

4. DIFUZIJA

4.1. Uvod

Sastavni dijelovi materijala (atomi, ioni ili molekule), bez obzira na agregatno stanje, podvrgnuti su toplinskom gibanju. U plinovima, gdje su molekule relativno dosta razmaknute i međudjelovanja praktički zanemariva, (toplinska) energija molekula je samo kinetička (srednja brzina O_2 kod sobne temperature je ≈ 500 m/s, a $N_2 \approx 2000$ m/s). Molekule se gibaju nasumično, neprestano mijenjajući smjer uslijed međusobnog sudaranja. To uzrokuje stalno miješanje materijala - imamo pojavu difuzije. Molekule, jednom blizu, udaljavaju se sve više i više od početnog položaja. No bez obzira na velike trenutne brzine, uslijed nasumičnog gibanja, brzine pomaka su male, svega nekoliko mm/s na sobnoj temperaturi. No, nakon dovoljno dugog vremena, ako spojimo posude s dva različita plina, smjesa će postati homogena.

Takva spontana difuzija zbiva se i u tekućinama, ali gibanje molekula je usporeno uslijed međudjelovanja molekula koje se nalaze, u usporedbi s plinom, sasvim gusto složene. Proces difuzije je oko 1000 puta sporiji od onoga u plinovima. Pokusi pokazuju da dvije tekućine koje se miješaju (voda-vino za razliku od voda-ulje), ako su na početku bile razdvojene, postaju homogene relativno vrlo sporo. Proces se zato ubrzava miješanjem.

Na osnovi tih činjenica difuzija bi trebala biti nemoguća u savršenom kristalu, jer u čvrstim tijelima svaki atom odnosno ion ima dobro definirano mjesto u kristalnoj rešetki; toplinsko gibanje sastoji se samo od titranja oko fiksnog ravnotežnog položaja u rešetki. No, pokusi pokazuju da i u čvrstim tijelima dolazi do difuzije iako u manjoj mjeri u usporedbi s tekućinama. Ako se npr. mehanički spoje dva bloka metala, recimo olova i zlata, prethodno dobro očišćenih površina, i grije nekoliko dana na temperaturi od oko $300^\circ C$, uočava se ulazak olovnih atoma u zlato, i obrnuto. Iako je sloj penetracije manji od mikrometra, nesporno je da je proces difuzije bio u toku. To međutim nije moguće ako pokus pokušamo napraviti s Al i Pb; dakle i u kristalnom stanju postoje materijali koji se miješaju (međusobno su topivi) i materijali koji se ne miješaju (nisu međusobno topivi).

Danas je proces difuzije jednostavno objasniti pomoću praznina, koje se nalaze u kristalima, ali još četrdesetih godina prošlog stoljeća, mehanizam difuzije je bio velika misterija, jer se nije znalo za postojanje praznina. Poznate su bile mnoge eksperimentalne činjenice o difuziji, ali nije bio poznat sam mehanizam difuzije u kristalnoj strukturi, za koju se smatralo da su sva mjesta u rešetki popunjena atomima, te bi na taj način proces gibanja kroz kristalnu rešetku trebao biti nemoguć.

Difuzija je od izričite važnosti u fizici materijala. Proces, koji bi na sobnoj temperaturi u usporedbi s prosječnom dužinom života čovjeka trajali praktički vječno, na povišenim temperaturama mogu se zbiti unutar nekoliko minuta, a to omogućava metalurškoj industriji kao i industriji poluvodiča da proizvodi odgovarajuće materijale za svakodnevnu upotrebu.

R. W. Balluffi, *In Pursuit of the Lattice vacancy*, MRS Bulletin, February (1991) 23-28.

J. W. Christian, *The Theory of Transformation in Metals and Alloys*, Part I, Pergamon, Amsterdam, 2002.

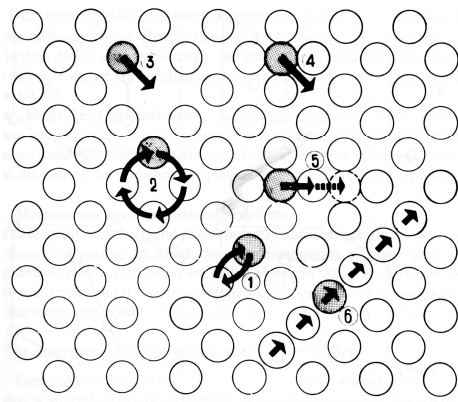
4.2. Povijest

Iako su metalurzi i keramičari upotrebljavali proces difuzije prilikom proizvodnje novih materijala stoljećima, slično kao i za objašnjenje mehaničkih svojstava, za pravo fizičko razumijevanje pojave trebalo je proći dosta vremena; moralo se ući duboko u 20 stoljeće.

