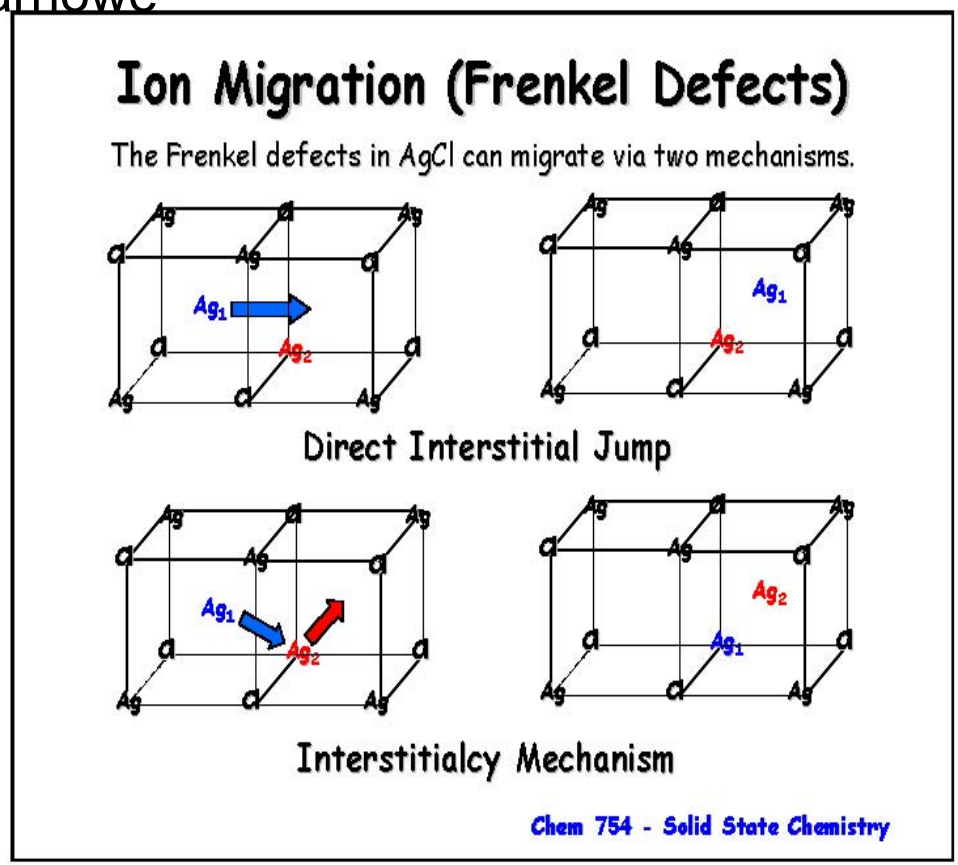
Niektóre zagadnienia inżynierii materiałowej, w których dyfuzja odgrywa podstawową rolę.

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

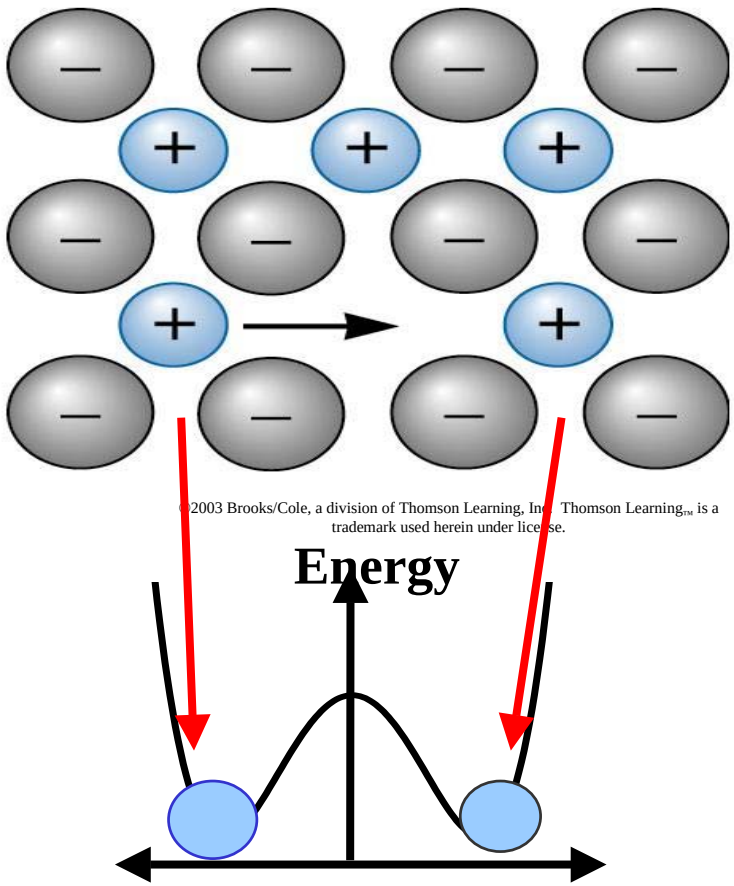


Prawa dyfuzji: I prawo Ficka

- 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. [$1/cm^2s$]);
    - D stała dyfuzji [cm^2/s];
    - C koncentracja [$1/cm^3$];
    - X odległość [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
- $D = D_0 * \exp(-Q/RT)$, lub $D = D_0 * \exp(-E/kT)$
  - 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 Boltzmanna,
  - T temperaturą w skali bezwzględnej.

Jak się mają kJ/mol do eV?

