

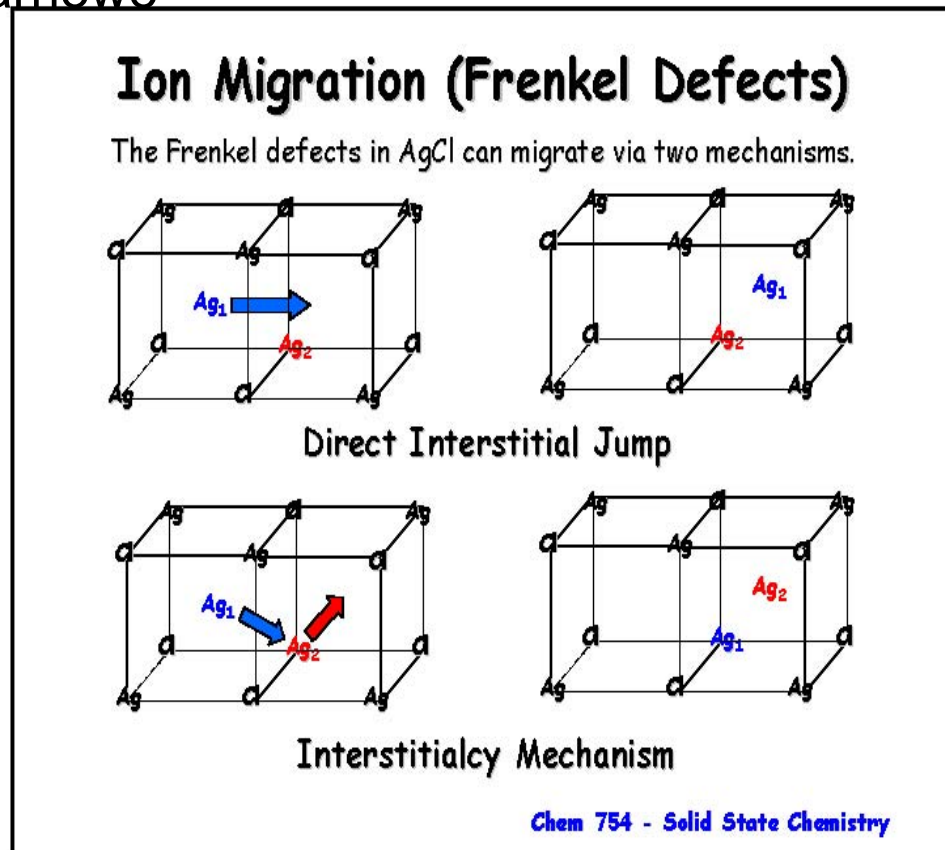
Niektóre zagadnienia inżynierii materiałowej, w których dyfuzja odgrywa podstawową rolę.

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.

Gdzie zachodzi dyfuzja?

- Głównie poprzez defekty:
 - punktowe
 - dyslokacje
 - granice międzyziarnowe
- Na powierzchni.

Przykład: mechanizmy dyfuzji w AgCl

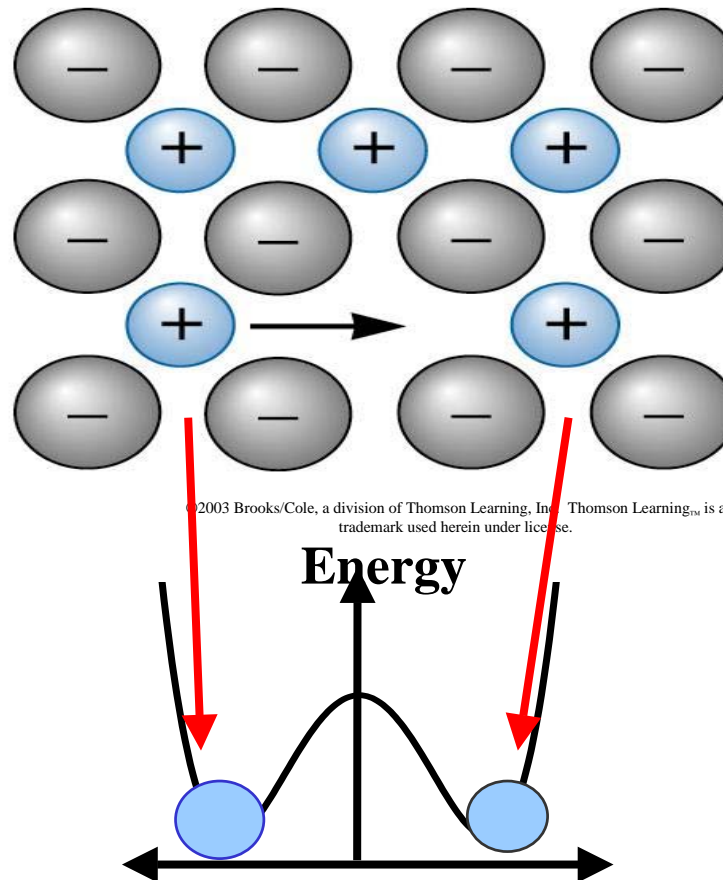


Prawa dyfuzji: I prawo Ficka


- Pierwsze prawo Ficka opisuje szybkość dyfuzji (strumień dyfundujących atomów)
 - $J = - D (\Delta C / \Delta x)$
 - J jest strumieniem dyfundujących atomów (ilość/powierzchnię i czas, tzn. $[1/\text{cm}^2\text{s}]$);
 - D stała dyfuzji $[\text{cm}^2/\text{s}]$;
 - C koncentracja $[1/\text{cm}^3]$;
 - X odległość $[\text{cm}]$;

Energia aktywacji

- Wszystkie mechanizmy dyfuzji wymagają pewnej minimalnej energii (energii aktywacji)
- Im wyższa energia aktywacji, tym trudniej zachodzi dyfuzja.



Energia aktywacji

- 
- Największą energię aktywacji ma dyfuzja poprzez kryształ za pośrednictwem mechanizmu:
 - Wakansyjnego;
 - Poprzez położenia międzywęzłowe;
 - Dyfuzja po granicach ziarn wymaga mniejszej energii;
 - Dyfuzja powierzchniowa wymaga najmniejszej energii.