Prva zapisana promatranja procesa difuzije pripisuju se Faradayu, no prva kvantitativna mjerenja načinio je W. C. Roberts-Austin (Imperial College u Londonu), koji je 1896. g. objavio rezultate promatranja prodiranja (penetracije) olova u zlato. S tadašnjom vrlo oskudnom eksperimentalnom tehnikom, nakon nekoliko godina promatranja, na osnovi izvršenih mjerenja, izračunao je koeficijent difuzije zlata u olovu i dobio vrijednost vrlo blizu današnjoj prihvaćenoj vrijednosti. No može se reći da je na neki način imao dosta sreće jer je izabrao zlato i olovo, jer zlato u olovu ima neobično veliku vrijednost koeficijenta difuzije, kao što se kasnije pokazalo da vrijedi za sve plemenite metale.

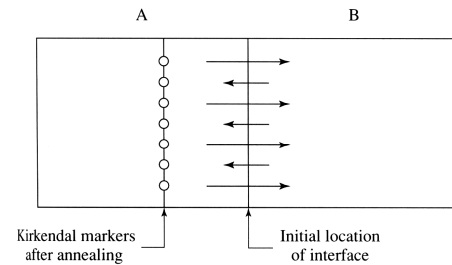
Nije bilo nekih bitnih pomaka u proučavanju difuzije sve do 1930.g., kada se pomoću umjetno stvorenih radioaktivnih izotopa (tehnika pomoću obilježenih atoma-"tracer technique") moglo proučavati difuziju "vlastitih" atoma ("self-diffusion") u Au, Cu, Ag, Zn i α -Fe. Uočeno je da se temperaturna ovisnost difuzije može opisati Arrheniusovim zakonom koji je kasnije (oko 1950.g.) prihvaćen kao "prirodni zakon za aktivacijske procese". Praktički sve do 1947. g. smatralo se, da se atomska difuzija događa pomoću direktne izmjene (proces 1 na **slici 5-1**) ili kružnog mehanizma (proces 2 na **slici 4-1**) što je istovremeno značilo i jednaku difuziju u slučaju slitine dvaju različitih metala. Da je taj model potpuno pogrešan i da je osnovni mehanizam difuzije u kristalnoj rešetci gibanje atoma pomoću praznina (proces 3 na **slici 4-1**) prihvaćeno je tek 1947.g., zahvaljujući pokusima E. Kirkendalla koji se počeo baviti pojavom difuzije 1935.g. i za doktorsku disertaciju odabrao mjerenje koeficijenta difuzije bakra i cinka u mjedi (slitina bakra i cinka) na različitim temperaturama. Rezultati koje je dobio su ukazivali da bi koeficijenti difuzije bakra i cinka morali biti različiti. To je bilo toliko različito od do tada važećeg stava o "jednakoj difuziji za sve elemente", da su članovi povjerenstva za obranu disertacije preko mentora prenijeli Kirkendallu njihovo mišljenje, da neće moći obraniti disertaciju ako ne promijeni zaključak o nejednakim koeficijentima. Protivno svojem mišljenju rezultate je nastojao objasniti pomoću "nejednakih volumena jedinične ćelije" (radilo se o dvjema fazama; FCC α -mjed i BCC β -mjed). Nakon što je 1939.g. doktorirao, nastavio je raditi na problematici iz svoje

disertacije i 1942. g. objavio rad u kojem zaključuje da je difuzija cinka brža od difuzije bakra (ovdje treba spomenuti podatak iznesen u pogl. 3 o točkastim defektima da su te iste 1942.g. H. B. Huntington i F. Seitz



- 1 - direktna zamjena (direct exchange)
- 2 - kružna zamjena (cyclic exchange)
- 3 - pomoću praznina (vacancy mechanism)
- 4 - intersticijski mehanizam (interstitial mechanism); 1. način
- 5 - intersticijski mehanizam; 2. način
- 6 - mehanizam gomile (crowdian)

Slika 4-1



A – mjed (70%Cu+30%Zn)

B –Cu

Koeficijent difuzije cinka je veći od koeficijenta bakra uslijed čega dolazi do većega transporta materijala (Zn atoma u bakar nego obratno) slijed čega dolazi do pomaka markera (Mo žice) prema lijevo.

