

ДИФФУЗИЯ В КРИСТАЛЛАХ-1

План

- 1. Определение.** Химический потенциал и термодинамическая активность.
- 2. Механизмы диффузии.** Роль дислокаций и границ зёрен.
- 3. Макроскопическая теория диффузии. Первый закон Фика.**
- 4. Лабораторная и решёточная системы координат.** Коэффициенты взаимной диффузии, собственные и парциальные коэффициенты диффузии.
- 5. Диффузия при наличии внешних воздействий.** Аномальный массоперенос.
- 6. Второй закон Фика.** Уравнение Планка-Фоккера.

Определение диффузии. Химический потенциал.

Диффузией называется миграция атомов, с помощью которой система стремится достичь термодинамического равновесия.

В твёрдом растворе **АВ** направление диффузии контролируется градиентом концентрации растворённого компонента **В**.

В многокомпонентных системах направление диффузии определяет химический потенциал растворённых элементов.

Свободная энергия Гиббса в многокомпонентной системе $\mathbf{G} = \mathbf{H} - \mathbf{TS} = \sum_i n_i \mathbf{G}_i$.

\mathbf{G}_i – энергия Гиббса i -той компоненты, или её химический потенциал:

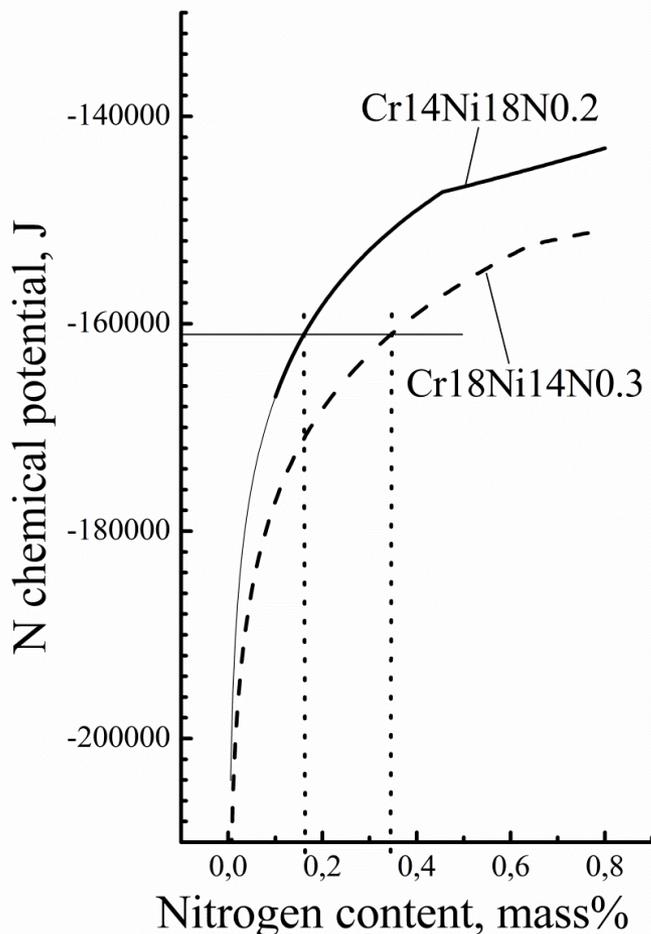
$$G_i = \mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{P, T, n_{j \neq i}}$$

μ_i характеризует изменение свободной энергии системы при незначительном изменении концентрации i -той компоненты и неизменном содержании других компонент.

Физический смысл - тенденция данной компоненты покинуть систему.

Пример диффузии в направлении, противоположном градиенту концентрации.

Два сплава на основе ГЦК железа
(Gedanken experiment)



Соединённые слитки выдерживаются при 1200 °С, пока не выравняются химические потенциалы азота.

Равновесие наступило при $\mu_N = 1.61 \cdot 10^5$ J.

Получено содержание азота:
0.16 % в сплаве Cr14Ni18,
0.34 % в сплаве Cr18Ni14.

Причина: хром уменьшает химический потенциал азота в ГЦК железе, а никель повышает его.

Термодинамическая активность

Недостатки применения μ : большие числа, трудности экспериментального определения.

Поэтому искусственно вводится термодинамическая активность :

$$G = H - TS = E + PV - TS.$$

При $\Delta T \rightarrow 0$, $(dG_i)_T = (d\mu_i)_T = (v_i dP_i)_T$, и тогда

$$(d\mu_i/dP_i)_T = v_i.$$

Изменение μ_i с давлением равно молярному объёму компоненты.