D = D_0*exp(-Q/RT), lub D = D_0*exp(-E/kT)

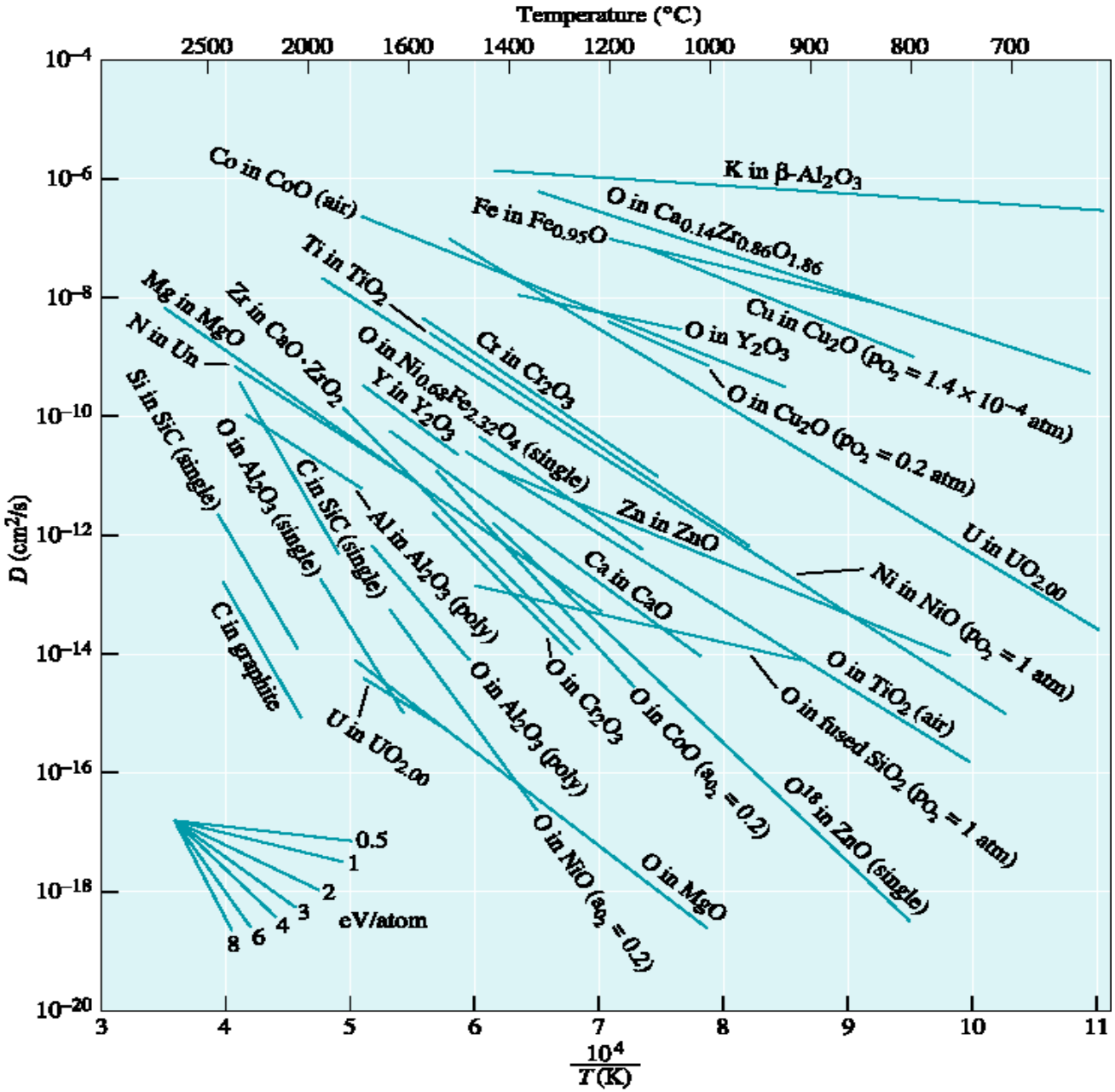
$$\frac{Q}{RT} = \frac{E}{kT}$$

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

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

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

Współczynniki dyfuzji jonów w niektórych tlenkach



Prawa dyfuzji: II prawo Ficka

- Bardziej „przydatne” prawo dyfuzji: opisuje przebieg dyfuzji w czasie:

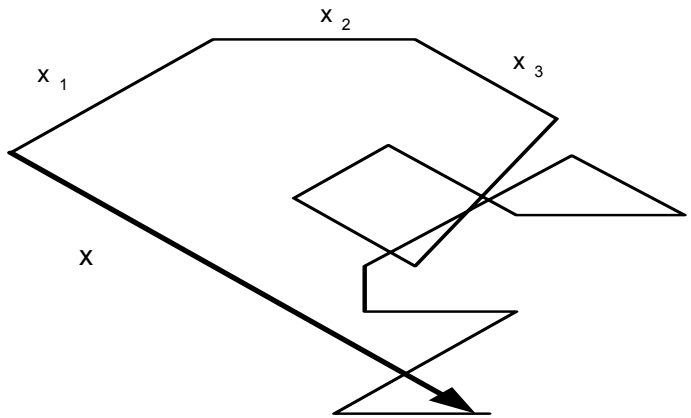
$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x}\left(D \frac{\partial c}{\partial x} \right)$$

- 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.