Slika 4-2

objavili teorijski rad u kojem su izračunali energiju aktivacije za vlastitu difuziju bakra, uz pretpostavku da se mehanizam vlastite difuzije odvija preko praznina. Međutim, taj rad, kao i rad Kirkendalla iz 1942.g., ostao je niz godina nezamijećen; najvjerojatnije uslijed 2. svjetskog rata. Kasnije se pokazalo da Huntington i Seitz, nisu znali za radove Kirkendalla, i obrnuto.

Kirkendall nastavlja istraživanja i čini slijedeći povijesni pokus. U granicu između čistog bakra i mjedi stavlja tanke žice molibdena (nije topiv u bakru i cinku), da bi mogao bolje uočiti što se događa s granicom bakar-mjed tokom pojačane difuzije (viša temperatura). Na svoje veliko iznenađenje, nakon nekoliko dana uočava da su se Mo žice pomaknule u smjeru prema mjedi (**slika 4-2**), što se moglo jedino objasniti većim transportom mase u smjeru difuzije elementa s većim koeficijentom difuzije, u ovom slučaju cinka u bakar nego obratno (danas se ta pojava zove Kirkendallov efekt). Piše članak i šalje ga u travnju 1946. u časopis *Transaction of AIME*. Urednik je bio R.F. Mehl, tada jedan od "autoriteta" u području difuzije, i on odbija objaviti članak "uslijed neprihvatljivih zaključaka". Nakon uvjeravanja drugih znanstvenika, Mehl konačno objavljuje članak 1947.g. ali uz puno svojih primjedbi kao dodatak ("comments") na kraju članka. Nakon toga Mehl daje zadatak svom podoktorandu da ponovi Kirkendallov pokus na jednakom materijalu kao i na drugima (Cu/Ni, Cu/Au i Ag/Au). Na njegovo veliko iznenađenje "Kirkendallov efekt" biva potvrđen ali Mehl i dalje vjeruje u jednakost koeficijenata difuzije i u "kružni mehanizam".

Tek na "ASM National Metal Congress-u" u Chicagu, u listopadu 1950, gdje su bili prisutni praktički svi svjetski autoriteti iz područja difuzije (L. S. Darken, H. B. Huntington, F. Seitz, R.F. Mehl, J. Bardeen, D. Turnbull,...) definitivno je prihvaćeno postojanje praznina i Kirkendallov efekt kao posljedica nejednakosti koeficijenata difuzije.

Tip difuzije koji je do sada spominjan spada u kategoriju t.z. volumne ili masivne ("volume" ili "bulk") difuzije koja se zbiva preko regularnih položaja atoma u kristalnoj rešetki, da bi se kasnije ustanovilo da postoje i brži načini, t.z. difuzija uzduž granica kristalnih zrna ("grain boundary diffusion"), uzduž dislokacija ("dislocation core diffusion" ili "pipe diffusion") kao i površinska difuzija ("surface diffusion")

4.3. Mehanizmi difuzije

Osvrnimo se još malo na mehanizme difuzije označene na **slici 4-1**. Trebamo uočiti da se pomaci atoma ne događaju "kontinuirano" već se atomi miču skačući iz jednog ravnotežnog položaja (regularni položaji atoma) u drugi, ili preko intersticijskih položaja.

A) Mehanizmi zamjene

- 1 - direktna zamjena ("direct exchange"),
- 2 - kružna zamjena ("cyclic exchange").

To su mehanizmi pomoću kojih se najprije pokušavalo objasniti difuziju. Bili su prilično teško prihvatljivi, jer bi u gusto pakiranim/složenim strukturama (a to su vrlo često metali i slitine) uzrokovali privremene velike distorzije rešetke i trebalo bi neprihvatljivo velike energije aktivacije za taj proces. No kako boljeg objašnjenja nije bilo, ta dva procesa su se sve do "Kirkendallovog efekta" smatrali odgovornim za difuziju. Za sada nema eksperimentalne potvrde da takav mehanizam uopće postoji i spominje se samo kao povijesni kuriozitet.

B) Mehanizmi koji uključuju točkaste defekte

Zahvaljujući radovima Kirkendalla te Huntigtona i Seitz, od 1950.g. mehanizam difuzije objašnjava se pomoću točkastih defekata.

B1) Intersticijski mehanizmi

Proces 4 na **sllici 4-1** - intersticijski mehanizam ("interstitial mechanism"); **1. način:** atomi prelaze iz jednog intersticijskog položaja u drugi. Kod tog mehanizma obično je jedna vrsta atoma manja od druge, primjerice vodik ili ugljik; važan mehanizam kod čelika. Međutim u slučaju ekstremnih uvjeta (plastična deformacija ili zračenje) atomi mogu biti "gurnuti" u intersticijske položaje čime nastaje jednak broj praznina i intersticija. Takav par praznina+intersticij zove se Frenkelov par ili Frenkelov defekt.

