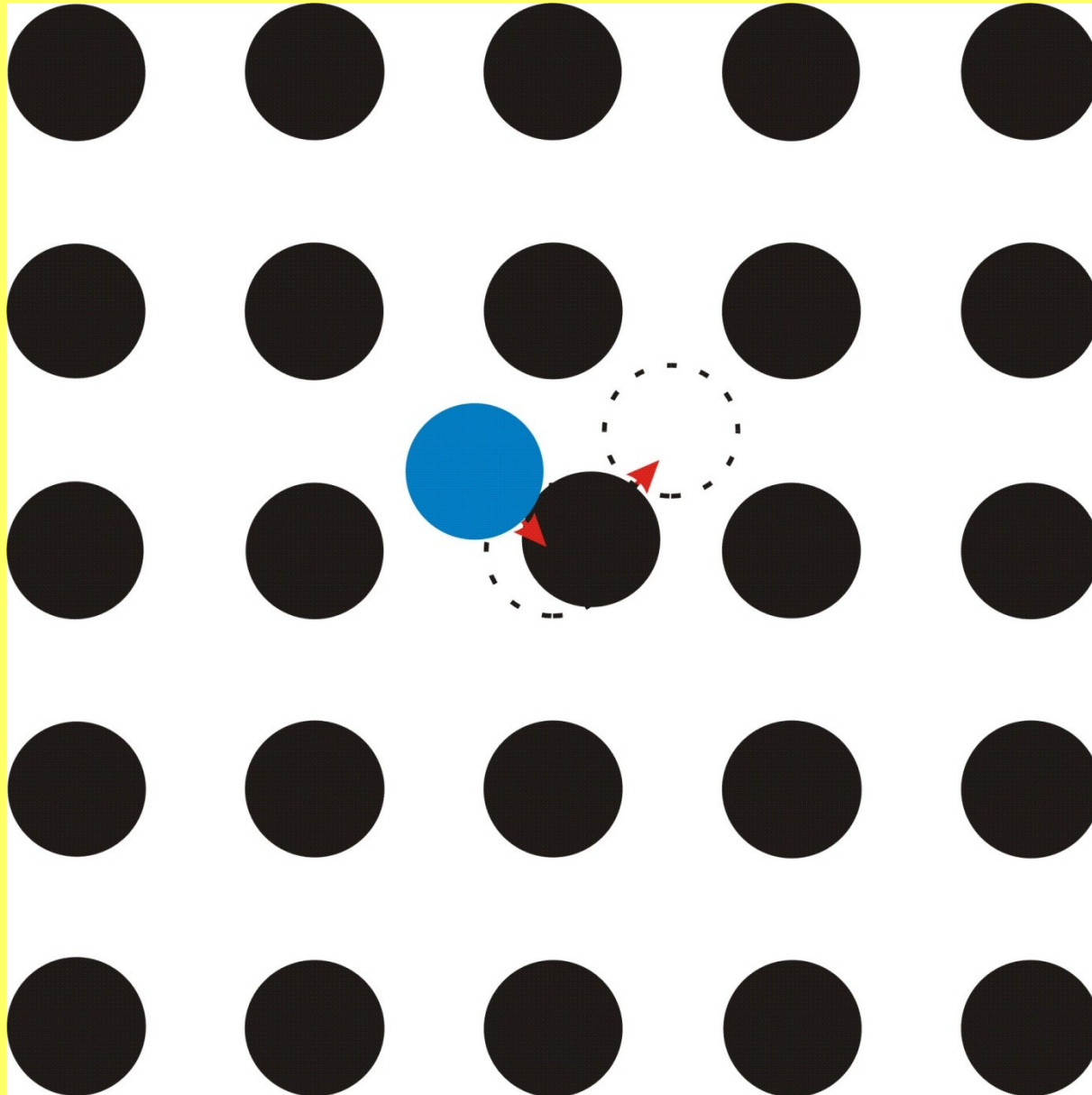
Schemat mechanizmu dyfuzji międzywęzłowej z wypieraniem - wariant niekolinearny



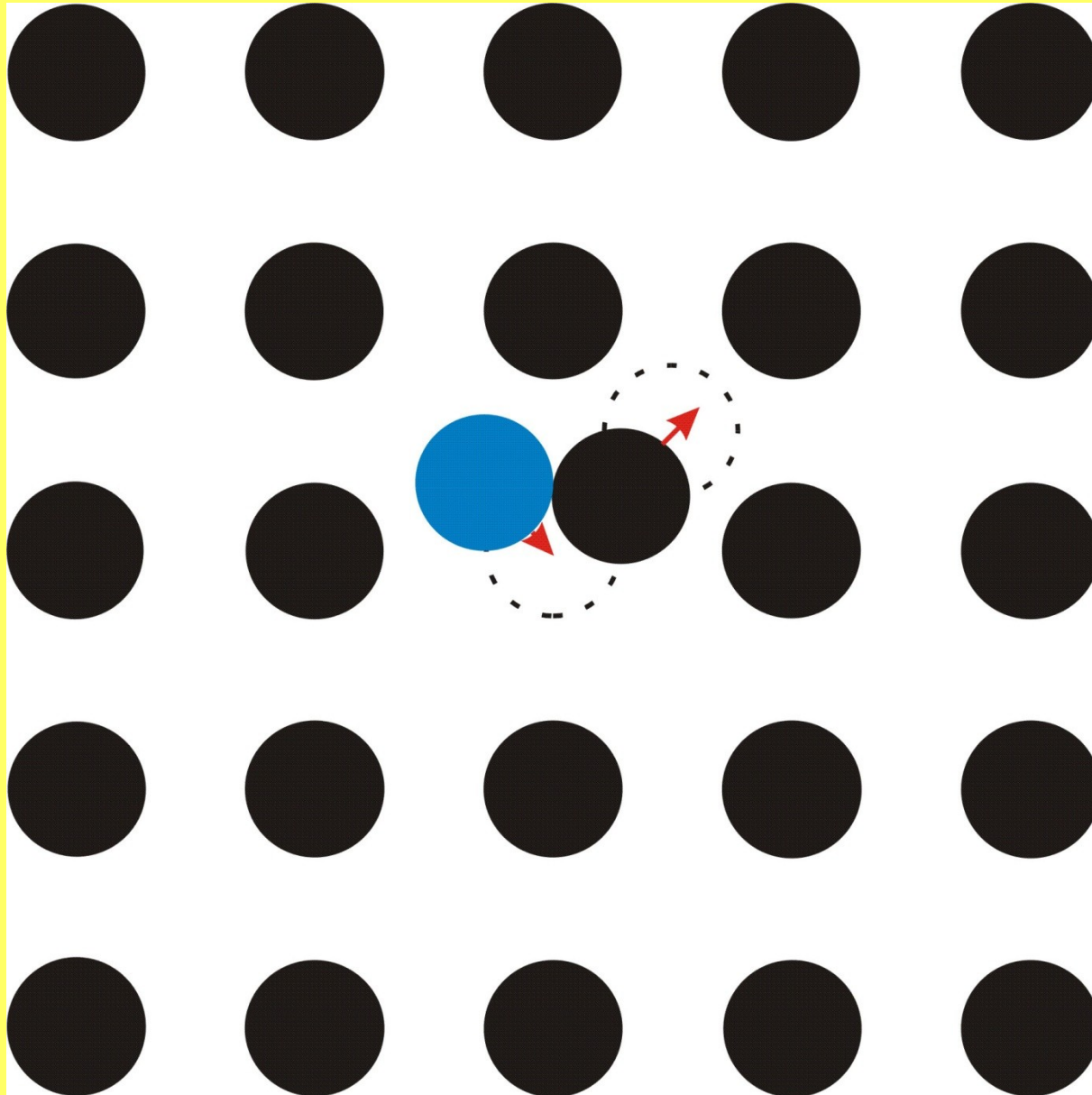
Schemat mechanizmu dyfuzji międzywęzłowej z wypieraniem - wariant niekolinearny



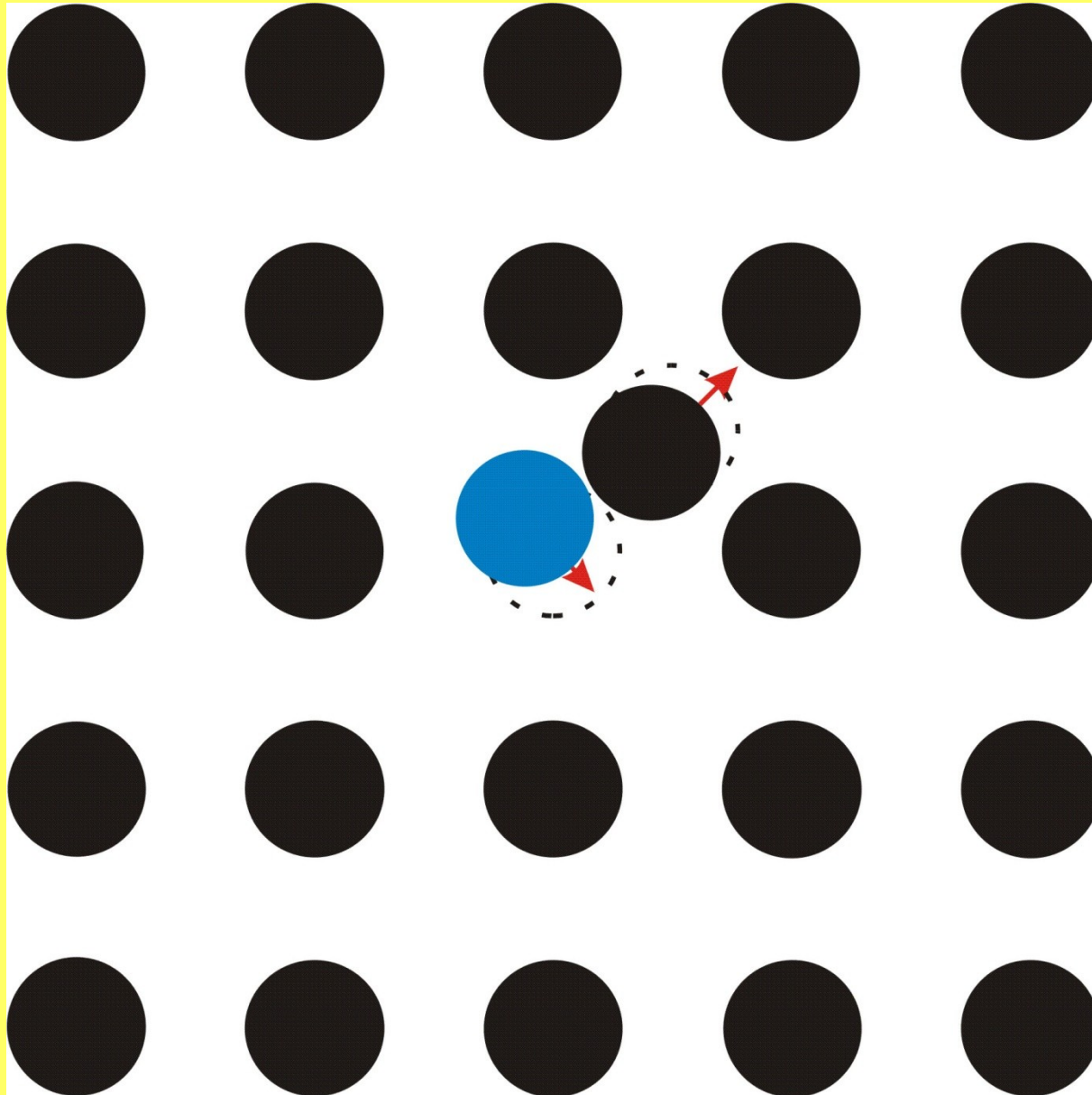
Schemat mechanizmu dyfuzji międzywęzłowej z wypieraniem - wariant niekolinearny



