

Metody wyznaczania współczynników dyfuzji

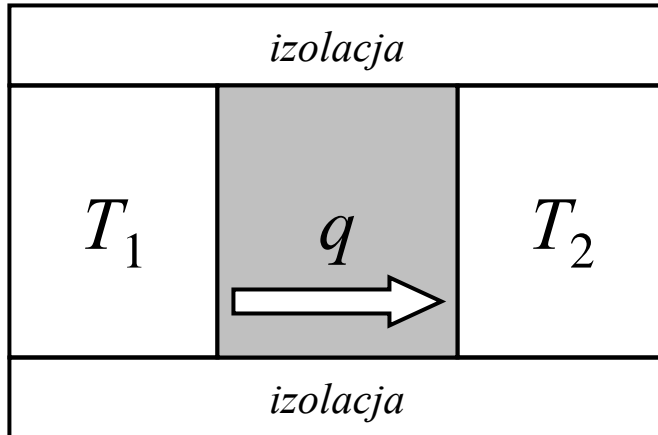
Witold Kucza

Wyznaczanie wsp. dyfuzji

$$\left. \begin{array}{l} \text{Doświadczenie} \\ \text{(np. eksp. radioizotopowy} \\ \text{lub para dyfuzyjna)} \\ \\ + \\ \text{Model matematyczny} \\ \text{i metoda obliczeniowa} \\ \text{(np. Gauss dla układu} \\ \text{„cienka warstwa” lub Darken} \\ \text{i met. numeryczna)} \\ \\ + \\ \text{(ewentualnie: metoda} \\ \text{odwrotna)} \end{array} \right\} = D$$

Metody w stanie stacjonarnym

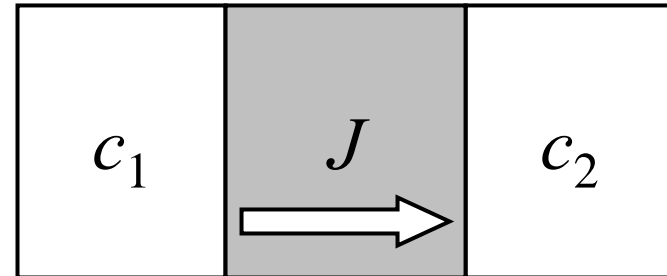
Wyznaczanie przewodnictwa cieplnego



$$q = -\lambda \frac{\Delta T}{\Delta x}$$

$$\lambda = -q \frac{\Delta x}{\Delta T}$$

Wyznaczanie D w zgorzelinach



$$J = -D \frac{\Delta c}{\Delta x}$$

$$\frac{d\Delta x}{dt} = |J| \cdot \Omega_{MO}$$

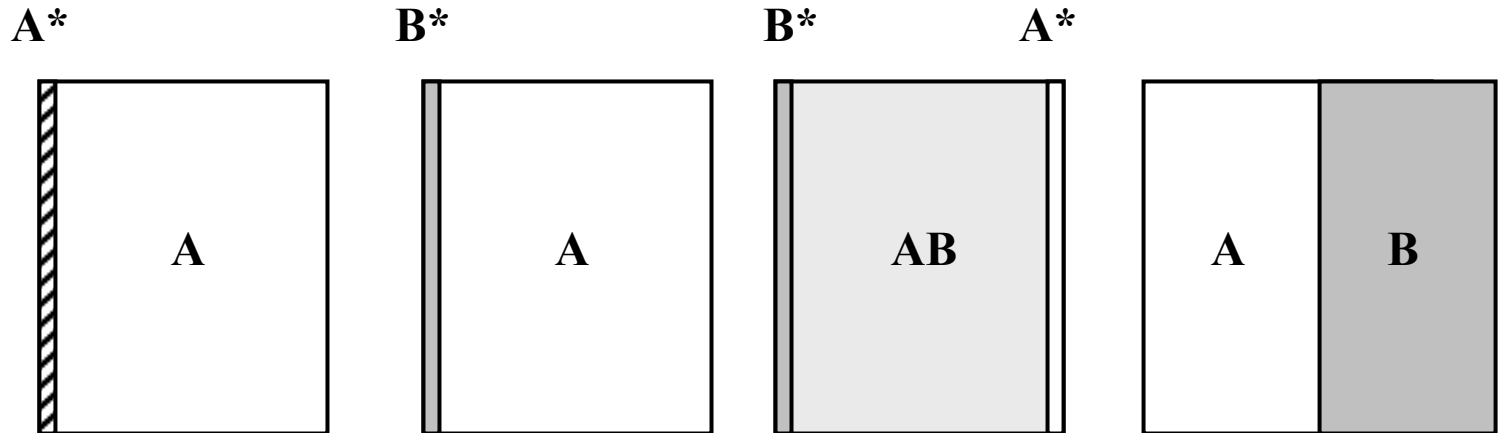
$$\frac{d\Delta x}{dt} = \frac{k}{\Delta x}$$