Proces 5 na **sllici 4-1** - intersticijski mehanizam; **2 način:** taj način difuzije podrazumijeva da atomi naizmjenično prelaze iz intersticijskog u supstitucijski položaj, pa ponovo u intersticijski itd. Taj mehanizam se pojavljuje primjerice kod procesa difuzije srebra u srebrovim halogenidima na visokim temperaturama i praktički je zanemariv u metalima i slitinama.

B2) Proces 3 - pomoću praznina ("vacancy mechanism")

U metalima i slitinama, blizu tališta, koncentracija praznina (udjel praznina) je oko 10^{-3} do 10^{-4} što omogućava atomima da se relativno često nađu u blizini praznine i "preskoče" na prazno mjesto. S obzirom da stvaranje praznina nije moguće zamisliti bez "odlaska" atoma na površinu kristala, takav par praznina+atom na površini kristala zove se Schottkyev par odnosno Schottkyev defekt. Praznine se mogu, pogotovo na višim temperaturama, grupirati u više praznina zajedno ("divacancies", "trivacancies",...) što dodatno doprinosi difuziji, te između ostalog i ta pojava doprinosi "zakrivljavanju" Arrheniusovog pravca na višim temperaturama.

C) Ostalo

Proces 6 - mehanizam gomile ("crowdian mechanism"): Na niskim temperaturama, uslijed bombardiranja, primjerice neutronima, javlja se mehanizam naguravanja ("crowdian motion").

Proces 7 – mehanizmi pomoću ostalih defekata: dislokacije, granice zrna – to su defektna područja u kojima je difuzija lakša nego u kristalnoj rešetki (u matrici). Ti putovi se često nazivaju "kratki spojevi" jer se difuzija u slučaju postojanja takvih defekata odvija brže uzduž takvih defekata (kasnije više o tome).

Kada se radi o difuziji atoma u vlastitoj rešetki, onda govorimo o vlastitoj difuziji ("self diffusion"). Kako je moguće pratiti i uočiti difuziju vlastitih atoma. Mali broj atoma (u obliku tankog sloja) radioaktivnog izotopa (znamo da ima ista fizička i kemijska svojstva) stavi se na površinu i vremenski prati prodiranje izotopa u unutrašnjost.

Za praktičnu primjenu bitan je tip difuzije koji se zove među-difuzija ("interdiffusion"), koja se zbiva u materijalu s više različitih atoma. No bitan uvjet je međusobna topivost elemenata (kao voda i vino; primjer bakar i nikal) ili barem djelomična topivost (primjer elemenata aluminij i bakar), jer u slučaju netopivosti difuzija je nemoguća (kao voda-ulje; primjer elemenata koji su međusobno netopivi su već spomenuti aluminij i olovo). U slučaju da se proces difuzije obavlja preko intersticijskih položaja, govorimo o intersticijskoj difuziji ("interstitial diffusion").

Uočimo dvije činjenice koje proizlaze iz pokusa:

1. Difuzija u čvrstim tijelima je spori proces. I na relativno visokim temperaturama zona penetracije je i nakon nekoliko dana široka tek desetinu milimetra (**Tablica 4-3**)

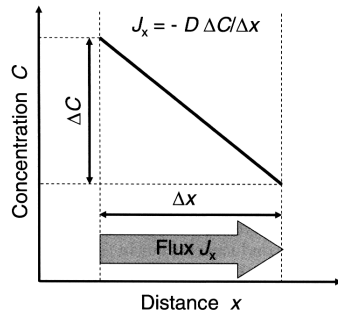
Tablica 4-3
Difuzija Ni u Fe na 1200°C

Diffusion time	Thickness of transition zone
45 minutes	15 μm
3 hours	31 μm
12 hours	63 μm
2 days	126 μm
8 days	250 μm

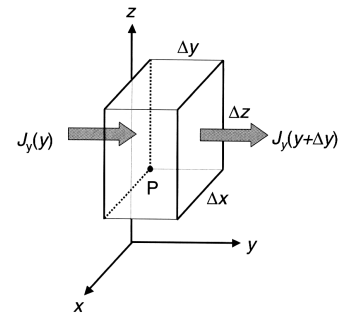
2. Brzina difuzije se brzo povećava s temperaturom. Iako praktički zanemariva na sobnoj temperaturi, postaje osjetna kad se temperatura bliži točki taljenja.