Используем уравнение состояния $P_i v_i = RT$:

$$(d\mu_i)_T = v_i dP_i = (dP_i/P_i)RT.$$

Поскольку $(dx/x) = d\ln x$, $(dP_i/P_i) = d\ln P_i$.

$$(d\mu_i)_T = RT(d\ln P_i)_T$$

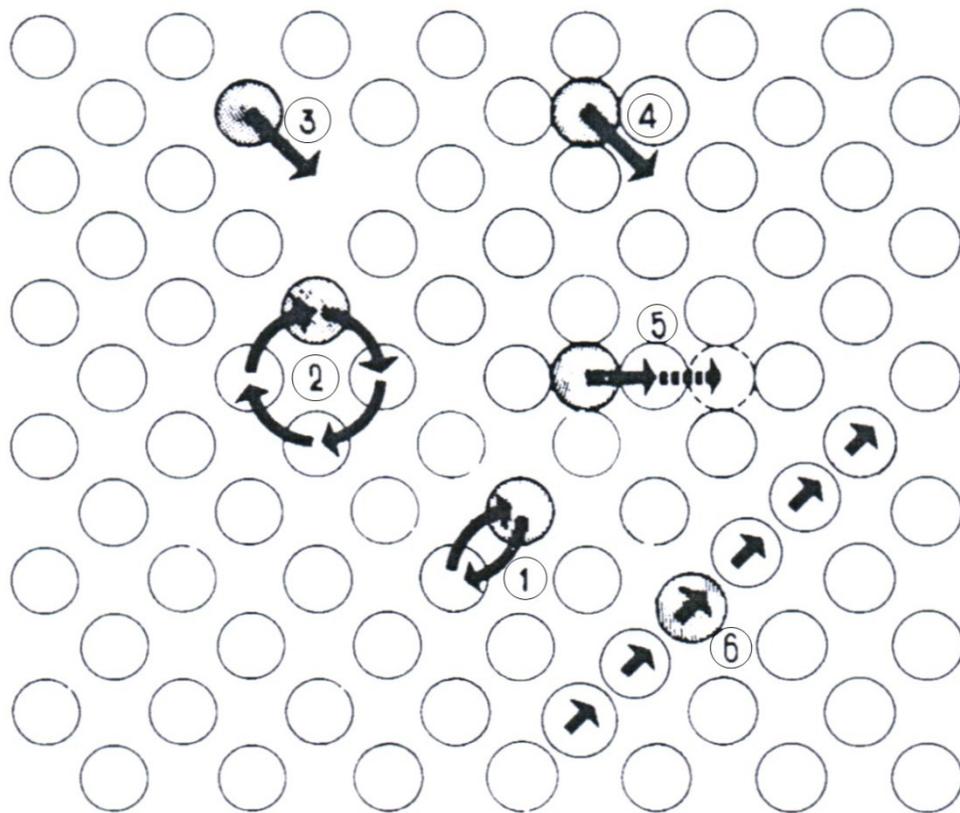
В твёрдых телах химический потенциал i -той компоненты выражается через упругость её пара над поверхностью вещества (парциальное давление).

Оно обозначается как термодинамическая активность:

$$(d\mu_i)_{T,P} = RT(d\ln a_i)_{T,P} \quad 0 < a_i < 1$$

$a_i \rightarrow 0$ при концентрации $c_i \rightarrow 0$; $a_i \rightarrow 1$ при $c_i \rightarrow 1$.

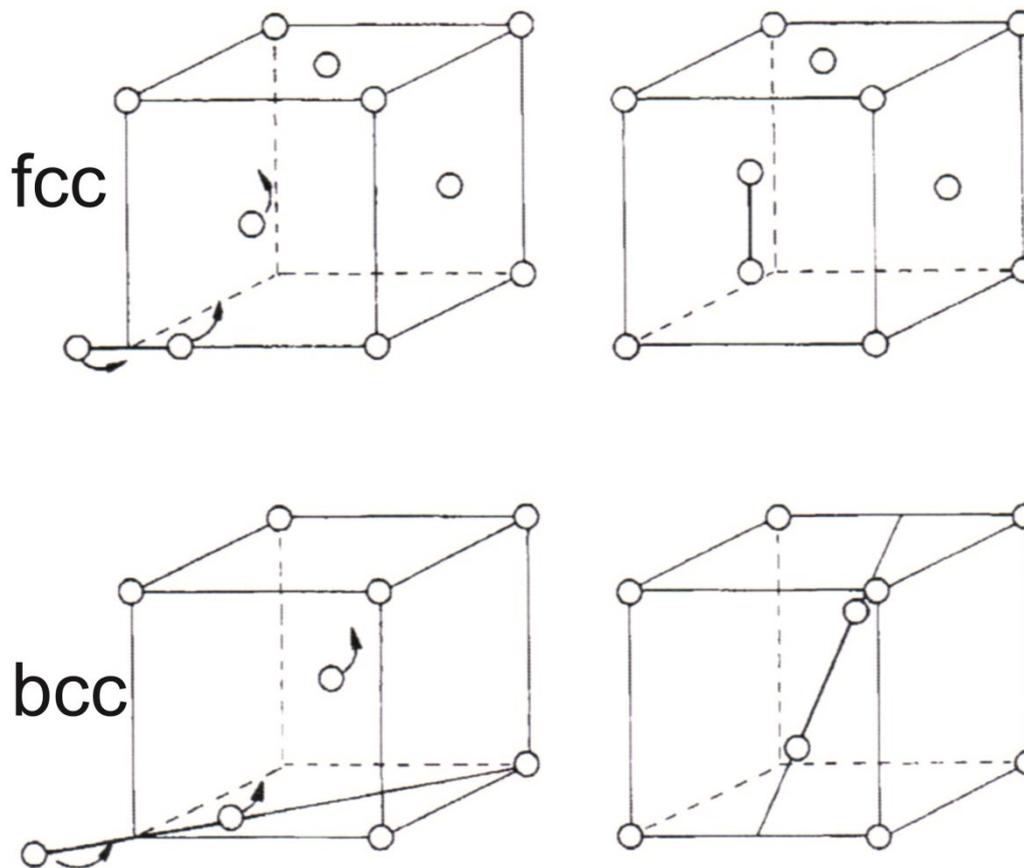
Механизмы диффузии



- 1 - прямой обмен,
- 2 - циклический обмен,
- 3 - вакансионный,**
- 4 - межузельный,
- 5 - interstitialcy (межузельность),
- 6 - краудионный.

