

Діффузійні процеси у твердих тілах

2023

Література до курсу

- 1.П.Шьюмон Диффузия в твердых телах
- 2.Бокштейн Диффузия в металлах
- 3. Х.Мерер Диффузия в твердых телах

Питання, які будуть розглядатися на лекції 1

1. Процеси перенесення

Теплопровідність

Внутрішнє тертя

Дифузія

2. Дифузія в газах, рідинах та твердих тілах

3. Історія розвитку досліджень дифузії

Поняття дифузійних процесів

- Основне завдання металознавців - створення нових конструкційних матеріалів для нової техніки з високим рівнем фізико-механічних властивостей. Одним із основних методів є формування певної структури матеріалу. Формування структури досягається різними видами механіко-термічної обробки. Оскільки більшість структурних змін відбувається у результаті дифузійних процесів, глибоке розуміння фазових перетворень, гомогенізації, сфероїдизації, та інших процесів, неможливо проводити без знання процесів дифузії.
- Дифузія є важливою частиною фізики твердого тіла, фізичної металургії, матеріалознавства та фізичної хімії та відіграє величезну роль у створенні нових матеріалів та керуванні їх властивостями. Типовими прикладами дифузійних процесів є такі важливі явища, як зародження нової фази, дифузійні фазові перетворення, розчинення включень, гомогенізація сплавів і розпад твердих розчинів, рекристалізація, високотемпературна повзучість, термічне окислення.
- Згадаймо – чи зустрічали ми з вами при вивченні фундаментальних наук поняття «дифузія».

- Згадаймо – чи зустрічали ми з вами при вивченні фундаментальних наук поняття «дифузія».
- Так, дійсно, на другому курсі навчання при вивченні фізичних процесів у газах ми розглядали процеси перенесення, одним з яких є «дифузія». Нагадаю вам особливості процесів перенесення.
- У газах молекули постійно перебувають у стані безладного хаотичного руху.
- Якщо існує просторова неоднорідність щільності, температури або швидкості впорядкованого руху окремих його шарів, то на тепловий рух молекул накладається впорядкований рух, який і вирівнює ці неоднорідності – виникають процеси перенесення.
- Явлення перенесення (теплопровідність, внутрішнє тертя та дифузія) полягають у виникненні в газах або рідинах спрямованого перенесення маси (дифузія), кількості руху (внутрішнє тертя) та внутрішньої енергії (теплопровідність). Розглянемо докладніше ці явища.

Теплопровідність

- У разі неоднакових температур в різних частинах, ті молекули, які знаходяться в тепліших областях в середньому мають більшу кінетичну енергію, ніж молекули в більш холодних областях. Молекулярний рух супроводжується сумарним перенесенням енергії у напрямі холодніших частин газу, внаслідок чого відбувається вирівнювання температури в областях з різною температурою. Цей процес називається теплопровідністю. Явище теплопровідності виникає за наявності градієнта температури і полягає у перенесенні теплоти від більш гарячої області з температури T_1 до холоднішої з температурою T_2 і в одновимірному стаціонарному випадку описується рівнянням Фур'є:

Теплопровідність

- рівняння Фур'є

$$\rho \quad dQ = -k \frac{dT}{dx} dS dt$$

де dQ – кількість теплоти, що переноситься за час dt через майданчик dS у напрямку нормалі до цього майданчика та у бік зменшення температури;

dT/dx – градієнт температури;

k – коефіцієнт теплопровідності, величина чисельно рівна кількості теплоти, що переноситься через одиницю поверхні, за одиницю часу при градієнті температури рівним 1.

Теплопровідність

- Відповідно до елементарної кінетичної теорії:

$$k = \frac{1}{3} \bar{u} \bar{\lambda} \bar{\rho} C_v$$

- тут u – середня швидкість теплового руху молекул;
- λ – середня довжина вільного пробігу;
- ρ – щільність газу;
- C_v – питома теплоємність газу за постійному обсязі.