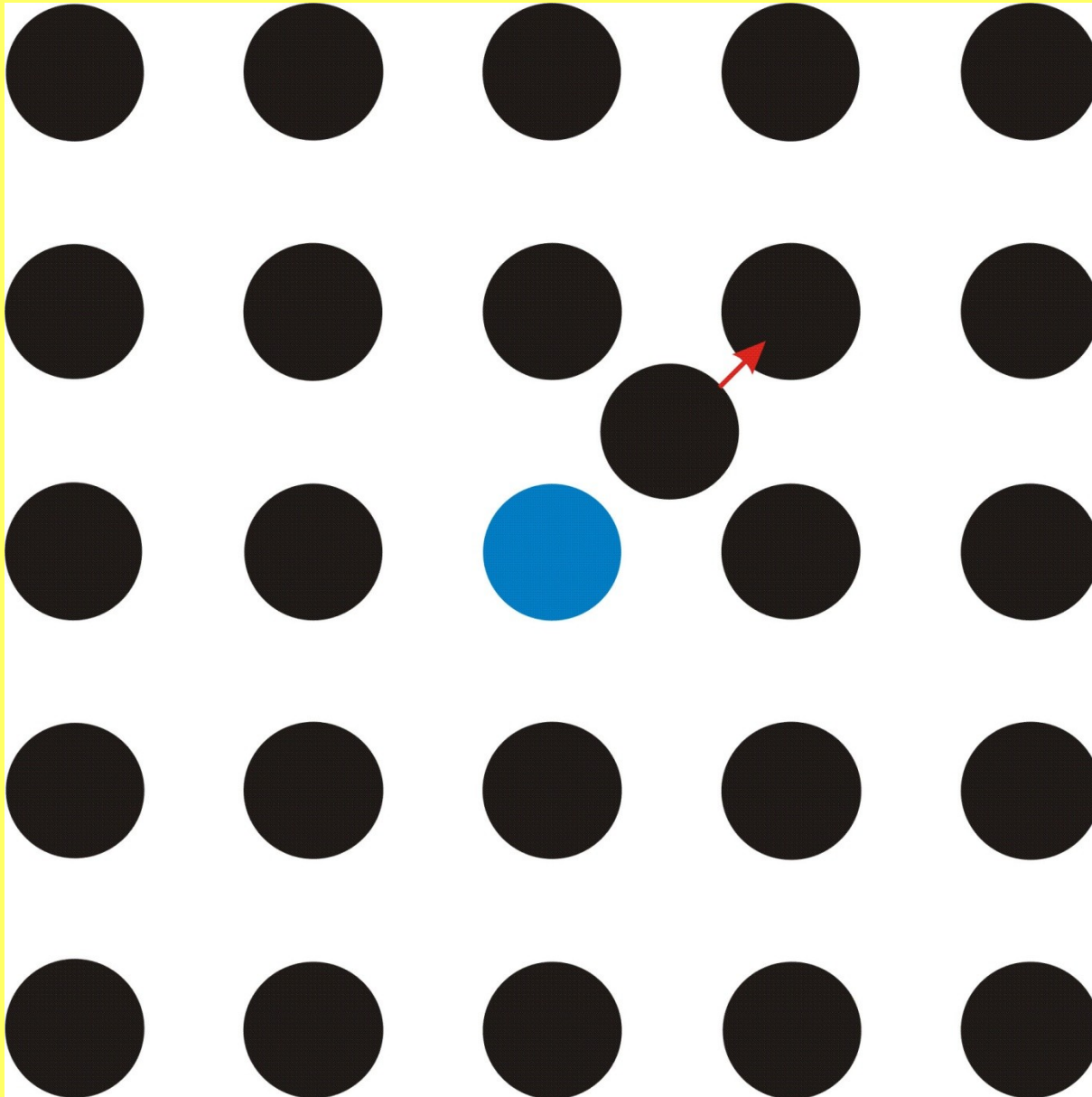
Schemat mechanizmu dyfuzji międzywęzłowej z wypieraniem - wariant niekolinearny



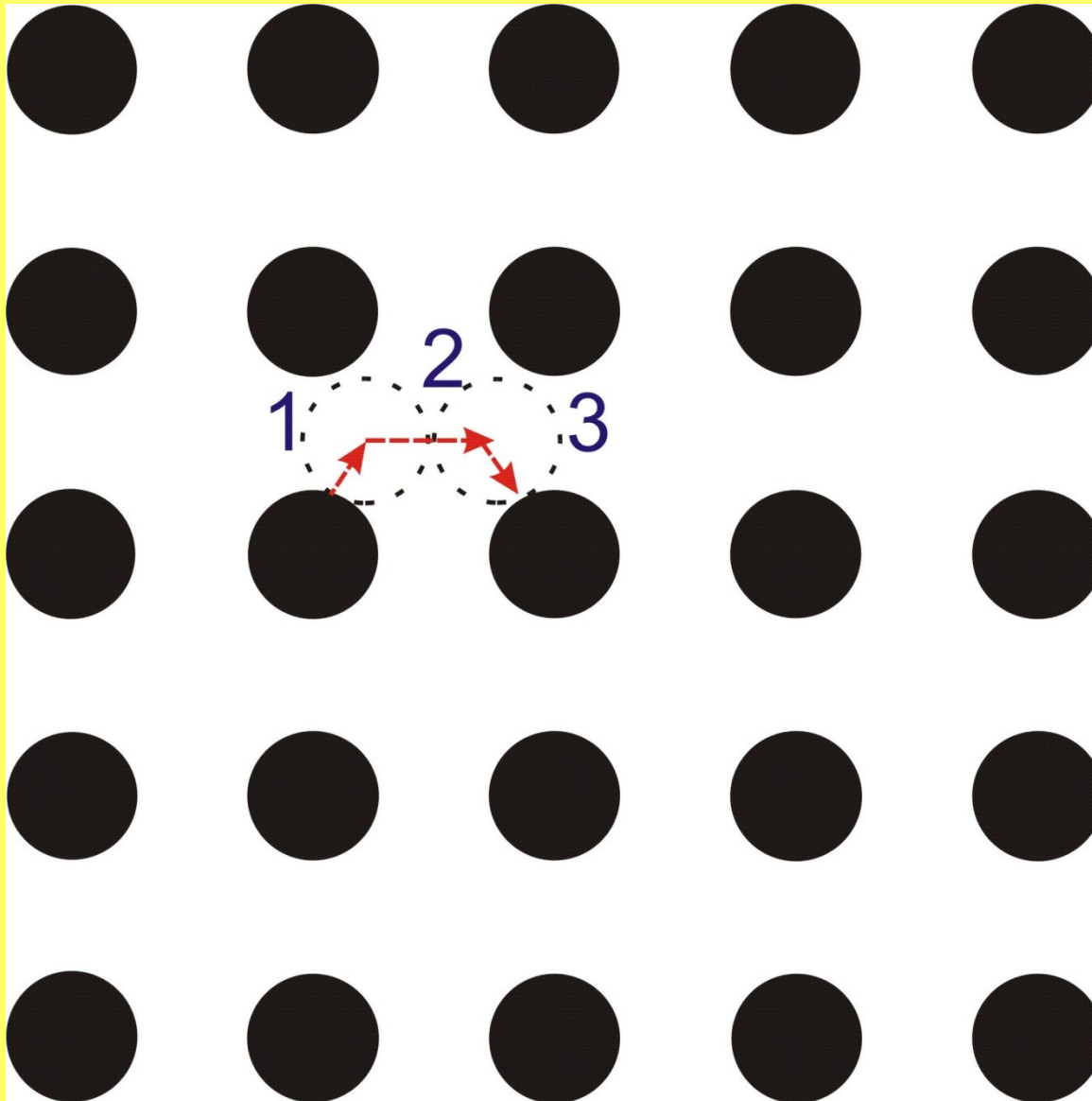
Schemat mechanizmu dyfuzji międzywęzłowej z wypieraniem - wariant niekolinearny



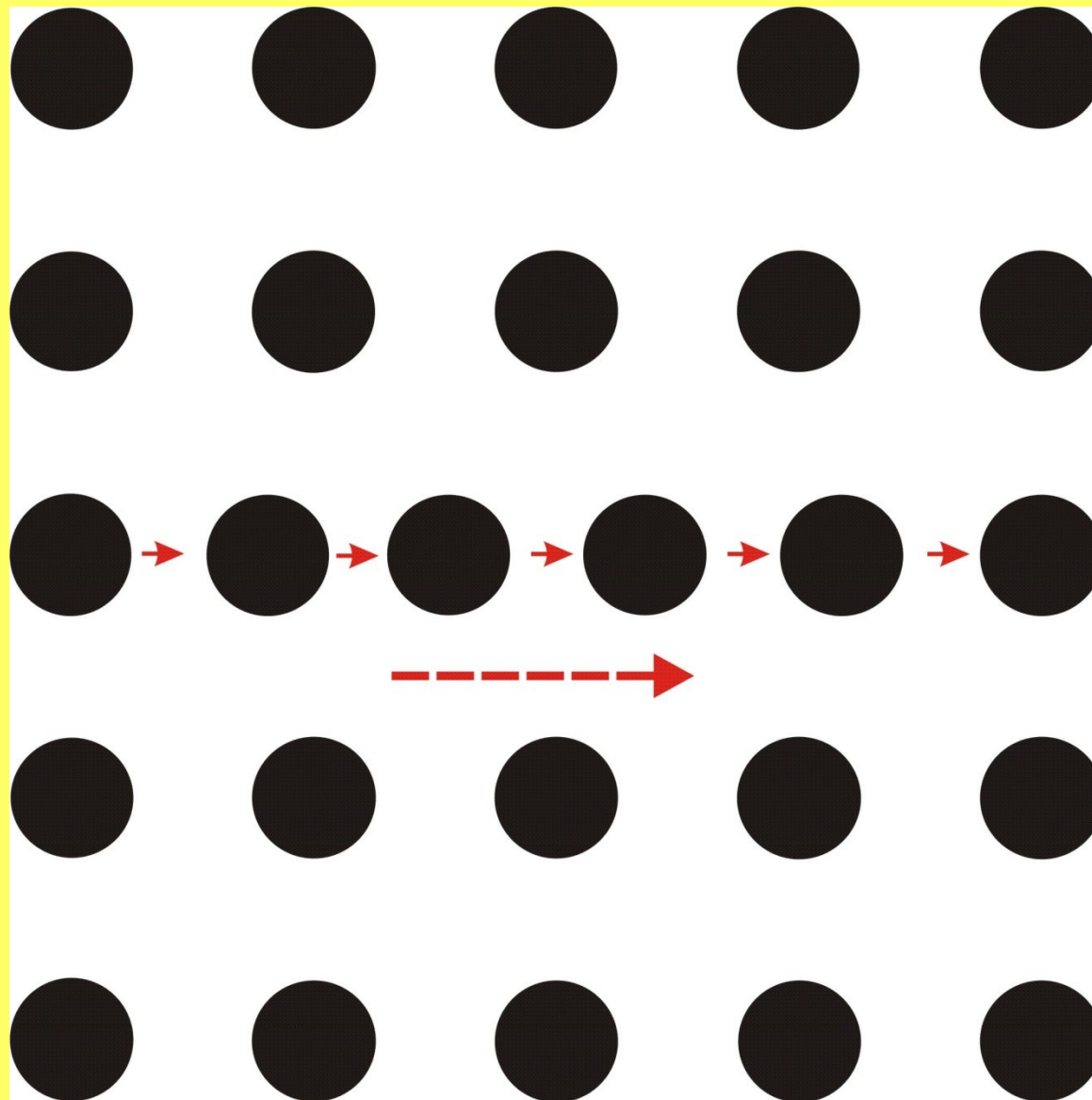
Schemat mechanizmu dyfuzji międzywęzłowej z wypieraniem - wariant niekolinearny



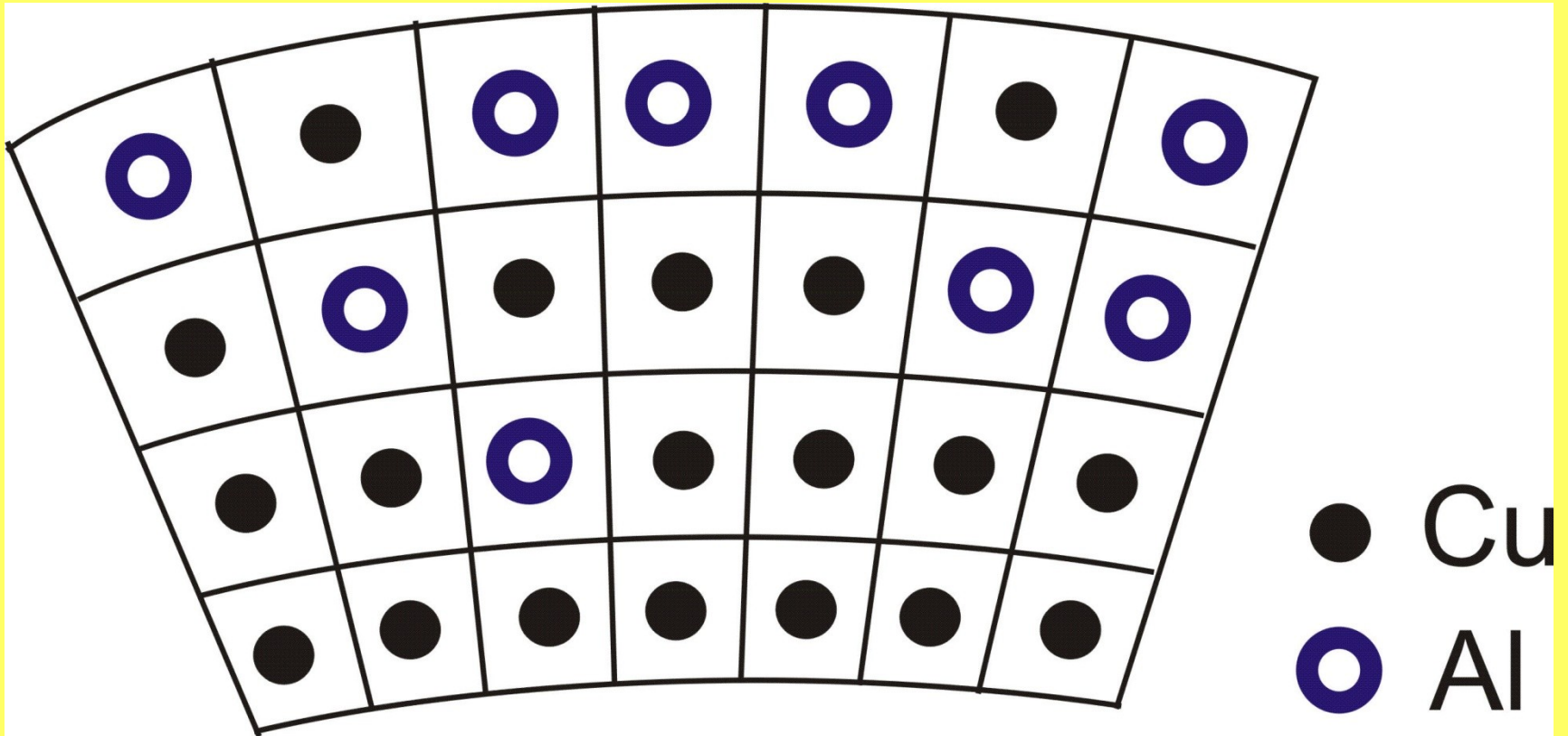
Schemat mechanizmu dyfuzji rezonansowej - poszczególne etapy