Диффузия с помощью краудионов наблюдается в галогенидах серебра.

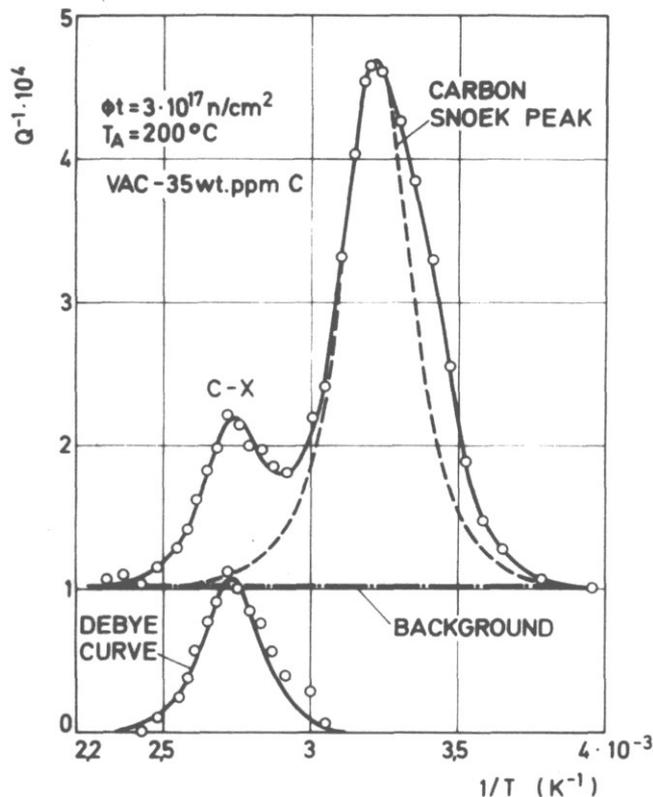
Расщеплённые конфигурации собственных межузельных атомов и диффузионные прыжки



Вклад дефектов кристаллического строения в диффузию

Комплексы моновакансия – примесный внедрённый атом (C, N, H).

Энергия связи в комплексе $C-V_1$ в ОЦК Fe ~ 0.8 eV, энергия миграции C ~ 0.8 eV: (Weller, Diehl, 1976).



Подвижность комплекса $C-V_1$ меньше в сравнении с подвижностью моновакансии или изолированного внедрённого атома C.

Вклад комплексов из атомов внедрения с бивакансиями

Термодинамически равновесная концентрация бивакансий достигает ~15% при температурах вблизи точки плавления.

Их подвижность выше в сравнении с моновакансиями

Межузельный атом внедрения может легко диффундировать вместе с бивакансией, перемещаясь между составляющими её моновакансиями.

Образование сегрегаций углерода на границах зёрен в ГЦК железе - вакансионный насос.