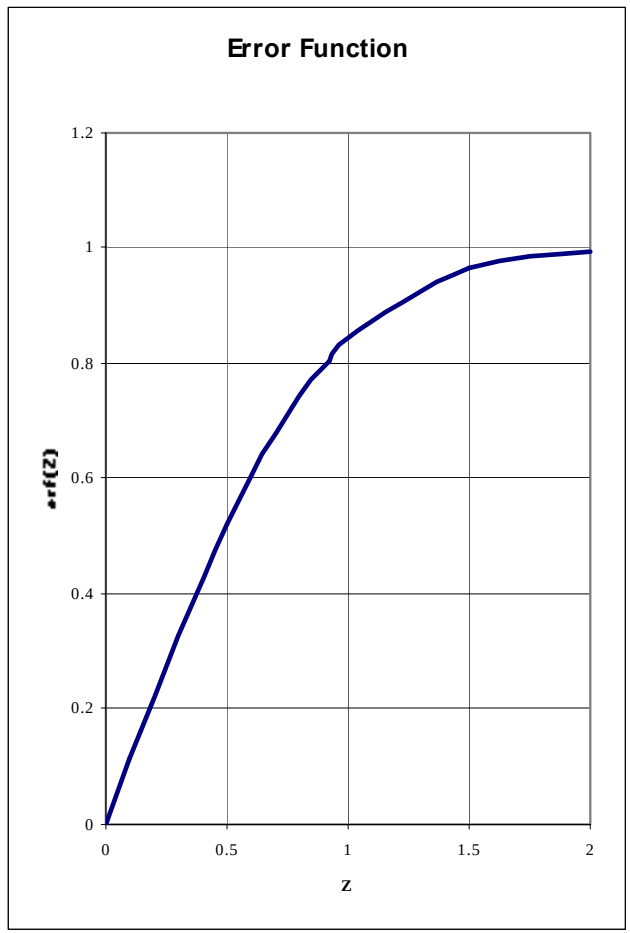
Dyfuzja po powierzchni swobodnej kryształu

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

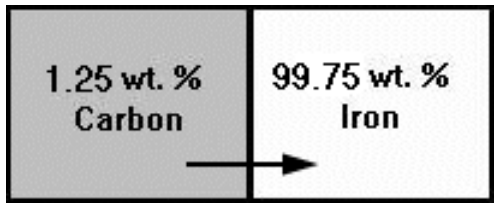
$$\mathrm{erf}(z) \equiv \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^z e^{-t^2}\, dt.$$

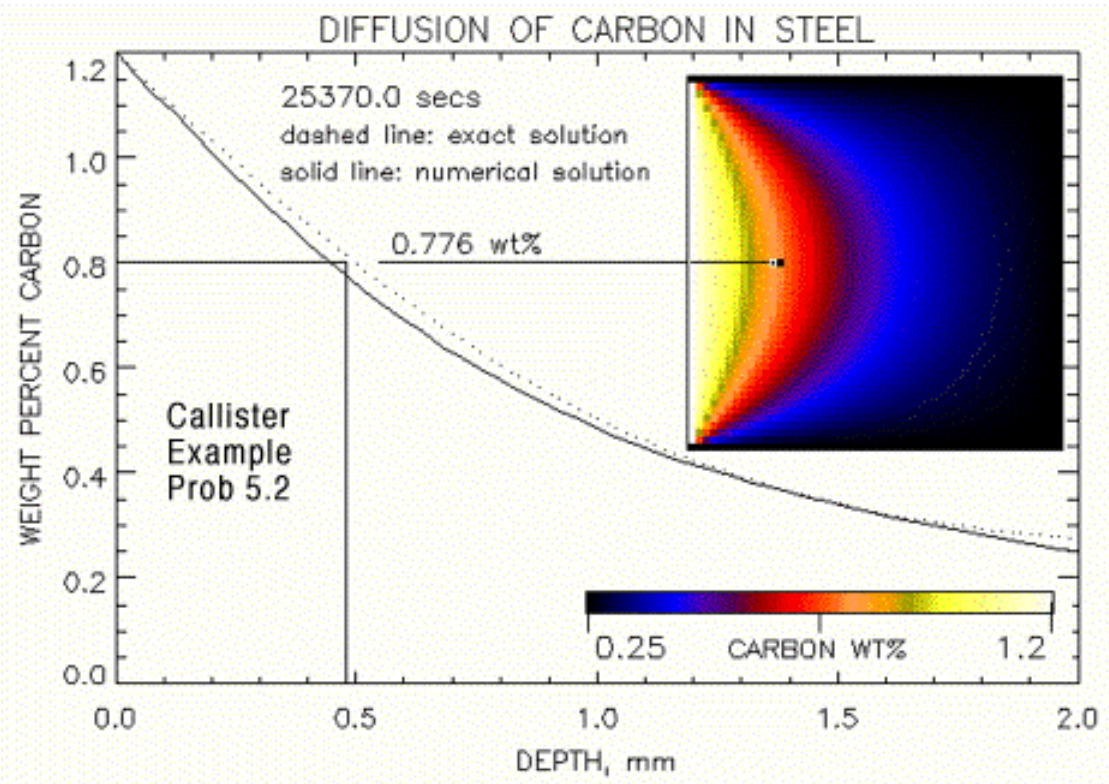
$$\frac{C_s - C_x}{C_s - C_0} = erf(Z)$$