Schemat mechanizmu dyfuzji według mechanizmu spiętrzenia



Model mechanizmu dyfuzji wstępnej



Współczynnik dyfuzji defektów dla nieskorelowanych przeskoków defektów - mikroskopowy współczynnik dyfuzji

$$D_d = \alpha a_0^2 \omega$$

gdzie:

α - współczynnik geometryczny, zależny od struktury kryształu i mechanizmu dyfuzji (dla sieci regularnej *bcc* i *fcc* oraz mech. dyf. międzywęzłowej $\alpha = 1$)

ω - częstość przeskoków

a_0 - droga, jaką przebywa atom w wyniku przeskoku z jednego położenia w drugie

Wzór Zenera na częstość przeskoków defektów

$$\bar{\omega} = \chi v \exp\left(-\frac{\Delta G_m}{R}\right) = \exp\left(\frac{\Delta S_m}{R}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H_m}{RT}\right)$$

gdzie:

χ - współczynnik przejścia, określający prawdopodobieństwo przeskoku atomu o odpowiednio dużej energii do kolejnego położenia bez powrotu do poprzedniej pozycji (dla metali $\chi = 1$),

v - współczynnik częstości (częstość Debye'a),

ΔG_m - zmiana entalpii swobodnej układu związana z przeskokiem,

ΔS_m i ΔH_m - odpowiednio zmiany entropii i entalpii tego procesu.

Podstawiając powyższe równanie do wzoru na D_d otrzymujemy następującą zależność, słuszną dla dowolnego mechanizmu dyfuzji defektów punktowych:

$$D_d = \alpha a_0^2 \chi v \exp\left(\frac{\Delta S_m}{R}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H_m}{RT}\right)$$

Współczynnik dyfuzji atomów - makroskopowy współczynnik dyfuzji własnej

$$D = \alpha a_0^2 \bar{\omega} \left(\frac{n_d}{n_a} \right) \quad \text{lub} \quad D = D_d \left(\frac{n_d}{n_a} \right)$$

gdzie:

n_d i n_a - odpowiednio liczba defektów i liczba atomów w położeniach węzłowych na jednostkę objętości

Dla związków wykazujących odstępstwo od stechiometrii stężenie defektów dominujących jest w przybliżeniu równe temu odstępstwu, zatem powyższe równanie można zapisać:

$$D = D_d = \left(\frac{y}{1-y} \right)$$

dla $y \ll 1$ $D = D_d y = D_d N_d$

Sens fizyczny współczynnika geometrycznego α

Mechanizm błędzenia przypadkowego

Zał.: wszystkie przeskoki dyfundującego atomu mogą zachodzić w dowolnych kierunkach oraz są one całkowicie przypadkowe i niezależne od siebie

Efektywne przesunięcie się atomu, R_n , w kryształce po n skokach:

$$R_n = S_1 + S_2 + \dots = \sum_{j=1}^n S_j$$

Prawdopodobieństwo przesunięcia się atomu, R_n^2 , w strukturze krystalicznej z jego położenia wyjściowego:

$$\overline{R_n^2} = \sum_{j=1}^n S_j^2 + 2 \sum_{j=1}^{n-1} \sum_{k=j+1}^n S_j S_k$$

Sens fizyczny współczynnika geometrycznego α c.d.

Jeśli: $|S_1| = |S_2| = |S_j| = S$ (struktury regularne)

oraz jeśli poszczególne przeskoki są przypadkowe i nieskorelowane ze sobą, to średni kwadrat przemieszczenia się frontu dyfundującej substancji $\overline{R_n^2}$ w trójwymiarowej przestrzeni wyraża zależność

$$\overline{R_n^2} = 6Dt$$

gdzie:

t - czas, w którym nastąpiło przemieszczenie.

Współczynnik dyfuzji atomów c.d.

Stężenie defektów w kryształach nie wykazujących odstępstw od stechiometrii:

$$N_d = \exp\left(\frac{\Delta S_f}{R}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H_f}{RT}\right)$$

Po podstawieniu powyższego wzoru do równania na współczynnik dyfuzji atomów D ,
Przy wykorzystaniu zależności na współczynnik dyfuzji defektów D_d otrzymuje się
ogólną zależność na współczynnik dyfuzji defektów:

$$D = \alpha v_0^2 \chi \exp\left(\frac{\Delta S_f + \Delta S_m}{R}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H_f + \Delta H_m}{RT}\right)$$

gdzie:

ΔS_f i ΔH_f - odpowiednio entropia i entalpia powstawania danego typu defektów

Z powyższego równania wynika, że energia aktywacji dyfuzji atomów w kryształach zależy zarówno od energii koniecznej do powstania określonego rodzaju defektu, jak i od energii koniecznej do jego migracji w periodycznym polu sieci krystalicznej.

Współczynnik dyfuzji atomów c.d.

Zależność współczynnika dyfuzji od temperatury ma z reguły charakter wykładniczy:

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{E_D}{RT}\right)$$

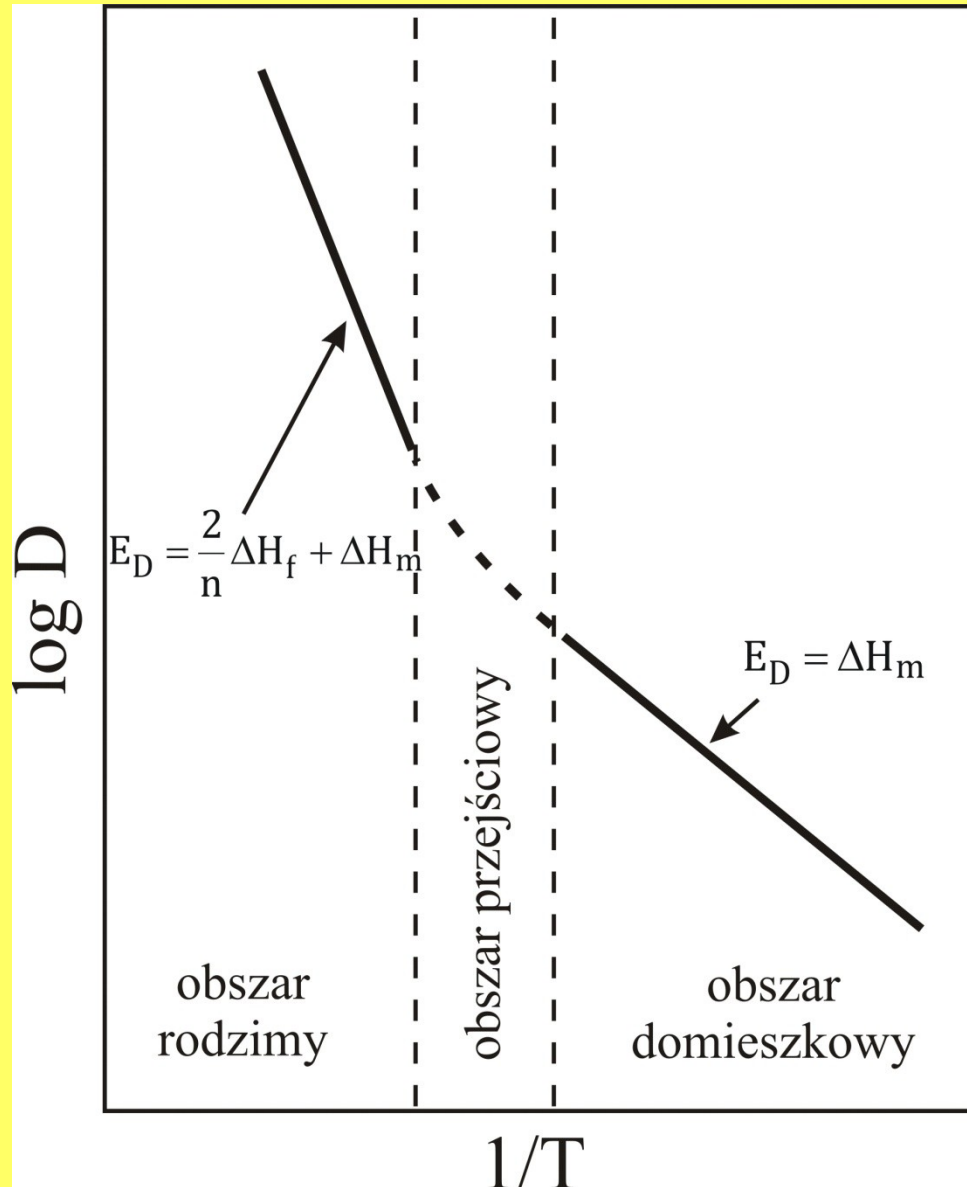
Z powyższych dwóch równań wynika zależność:

$$D = \alpha a_0^2 \chi v \exp\left(\frac{\Delta S_f + \Delta S_m}{R}\right)$$

Ponieważ stężenie defektów może być w określonym zakresie temperatur ściśle kontrolowane zawartością domieszki, zatem energia aktywacji dyfuzji równa się tylko energii aktywacji migracji i równanie przyjmuje postać:

$$D = N_d \alpha a_0^2 \chi v \exp\left(\frac{\Delta S_m}{R}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H_m}{RT}\right)$$

Zależność szybkości dyfuzji od temperatury w kryształach domieszkowanym



Współczynnik dyfuzji atomów c.d.

Współczynnik dyfuzji atomów lub jonów w kryształach wykazujących odstępstwa od stechiometrii jest funkcją ciśnienia utleniacza.

Współczynnik dyfuzji atomów dla związków $M_{1-y}X$:

$$D_M = \text{const} p_{X_2}^{1/n}$$

Współczynnik dyfuzji atomów dla związków $M_{1+y}X$:

$$D_M = \text{const} p_{X_2}^{-1/n}$$

dla warunków izotermicznych.

Ogólna zależność współczynnika dyfuzji własnej metalu w związkach typu $M_{1-y}X$ lub utleniacza w związkach typu MX_{1+x} od równowagowego ciśnienia utleniacza i temperatury:

$$D = \alpha a_0^2 \chi v p_{X_2}^{1/n} \exp\left(\frac{2}{n} \frac{\Delta S_f + \Delta S_m}{R}\right) \exp\left(-\frac{2}{n} \frac{\Delta H_f + \Delta H_m}{RT}\right)$$

Współczynnik dyfuzji atomów c.d.

Ogólna zależność współczynnika dyfuzji atomów w związkach typu $M_{1+y}X$ lub MX_{1-y} od równowagowego ciśnienia utleniacza i temperatury:

$$D = \alpha a_0^2 \chi v p_x^{-1/n} \exp\left(\frac{\frac{2}{n} \Delta S_f + \Delta S_m}{R}\right) \exp\left(-\frac{\frac{2}{n} \Delta H_f + \Delta H_m}{RT}\right)$$

Wyznaczona w pomiarach dyfuzji energia aktywacji tego procesu jest związana z ciepłem powstawania defektów i energią aktywacji dyfuzji zależnością:

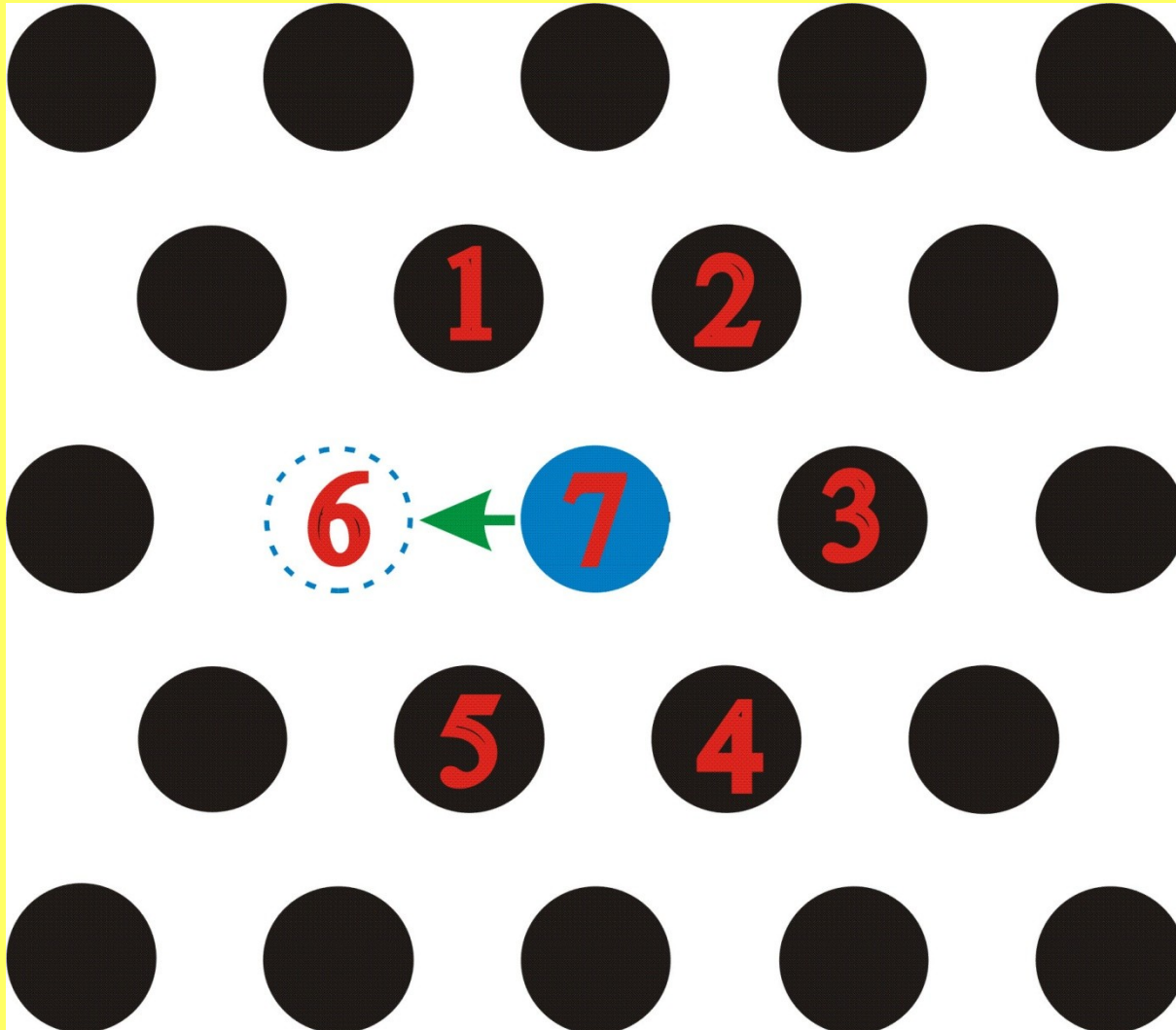
$$E_D = \frac{2}{n} \Delta H_f + \Delta H_m$$

Efekt korelacji

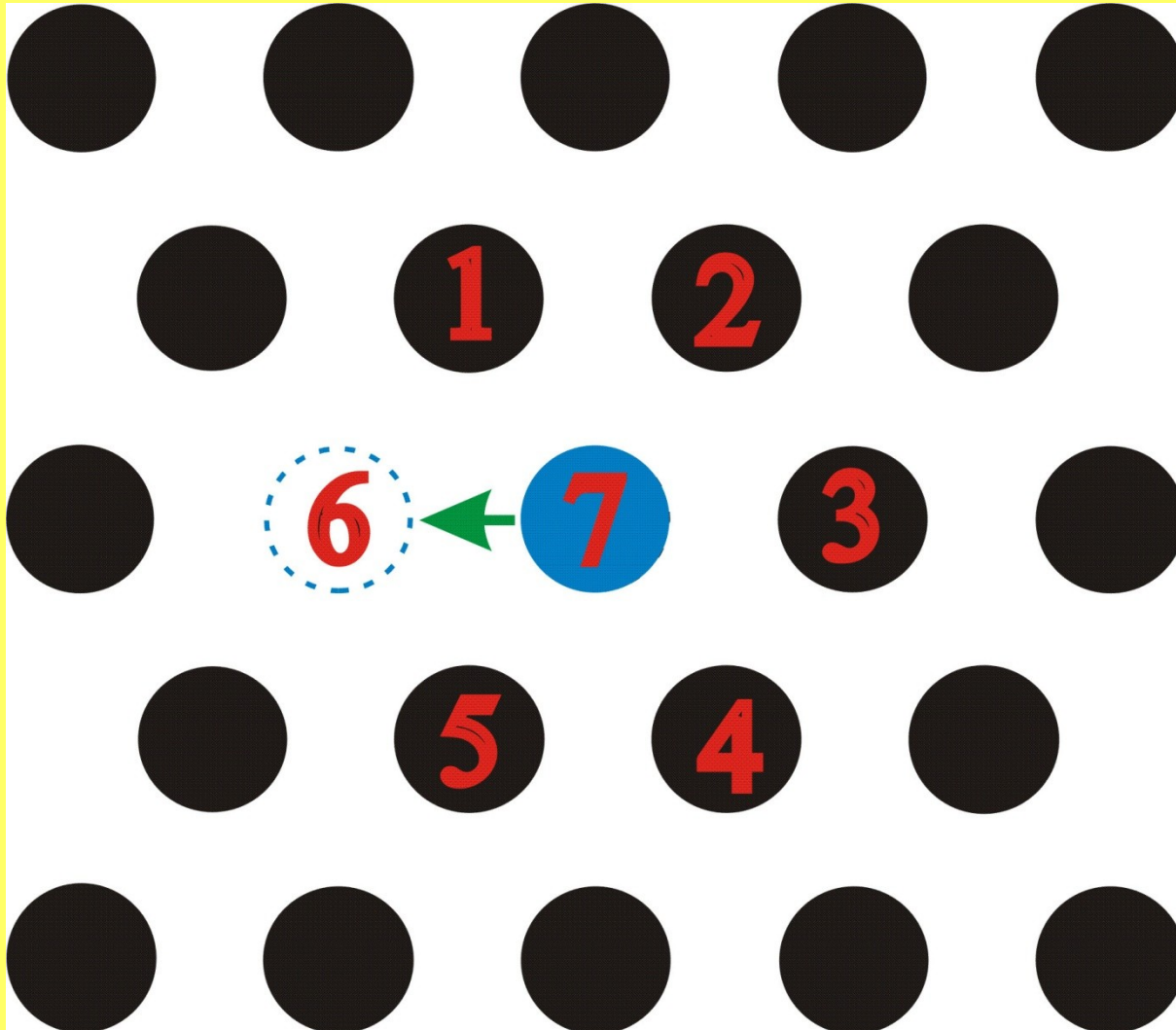
Dyfuzja defektów jest **procesem nieskorelowanym**, tzn. że kolejne przeskoki atomów odbywają się w całkowicie przypadkowych kierunkach (tzw. błądzenie przypadkowe).

Dyfuzja własna promieniotwórczego wskaźnika (traseira) w sieci krystalicznej metalu lub związku typu MX jest **procesem skorelowanym**, który zachodzi według *mechanizmu wakancyjnego* bądź też według *mechanizmu międzywęzłowego z wypieraniem*.

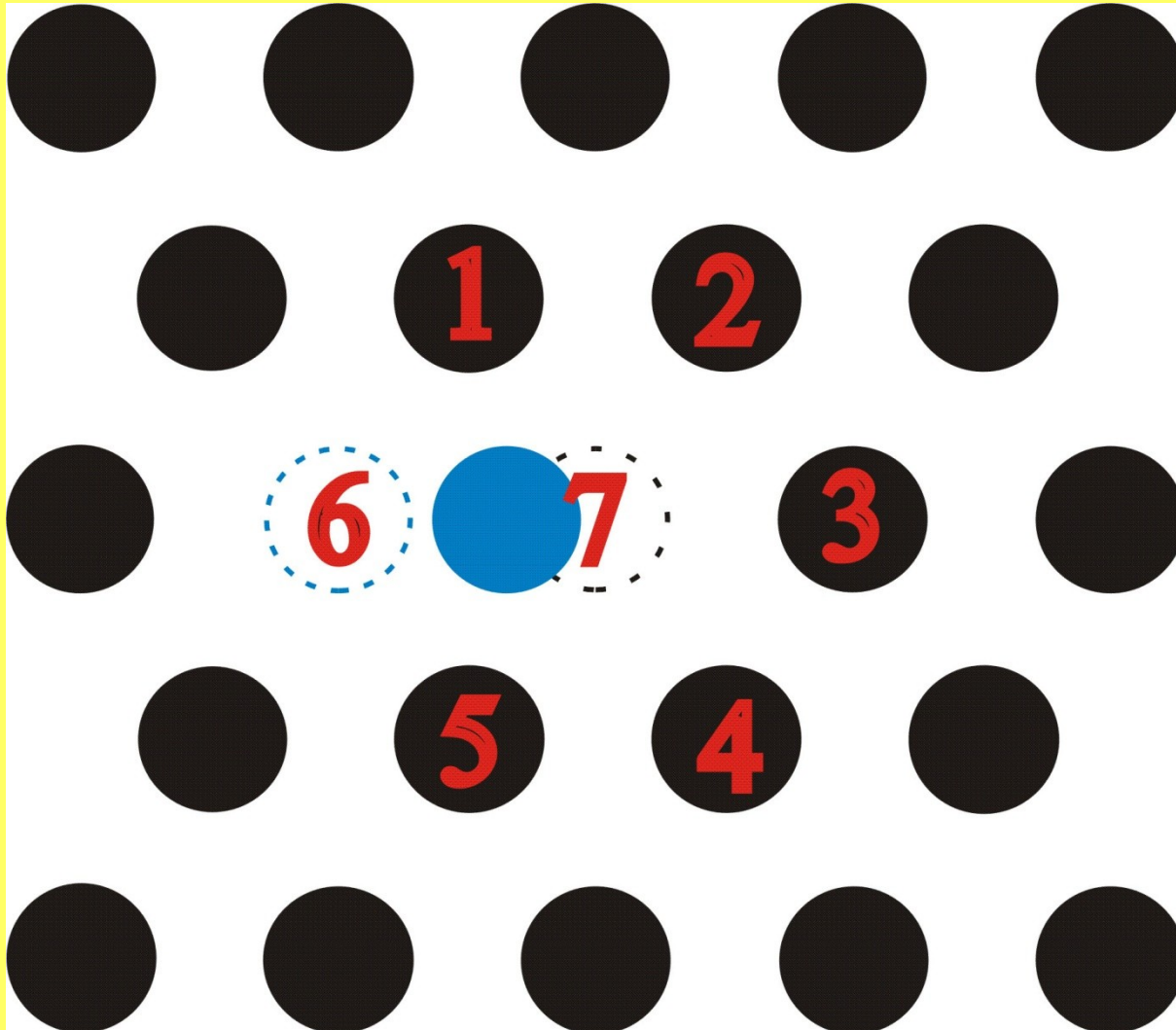
Dyfuzja własna promieniotwórczego wskaźnika (traseira) w sieci krystalicznej



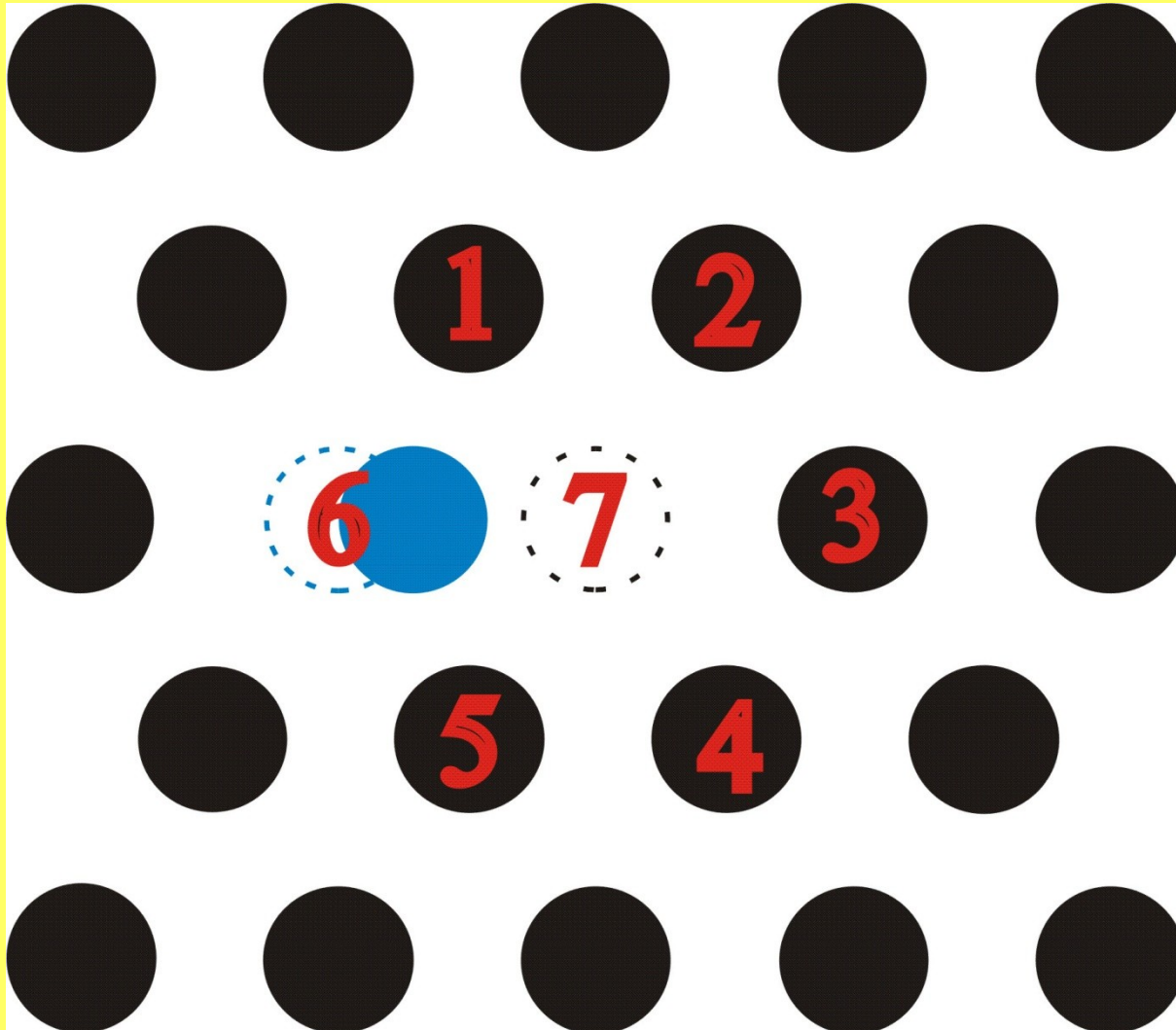
Dyfuzja własna promieniotwórczego wskaźnika (traseira) w sieci krystalicznej