Вклад дислокаций и границ зёрен

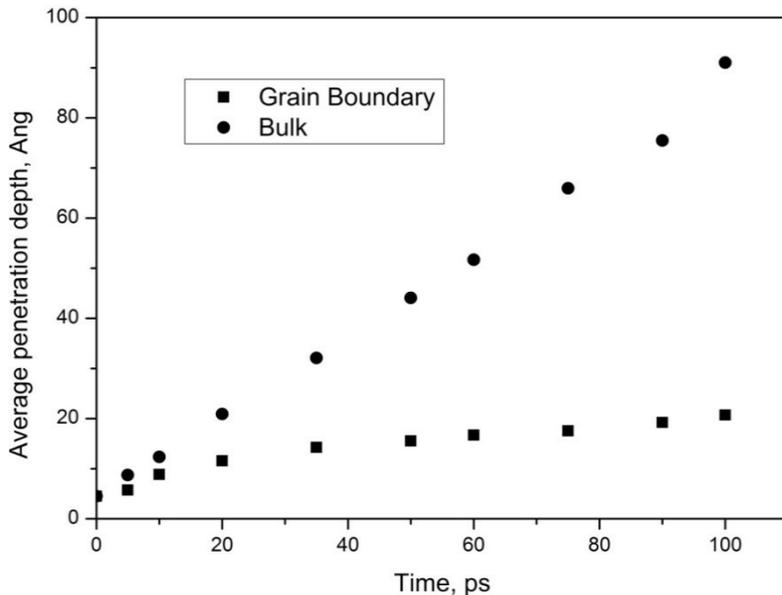
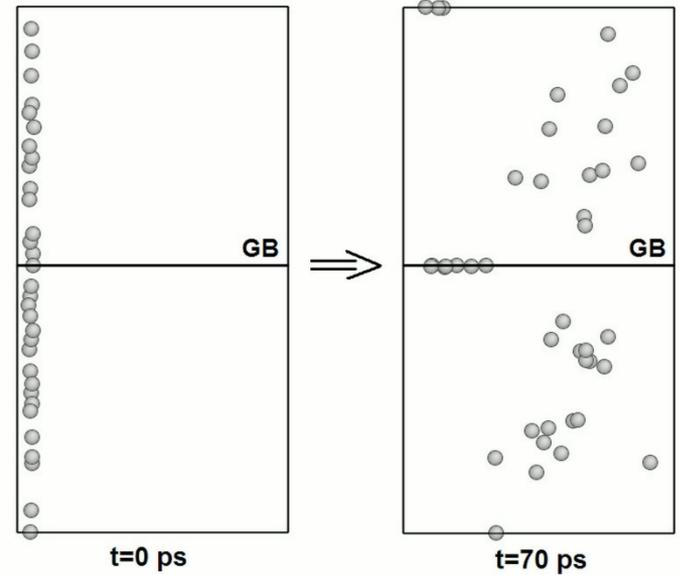
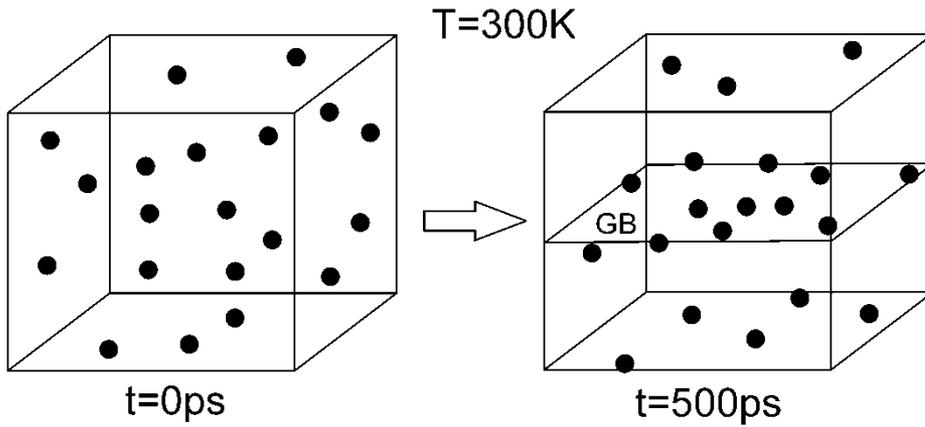
Ускорение диффузии для атомов замещения и замедление для атомов внедрения.

Дислокации и границы зёрен представляют собой скопления вакансий.

Поэтому атомы элементов замещения в твёрдых растворах ускоренно диффундируют по вакансионному механизму.

Для атомов элементов внедрения на дислокациях и границах зёрен исчезает упругий терм из градиента химического потенциала и миграция замедляется.

Роль границ зерна: моделирование диффузии водорода в поликристалле железа



Migration enthalpy:

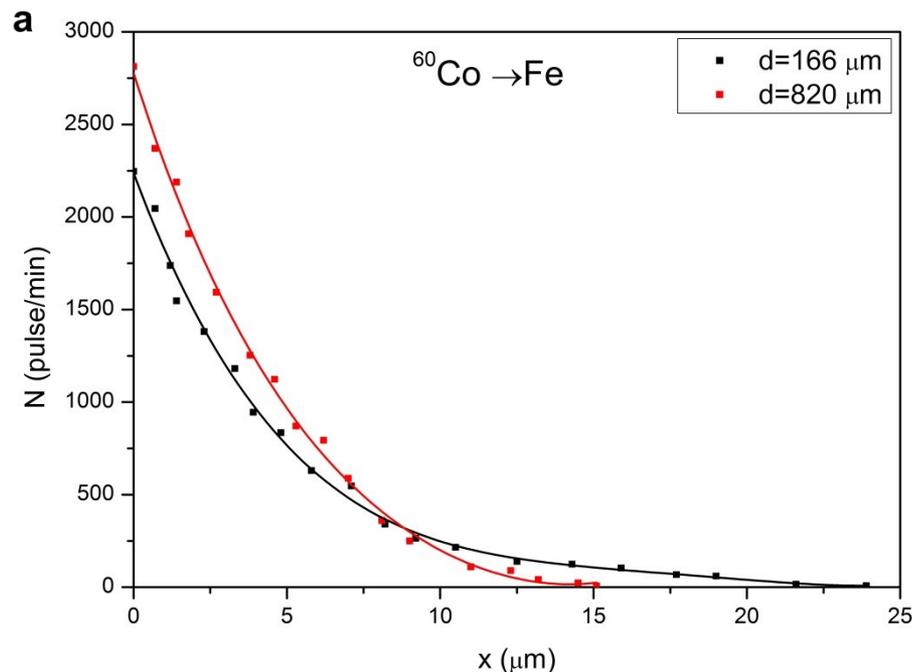
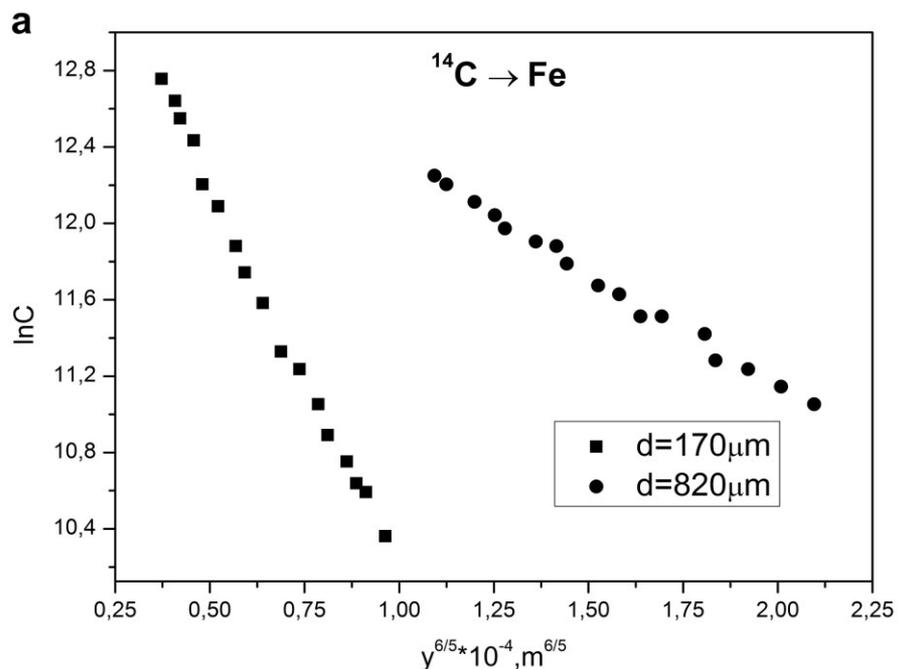
H in bulk - 0.037 eV