Energia aktywacji

- Duża energia aktywacji odpowiada niskiej szybkości dyfuzji, tzn niskiej stałej dyfuzji
- $D = D_0 \cdot \exp(-Q/RT)$, lub $D = D_0 \cdot \exp(-E/kT)$
 - gdzie D jest stałą dyfuzji, proporcjonalną do szybkości dyfuzji.
 - Q jest energią aktywacji [kJ/mol]; (E też jest energią aktywacji, ale wyrażoną w [eV])
 - R stałą gazową; k jest stałą Boltzmannna,
 - T temperaturą w skali bezwzględnej.

Jak się mają kJ/mol do eV?

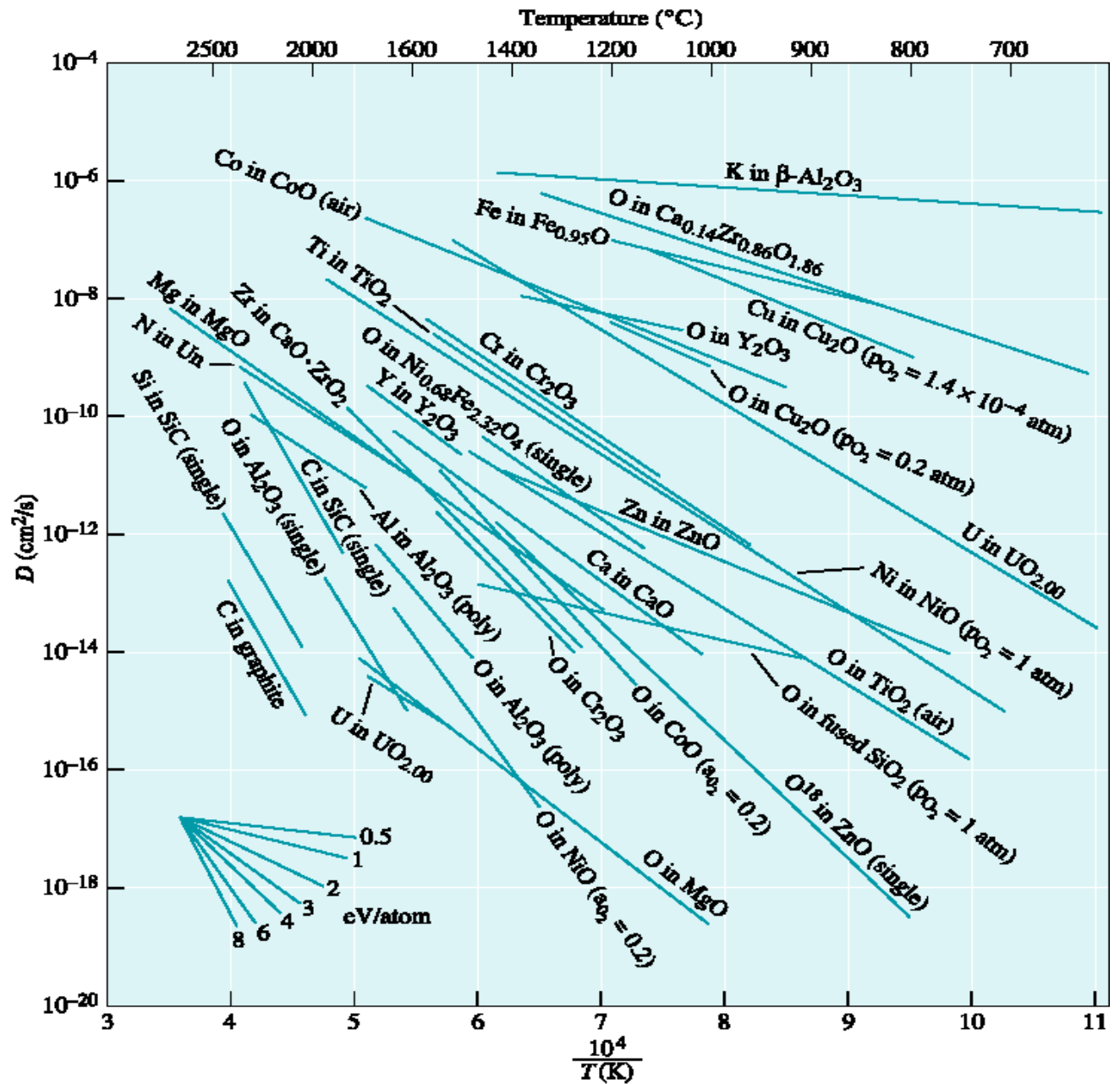
$$D = D_0 \cdot \exp(-Q/RT), \text{ lub } D = D_0 \cdot \exp(-E/kT)$$

$$\frac{Q}{RT} = \frac{E}{kT}$$

$$Q \left[\frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \right] = \frac{R}{k} E [\text{eV}], \quad \frac{R}{k} = N_A$$

$$Q \frac{1000 \text{ eV}}{1.6 \cdot 10^{-19} \text{ mol}} = N_A \frac{1}{\text{mol}} E$$

$$E [\text{eV}] = Q \left[\frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \right] \cdot \frac{1000}{1.6 \cdot 10^{-19} \cdot 6.02 \cdot 10^{23}} = Q \left[\frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \right] \cdot 0.01$$



Współczynniki dyfuzji jonów w niektórych tlenkach

Prawa dyfuzji: II prawo Ficka

- Bardziej „przydatne” prawo dyfuzji: 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:

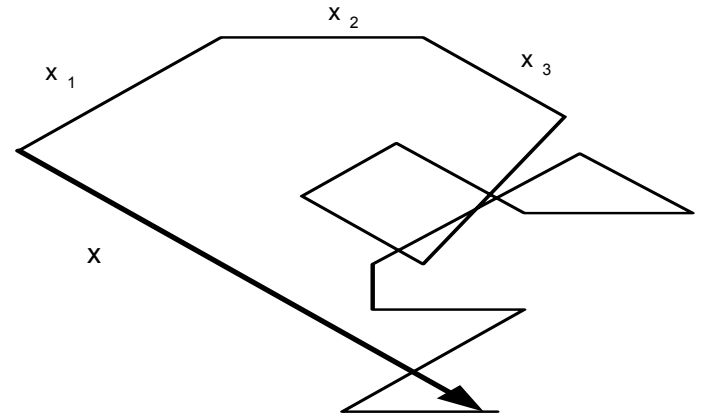
$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}$$

Najprostsze rozwiązania r-nia dyfuzji

- W całkowicie jednorodnej substancji średnia droga kwadratowa dyfundującego atomu, przebyta w czasie t , wynosi:

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

- Ile wynosi średnia odległość dyfuzji atomu po 20s w porównaniu do całkowitej drogi przebytej przez ten atom?
- Przyjąć: częstość przeskoków w 1000°C $10^{9}1/s$, odległość skoku 1Å.