Zgorzelina jest dielektrykiem, a defekty są nośnikami ładunku, zatem D jest wsp. dyfuzji ambipolarnej (patrz: wykład Elektrodyfuzja)

$$D = \frac{k}{\Omega_{MO} |\Delta c|}$$

Eksperymenty dyfuzyjne

Doświadczenia prowadzone w war.izotermicznych w różnych konfiguracjach



Wsp. dyfuzji:

D_A w A

D_B w A

D_B lub D_A w AB

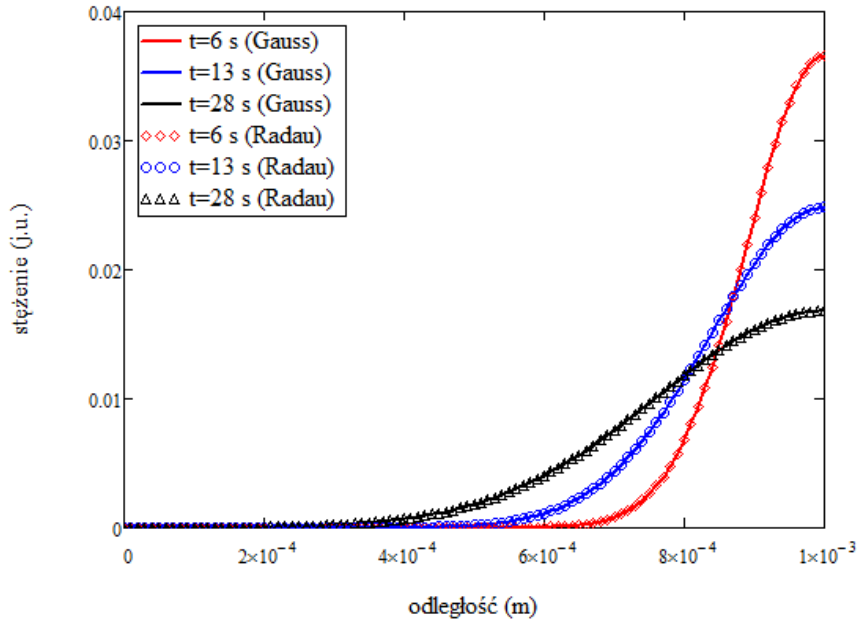
$D_{AB}(c)$ w A-B

Eksperymenty radioizotopowe (traserowe) z wykorzystaniem izotopów (np. ^{55}Fe , ^{63}Ni , ^{60}Co).

Wyznaczane wsp. dyfuzji własnej (ang. self-diffusion) lub heterodyfuzji (ang. impurity diffusion coefficients).

Para dyfuzyjna, wyznaczane wsp. dyfuzji wzajemnej lub „intrinsic” (iloczyn wsp. dyf. trasera i wsp. termodynamicznego)

Metody radioizotopowe



$$c(x, t) = \frac{M}{\sqrt{\pi \cdot D \cdot t}} \exp\left(-\frac{(\mu - x)^2}{4 \cdot D \cdot t}\right)$$

$$\log c = \log\left(\frac{M}{\sqrt{\pi \cdot D \cdot t}}\right) - \frac{(\mu - x)^2}{2.303 \cdot 4 \cdot D \cdot t}$$

$$\frac{d \log c}{d(\mu - x)^2} = -\frac{1}{9.212 \cdot D \cdot t}$$

Metody radioizotopowe

Zalety:

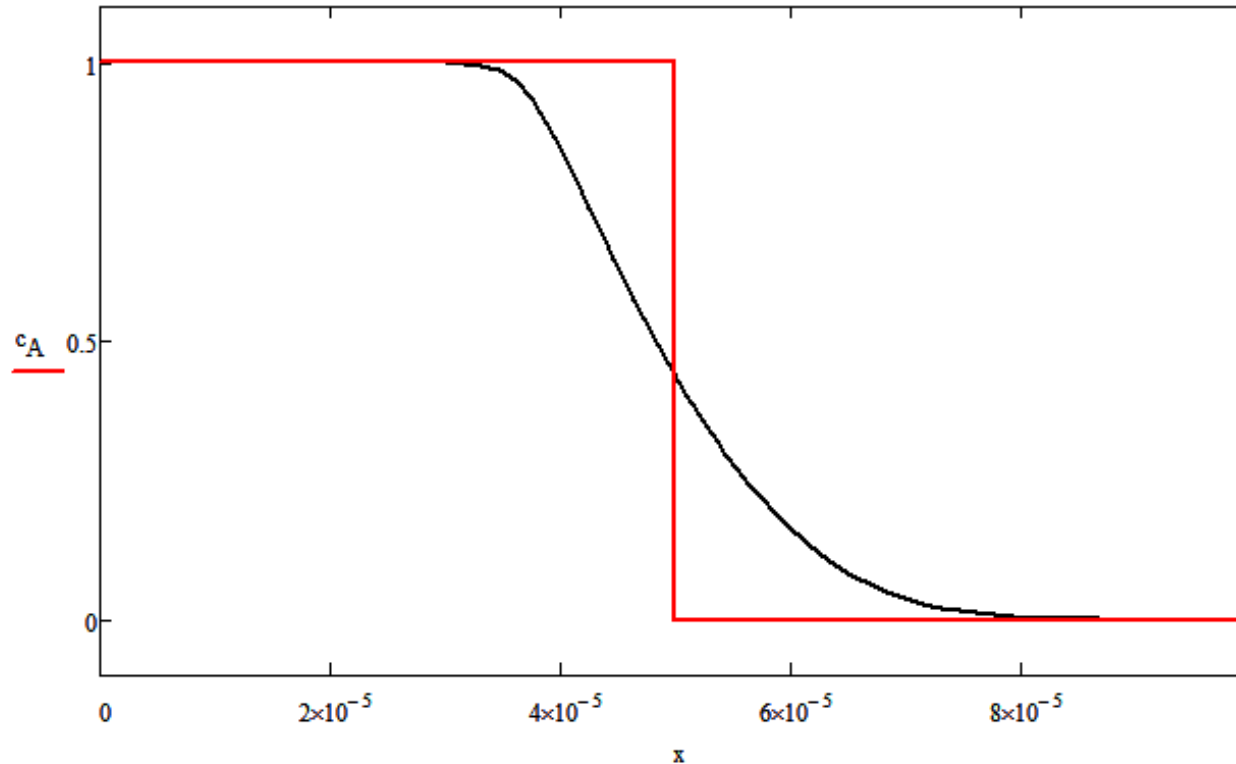
- postać analityczna,
- natychmiastowy wynik,
- wiarygodność.

Wady:

- ograniczona liczba izotopów promieniotwórczych
- wkład od dyfuzji objętościowej i międzyziarnowej,
- analiza punktowa (konieczność wykonania szeregu eksperymentów w celu wyznaczenia wsp. dyf. w funkcji składu)
- praco/czasochłonność.

Metoda Boltzmann-Matano

Para dyfuzyjna-para stopów o różnych składach, wygrzewana w war.izotermicznych



Metoda B-M stosowana w analizie eksperymentów dyfuzyjnych,
służy do wyznaczania wsp. dyfuzji (w funkcji składu),
zazwyczaj w układach podwójnych
(patrz: metoda Darkena)

Metoda Boltzmannna-Matano

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

Równanie różniczkowe cząstkowe

$$b = \frac{x-m}{2\sqrt{t}}$$

Podstawienie Boltzmannna

$$\frac{\partial}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial b} \frac{\partial b}{\partial t} = -\frac{b}{2t} \frac{\partial}{\partial b}$$

$$\frac{\partial}{\partial x} = \frac{\partial}{\partial b} \frac{\partial b}{\partial x} = \frac{1}{2\sqrt{t}} \frac{\partial}{\partial b}$$

$$-\frac{b}{2t} \frac{dc}{db} = \frac{1}{4t} \frac{d}{db} \left(D(c) \frac{dc}{db} \right)$$

$$-2b \frac{dc}{db} = \frac{d}{db} \left(D(c) \frac{dc}{db} \right)$$

Równanie różniczkowe zwyczajne

$$-2 \int_{c_L}^c b dc' = \int_{c_L}^c d \left(D(c') \frac{dc'}{db} \right)$$

$$c \rightarrow c_L \Rightarrow \frac{dc'}{db} \rightarrow 0 \quad (\text{dla układu półnieskończonego})$$

$$-2 \int_{c_L}^c b dc' = D(c) \frac{dc}{db}$$

$$D(c) = -2 \left(\frac{db}{dc} \right) \int_{c_L}^c b dc'$$

$$D(c) = -\frac{2}{2\sqrt{t}} \left(\frac{dx}{dc} \right) \frac{1}{2\sqrt{t}} \int_{c_L}^c (x-m) dc'$$