(310)[001] - 0.314 eV

(410)[001] - 0.341 eV

(710)[001] - 0.234 eV

Зернограничная диффузия углерода и кобальта в α -Fe: размер зерна 820 и 166 μm .



Element	Penetration in samples with grains 170/820, μm	$D_{\text{GB}}^{170} / D_{\text{GB}}^{820}$
$^{14}\text{C} \rightarrow \text{Fe}$	24/15	0.13
$^{60}\text{Co} \rightarrow \text{Fe}$	413/600	1.64

Ускоряется для кобальта.

Замедляется для углерода.

Экспериментальное обнаружение диффузии – Austen, 1996, Au \leftrightarrow Pb.

Уравнения диффузии написаны в 1955: Fick.

Макроскопическая и микроскопическая теории диффузии.

Первая: описание диффузионного потока как функции термодинамических параметров, которые являются просто коэффициентами пропорциональности.

Вторая: потоки вычисляются на основе атомных механизмов диффузии, и параметрами являются частоты диффузионных прыжков атомов, имеющие ясный физический смысл.

Системы координат (reference frames)

Лабораторная система: начало координат не подвержено влиянию диффузии.

Решёточная система: начало координат - атомная плоскость (тонкая приваренная проволока).

Пример: рыбак на берегу и рыбак в лодке, сносимой течением.

Из лодки выливают чернила. Чернильное пятно размывается диффузией и одновременно сносится течением реки.

Рыбак на берегу – лабораторная система координат,

рыбак в лодке – решёточная.

Первый закон Фика

dq – количество растворённого вещества,
которое проходит за время

dt

через поверхность

S

в направлении

x ,

имея начальную концентрацию

c .

$$dq = -DS(\partial c / \partial x) dt.$$

D - коэффициент диффузии, зависящий от природы растворителя и растворённого вещества.

Плотность потока вещества в единицу времени через единицу площади, $\mathbf{J} = d\mathbf{q}/Sdt$,

Первый закон Фика для одномерной диффузии

$$J_x = -D(\partial c / \partial x).$$

Диффузионный поток пропорционален градиенту концентрации.

Для трёхмерного случая:

$$\vec{J} = -D\vec{\nabla}c$$

Размерность диффузионного потока: **моль/м²с.**

Размерность коэффициента диффузии: **м²с⁻¹.**

Коэффициенты диффузии

\tilde{D} - коэффициент **взаимной** диффузии в лабораторной системе координат.

Диффузионный поток в твёрдом растворе **АВ**:

$$J_i^0 = -\tilde{D}(\partial c_i / \partial x)$$

Если $J_A^0 = -J_B^0$ и $dc_A/dx = -dc_B/dx$, коэффициент диффузии одинаков для компонент А и В.

Однако, в реальности диффузионный поток в лабораторной системе координат зависит от подвижности обеих компонент и от взаимодействия между ними и является трудно интерпретируемой характеристикой.