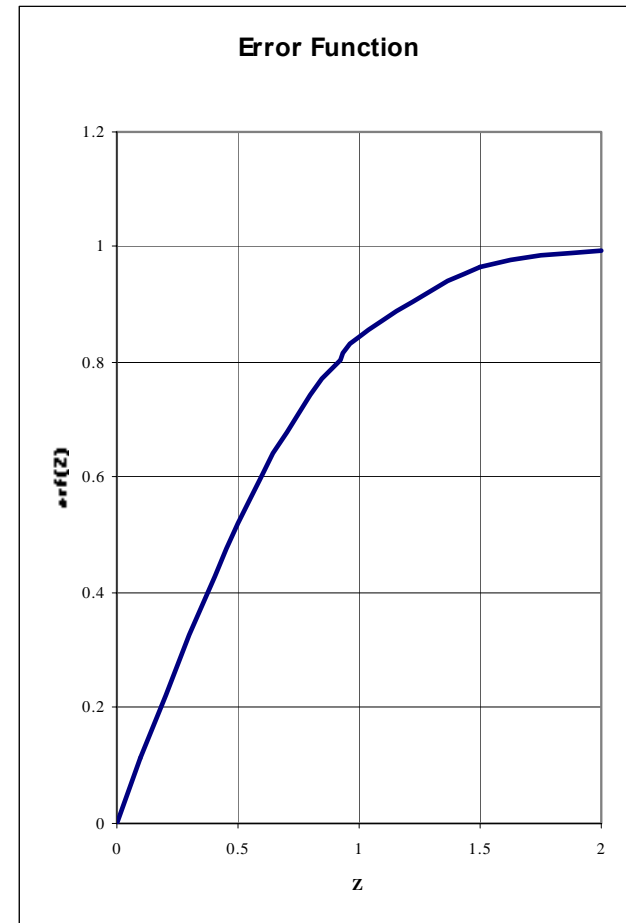
Dyfuzja po powierzchni swobodnej kryształu

$$\frac{C_s - C_x}{C_s - C_0} = \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right)$$

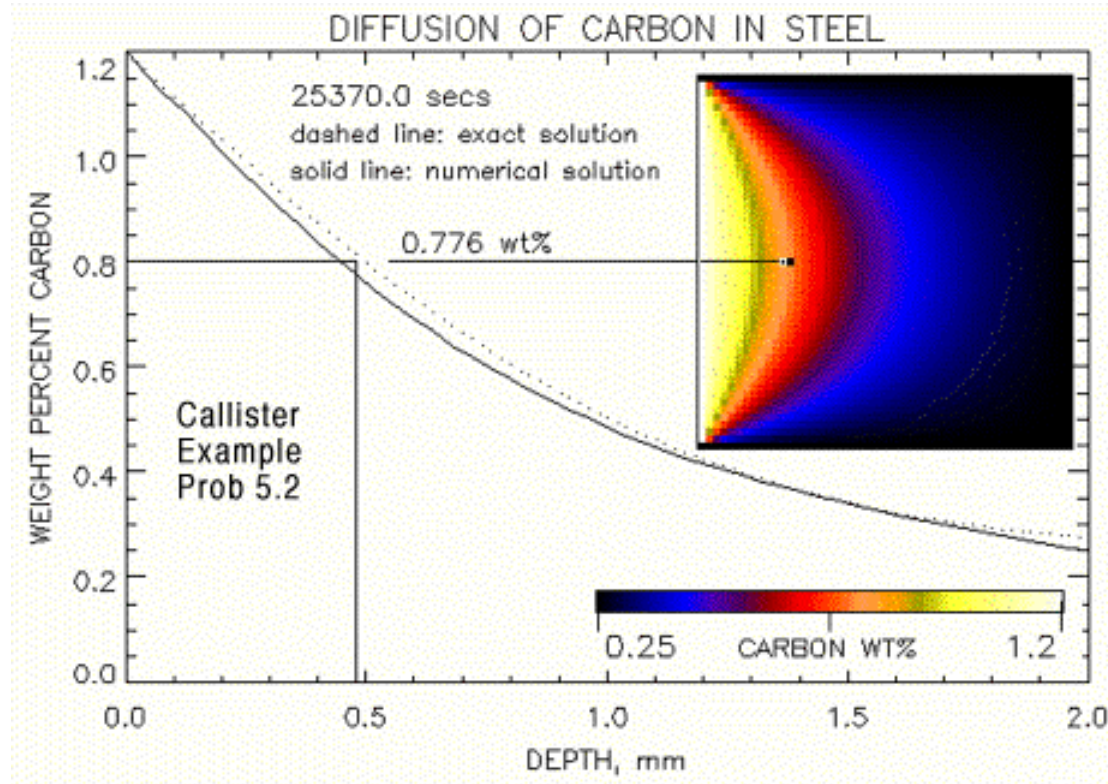
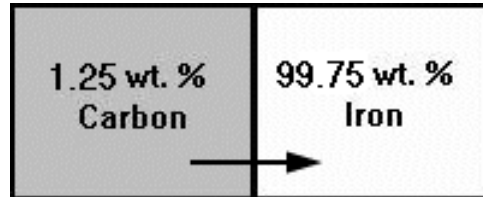
$$\operatorname{erf}(z) \equiv \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^z e^{-t^2} dt.$$

$$\frac{C_s - C_x}{C_s - C_0} = \operatorname{erf}(Z)$$

Z	erf(Z)
0.00	0
0.10	0.1125
0.20	0.2227
0.30	0.3286
0.40	0.4284
0.50	0.5205
0.60	0.6039
0.70	0.6778
0.80	0.7421
0.90	0.7970
1.00	0.8427
1.50	0.9661
2.00	0.9953