$$D(c) = -\frac{1}{2t} \left(\frac{dx}{dc} \right) \int_{c_L}^c (x-m) dc'$$

Rozwiązanie B-M

Metoda Boltzmannna-Matano

$$D(c) = -\frac{1}{2t} \left(\frac{dx}{dc} \right) \int_{c_L}^c (x - m) dc'$$

**Rozwiązanie
B-M**

*m-polożenie płaszczyzny Matano
(początkowej płaszczyzny rozdziału)*

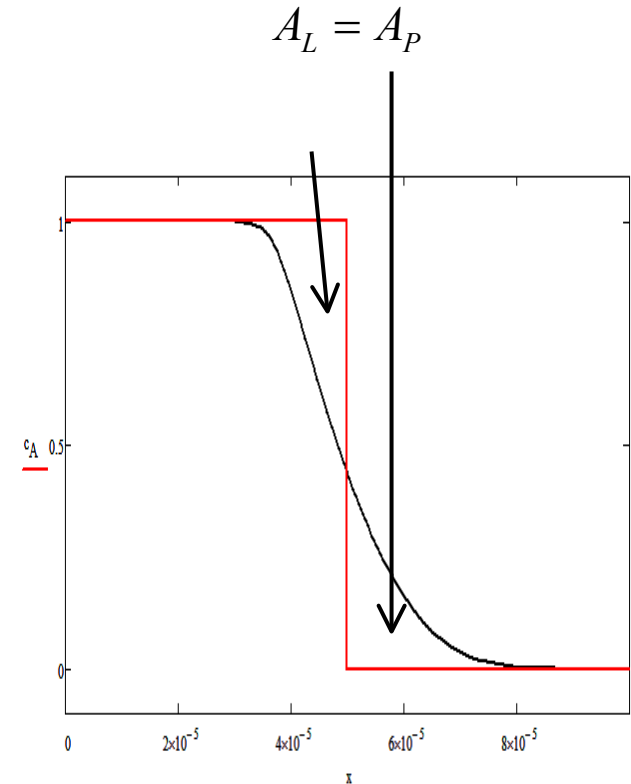
$$\int_{x_L}^{x_P} c(x) dx = c_L (m - x_L) + c_P (x_P - m)$$

$$\int_{x_L}^m (c(x) - c_L) dx + \int_m^{x_P} (c(x) - c_P) dx = 0$$

$$(c(x) - c_L) x \Big|_{x_L}^m - \int_{c_L}^{c_m} x dc + (c(x) - c_P) x \Big|_m^{x_P} - \int_{c_m}^{c_P} x dc = 0$$

$$(c_P - c_L) m - \int_{c_L}^{c_P} x dc = 0$$

$$m = \frac{1}{(c_P - c_L)} \int_{c_L}^{c_P} x dc$$

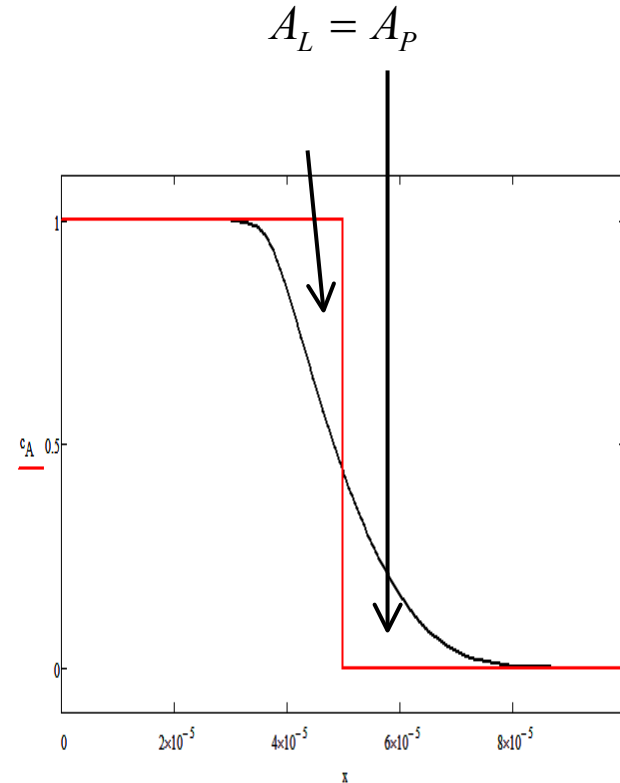


Metoda Sauera-Freisa

$$D(c) = -\frac{1}{2t} \left(\frac{dx}{dc} \right) \int_{c_L}^c (x - m) dc'$$

Jednym z głównych problemów w analizie B-M jest wyznaczenie położenia płaszczyzny Matano (parametru m).