Внутрішнє тертя

- Явище внутрішнього тертя (в'язкості) пов'язане з виникненням сил тертя між двома шарами газу або рідини, що переміщаються паралельно один одному з різними за величиною швидкостями. У середньому імпульси кількості руху молекул таких шарів різні: молекули швидших шарів мають більший імпульс. Внутрішнє тертя може відбуватися вирівнюванням швидкостей шарів газу, якщо вони мають різні швидкості. Перехід молекул з швидкого шару в повільніший супроводжується перенесенням енергії, і перенесена енергія викликає прискорення повільного шару. Протилежне за характером дії надає молекули повільного ладу, що прийшли у швидкий шар, в цьому випадку виникає сила, що гальмує, сумарний ефект при цьому вирівнює швидкостей шарів.
- Причиною внутрішнього тертя є перенесення молекулами кількості руху з одного шару до іншого. :

Внутрішнє тертя

- Явище внутрішнього тертя описується рівнянням
- **Ньютона** у одновимірній задачі так:

$$dF = -\eta \frac{dv}{dx} dS$$

де dF - сила внутрішнього тертя, що діє на майданчик dS поверхні шару;

Dv/dx – градієнт швидкості руху шарів у напрямі перпендикулярному до поверхні шарів;

η – коефіцієнт внутрішнього тертя, чисельно рівний силі тертя між двома шарами з рівними площами одиниці, при градієнті швидкості шарів рівним одиниці.

Внутрішнє тертя

Відповідно до елементарної кінетичної теорії коефіцієнт внутрішнього тертя дорівнює:

$$\eta = \frac{1}{3} \bar{u} \bar{\lambda} \bar{\rho}$$

де u – середня швидкість теплового руху молекул;

λ – середня довжина вільного пробігу;

ρ – густина газу.

Дифузія

- Якщо локальному обсязі розподілена домішка іншого газу чи збільшена щільність даного газу, то хаотичний рух молекул може вирівнювати концентрацію газових молекул. Процес вирівнювання концентрації газових молекул називається дифузією.
- Явище дифузії називають процес встановлення всередині фаз рівноважного розподілу концентрації. Результатом дифузії за постійної температури є вирівнювання хімічних потенціалів. В однофазній системі при постійній температурі та за відсутності зовнішніх сил дифузія вирівнює концентрацію компонентів фази у всій системі.

Дифузія

Явище дифузії в одновимірному випадку у двокомпонентній системі описується рівнянням першого закону **Fіка**:

$$dm = -D \frac{d\rho}{dx} dS dt$$

де **dm** - маса першого компонента який переміщується за час **dt** через елементарний майданчик **dS** по напрямку нормалі до розглядуваного майданчика у бік зменшення щільності першого компонента;

$\frac{d\rho}{dx}$ – градієнт густини (концентрації);

D – коефіцієнт дифузії.

Дифузія

- Відповідно до елементарної кінетичної теорії коефіцієнт дифузії дорівнює:

$$D = \frac{1}{3} \bar{u} \bar{\lambda}$$

Тобто коефіцієнт дифузії виявляється пов'язаним із мікро характеристиками теплового руху молекул: середньою довжиною вільного пробігу (λ) та середньою арифметичною швидкістю молекул (u).

В однофазній системі за постійної температури і за відсутності зовнішніх сил дифузію, яка вирівнює концентрацію компонентів фази у всій системі називають самодифузією.

Самодифузія також описується законом Фіка, у якому величину **D** називають коефіцієнтом самодифузії.

Процеси перенесення

перелічені процеси можна підсумовувати до таблиці.

Переносимая физическая величина	Уравнение переноса	Формула коэффициента переноса
Масса	$dm = -D \frac{d\rho}{dx} dS dt$	$D = \frac{1}{3} \bar{u} \bar{\lambda}$
Количество движения	$dF = -\eta \frac{dv}{dx} dS$	$\eta = \frac{1}{3} \bar{u} \bar{\lambda} \bar{\rho}$
Внутренняя энергия	$dQ = -k \frac{dT}{dx} dS dt$	$k = \frac{1}{3} \bar{u} \bar{\lambda} \bar{\rho} C_v$

- Подібність між природою процесів перенесення
- виражається збіг рівнянь, які описує ці процеси