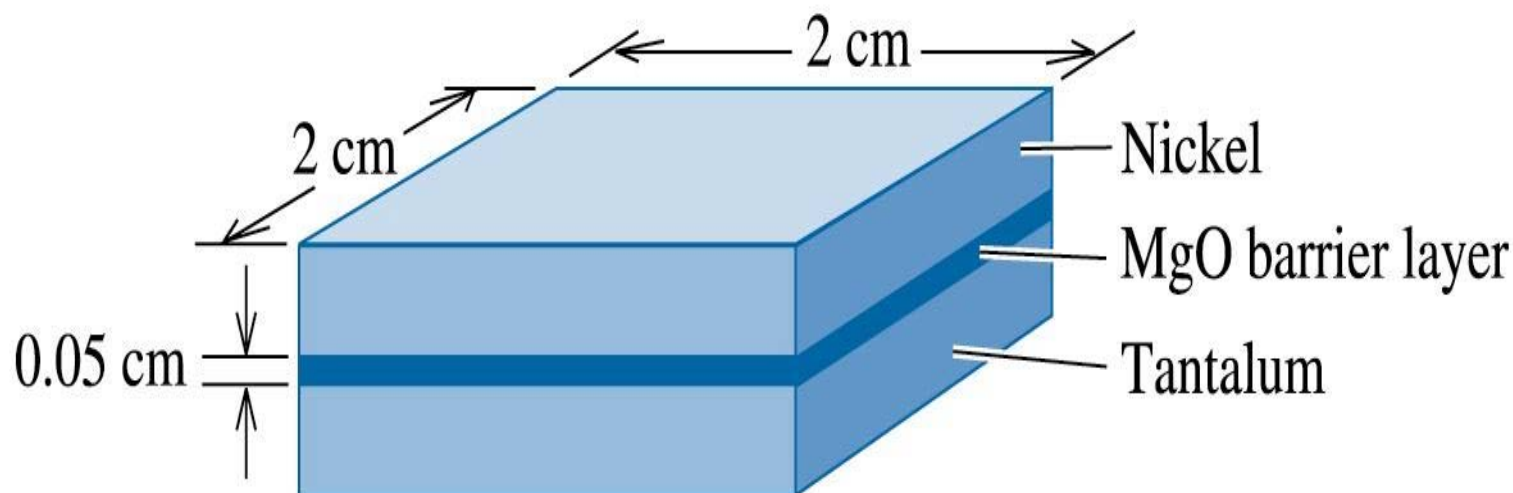
Dyfuzja węgla w stali



Zastosowania zjawiska dyfuzji

Czasem dyfuzja jest niepożądana

Bariera przeciwko dyfuzji.



©2003 Brooks/Cole, a division of Thomson Learning, Inc. Thomson Learning[®] is a trademark used herein under license.

Warstwa MgO zabezpiecza przed dyfuzją niklu do tantalu i tantalu do niklu.

Przeważnie, jednak dyfuzja jest warunkiem zajścia procesu technologicznego.

1. Synteza w fazie stałej

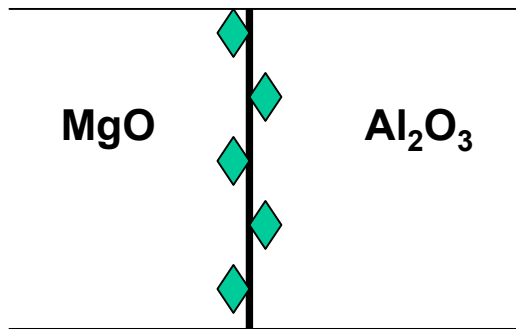
Synteza w fazie stałej

- Polega zazwyczaj na ogrzewaniu mieszaniny dwu lub więcej składników w celu utworzenia stałego produktu końcowego.
- Czynnikiem determinującym reakcję jest:
 - DYFUZJA (w szczególności dyfuzja reakcyjna)

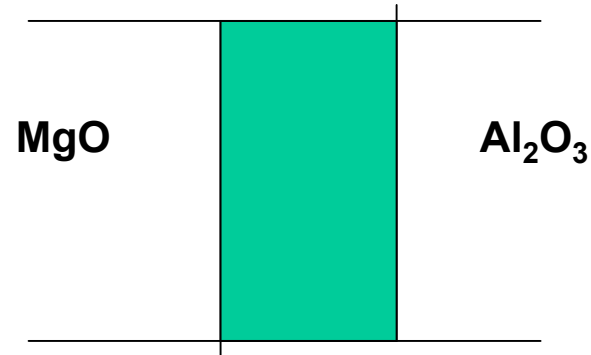
Mikroskopowy model reakcji w fazie stałej



**Faza 1:
zarodkowanie**



**Faza 2:
wzrost**



Problem: dyfuzja poprzez warstwę produktu

Czynniki wpływające na szybkość reakcji:

■ **Szybkość dyfuzji.**

- Aby otrzymać sensowną szybkość reakcji stała dyfuzji musi być większa niż 10^{-12} cm²/s.
- **Szybkość dyfuzji można zwiększyć zwiększając temperaturę.** Współczynnik dyfuzji gwałtownie rośnie wraz ze wzrostem temperatury.
- 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.

Czynniki wpływające na szybkość reakcji:

- Nieuniknione konsekwencje stosowania wysokich temperatur:
 - trudności w przyłączaniu jonów lotnych (np. Ag^+)
 - Nie można otrzymać niskotemperaturowych, metastabilnych produktów.
 - W wysokich temperaturach wyższe stany utlenienia kationów są często niestabilne, np.
 - $2\text{CuO} \longrightarrow \text{Cu}_2\text{O} + \frac{1}{2} \text{O}_2$

Czynniki wpływające na szybkość reakcji:

- **Szybkość dyfuzji.**

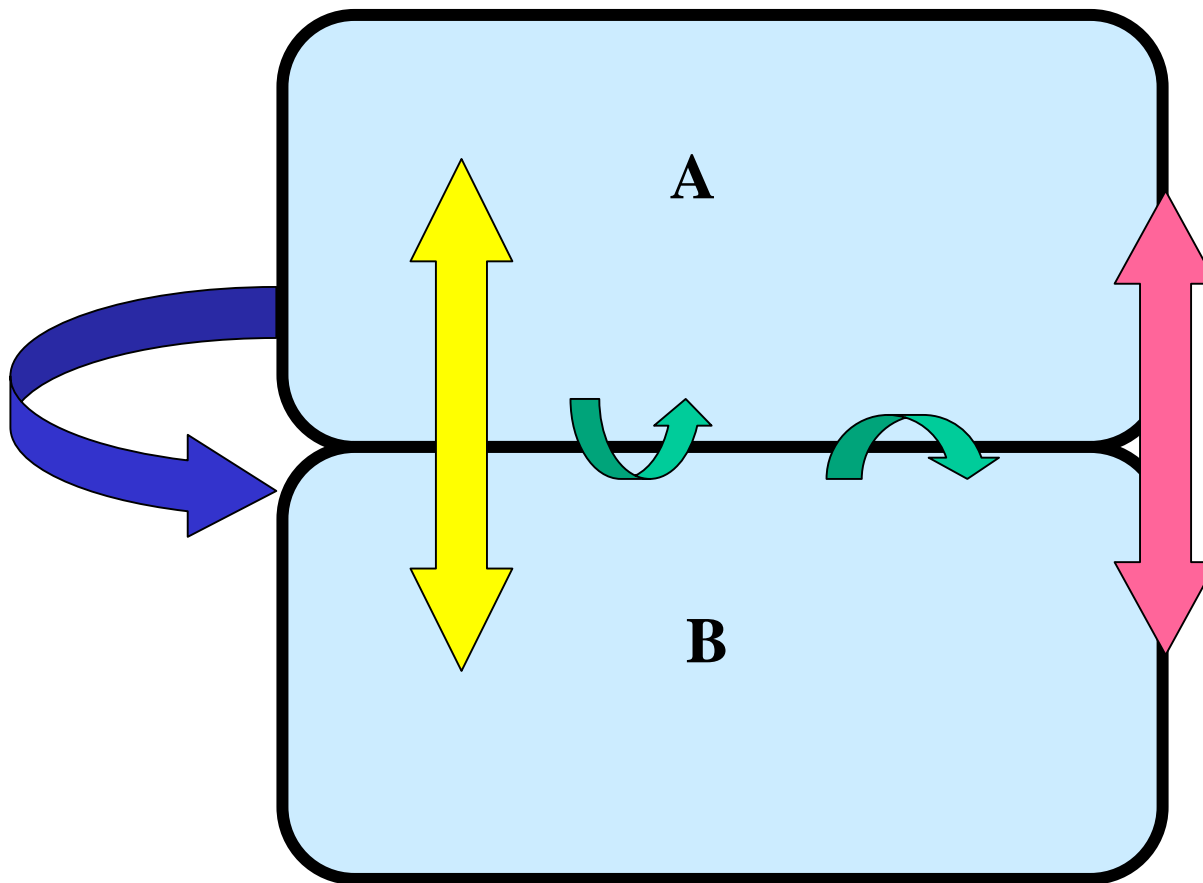
- Innym sposobem zwiększenia D jest wprowadzenie defektów poprzez stosowanie reagentów, które dekomponują zanim zacznie się reakcja np węglany, azotany).

Czynniki wpływające na szybkość reakcji:

- **Szybkość dyfuzji.**


- Innym sposobem zwiększenia D jest umożliwienie zachodzenia dyfuzji za pośrednictwem mechanizmu o najmniejszej energii aktywacji i największej szybkości.


Możliwe drogi reakcji między ziarnami A i B



 Dyfuzja w fazie gazowej

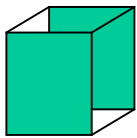
 Dyfuzja objętościowa

 Dyfuzja poprzez granicę między materiałami

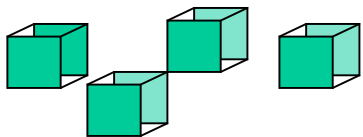
 Dyfuzja powierzchniowa

Czynniki wpływające na szybkość reakcji:

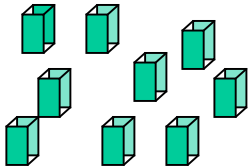
- **Powierzchnia kontaktu między reagującymi ciałami.**
 - Aby zmaksymalizować powierzchnię kontaktu należy użyć substratów o dużej powierzchni.



1 „krystalit” o krawędzi 1 cm ma powierzchnię kontaktu = 6cm^2



10^9 „krystalitów” o krawędzi $1\ \mu\text{m}$ ma powierzchnię kontaktu = $6 \cdot 10^3\ \text{cm}^2$



10^{18} „krystalitów” o krawędzi 1 nm ma powierzchnię kontaktu = $6 \cdot 10^6\ \text{cm}^2$

Czynniki wpływające na szybkość reakcji:

- **Szybkość nukleacji** (zarodkowania) nowej fazy.
 - Nie zawsze można mieć na to wpływ. Można np. zwiększyć ją stosując substraty o strukturze krystalicznej zbliżonej do struktury produktu.

Konwencjonalna reakcja w fazie stałej

1.

- Wybór substratów:
 - Drobne proszki;
 - Reaktywne substraty są lepsze niż obojętne;
 - Dobrze zdefiniowana stechiometria;
- Zważyć;
- Zmieszać (agatowe mździerze, młyny kulowe, czasem rozpuszczalniki organiczne);
- Sprasować (można stosować organiczny klej);

2.

Wybrać pojemnik na materiał. Czynniki decydujące to np.:

- Reaktywość, plastyczność, wytrzymałość na temperaturę, cena;
- Typy: ceramiczne; szklane; metalowe

Konwencjonalna reakcja w fazie stałej

3.

- Wybrać temperaturę:
 - Reguła Tammana, lotność substratów;
 - Pierwszy etap syntezy powinien przebiegać w niższej temperaturze;
- Wybrać atmosferę
 - Tlenki: warunki utleniające (powietrze tlen)
 - Azotki: NH_3 lub N_2 lub Ar
 - Siarczki: H_2S
- Zmilić produkt i zbadać go (XRD to podstawa);
- Jeśli reakcja niekompletna: cykl od nowa.

Konwencjonalna reakcja w fazie stałej

- Przebiega zgodnie z prawami termodynamiki, co znaczy że otrzymuje się produkty w danych warunkach termodynamicznie stabilne. Dużą pomocą przy wyborze warunków są układy r-gi fazowej.

Dwustopniowa reakcja w fazie stałej

- Najpierw wytwarza się związek pośredni a w drugim etapie przeprowadza się właściwą syntezę.
- Zalety:
 - Mniejsze czasy reakcji;
 - Można wytworzyć fazy metastabilne;
 - Produkty są drobnokrystaliczne;
- Wady:
 - Niezbyt pewna stechiometria;
 - Raczej rzadko istnieją odpowiednie związki pośrednie;

Dwustopniowa reakcja w fazie stałej: przykład

- Bezpośrednia reakcja otrzymywania $\text{Na}_2\text{ZrTeO}_6$ musiałaby przebiegać w temperaturze 1000°C a tellur jest lotny i ucieka z TeO_2 .
 - 1 etap: $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{ZrO}_2 (1000^\circ\text{C}) \rightarrow \text{Na}_2\text{ZrO}_3 + \text{CO}_2$
 - 2 etap: $\text{Na}_2\text{ZrO}_3 + \text{TeO}_2 (700^\circ\text{C}) \rightarrow \text{Na}_2\text{ZrTeO}_6$

Przykłady reakcji w fazie stałej.