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

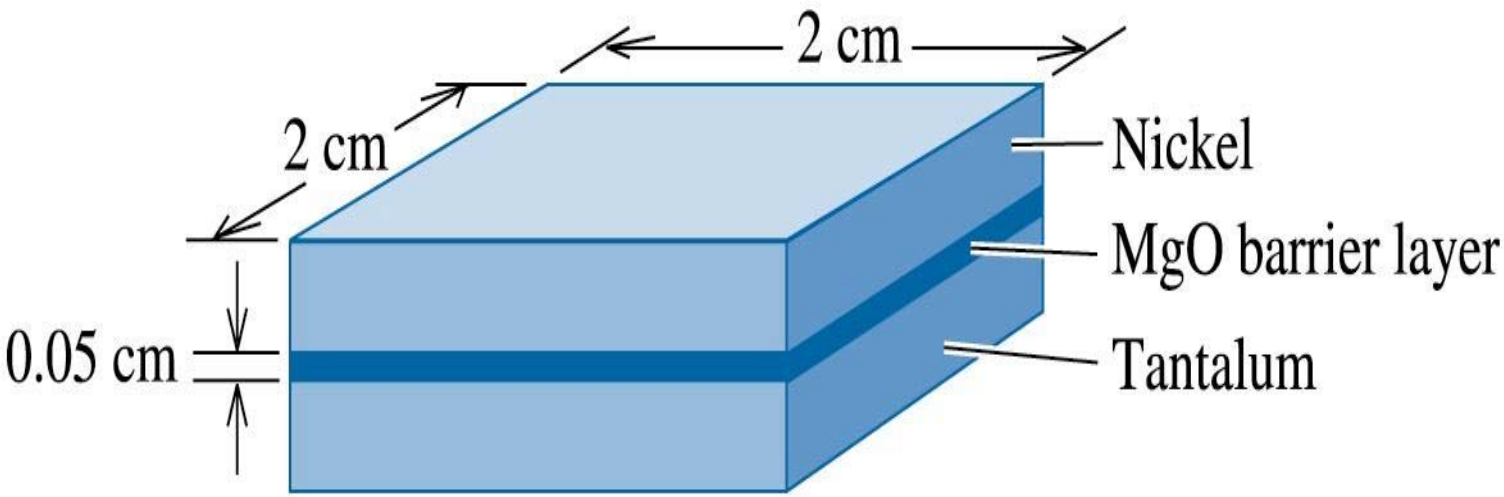




Zastosowania zjawiska dyfuzji

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

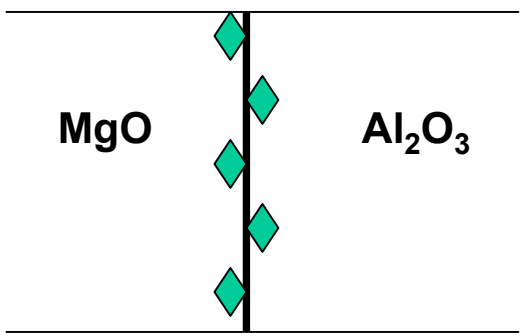
Synteza w fazie stałej

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

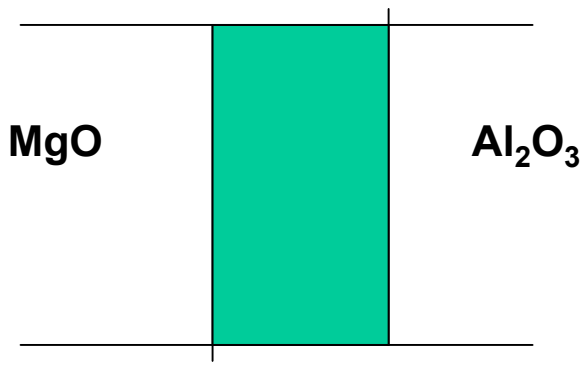
Mikroskopowy model reakcji w fazie stałej

$$MgO + Al_2O_3 \rightarrow MgAl_2O_4 \text{ (Spinel)}$$

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} cm^2/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.
  - $2CuO \longrightarrow Cu_2O + \frac{1}{2} O_2$