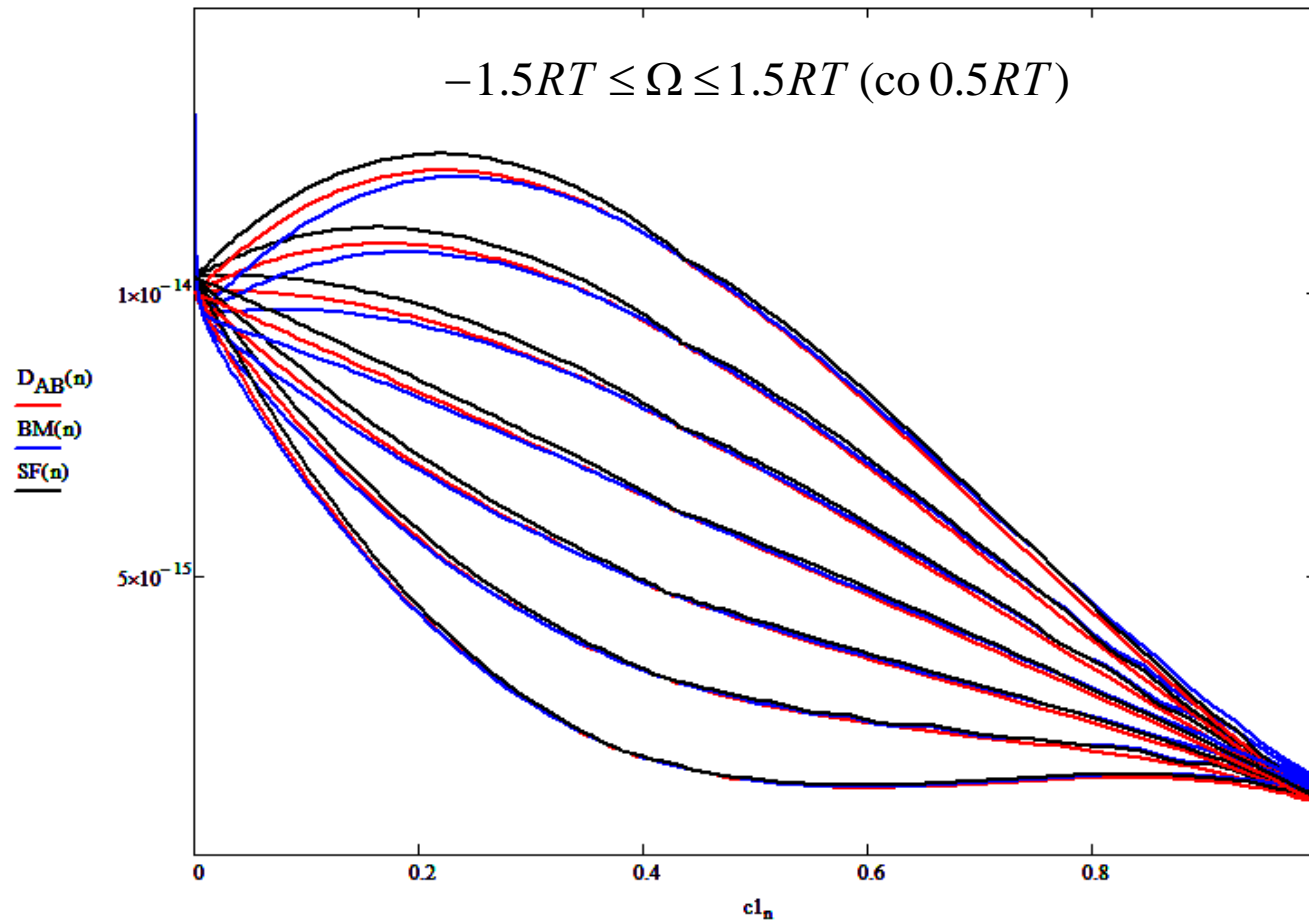
Rozwiązaniem tego problemu jest równanie zaproponowane przez Sauera-Freisa, którego zastosowanie nie wymaga znajomości położenia pł. Matano.