Диффузия в решёточной и лабораторной системах координат

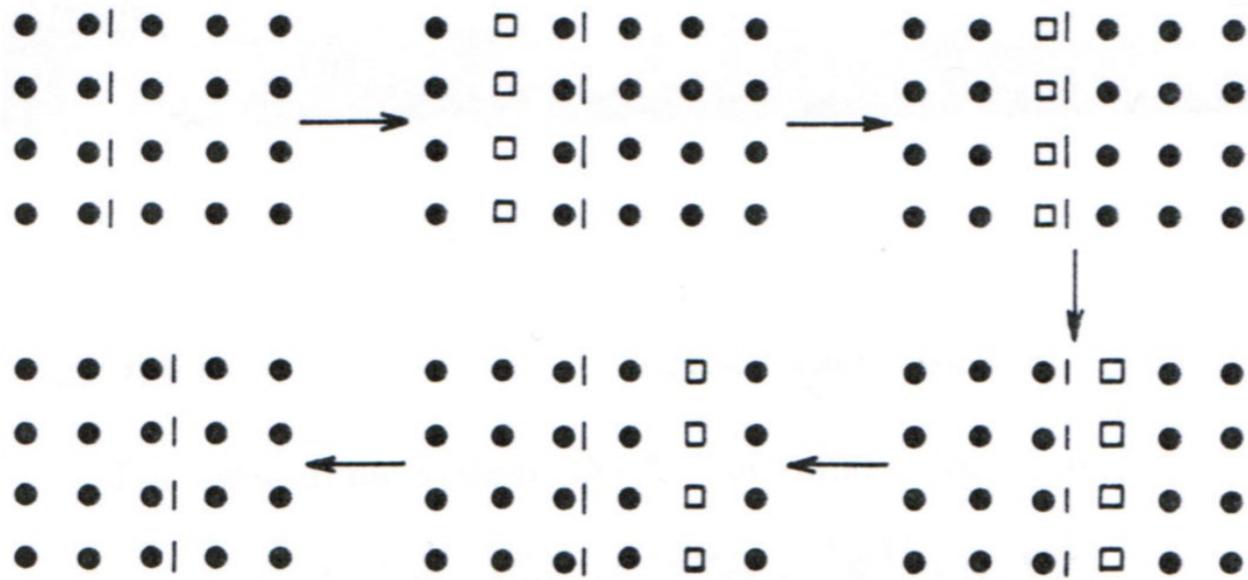
В решёточной системе:

маркер (начало координат) неподвижен и атомы смещаются относительно маркера.

В лабораторной системе:

каждая плоскость решётки движется относительно края образца в направлении движения атомов элемента с бóльшим собственным коэффициентом диффузии.

Маркер движется в противоположном направлении.



В решёточной системе каждая плоскость решётки движется в направлении движения атомов компоненты с бóльшим собственным коэффициентом – возникает движение решётки как целого.

Внутренние маркеры с позиций наблюдателя в лабораторной системе движутся в противоположном направлении.

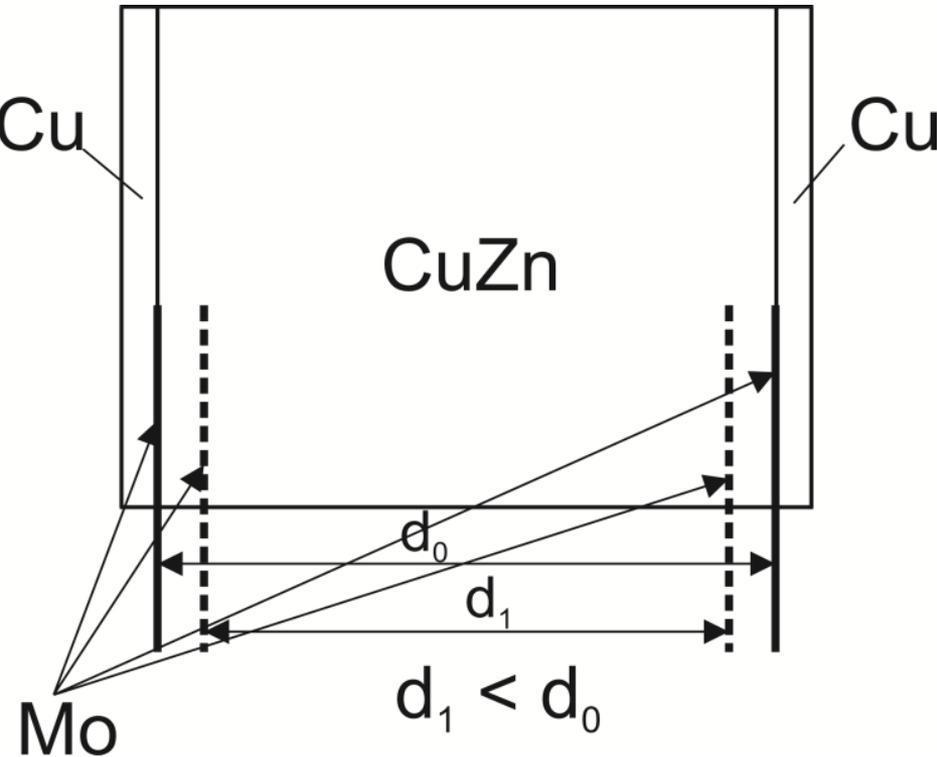
Связь между потоками J_i^0 в лабораторной и J_i в решёточной системах координат:

Поток диффузии в решёточной системе координат $J_i = -D_i(\partial c_i / \partial x)$.

$J_i^0 = J_i + c_i v_k$, v_k — скорость течения решётки (скорость течения воды в примере с рыбаками).

Эффект Киркендалла

Слиток латуни
плакирован слоем меди.



Уменьшилось d и появились
поры в CuZn на границе с Cu.

В латуни собственный
коэффициент диффузии цинка
больше, чем собственный
коэффициент диффузии меди:
 $D_{Zn} > D_{Cu}$

Такова картина для бинарной
системы.

В многокомпонентной системе собственный коэффициент диффузии i -той компоненты зависит не только от градиента её концентрации, но и от взаимодействия между атомами разных компонент, т.е. от их ближайшего окружения.