4.4. 1. i 2. Fickov zakon

Uzimamo slučaj dvaju međusobno potpuno topivih metala A i B. Ako je na početku čvrsta otopina AB bila heterogena, ona će prema zakonima termodinamike težiti ravnotežnom, homogenom, stanju. Difuzija je proces koji to omogućuje: tok atoma B će napuštati područja bogata atomima B i teći prema područjima siromašnijim atomima B (to vrijedi i za A). Tok će biti veći, ako je promjena koncentracije atoma B s razmakom strmija, odnosno ako je gradijent koncentracije, $\text{grad}C$, veći (s obzirom da je koncentracija C u nekoj točki funkcija triju koordinata x , y i z , gradijent koncentracije je vektor s komponentama $\delta C/\delta x$, $\delta C/\delta y$, $\delta C/\delta z$). U jednodimenzijском primjeru, gradijent je skalar i možemo pisati dC/dx).



Slika 4-4



Slika 4-5

Kao i za tekućine tako i za materijale definiramo tok/difuziju ("flux") $J(x)$ kao broj atoma B koji prelaze u jedinici vremena kroz jediničnu površinu okomitu na smjer x na mjestu x uslijed gradijenta koncentracije,

$$J(x) = -DdC/dx$$

odnosno $J = -D\Delta C$

To je t.z. **1. Fickov zakon**, poznat još iz 1855.g., nazvan po Ficku koji je proučavao difuziju kroz membrane (minus predznak dolazi uslijed toga što je smjer difuzije suprotan porastu koncentracije). Konstanta proporcionalnosti D zove se koeficijent difuzije ili difuzivnost ("diffusivity"). Ima slično značenje kao električna ($J_e = -\sigma dV/dx$) ili toplinska vodljivost ($J_Q = -\kappa dT/dx$) samo što se ovdje radi o transportu atoma, dok kod električne struje imamo električni naboj, a kod toplinske vodljivosti transport topline. Jedinica difuzivnosti je m^2s^{-1} i praktički je zanemariva na sobnoj temperaturi ($\approx 10^{-34}$) a kod tališta metala iznosi $\approx 10^{-12}$. 1. Fickov zakon ne ovisi o vremenu i vrijedi za male promjene koncentracije ("steady-state diffusion").

Koeficijent difuzije se obično mjeri tako da se sloj radioaktivnog markera stavlja na površinu istog ili različitog materijala i mjeri se koncentracija markera kao funkcija prodiranja za dano vrijeme. Dakle, imamo situaciju da se koncentracija mijenja s vremenom. Ustvari postavljamo dva pitanja:

1. Kako možemo naći krivulju koja pokazuje raspodjelu koncentracije u pokusu difuzije pomoću izmjerene vrijednosti koeficijenta difuzije D ?

2. Obrnuto, kako možemo iz izmjerene krivulje raspodjele koncentracije odrediti koeficijent difuzije D ?

Odgovor daje **2. Fickov zakon** koji se bazira na zakonu očuvanja (**slika 4-5**)

ulaz-izlaz = akumulacija ili gubitak;

za infinitezimalni volumen;

$$-\Delta J = \delta C / \delta t \quad (\text{jednadžba kontinuiteta})$$

Uvrštavajući 1. Fickov zakon dobivamo t.z. 2. Fickov zakon ili jednadžbu difuzije,

$$\delta C / \delta t = D \Delta C$$

gdje je Δ naravno Laplaceov operator. Rješenjem te jednadžbe (integriranjem) dobivamo relaciju koja nam daje koncentraciju u prostoru i vremenu kao funkciju difuzijskog koeficijenta.

Primjerice, za slučaj da se počinje s tankim filmom broja M radioaktivnih atoma A^* po jedinici površine koji se nalaze u sendviču dvaju "beskonačnih" kristala materijala A , dobiva se kao rješenje jednadžbe difuzije relacija za promjenu koncentracije s vremenom,

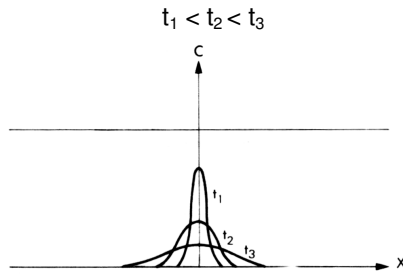
$$c = (M/2) \sqrt{(\pi Dt)} \exp(-x^2/4Dt), \text{ što je prikazano na slici 4-6.}$$