gdzie

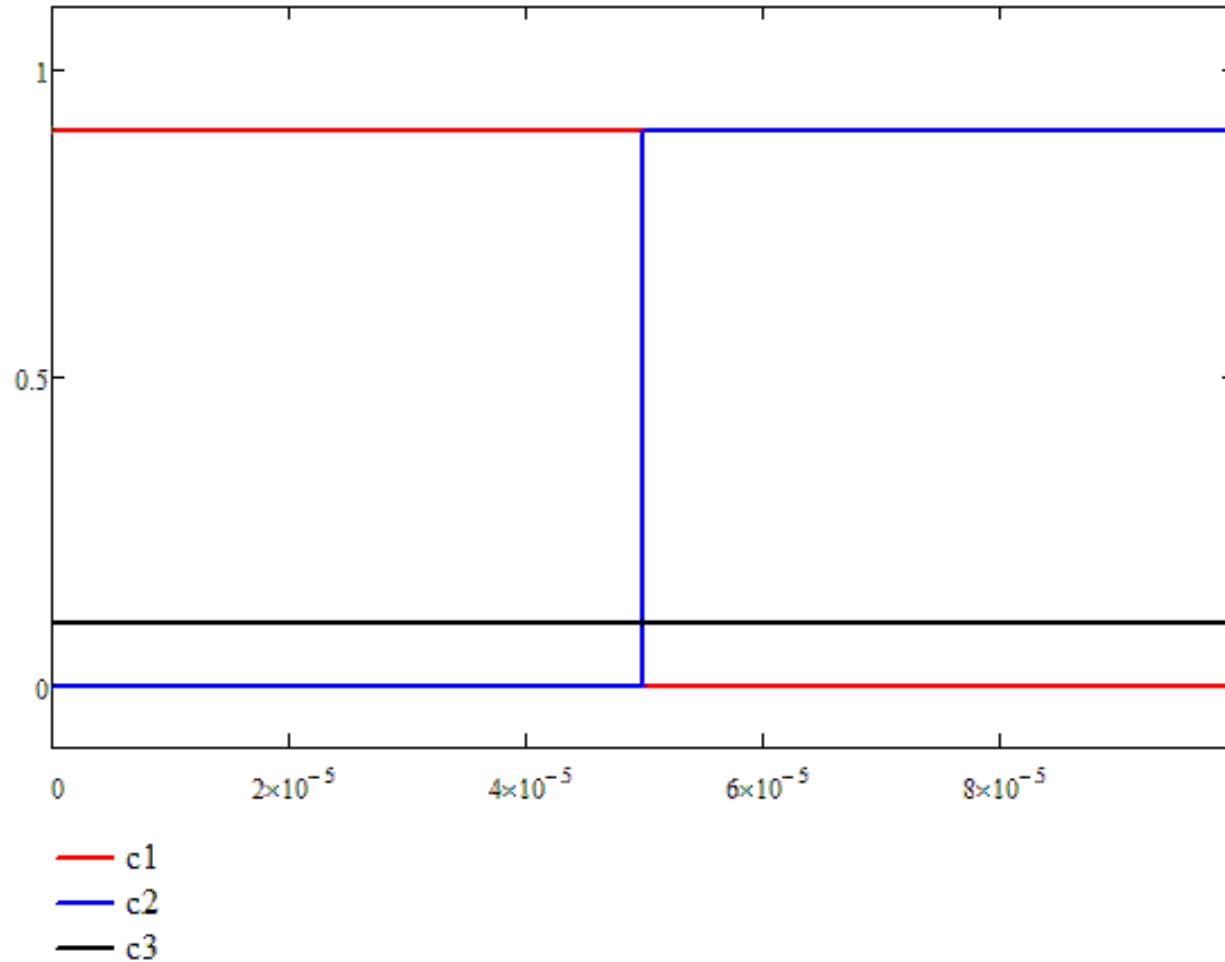
$$y = \frac{c - c_P}{c_L - c_P}$$

Metoda B-M, układ binarny



BM- metoda Boltzmann-Matano, **SF-** m. Sauera-Freisa (nie wymaga wyznaczenia m)