Связь между собственным и парциальными коэффициентами диффузии

Влияние атомов других компонент на диффузию i -той компоненты выражают с помощью парциальных коэффициентов диффузии, определяемых следующим образом:

$$J_i = -\sum_k D_{ik} \left(\frac{\partial c_k}{\partial x} \right) \quad D_i = D_{ii} + \sum_{k \neq i} D_{ik} \frac{\partial c_k / \partial x}{\partial c_i / \partial x}$$

Диагональные D_{ii} отражают влияние на диффузионный поток концентрации собственной компоненты и её градиента концентрации.

Перекрёстные D_{ik} отражают влияние концентрации и градиентов концентрации других компонент.

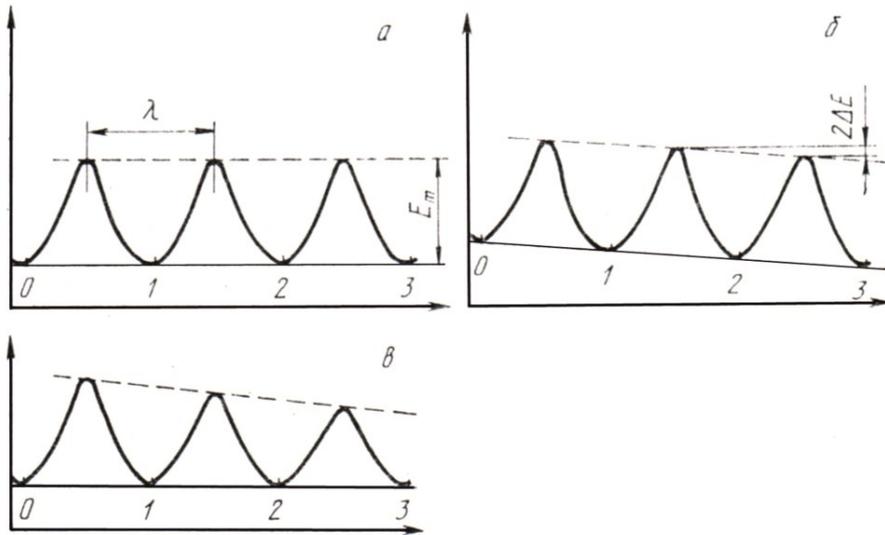
Самодиффузия

Если градиент концентрации отсутствует ($\nabla c_i = 0$), а имеется только градиент изотопной концентрации, имеет место **изотопная диффузия**, которую изучают с помощью радиоактивных атомов:

Диффузионный поток $J_i = -D_i^*(\partial c_i^*/\partial x)$, где D_i^* - коэффициент изотопной диффузии i -той компоненты.

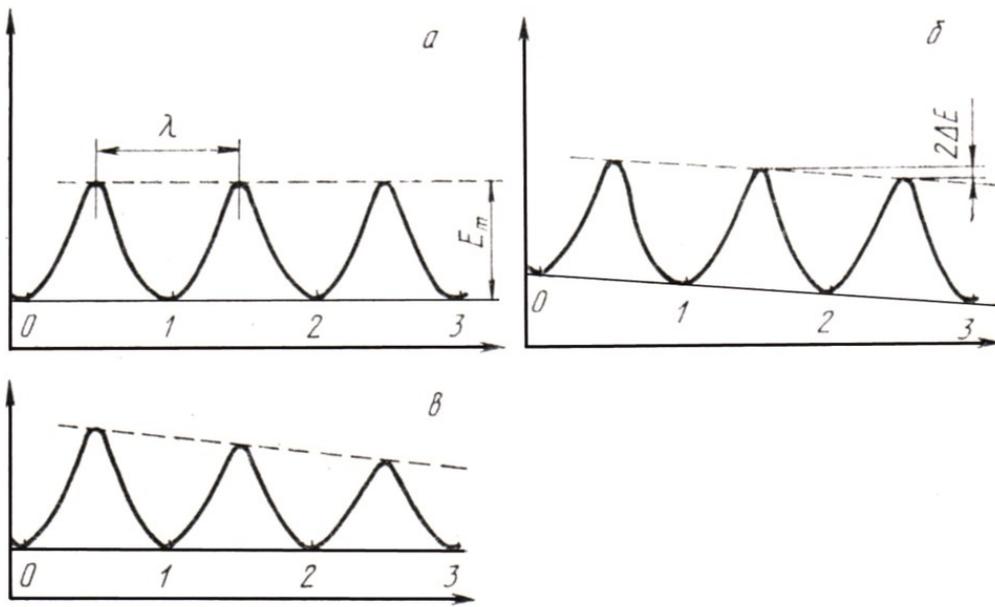
Выравнивание изотопного состава называется **самодиффузией**, поэтому коэффициент изотопной диффузии называется также **коэффициентом самодиффузии**.

Диффузия при наличии внешних воздействий



(а) В отсутствие внешней силы, высота барьера E_m и частота скачков $\Gamma = \exp(-E_m/kT)$ не зависит от положения атома: $\Gamma_{ij} = \Gamma_{ji}$.

(б) При наличии постоянной внешней силы F потенциальная энергия понижается на $F\lambda$ при перемещении на расстояние λ , а высота барьера ΔE между соседними положениями атома уменьшается на $F\lambda/2$.