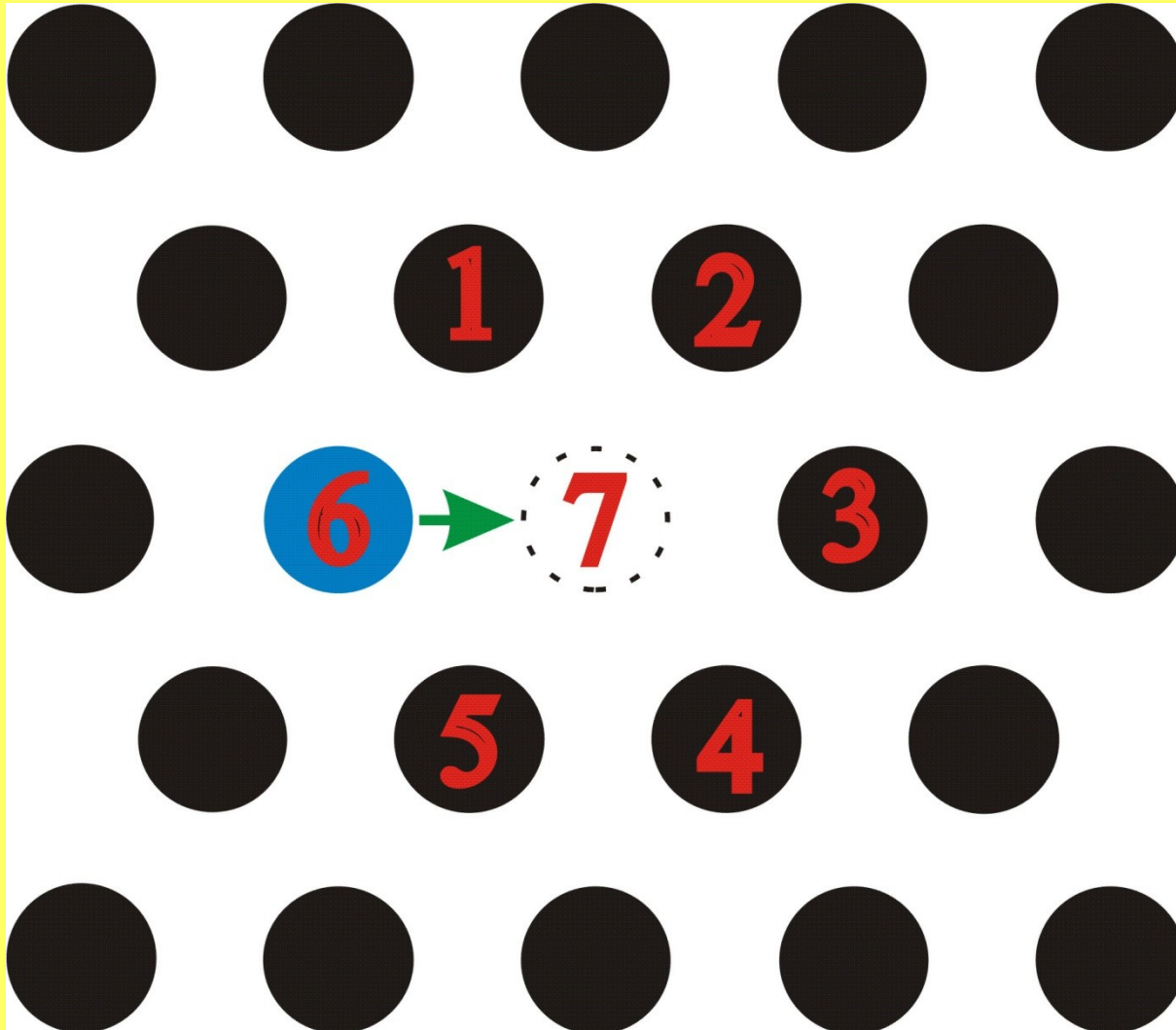
Dyfuzja własna promieniotwórczego wskaźnika (traseira) w sieci krystalicznej



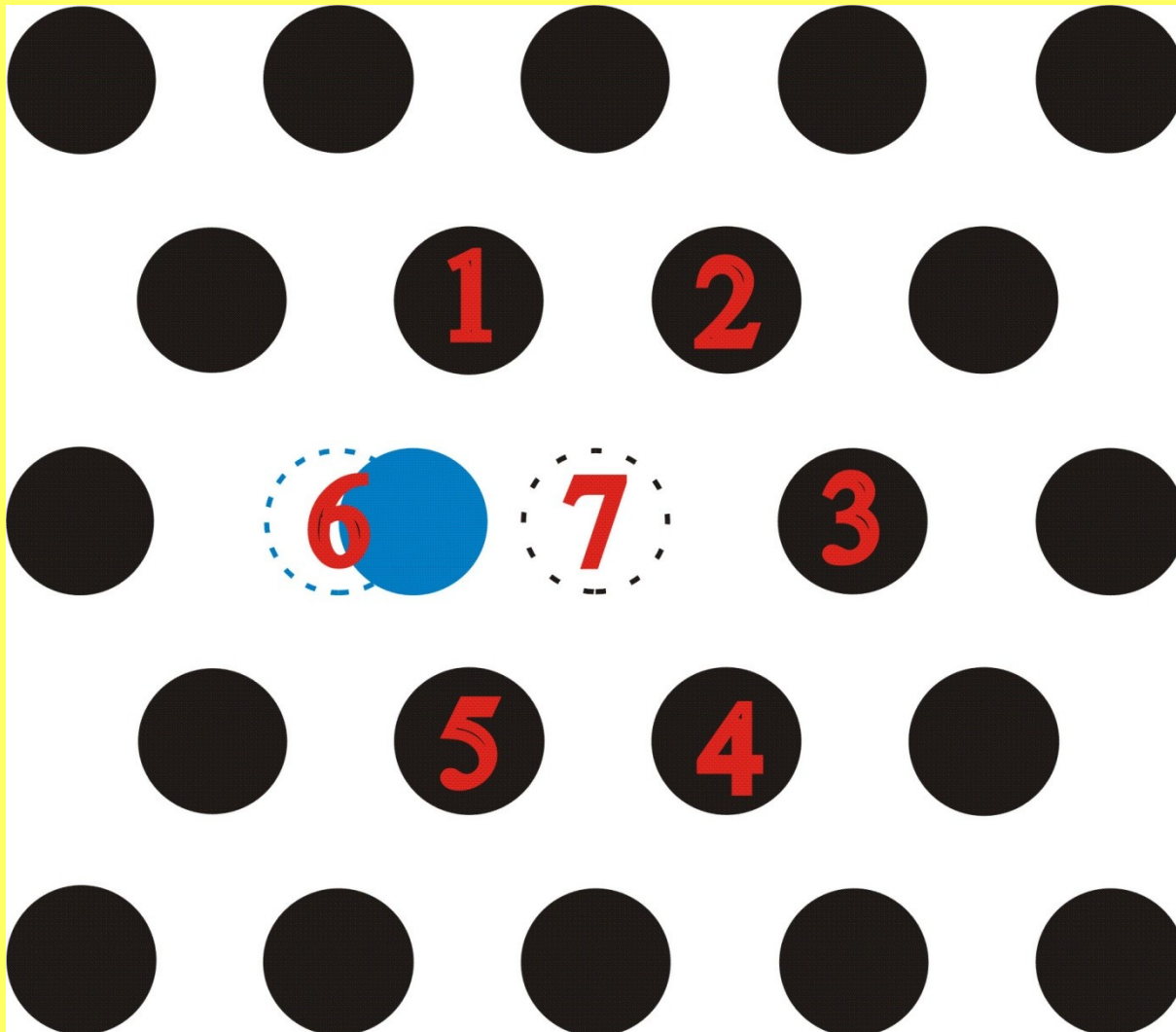
Dyfuzja własna promieniotwórczego wskaźnika (traseira) w sieci krystalicznej



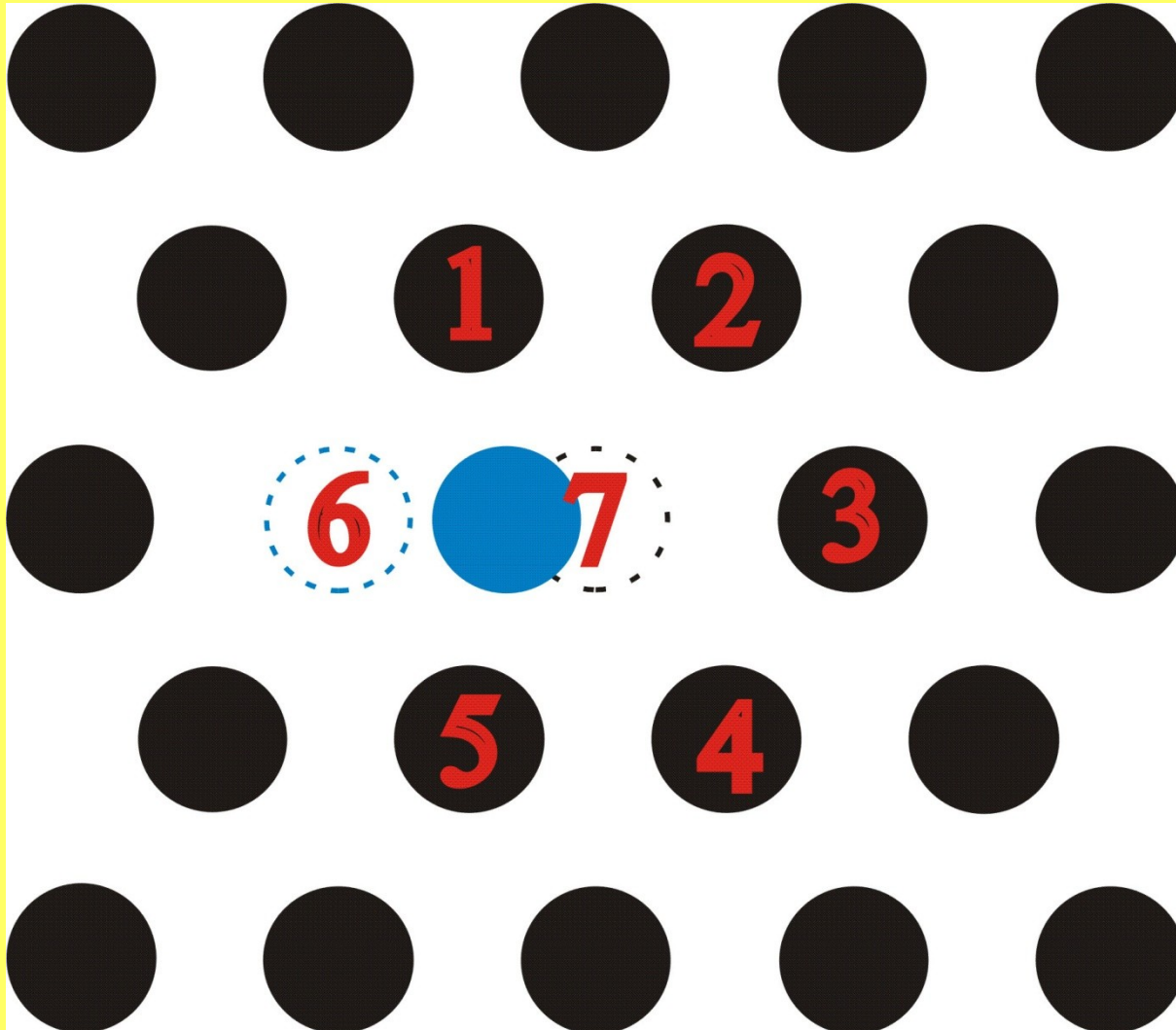
Dyfuzja własna promieniotwórczego wskaźnika (traseira) w sieci krystalicznej