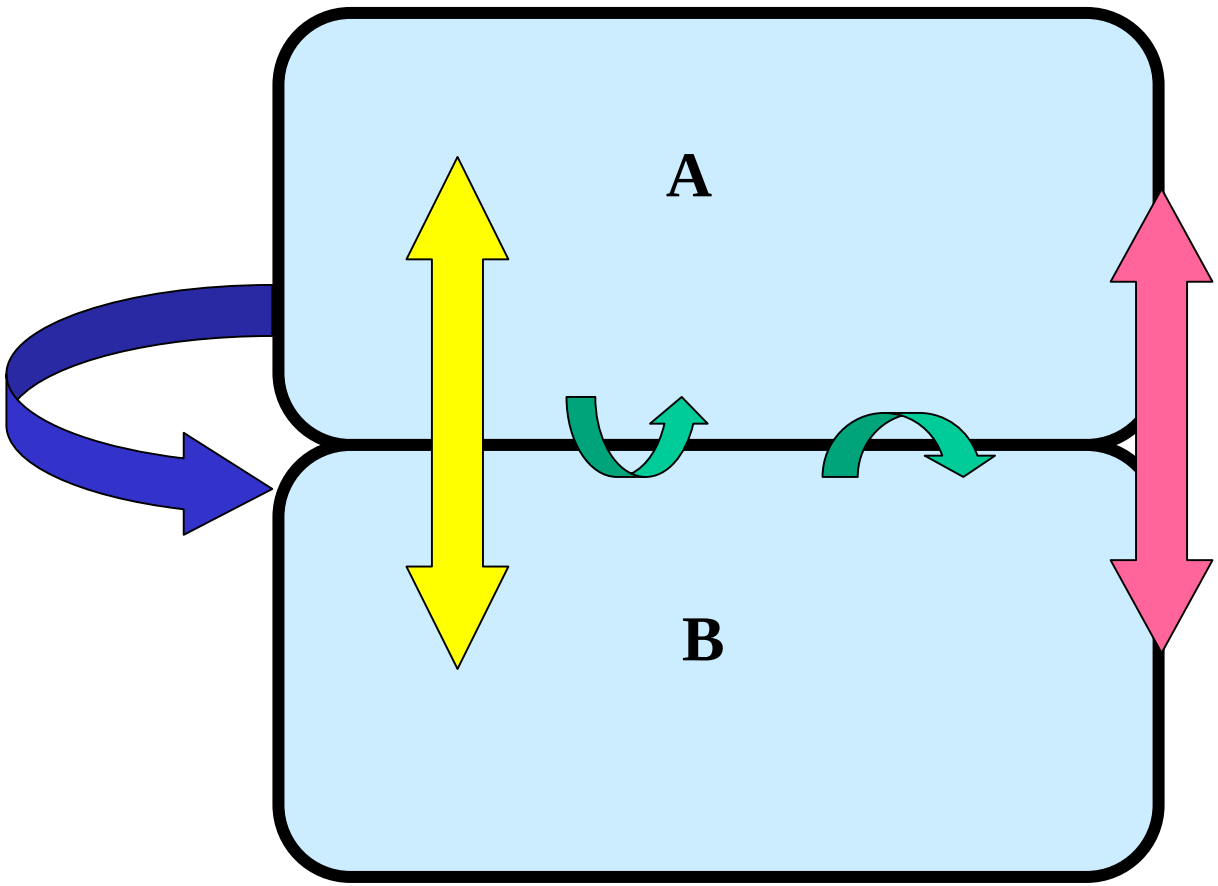
Czynniki wpływające na szybkość reakcji:

- **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

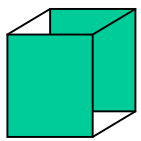
Dyfuzja objętościowa

Dyfuzja poprzez granicę między materiałami

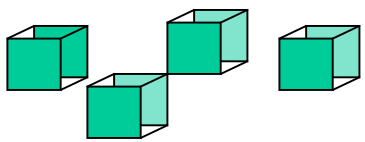
Dyfuzja powierzchniowa

Czynniki wpływające na szybkość reakcji:

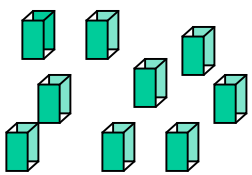
- **Powierzchnia kontaktu między reagującymi ciałami**.
  - Aby zmaksymalizować powierzchnię kontaktu należy użyć substratów o dużej powierzchni.



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



10^9 „krystalitów” o krawędzi 1 μm ma powierzchnię kontaktu = $6*10^3$ cm^2



10^{18} „krystalitów” o krawędzi 1 nm ma powierzchnię kontaktu = $6*10^6$ 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 moździerze, 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
- Zmielić 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 Na_2ZrTeO_6 musiałaby przebiegać w temperaturze 1000° C a tellur jest lotny i ucieka z TeO_2.

  - 1 etap: $Na_2CO_3 + ZrO_2$ (1000^oC) $\rightarrow$ $Na_2ZrO_3 + CO_2$
  - 2 etap: $Na_2ZrO_3 + TeO_2$ (700° C) $\rightarrow$ Na_2ZrTeO_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

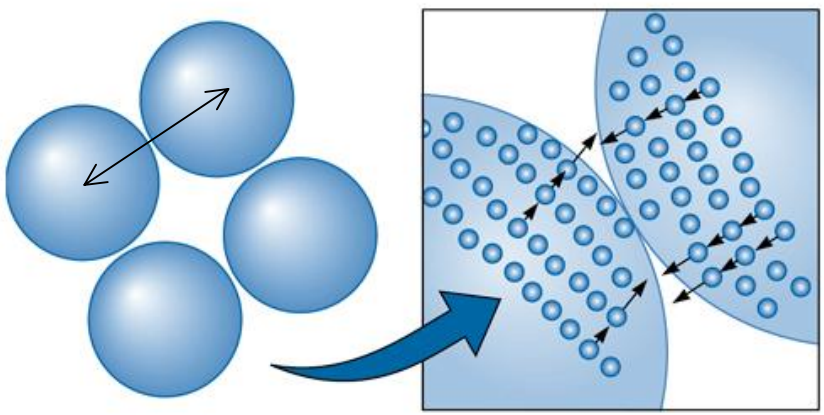
- 1 wzrasta adhezja sypkich proszków drogą wzrostu krystalitów i przegrupowania ziaren w proszku – powstaje gęstsze upakowanie ziaren;
- 2 zbliżenie środków ziaren i powiększenie powierzchni kontaktu