Zwyczajne spiekanie

- Jeden z ważniejszych i lepiej poznanych procesów technologicznych: zbiór stykających się ze sobą ziaren wiąże się ze sobą wzajemnie po ogrzaniu do odpowiedniej temperatury. Wiązaniu towarzyszy skurcz całego układu i przemiana sypkiego proszku w lity polikryształ.

Makroskopowe etapy spiekania

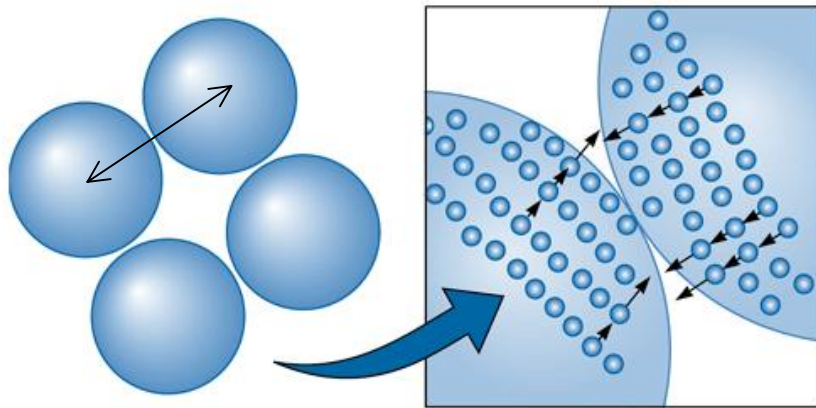
- 1 wzrasta adhezja sypkich proszków drogą wzrostu krystalitów i przegrupowania ziaren w proszku – powstaje gęstsze upakowanie ziaren;
- 2 zbliżenie środków ziaren i powiększenie powierzchni kontaktu

Mikroskopowe procesy spiekania

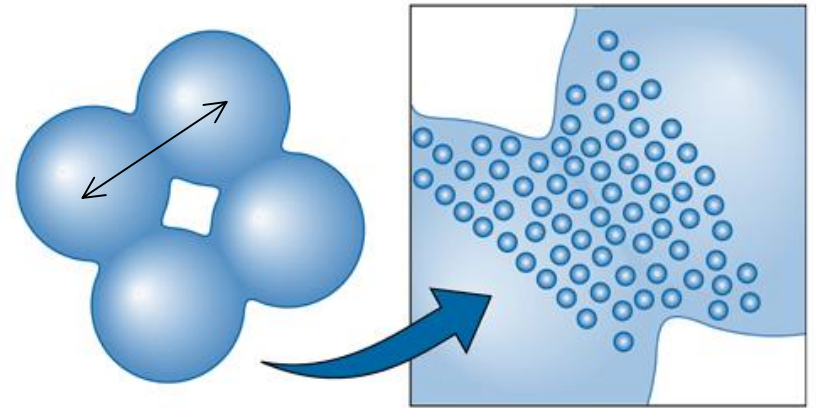
- 1 odparowanie i kondensacja;
- 2 dyfuzja

} –Przyczyniają się do zwiększenia kontaktu i adhezji; nie mogą zmniejszyć porowatości

Procesy dyfuzji podczas spiekania.



Compacted product



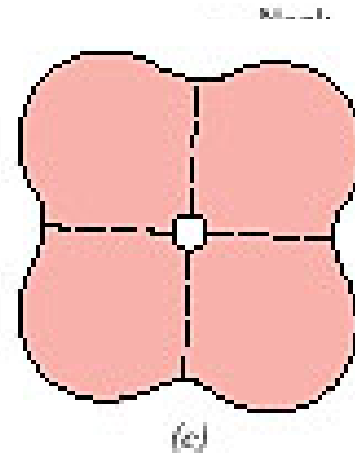
Partly sintered product

©2003 Brooks/Cole, a division of Thomson Learning, Inc. Thomson Learning[®] is a trademark used herein under license.

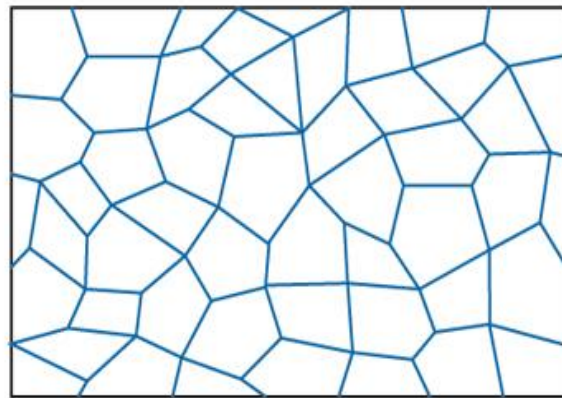
–Zmienia się kształt ale nie odległość pomiędzy ziarnami. Tzn. dyfuzja sama w sobie nie zmniejsza porowatości.

Jednak, podczas spiekania zmniejsza się porowatość.

–Wynika to z sił ściskających i skręcających działających na ziarna w miejscu styku ziaren (szyjki). Sprzyjają one poślizgowi na granicach ziaren.