- Ми розглядали процеси дифузії в газах, але процеси дифузії проявляються і рідинах. (Для рідин у визначенні та рівняннях процесу дифузії замість градієнтів щільності газу, необхідно написати градієнт концентрацією). Щоб наочно продемонструвати явище дифузії в рідинах, зазвичай використовують наступний досвід. У посудину, що містить розчин мідного купоросу, додають відчуваю воду, щоб вода знаходилася над шаром розчину, і не змішується з ними. На початку між блакитним розчином мідного купоросу та водою є різка межа, проте, вже за кілька днів, можна спостерігати поширення блакитного забарвлення мідного купоросу у вертикальному напрямку проти сили тяжіння. Кожна система, що складається з компонентів здатних змішуватися один з одним, і знаходиться в замкнутому просторі при постійній температурі, прагнуть до вирівнювання концентрації. Вважають, що тенденція вирівнювання концентрацій і пов'язане з ним виграш енергії є єдиною рушійною силою дифузії. Однак досліді показують, що після встановлення рівноваги концентрацій дифузія не припиняється. Вона у разі обумовлюється безладним тепловим рухом. Дифузією називається процес мимовільного вирівнювання концентрації. Строго кажучи, це не так, справжні причини, що викликають переміщення частинок (атомів, молекул, вакансією) при дифузії, є різниця хімічних потенціалів у різних точках системи, а не їх концентрація.

- Так як дифузійні процеси в газах і рідинах були добре спостерігаються і загальноновизнаними, особливості цих процесів детально досліджувалися.
- Експериментальне дослідження дифузії, ймовірно, вперше було виконано шотландським хіміком Томасом Гремом (1805–1859). Він започаткував кількісні дослідження дифузії в газах, які сам проводив вперед з 1828 по 1833 роки. Найважливіша перевага робіт з дифузії в газах полягала в тому, що вони давали можливість пояснити дифузію на основі кінетичної теорії газів. Наступним значним кроком у сфері вивчення дифузії стала робота німецького вченого Адольфа Фіка (1829 – 1901). Робота Грема, присвячена дифузії в солей у воді, спонукала Фіка розробити математичну модель для опису явища дифузії, використовуючи аналогію між Законом Фур'є про теплопровідність та процесом дифузії. Важливим внеском Фіка вивчення дифузії стало визначення коефіцієнта дифузії та її вимір цього коефіцієнта для дифузії солі у питній воді.

Дифузія у твердому тілі

- Тепер перейдемо до твердих тіл.
- Основним видам теплового руху атомів у кристалічній решітці є, як відомо, коливання їх біля положення рівноваги. Однак цим не вичерпується різноманіття типових рухів у твердому тілі:
- існують види руху, при здійсненні яких атоми уникають положення рівноваги і блукають кристалічною решіткою. Такі переміщення атомів зумовлюють можливість процесів дифузії у твердому тілі.
- Для твердих тіл, як і рідин, у визначенні та рівняннях процесу дифузії необхідно написати градієнт концентрації.

Дифузія у твердому тілі

- Декілька слів про історію досліджень дифузії в твердих тілах
- Практично дифузія в твердому тілі використовується вже багато століть. Наприклад, для зміцнення виробів проводилося насичення поверхневого шару сталевого виробу вуглецем із газового середовища. А вивчення процесів дифузії в твердому тілі почалися порівняно пізно, оскільки не визнавалася можливість рухливості частинок кристалічних ґрат у твердому тілі. Хоча вже накопичилося досить експериментальних факторів, які говорили про протилежне. Так 1820 Фарадей, який займався вивченням спікання металургійних металевих порошків, отримав тверді розчини, що виникли в твердій фазі без її плавлення, тобто шляхом дифузії. Але він цю обставину залишив поза увагою і жодних припущень щодо можливості процесів дифузії у твердому тілі не висловив.