Mikroskopowe procesy spiekania

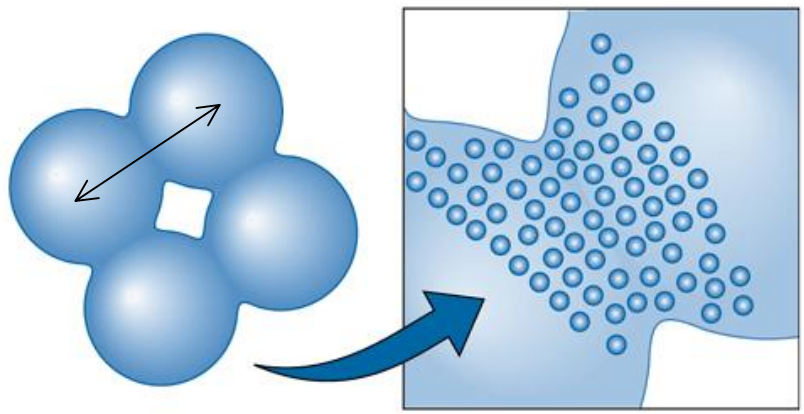
- 1 odparowanie i kondensacja;
- 2 dyfuzja

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

Procesy dyfuzji podczas spiekania.



Compacted product



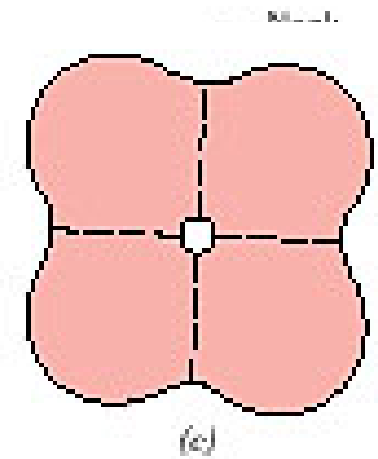
Partly sintered product

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

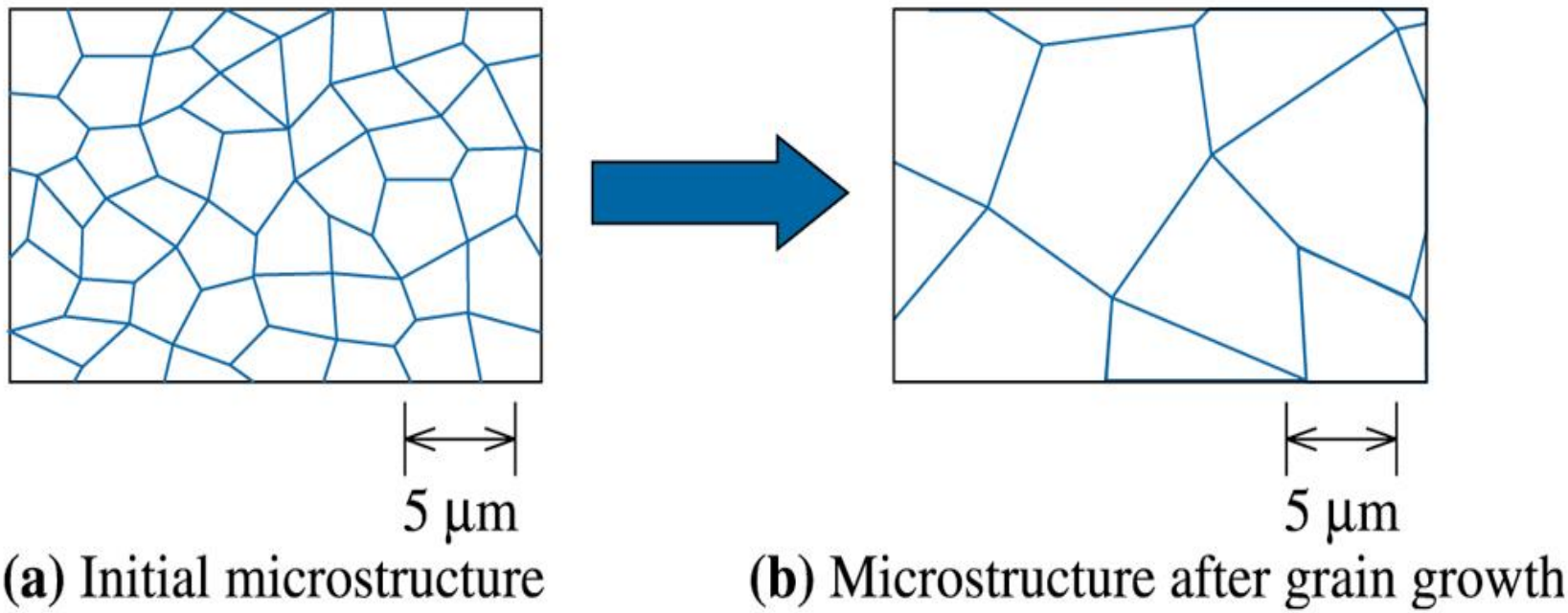
–Zmienia się kształt ale nie odległość pomiędzy ziarnami. Tzn. dyfuzja sama w sobie nie zmniejsza porowatości.