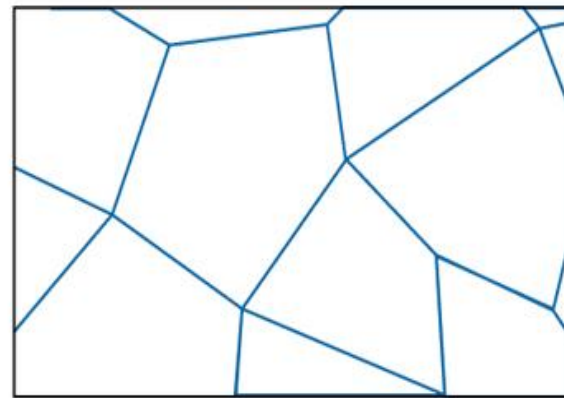


Podczas spiekania zmienia się mikrostruktura ceramiki



5 μm

(a) Initial microstructure



5 μm

(b) Microstructure after grain growth

Łączenie dyfuzyjne

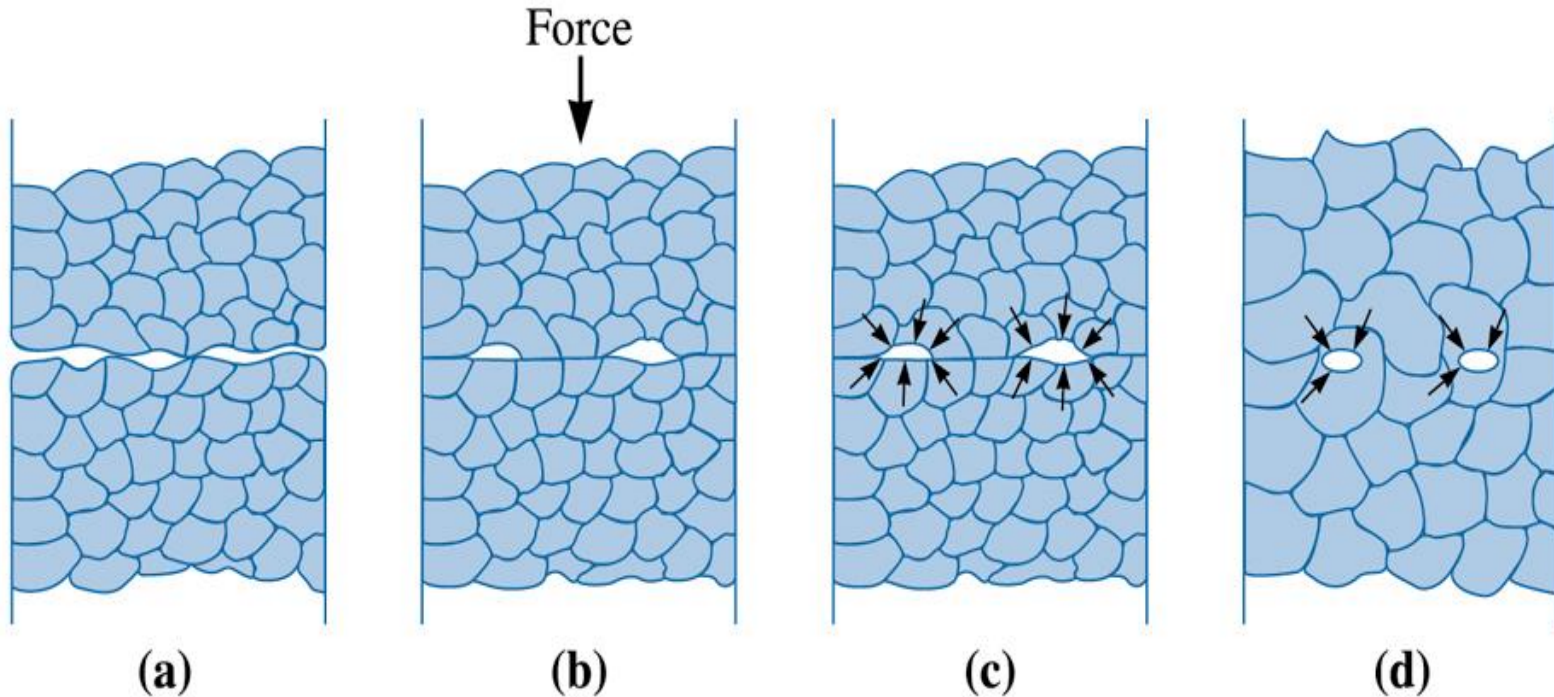
Jest to proces zachodzący w stanie stałym poprzez migrację atomów bez makrodeformacji łączonych składników.

Powierzchnie łączone powinny być płaskie, czyste i gładkie (nierówności mniejsze niż $0.4\mu\text{m}$)

Proces przebiega pod ciśnieniem od kilku godzin w średniej temperaturze ($0.6T_m$) do minut w wyższej temperaturze ($0.8T_m$), with applied pressure.

Stosuje się „powszechnie” w przemyśle raketowo-lotniczym w odniesieniu do stopów tytanu, ale nie tylko.

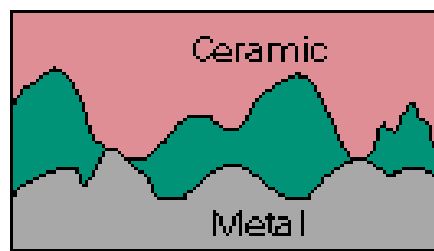
Łączenie dyfuzyjne



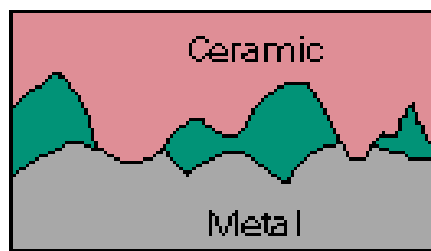
©2003 Brooks/Cole, a division of Thomson Learning, Inc. Thomson Learning[®] is a trademark used herein under license.

Łączenie dyfuzyjne: (a) początkowo powierzchnia kontaktu jest mała; (b) ciśnienie deformuje powierzchnię; (c) dyfuzja po granicach ziaren powoduje zmniejszenie pustych miejsc (d) dalsza likwidacja pustek wymaga dyfuzji objętościowej.

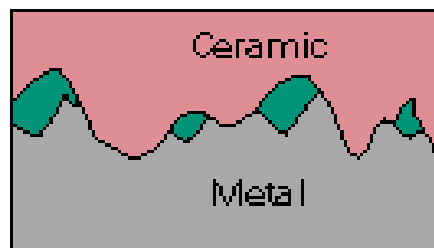
Łączenie dyfuzyjne ceramiki z metalem



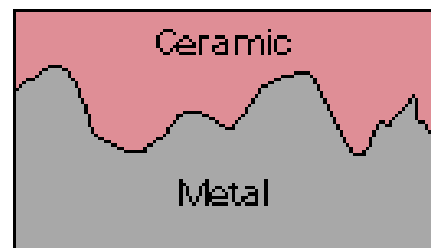
(a)



(b)



(c)



(d)

a) Powstaje kontakt między twardą ceramiką a miękkim metalem.

b) Powierzchnia metalu odkształca się pod wpływem siły

c) Deformacja plus dyfuzyjny transport masy powoduje tworzenie wiązania.