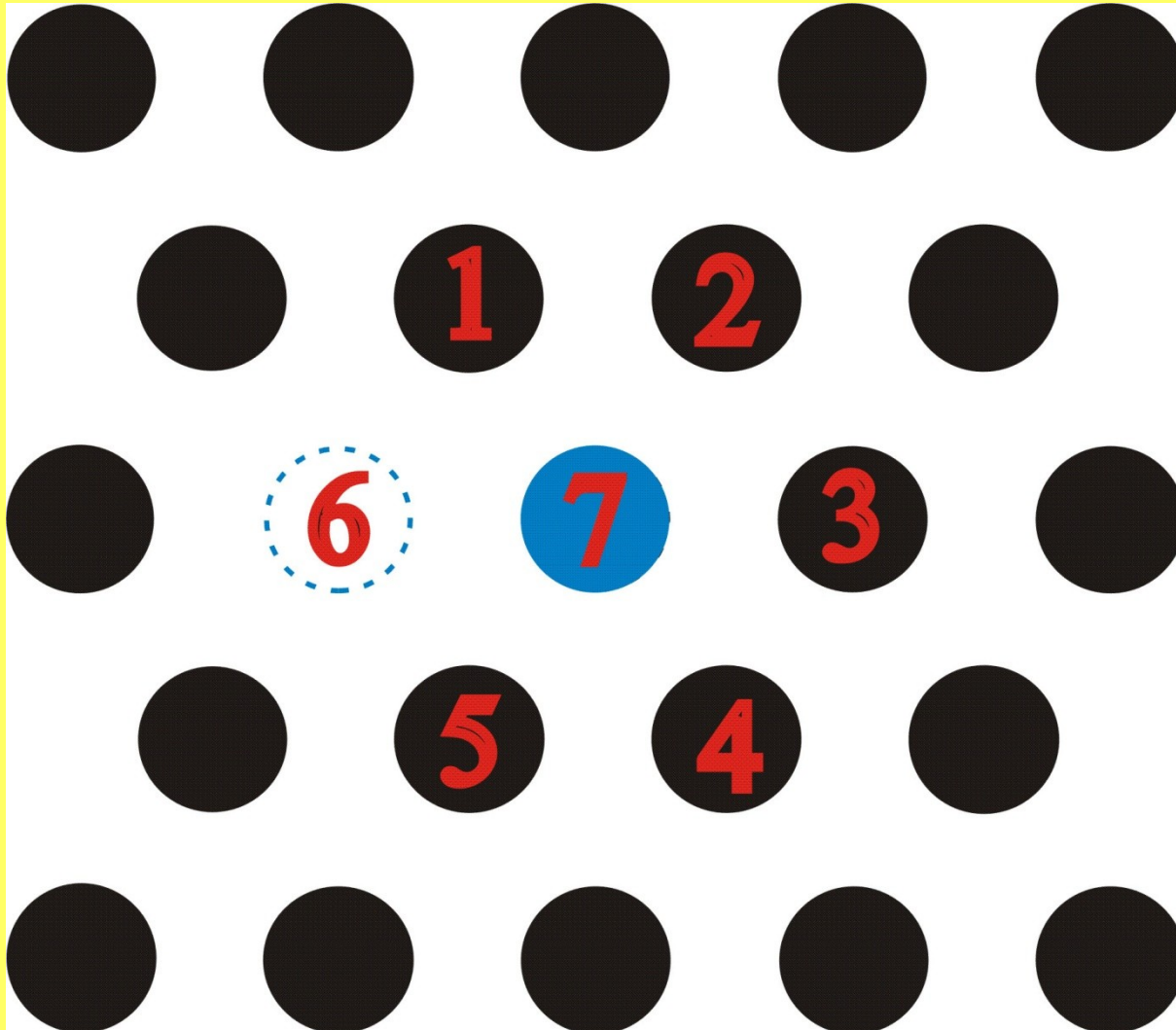
Dyfuzja własna promieniotwórczego wskaźnika (traseira) w sieci krystalicznej



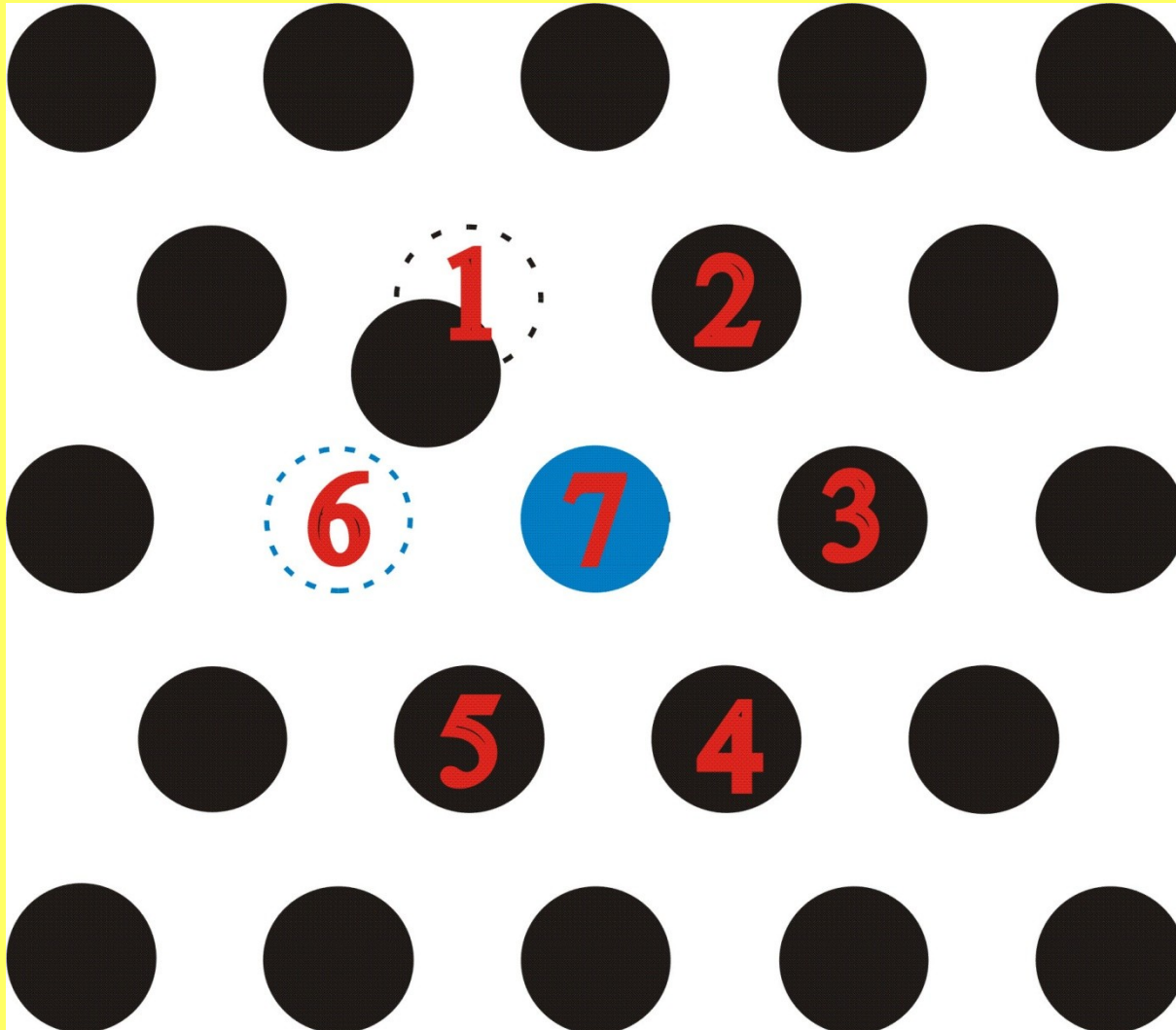
Dyfuzja własna promieniotwórczego wskaźnika (traseira) w sieci krystalicznej



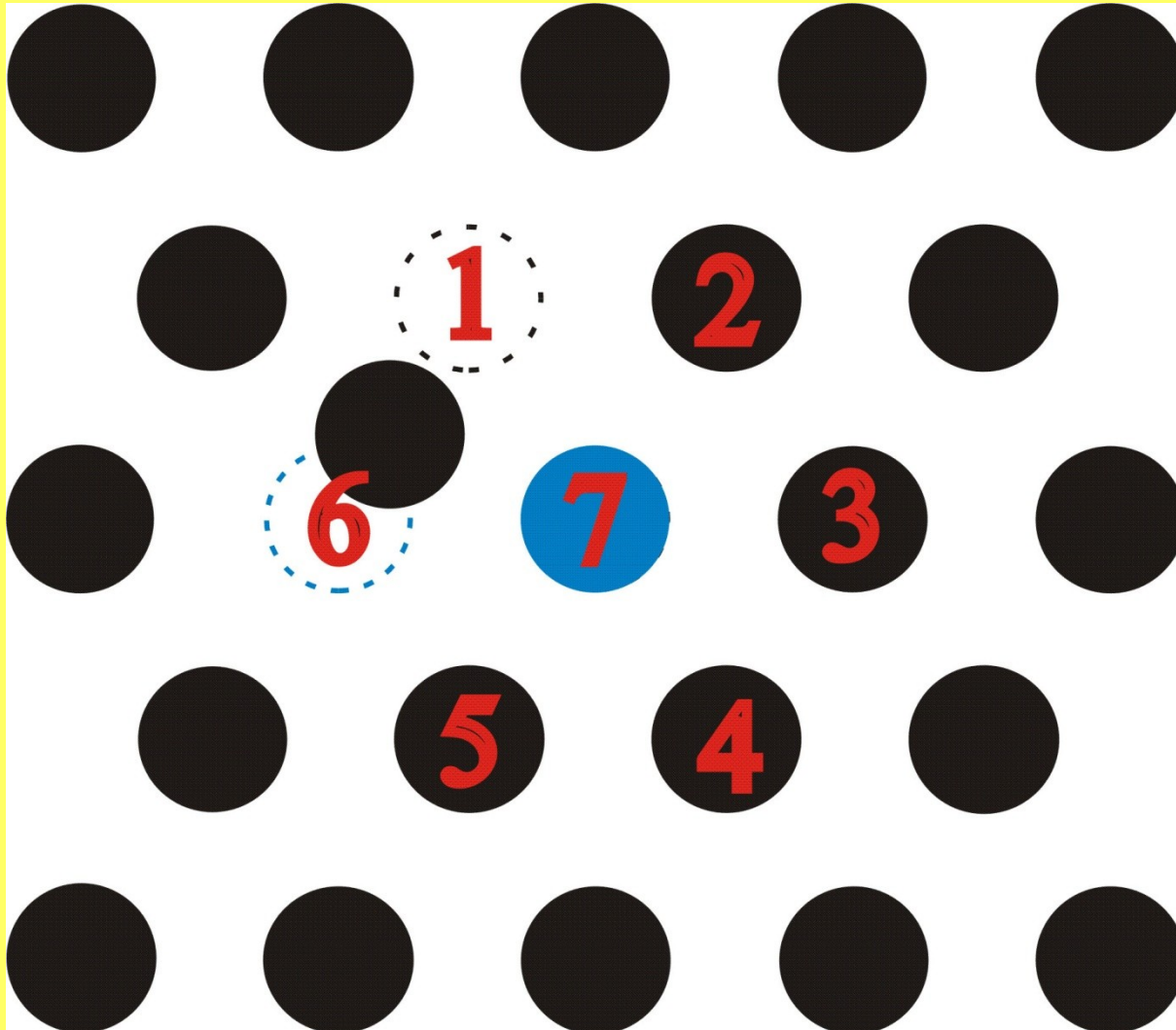
Dyfuzja własna promieniotwórczego wskaźnika (traseira) w sieci krystalicznej



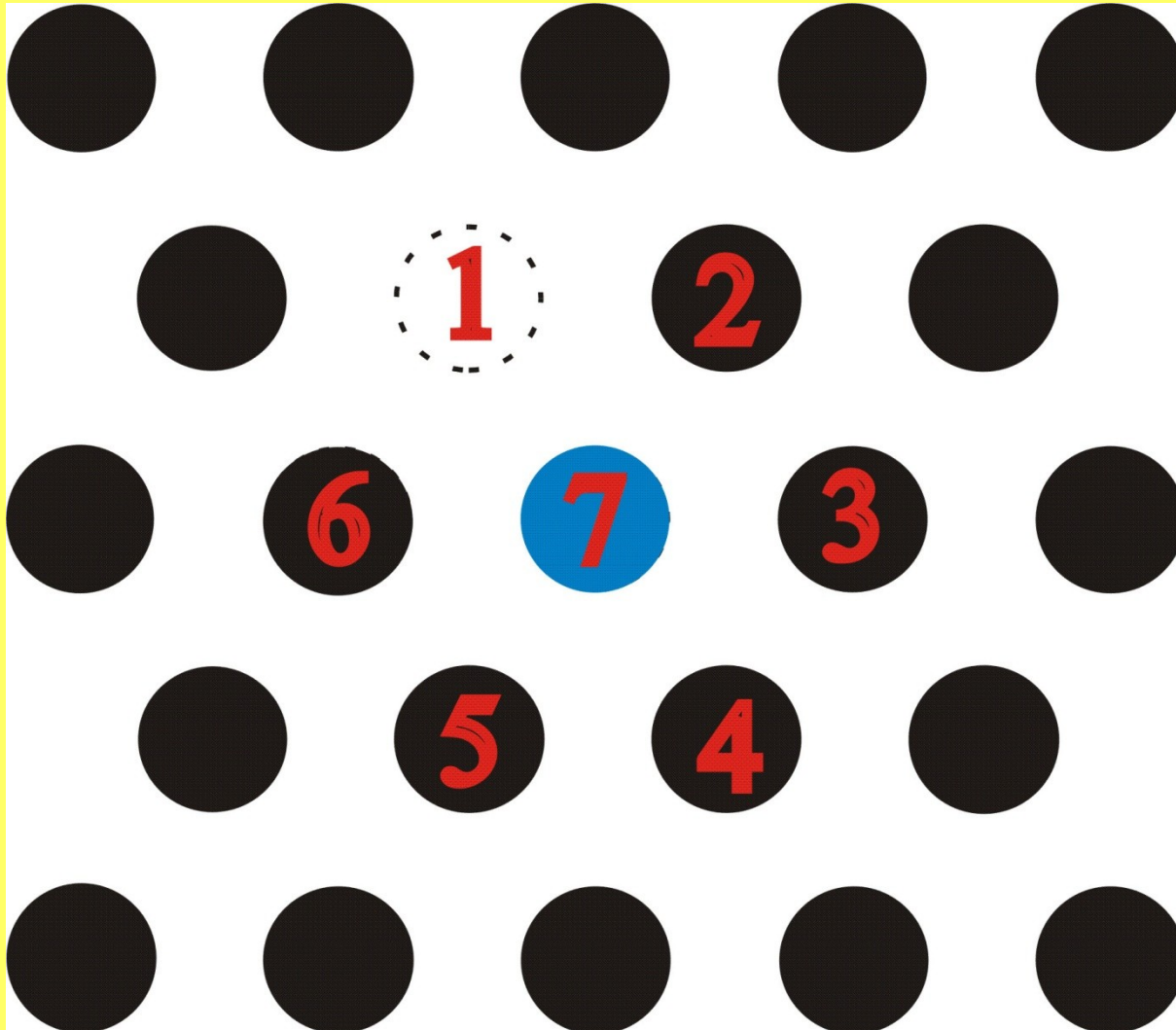
Dyfuzja własna promieniotwórczego wskaźnika (traseira) w sieci krystalicznej