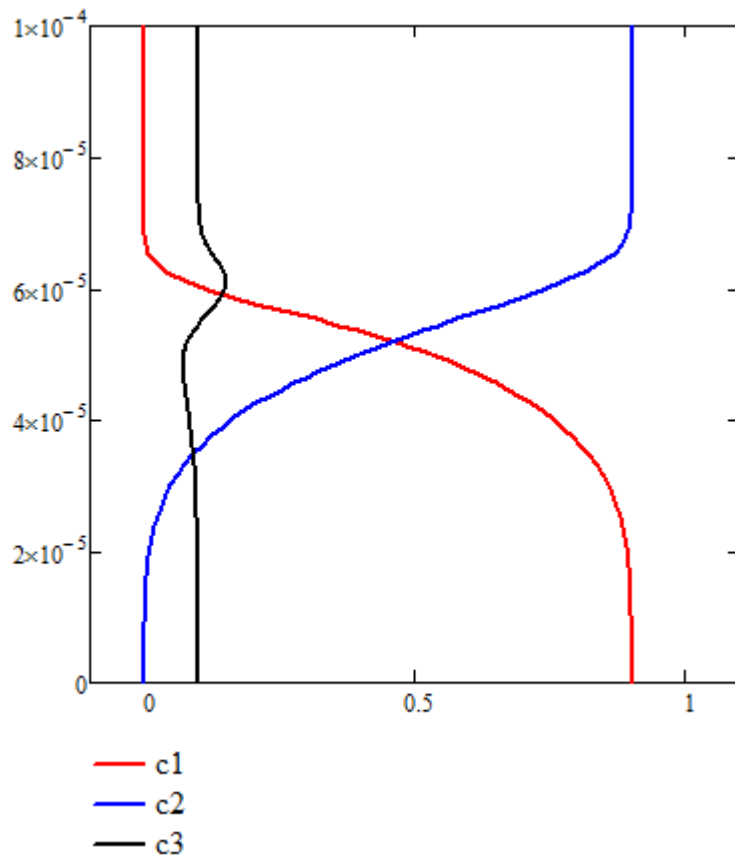
Metoda B-M, ograniczenia



symulacje

Metoda B-M, ograniczenia

$$D(c) = -\frac{1}{2t} \left(\frac{dx}{dc} \right)_{c_L}^c \int_{c_L}^c (x - m) dc'$$



W metodzie B-M analizowana jest zależność $x=f(c)$. Występowanie efektu up-hill (charakterystycznego dla układów trój- i więcej składnikowych) sprawia, że powyższa funkcja dla stężenia przynajmniej jednego ze składników jest różnowartościowa.

Zatem metoda B-M jest w praktyce ograniczona do ukł. dwuskładnikowych gdzie efekt up-hill nie występuje (lub wieloskładnikowych dla prawie identycznych wartości D dla różnych składników).

Metoda B-M (zalety i wady)

Zalety:

- postać analityczna,
- natychmiastowy wynik,
- dobra zgodność dla średnich stężeń.

Wady:

- ograniczenie do ukł. dwuskładnikowych,
- ograniczenie do ukł. półnieskończonych (strefa dyfuzji mniejsza od szerokości próbki),
- błędy związane z wyznaczeniem położenia pł.

Matano,

- błędy w wyznaczaniu odwrotności gradientów, dc/dx , (duże dla terminalnych składów).

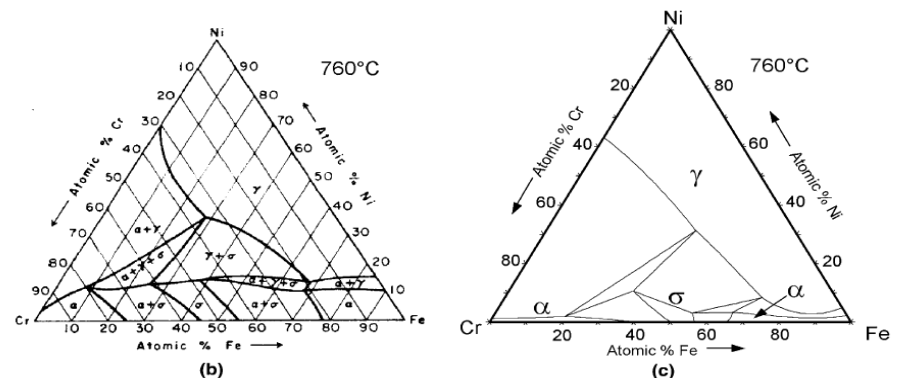
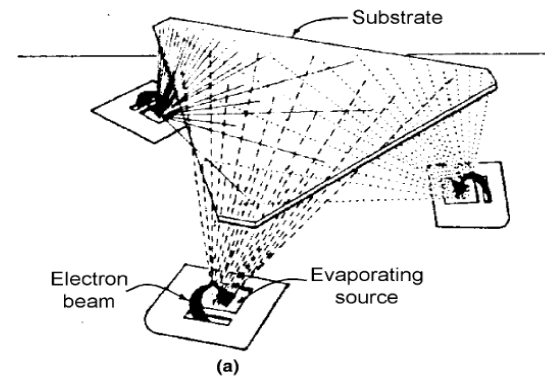
Metoda kombinatoryczna

Równoczesna synteza i analiza wielu układów wieloskładnikowych połączona z badaniem struktury i właściwości wytworzonych materiałów