4.5. Objašnjenje koeficijenta difuzije na atomskom nivou

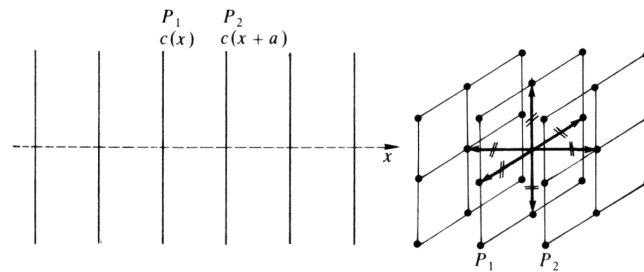
Osnovna činjenica difuzije u čvrstim tijelima je mogućnost zamjene mjesta nekog atoma sa svojim neposrednim susjedom: pokretljivost atoma ćemo mjeriti kao prosječni broj skokova u sekundi Γ ("jump rate"). Pretpostavimo da smo jedan atom označili (radioaktivni izotop). Radi jednostavnosti uzmimo običnu kubnu rešetku.

Povežimo tu relaciju s Fickovim zakonom. Neka su ravnine kubne ćelije okomite na smjer difuzije (**slika 4-7**). U pojedinoj ravnini je koncentracija jednaka ali se razlikuje od ravnine do ravnine. Iako atomi mogu preskakivati (izmjenjivati mjesta) unutar ravnine, bitna je samo promjena koncentracije s vremenom u susjednim ravninama.

Dvije susjedne ravnine P_1 i P_2 nalaze se na mjestima x i $x+a$. Frekvencija preskoka će biti $\Gamma/6$ (ukupno imamo tri smjera sa + ili - skokom). Broj atoma B po jedinici površine P_1 je $c \cdot a$ (naime ako je prosječni broj atoma B u volumenu a^3 jednak $c=n/a^3$, onda je po površini jednak n/a^2 odnosno $c \cdot a$). Broj atoma koji prelaze s P_1 na P_2 po sekundi je dakle $c(x)a\Gamma/6$. Na isti način broj atoma B koji skaču s P_2 na P_1 je $c(x+a)a\Gamma/6$. Uslijed različite koncentracije ova dva toka nisu jednaka tako da imamo za tok atoma B :



Slika 4-6



Slika 4-7

$J(x) = -a\Gamma/6 \cdot ((c(x+a)-c(x)) =$
 (za mali gradijent koncentracije možemo pisati $c(x+a)=c(x)+adc/dx+\dots$

$$J(x) = -a^2 \Gamma/6 \cdot dc/dx$$

što uspoređujući s Fickovim zakonom ($J(x) = -Ddc/dx$) daje za koeficijent difuzije

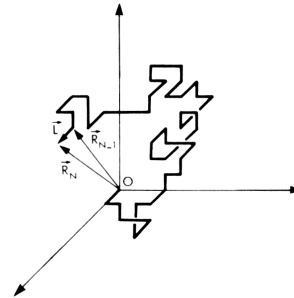
$$D = a^2 \Gamma/6 \quad \text{ili} \quad D = a^2 \Gamma_B$$

gdje Γ_B označava frekvenciju skokova u smjeru difuzije.

Općenito frekvencija skoka Γ_B nije konstantna veličina, čak ni za danu slitinu. Prema tome i sam koeficijent difuzije je funkcija koncentracije. Primjer za ugljik u slitini Fe-C prikazan je u **Tablici 4-7**. Da se s

Tablica 4-7

Diffusion coefficients for C in Fe-C at 1000°C	
0.15wt%C	$D = 2.5 \times 10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$
1.4wt%C	$D = 7.7 \times 10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$



Slika 4-8

koncentracijom povećava koeficijent difuzije ugljika, objašnjava se povećanjem naprezanja u rešetki s povećanjem koncentracije ugljika. Izračunajmo za taj slučaj frekvenciju skoka Γ_B . Uzmemo li $D = 2.5 \times 10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ i $a = 0.26 \text{ nm}$ dobivamo $\Gamma = 2 \times 10^9$ skokova po sekundi. Uspoređujući s frekvencijom titranja atoma u kristalnoj rešetki, 10^{13} s^{-1} , zaključujemo da tek 1 skok na 10^4 pokušaja završava uspješno, znači s preskokom. To pak znači da bi se C atom u 1 sekundi trebao pomaknuti oko 0.5 m, a u stvarnosti se pomakne (difundira) samo za oko 10 μm . Ustvari uslijed potpuno izotropne situacije vjerojatnost skoka u bilo koji smjer je jednaka, dakle srednja vrijednost pomaka bi trebala biti nula ($\langle \mathbf{R}_N(t) \rangle = 0$). No atom se ipak pomakne. Naime, nakon N skokova, dakle nakon vremena $t = N/\Gamma$, označeni atom će ipak biti na nekoj udaljenosti $\mathbf{R}_N(t)$. Atom izvodi cik-cak kretanje (**slika 4-8**) i svakim skokom pređe put jednak razmaku a (L na slici) atoma u kristalnoj rešetki; dakle za sa N skokova prijeđe put $N \cdot a$. Iako je prešao put $N \cdot a$, njegov pomak (srednje kvadratični pomak) je ustvari $a \cdot \sqrt{N}$. To je rješenje klasičnog problema računa vjerojatnosti za nasumični ("random") pomak, t.z. Einsteinova formula