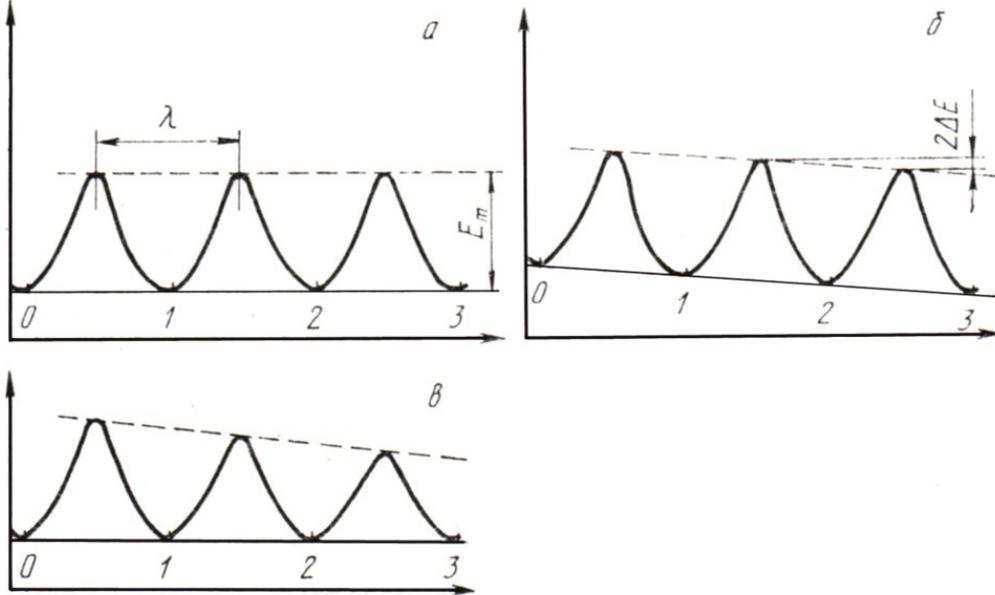
Поскольку линия начала отсчёта энергий наклонена под углом $(-F)$, величина барьера не меняется: $\Gamma_{01} = \Gamma_{12} = \Gamma_{23}$, но частота скачков $\Gamma_{ij} > \Gamma_{ji}$.

Диффузия ускоряется, если есть градиент концентрации и его направление совпадает с направлением внешней силы.

Внешняя сила придаёт диффундирующему атому дополнительную скорость.

Поэтому 1-й закон Фика следует записать как

$$J_i = -D_i \frac{\partial c_i}{\partial x} + c \langle v \rangle_F.$$



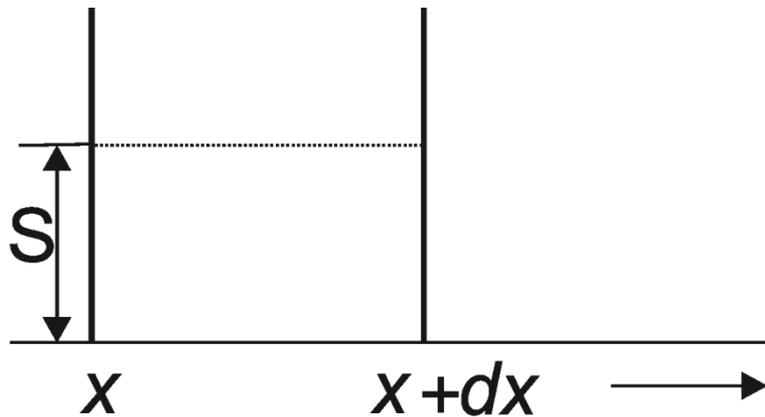
(в) Движущей силой является изменение химического потенциала, высота барьера зависит от координаты,

но линия начала отсчёта остаётся горизонтальной. Частоты перескоков $\Gamma_{ij} = \Gamma_{ji}$, но частота зависит от положения атома: $\Gamma_{01} < \Gamma_{12} < \Gamma_{23}$.

При ударном нагружении имеет место аномальный массоперенос, не имеющий отношения к диффузии.

Вероятный механизм: перенос атомов растворённого вещества дислокациями.

Второй закон Фика



Вычислим диффузионный поток через площадь S в плоскостях x и $x+dx$.

Поток через плоскость x в единицу времени равен $-DS(dc/dx)_x$, а через плоскость $x+dx$: $-DS(dc/dx)_{x+dx}$.

В результате, за время dt в объёме Sdx останется количество растворённого вещества:

$$dq = -DS(dc/dx)_x dt + DS(dc/dx)_{x+dx} dt.$$

Учитывая, что $(dc/dx)_{x+dx} - (dc/dx)_x = (d^2c/dx^2)dx$,

получим $dq = DS(d^2c/dx^2)dxdt$, (1)

если коэффициент диффузии не зависит от координат.

Изменение концентрации со временем

$$dc/dt = dq/Sdxdt \quad (2)$$

Подставив выражение (1) для dq , получим

$$dc/dt = Dd^2c/dx^2.$$

Скорость диффузии пропорциональна второй производной от концентрации.

Для трёхмерного случая, когда концентрация изменяется по всем трём координатам, второй закон Фика принимает вид:

$$dc/dt = D\Delta c.$$

Он является следствием закона сохранения материи: она при диффузии никуда не исчезает и лишь перераспределяется.