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



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

Łączenie dyfuzyjne

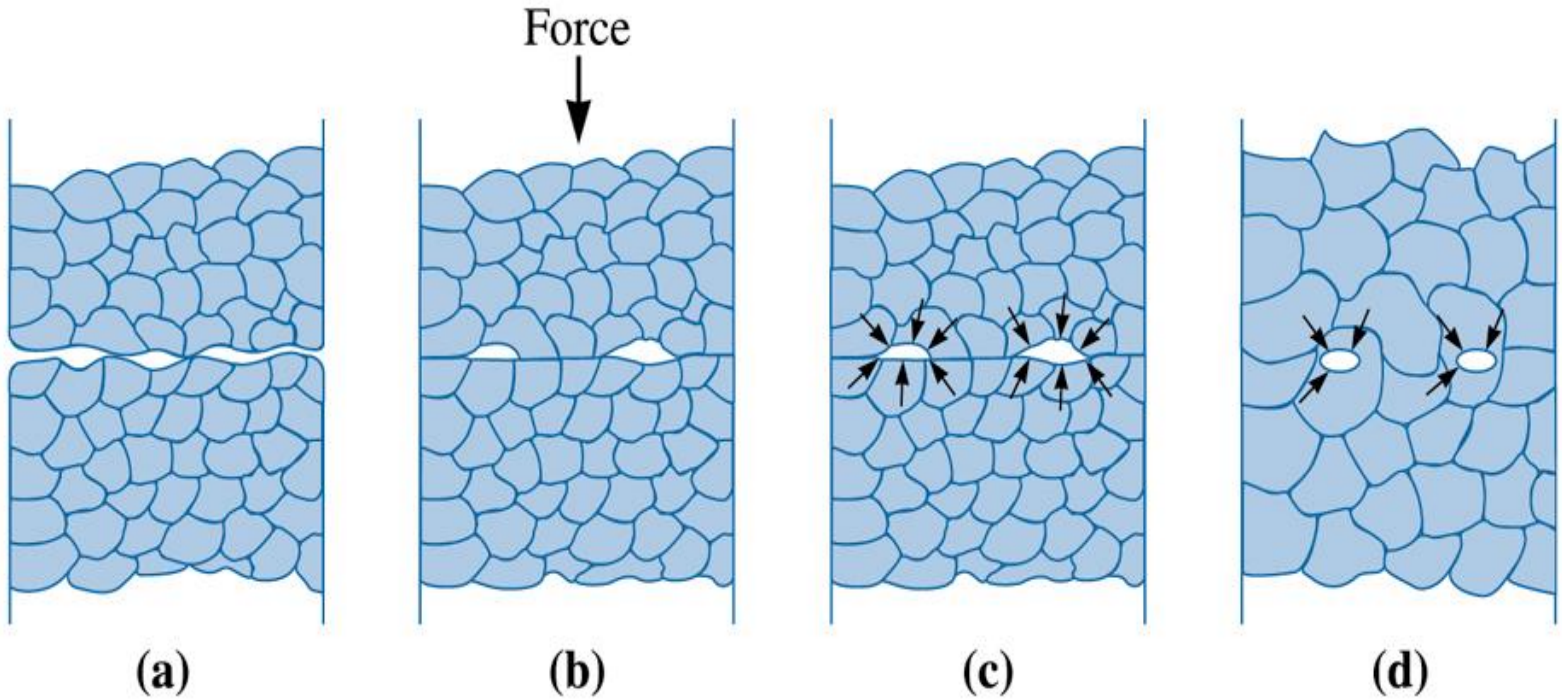
Jest to proces zachodzący w stanie stałym poprzez migrację atomów bez makrodeformacji łączonych składników.

Powierzchnie łączone powinny być płaskie, czyste i gładkie (nierówności mniejsze niż 0.4μm)

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 rakietowo-lotniczym w odniesieniu do stopów tytanu, ale nie tylko.

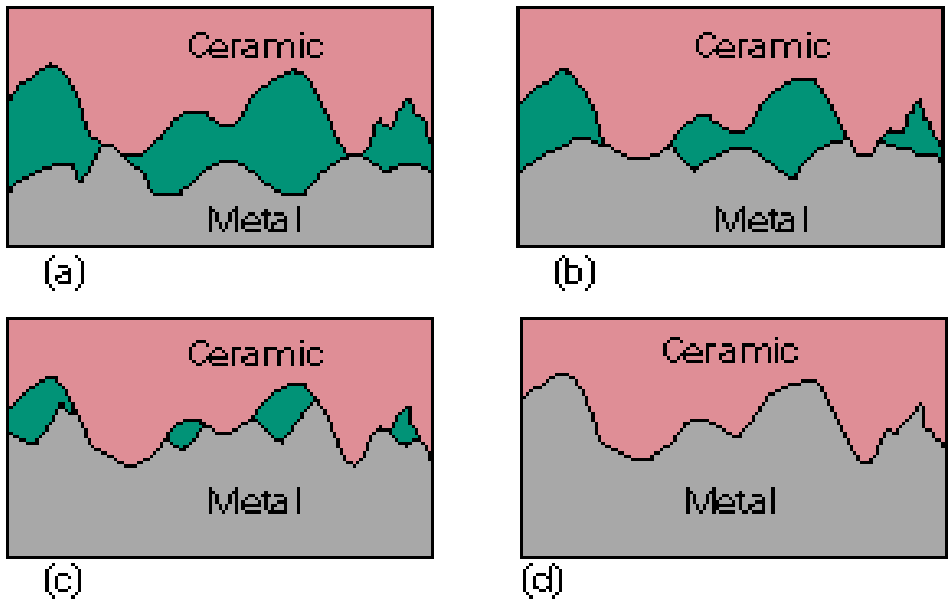
Łączenie dyfuzyjne



©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) 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.