Początek metody: 1955, Boettcher

Geneza: przyspieszenie wyznaczania diagramów fazowych układów potrójnych

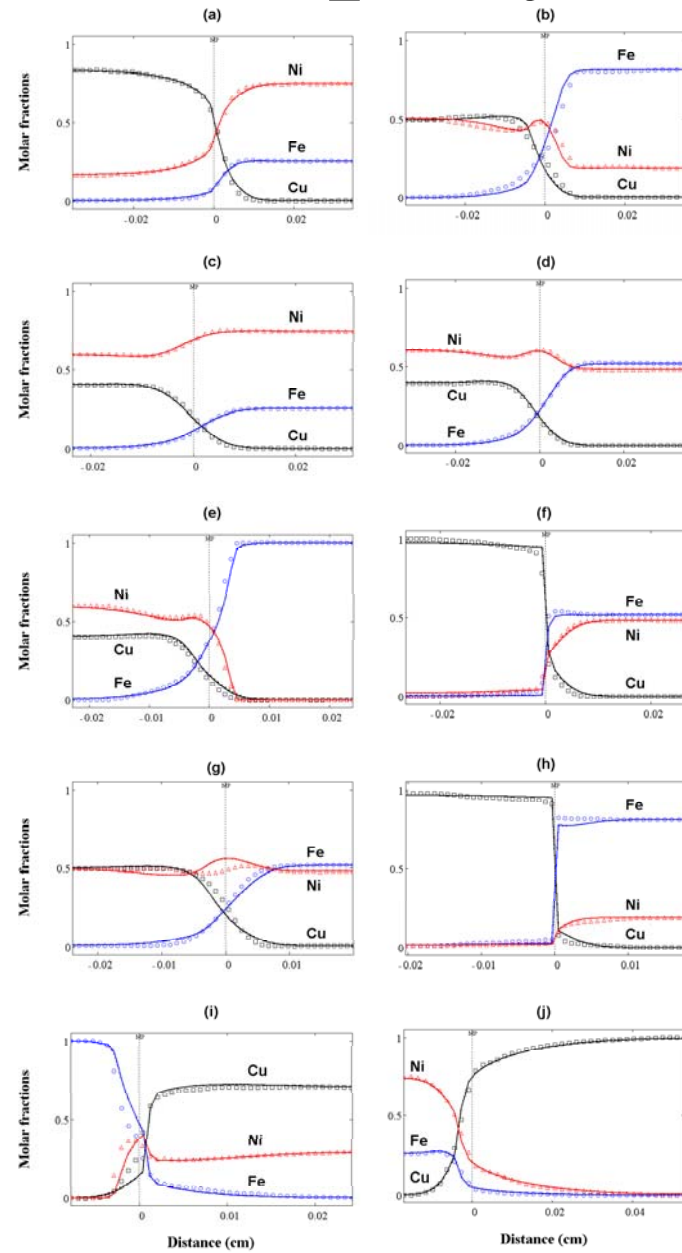
Kennedy, 1965, Cr-Fe-Ni



MK do wyznaczenia wsp. dyfuzji

Równoczesna optymalizacja i analiza wyników dla wielu par dyfuzyjnych w układach wieloskładnikowych i wyznaczanie parametrów kinetycznych D (ewentualnie termodynamicznych Ω)

Dla układu Cu-Fe-Ni wyznaczono macierz współczynników dyfuzji (9 parametrów) oraz parametry oddziaływania składników w układach podwójnych (3 wartości) w 1273 K.



MK (zalety i wady)

Zalety:

- analiza globalna dla układów wieloskładnikowych,
- wyniki globalne (możliwość opisu stopów o innych składach niż badane oraz podukładów),
- brak ograniczeń geometrycznych (strefa dyfuzji może rozciągać się na cały obszar badany)

Wady:

- czasochłonne metody odwrotne (zwłaszcza dla dużej liczby składników),
- duże błędy w wyznaczeniu wsp. dyfuzji dla składników o niskich dyfuzyjnościach.

Wsp. dyfuzji, podsumowanie

Wsp. dyfuzji własnej lub heterodyfuzji:

$$D = \frac{\lambda^2 f}{6}$$

Wsp. dyfuzji trasera (radioizotopu):

$$D^* = k \cdot D$$

k-współczynnik korelacji ($0.5 < k < 1$)

Pierwsze przybliżenie:

k=1-2/(liczba koordynacyjna)

Wsp. dyfuzji chemicznej:

$$\tilde{D} = D \cdot W = D \left(1 - \frac{\partial \ln f}{\partial \ln c} \right)$$

W-wsp. termodynamiczny

Wsp. dyfuzji wzajemnej:

$$\tilde{D}_{AB} = X_A \tilde{D}_B + X_B \tilde{D}_A$$

Równanie Darkena

Literatura

- H. Mehrer, *Diffusion in Solids*
- M.E. Glicksman, *Diffusion in Solids*
- H. Schmalzried, *Chemical Kinetics in Solids*
- H. Schmalzried, *Reakcje w Stanie Stałym*
- R. Ghez, *A Primer of Diffusion Problems*
- R.A. Swalin, *Thermodynamics of Solids*
- S. Mrowec, *Defekty Struktury i Dyfuzja Atomów w Kryształach Jonowych*
- M. Ashby, H. Schercliff, D. Cebon, *Materials Engineering, Science, Processing and Design*
- L.A. Dobrzański, *Podstawy Nauki o Materiałach i Metaloznawstwo: Materiały Inżynierskie z Podstawami Projektowania Materiałowego*