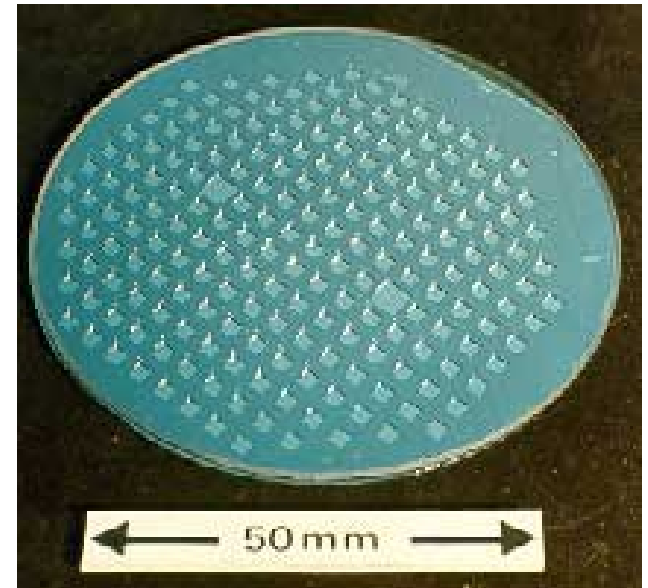
d) Utworzone wiązanie.

Odmiana: łączenie elektrostatyczne

Przebiega analogicznie do zwykłego wiązania dyfuzyjnego, ale oprócz ciśnienia i temperatury (niższej niż poprzednio) proces przebiega w polu elektrycznym (100 V).

Składnik niemetaliczny musi zawierać ruchliwe jony , np. Na^+ . Proces stosuje się do ceramik i szkieł takich jak beta-alumina.

Przykład: krzem-szkło

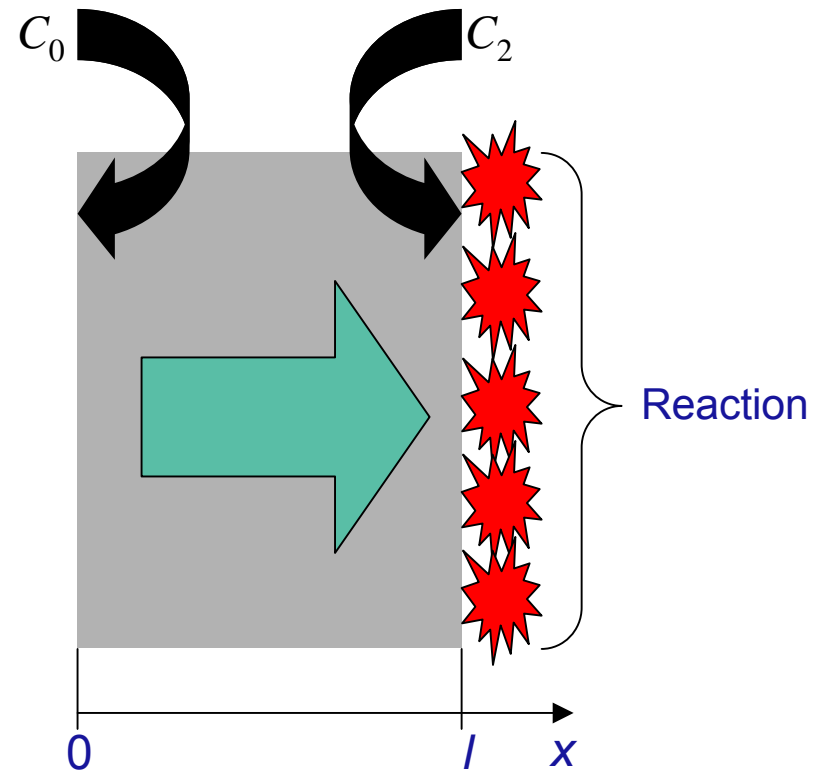


2. Dyfuzja reakcyjna

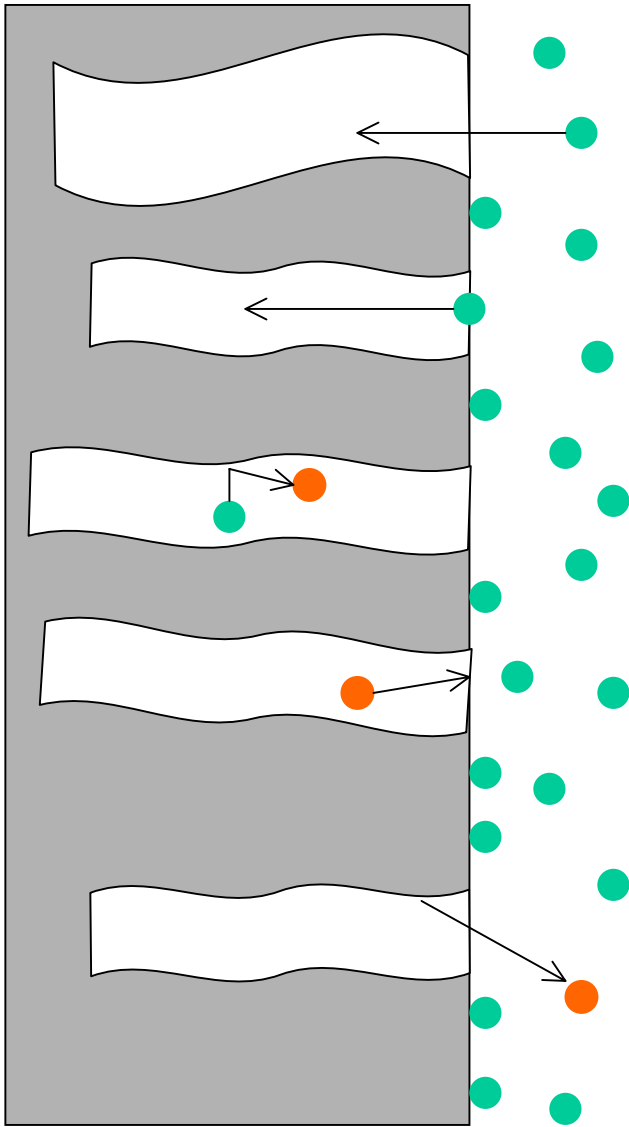
Dyfuzja reakcyjna

■ Nie ma reakcji chemicznej bez dyfuzji. Przykładowe procesy typowe dla inżynierii materiałowej, uzależnione od dyfuzji:

- Reakcje na powierzchni ciała
- Reakcje katalityczne prowadzące do przemiany materiału
- Odgazowanie materiału
- Parowanie, sublimacja
- Utlenianie, itp



Dyfuzja–reakcja z udziałem porowatego katalizatora



1. Gazowy reagent *dyfunduje* z otoczenia na powierzchnię katalizatora
2. *dyfunduje* do struktury porowatej.
3. *reaguje* ze ściankami porów.
4. Produkt *dyfunduje* na zewnątrz.
5. Produkt powraca do otoczenia.