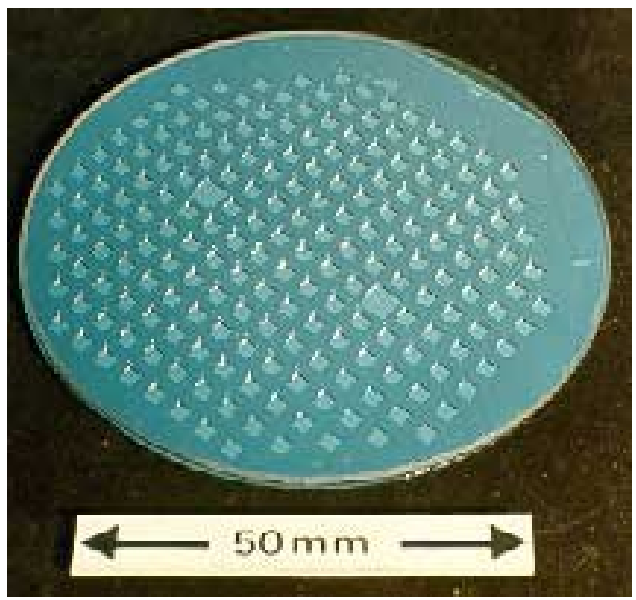
d) Utworzone wiązanie.

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.

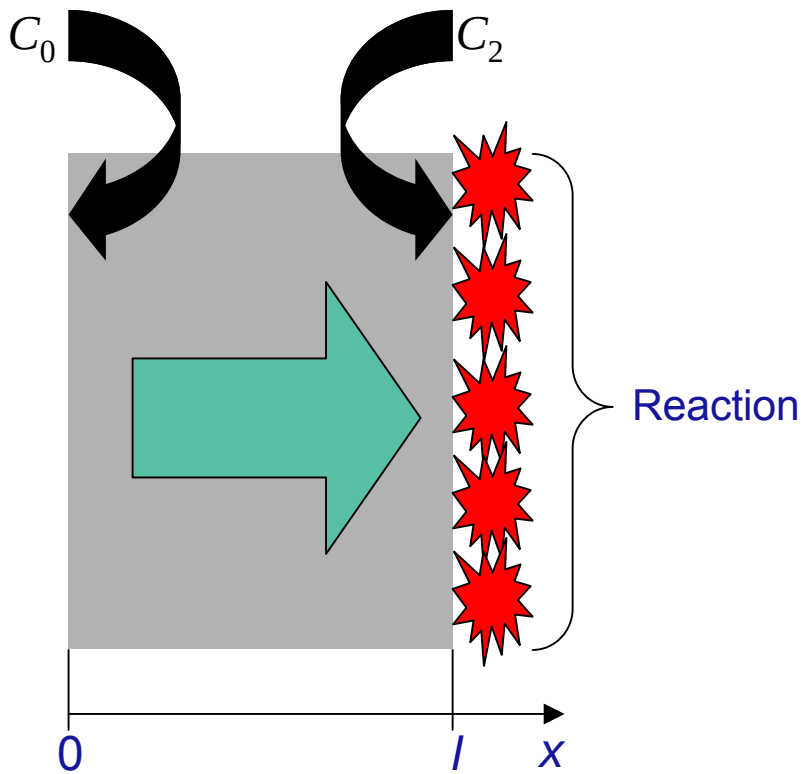
Przykład: krzem-szkło



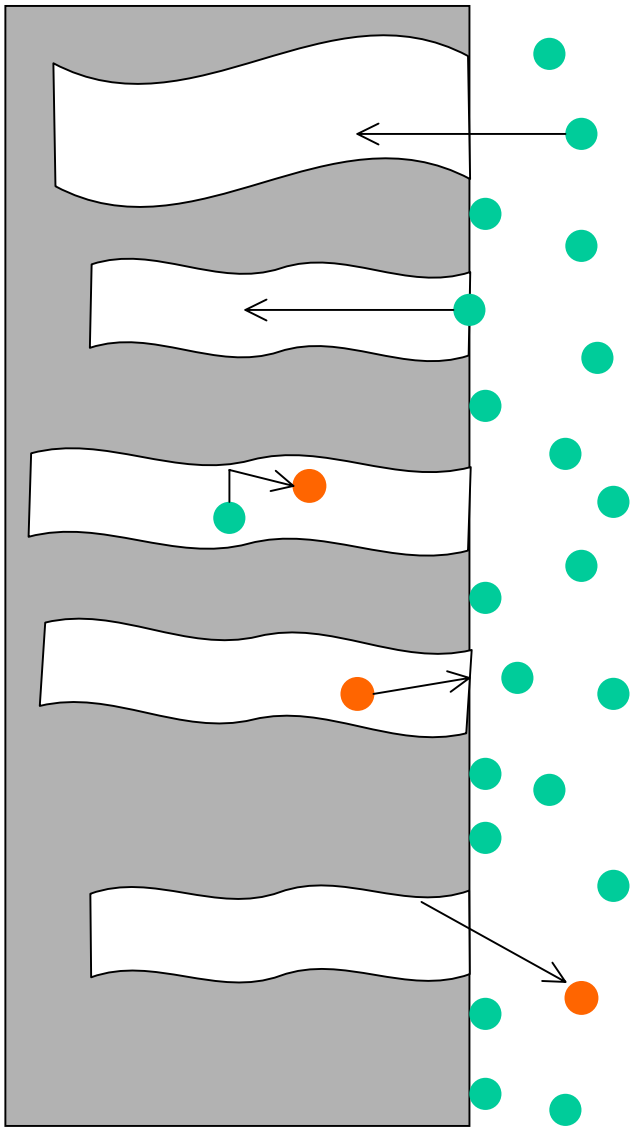
2. Dyfuzja reakcyjna

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.