Дифузія у твердому тілі

Засновник наукового металознавства Д.К. Чернов у 1868 році безперечно заявив про існування дифузії в твердому тілі, обговорюючи можливі причини «зварювання» двох розпечених шматків металу, що здійснюється без їх розплавлення. Перше систематичне дослідження дифузії у твердому тілі було розпочато англійським ученим Робертс-Аустеном (1843-1902). Щоб проводити дослідження при високих температурах, він удосконалив методику вимірювання, застосовувавши платинові термопари вивчав дифузію золота, платини та родію в рідкому свинці, золота срібла та свинцю рідкому олові та золота у вісмуті. Ще більш значущим було те, що Робертс-Аустен застосовував ці методики вивчення дифузії золота в твердому свинці, дані яких він опублікував 1896 року. Він приварив тонкий лист золота до торця циліндра з чистого свинцю довжиною 2,5 см. потримав цю пару в печі 10 днів при температурі 200 градусів Цельсія і помітив, що золото та свинець взаємно проникають один в один.

Дифузія у твердому тілі

Він встановив наявність дифузії, а й визначив з великою точністю коефіцієнт дифузії цієї системи. Цікаво відзначити, що значення коефіцієнта дифузії золота в свинці, отримані Робертсом-Аустеном, дуже близькі до тих, що були отримані сучасними методами з використанням радіоактивних ізотопів. Також було встановлено, що в металі здатні дифундувати ті елементи, які в ньому розчиняються. У 1920 році встановили наявність дифузії міді в золоті дифузії цинку в міді, свинцю в міді та латуні, з'явилися дані щодо визначення дифузійних постійних і вдалося виміряти коефіцієнти самодифузії. Наступний етап дослідження процесу дифузії розпочався у середині 30-х років ХХ століття, коли з'явилися «штучні» радіоактивні ізотопи. Цей період характеризується широким використанням радіоактивних ізотопів, отриманих у ядерних реакторах та прискорювачах. Для цього автори скористалися аналізом процесу дифузії радіоактивного свинцю у звичайний свинець.

Дифузія у твердому тілі

Ці роботи стали основою систематичних досліджень дифузії, що проводилися в даний час в твердих тілах. Значне підвищення точності вимірювання дифузії та розширення інтервалів доступних температур стали результатом використання удосконалених методів дослідження. Успішно застосовується і абсолютно нові підходи до вивчення дифузії, в яких застосовуються ядерні методи, такі як ядерна магнітна релаксація (ЯМР), Мессбаєрівська спектроскопія або ядерна гамма резонанс (ЯГР) та квазіпруге розсіювання нейтронів. Останні десятиліття спостерігається величезний прогрес у застосуванні комп'ютерного моделювання та інших методів моделювання вивчення процесів дифузії металів і матеріалів.

Значення дифузії

- Значення дифузії визначається принаймні трьома обставинами.
- **По-перше**, дифузія є процесом елементарним, у тому сенсі, що він здійснюється завдяки переміщенням окремих частинок (атомів, іонів, молекул), тобто на атомному рівні, тому, вивчаю дифузію, ми отримуємо інструмент для дослідження структури кристала, точкових дефектів у кристалах та їх переміщення тощо.
- **По-друге**, дифузія одна із найбільш загальних процесів у твердих тілах. Дифузія відбувається в чистих металах і металевих сплавах, окислах і інтерметалітах, діелектриках і напівпровідниках, у широкому діапазоні температур і зовнішніх умов.

Значення дифузії

Нарешті, **по-третє**, дифузія грає провідну роль багатьох процесах, визначальних структуру і властивості матеріалів. серед них можна назвати кристалізацію, фазові перетворення, процеси виділення з твердого розчину та коагуляцію, спікання порошкових матеріалів, багато специфічних процесів у напівпровідниках, дифузійне зварювання, деформування під навантаженням, різні види формозміни тіл і т.д.

Тобто знання дифузії суттєво для розуміння змін, яке відбувається у твердих тілах за високих температур. Цим зумовлений як науковий, а й практичний інтерес до дифузії. На відміну з інших розділів фізики і хімії твердого тіла, дифузія та її методи перебувають у розвитку, зовсім на всіх проблем є загальноприйняті уявлення. Істотний внесок у розвиток цих уявлень роблять дифузійні дослідження, оскільки вивчення дифузії є важливим джерелом відомості про рух атомів у твердих тілах. Істотний внесок у розвиток цих уявлень роблять дифузійні дослідження, оскільки вивчення дифузії є важливим джерелом отримання даних про рух атомів у твердих тілах..

Дякую за увагу