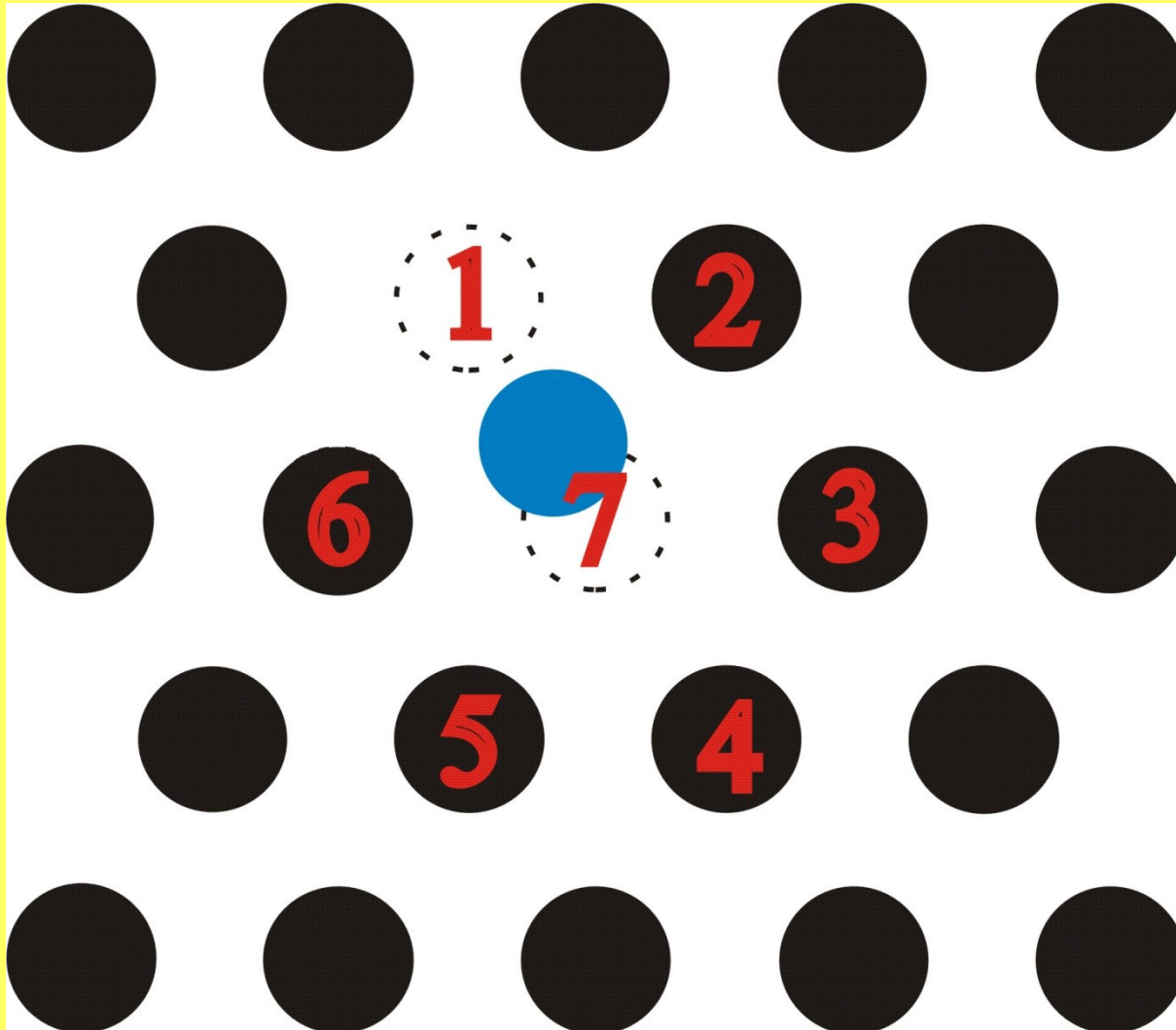
Dyfuzja własna promieniotwórczego wskaźnika (traseira) w sieci krystalicznej



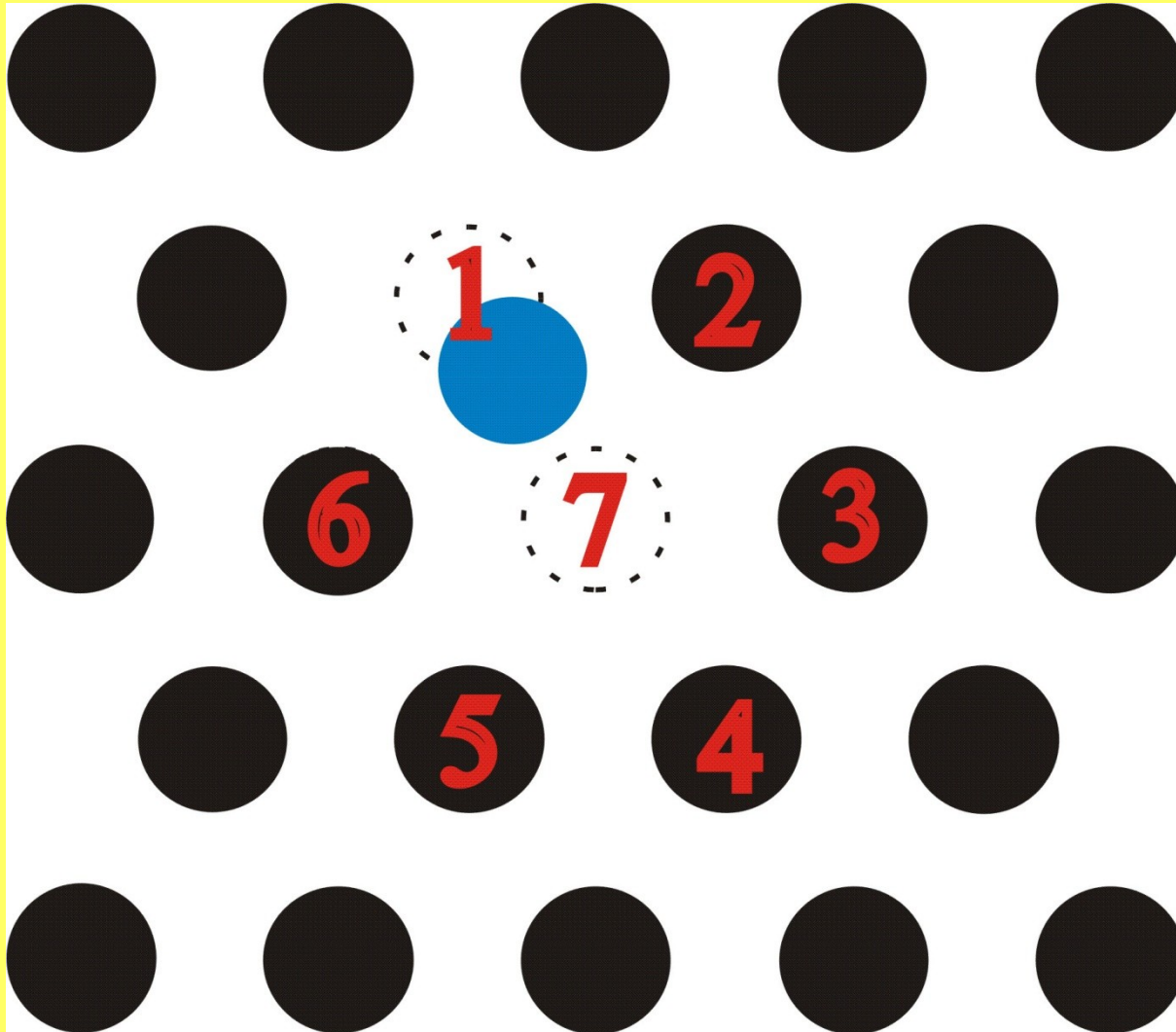
Dyfuzja własna promieniotwórczego wskaźnika (traseira) w sieci krystalicznej



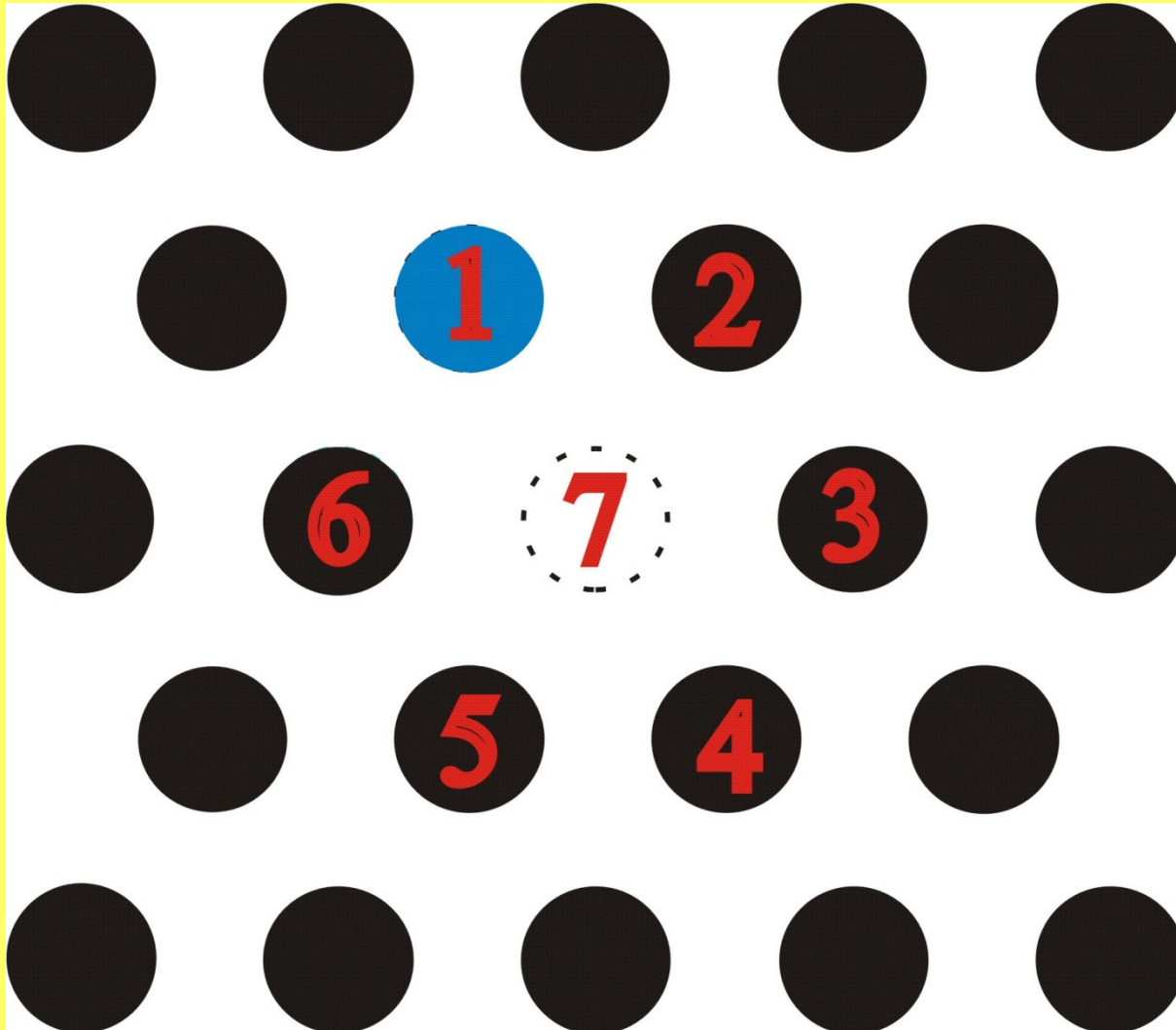
Dyfuzja własna promieniotwórczego wskaźnika (traseira) w sieci krystalicznej



Dyfuzja własna promieniotwórczego wskaźnika (traseira) w sieci krystalicznej



Dyfuzja własna promieniotwórczego wskaźnika (traseira) w sieci krystalicznej



Efekt korelacji c.d.