$$\sqrt{\langle R_N^2(t) \rangle} = a \cdot \sqrt{N}$$

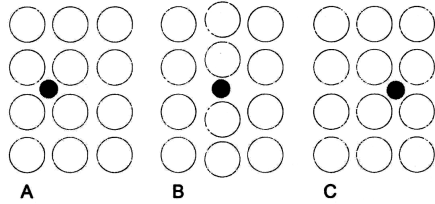
Difuzija je posljedica potpuno neuređenog gibanja atoma. U slučaju vlastite difuzije u čistim materijalima ili međudifuzije u savršenoj čvrstoj otopini, ne postoji "sila" koja prisiljava atome na izjednačavanje koncentracije (homogenizacija). To je spontani proces u suglasnosti s termodinamičkim zakonima (porast entropije u sistemu s konstantnom unutarnjom energijom).

4.6. Ovisnost koeficijenta difuzije o temperaturi

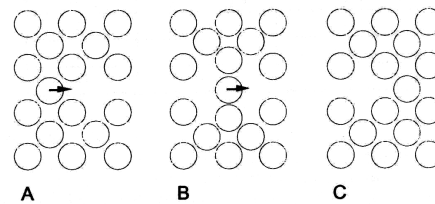
Atom može skočiti u susjedno prazno mjesto rešetke (na mjesto praznine) zahvaljujući temperaturnom titranju. No to nije uvijek moguće, jer se svakim malim pomakom atoma javljaju sile (povratne) koje nastoje vratiti atom u početni položaj. No kako amplitude titranja nisu konstantne, povremeno mogu titranja dostići dovoljnu energiju da savladaju privlačne sile i atomi preskoče u susjedno prazno mjesto, gdje se priča ponavlja. Ustvari, imamo dva moguća mehanizma. Jedan je intersticijski, kada je jedan atom manji od drugoga, primjerice **slika 4-9**. U tom primjeru imamo uvijek prisutna prazna mjesta (drugi intersticijski položaji). U slučaju jednakih ili po veličini sličnih atoma, mora se u blizini pojaviti prazno mjesto (**slika 4-10**) da bi atom mogao preskočiti, i usput mora malo "razmaknuti" atome koji smetaju prolazu. No u oba slučaja

potrebno je da atom savlada energijsku barijeru, znači za proces je potrebna određena energija aktivacije ΔG_m (slika 4-11).

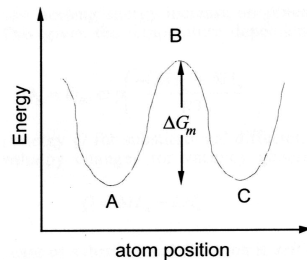
A) Intersticijska difuzija: za intersticijsku difuziju je karakteristično, da nema prepreke da se intersticijski atom pomakne jer se u njegovoj blizini u principu uvijek nalazi po koje slobodno intersticijsko mjesto, te je potrebno samo savladati potencijalnu barijeru, koja je međutim mnogo veća od srednje energije titranja čak na temperaturi tališta.



Slika 4-9



Slika 4-10



Slika 4-11

Tablica 4-12

1 kJ/mol ≈ 0.01037 eV

Diffusion data for interstitials in Fe		
Solute	D_{B0} (10^{-6} m ² s ⁻¹)	ΔH_m (kJ mol ⁻¹)
C	2.0	84
N	0.3	76
H	0.1	13

Prema Boltzmanovom zakonu, vjerojatnost da za danu temperaturu, atom može preskočiti barijeru ΔG_m jednaka je

$$\exp(-\Delta G_m/k_B T)$$

Ako atom u sekundi napravi ν titraja, a broj susjednih praznih intersticijskih mjesta jednak je z , dobivamo frekvenciju preskoka ("jump frequency")

$$\Gamma_B = \nu z \exp(-\Delta G_m/k_B T)$$

Usljed male promjene entropije u usporedbi s velikim iznosom promjene entalpije migracije ("enthalpy of migration"), promjena slobodne (Gibsove) energije