Związek pomiędzy współczynnikami dyfuzji traserów i atomów macierzystych:

$$\frac{D_t}{D} = f$$

gdzie:

D_t - współczynnik dyfuzji traserów,

f - współczynnik korelacji

Manning wykazał, że współczynnik korelacji w przypadku wakancyjnego mechanizmu dyfuzji można obliczyć z dobrym przybliżeniem w oparciu o następujące równanie:

$$f = \frac{1 - P}{1 + P}$$

gdzie:

P - prawdopodobieństwo przeskoku atomu traserów do sąsiedniej wakancji,

$(1 - P)$ - prawdopodobieństwo, że sąsiadująca z traserem wakancja oddali się w wyniku przeskoków atomów macierzystych.

Tabela 1. Współczynniki korelacji dla różnych mechanizmów dyfuzji w odniesieniu do kilku struktur krystalograficznych

| Typ sieci krystalicznej | Mechanizm dyfuzji | Współczynnik korelacji |
|--|---|----------------------------------|
| Sieć diamentu | wakancyjny | 0,50000 |
| Sieć regularna | wakancyjny | 0,65311 |
| Sieć regularna przestrzennie centrowana | wakancyjny | 0,72722 |
| Sieć regularna płasko centrowana | wakancyjny | 0,78146 |
| Sieć heksagonalna (gęste upakowanie) | wakancyjny | 0,78121 |
| Sieć regularna prosta | międzywęzłowy z wypieraniem a) typu kolinearnego b) typu niekolinearnego | 0,80000 0,96970 |
| Sieć regularna płasko centrowana | międzywęzłowy z wypieraniem a) typu kolinearnego b) typu niekolinearnego | 0,66666 0,72740 |

Dyfuzja a przewodnictwo jonowe

Relacja Nersta i Einsteina:

$$\frac{\sigma_d}{D_d} = \frac{c_d q_d^2}{kT}$$

gdzie:

σ_d - składowa (kationowa lub anionowa) jonowego przewodnictwa elektrycznego kryształu, T - temperatura w skali Kelvina,

D_d - współczynnik dyfuzji własnej defektów, z którym wiąże się w danym przypadku σ_d ,

c_d - stężenie defektów, q_d - ładunek defektów, k - stała Boltzmanna,

Ułamek molowy defektów, występujący w powyższym równaniu, jest związany ze stężeniem defektów zależnością:

$$c_d = N_d C$$

gdzie:

C - stężenie danego rodzaju jonów w kryształach niezdefektowanych

Dyfuzja a przewodnictwo jonowe c.d.

Z dwóch powyższych równań otrzymujemy następującą zależność:

$$\frac{\sigma_d}{D} = \frac{Cq_d^2}{kT}$$

Uwzględniając równanie $\frac{D_t}{D} = f$ otrzymujemy poniższą zależność:

$$\frac{\sigma_d}{D_t} = \frac{Cq_d^2}{f kT}$$

Współczynnik korelacji dany jest wzorem:

$$f = \frac{D_t C q_d^2}{\sigma_d kT}$$

Dyfuzja a przewodnictwo jonowe c.d.

Jonowa składowa przewodnictwa elektrycznego omawianych kryształów nie jest wprost proporcjonalna do współczynnika dyfuzji własnej, lecz do iloczynu tego przewodnictwa i temperatury, co przedstawia równanie:

$$\sigma_d T = \frac{C \alpha_d^2}{k} D = \text{const} D$$

lub

$$\sigma_d T = \frac{C \alpha_d^2}{f k} D_t = \text{const} D_t$$

Efekt Kirkendalla – Frenkla

Równanie Darkena

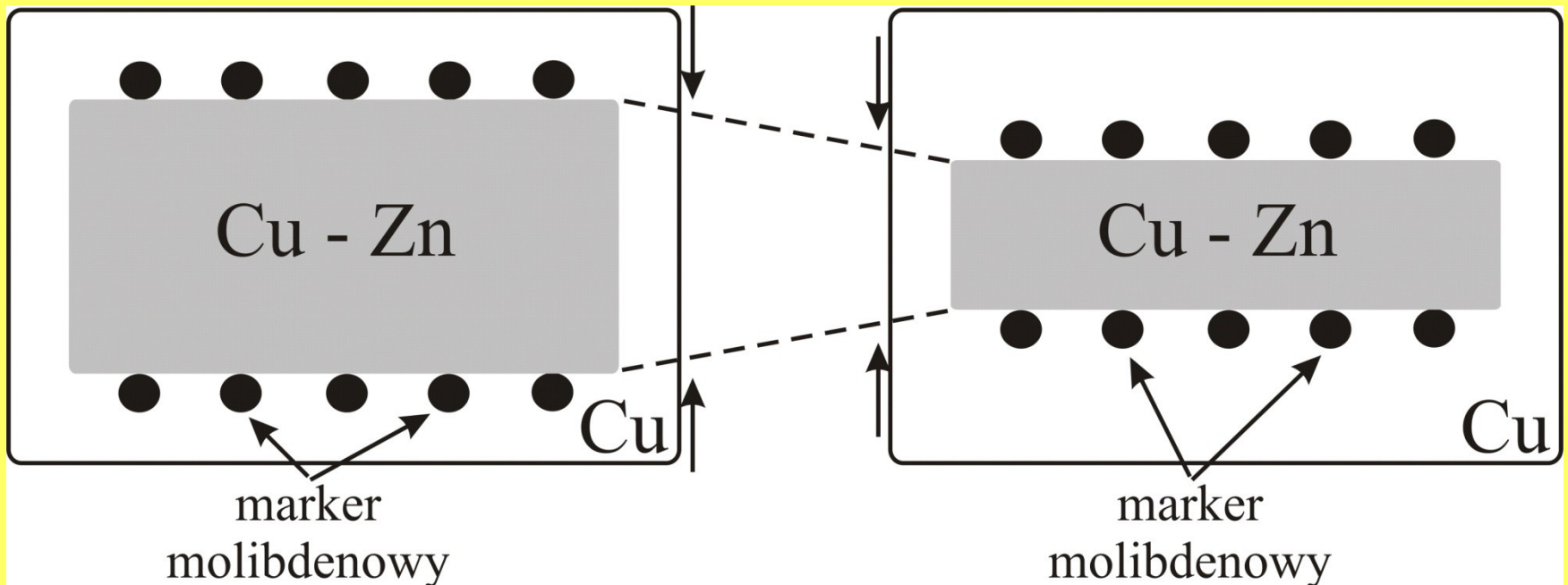
$$\tilde{D} = D_A N_B + D_B N_A$$

gdzie:

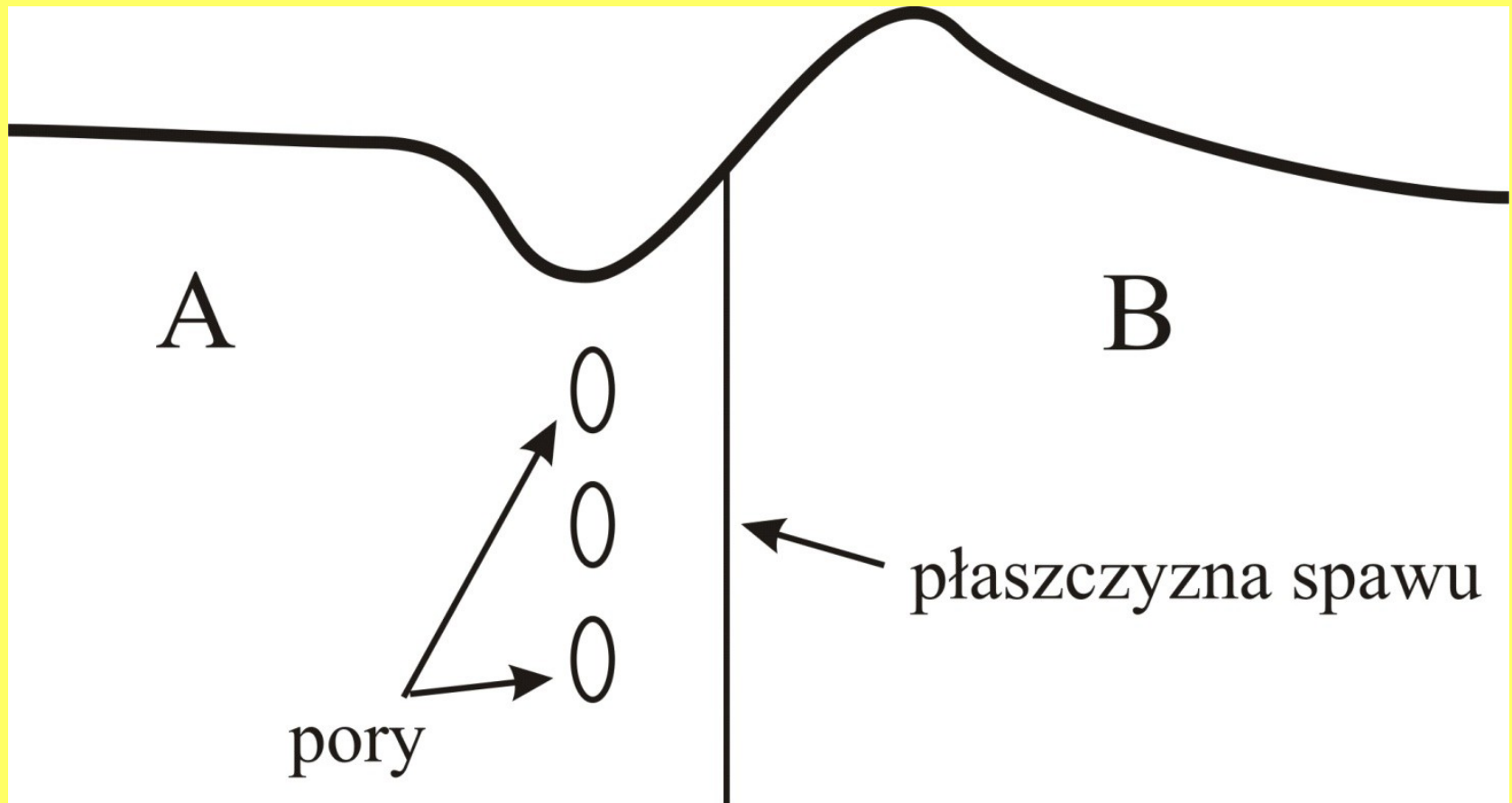
N_A i N_B - odpowiednio ułamki molowe składników A i B w stopie,

\tilde{D} - złożona, nieliniowa funkcja stężenia

Schemat układu w doświadczeniu Kirkendalla



Schemat efektu Frenkla



Współczynnik dyfuzji chemicznej

$$D_i = \lim_{dc/dx \rightarrow 0} \left(\frac{J_i}{dc_i/dx} \right)_{c_i}$$

gdzie: D_i - współczynnik dyfuzji własnej i-tego elementu sieci (atomu, jonu lub defektu),
 J_i - strumień dyfuzji, c_i - stężenie dyfundujących elementów, x - współrzędna położenia

Strumień dyfuzji jest związany z gradientem stężeń dyfundujących składników pierwszym prawem Ficka:

$$J = -\tilde{D} \left(\frac{\delta c}{\delta x} \right)$$

gdzie:

$\delta c / \delta x$ - gradient stężenia defektów,

\tilde{D} - współczynnik dyfuzji chemicznej

Współczynnik dyfuzji chemicznej, c.d.

Związek pomiędzy współczynnikiem dyfuzji chemicznej a współczynnikiem dyfuzji defektów podaje następująca zależność:

$$\tilde{D} = \frac{1}{2} D_d \left(\frac{d \ln p_{x_2}}{d \ln n_d} \right)$$

gdzie:

n_d to stężenie defektów, zaś różniczkę

$(d \ln p_{x_2} / d \ln n_d)$ nazywa się w literaturze współczynnikiem termodynamicznym

Dla małych stężeń defektów powyższe równanie sprowadza się do postaci:

$$\tilde{D} = (1 + |p|) D_d$$

gdzie: p - efektywny ładunek dominujących defektów

Współczynnik dyfuzji chemicznej, c.d.

Związek pomiędzy współczynnikiem dyfuzji chemicznej i współczynnikiem dyfuzji własnej atomów:

$$\tilde{D} = (1 + |p|) D \frac{1}{N_d}$$

Związek pomiędzy współczynnikiem D_t i współczynnikiem dyfuzji chemicznej:

$$\tilde{D} = (1 + |p|) \frac{1}{f} D_t \frac{1}{N_d}$$

Niektóre zagadnienia inżynierii materiałowej, w których dyfuzja odgrywa podstawową rolę

1. Przewodnictwo jonowe
2. Domieszkowanie półprzewodników
3. Dyfuzja reakcyjna
4. Synteza w fazie stałej
5. Spiekanie, łączenie dyfuzyjne
6. Bariery termiczne
7. Bariery przeciwko dyfuzji
8. Efekt Kirkendalla: przemieszczanie się granicy między fazami wskutek nierównych szybkości dyfuzji różnych atomów wewnątrz materiału
9. „purple plague”: powstawanie dziur w połączeniach spawanych aluminium - złoto

KONIEC