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m$$

može se jednostavno pisati

$$\Delta G_m = \Delta H_m$$

Našli smo za koeficijent difuzije $D = a^2 \Gamma_B$, što nam uvrštavajući izraz za Γ_B daje za koeficijent difuzije

$$D = a^2 \nu z \exp(-\Delta H_m/k_B T)$$

Odnosno

$$D_B = D_{B0} \exp(-\Delta H_m/k_B T) ; D_{B0} = a^2 \nu z$$

Slovo B znači da se radi o "bulk" difuziji odnosno volumnoj difuziji tako da se često koristi i oznaka D_V .

Ako se ΔH_m odnosi na mol atoma, uslijed veze $R = Nk_B$ imamo relaciju

$$D_B = D_{B0} \exp(-\Delta H_m/RT)$$

U tablici 4-12 su prikazane vrijednosti D_{B0} i ΔH_m za intersticijsku difuziju C, N odnosno H u željezu.

B) Substitucijska difuzija: za razliku od intersticijske difuzije, za substitucijsku difuziju potrebna je prisutnost praznina. Prema tome će "jump rate/frequency" biti jednaka umnošku vjerojatnosti da se pokraj atoma nađe praznina, frekvenciji titranja atoma te vjerojatnosti da se u jednom titraju može dobiti dovoljna energija da se prevlada energijska barijera.

Ako je udjel ("fraction") položaja zaposjednutih prazninama N_v , a z broj susjednih supstitucijskih mjesta, onda imamo za frekvenciju preskoka

$$\Gamma_B = z N_v \exp(-\Delta G_m/RT)$$

Koncentracija praznina je temperaturno ovisna

$$N_v \sim \exp(-\Delta G_v/RT) \sim \exp\{-(\Delta H_v - T\Delta S_v)/RT\}$$

Uz isto objašnjenje da je promjena entropije zanemariva

$$N_v \sim \exp(-\Delta H_v/RT) \text{ i uvrštavajući } D = a^2 \Gamma_B \text{ dobivamo}$$

$$D_B = a^2 z \exp\{-(\Delta H_v + \Delta H_m)/RT\}$$

$$D_B = D_{B0} \exp\{-(\Delta H_v + \Delta H_m)/RT\} ; D_{B0} = a^2 z$$

Energija aktivacije Q_B za supstitucijsku difuziju jednaka je zbroju promjene entalpije za stvaranja praznine i gibanja ("migration") atoma

$$Q_B = \Delta H_v + \Delta H_m$$

odnosno

$$D_B = D_{B0} \exp \{-Q_B/RT\}$$

(oznaka B u Q_B je za "bulk diffusion" ili a koristi se i Q_V kao volumna difuzija odnosno D_V i D_{V0} . Ponekad se jednostavno koristi se izraz $D = D_0 \exp \{-Q/RT\}$). Vrijednosti D_0 i Q za neke materijale dane su u **Tablici 4-13**.

Uočeno je da je za danu strukturu kristala i tip veze aktivacijska energija za volumnu difuziju približno proporcionalna temperaturi taljenja i da su omjeri Q/RT_m (T_m je temperatura taljenja) približno jednaki za metale. Vrijedi otprilike empirijska formula $Q_B/R \approx 18T_m$.

Tablica 4-13

Mechanism	Solute	Host material	$D_0 \left[\frac{\text{m}^2}{\text{s}} \right]$	Q [eV]
Self diffusion	Cu	Cu	7.8×10^{-5}	2.18
	Al	Al	1.7×10^{-5}	1.40
	Fe	α -Fe	2.0×10^{-4}	2.49
	Si	Si	32×10^{-4}	4.25
Interstitial diffusion	C	α -Fe (BCC)	6.2×10^{-7}	0.83
	C	γ -Fe (FCC)	1.0×10^{-5}	1.40
Interdiffusion	Zn	Cu	3.4×10^{-5}	1.98
	Cu	Al	6.5×10^{-5}	1.40
	Cu	Ni	2.7×10^{-5}	2.64
	Ni	Cu	2.7×10^{-4}	2.51
	Al	Si	8.0×10^{-4}	3.47

Pogled na **Tablicu 4-13** pokazuje da je aktivacijska energija za volumnu difuziju oko 2 eV po atomu, uz uočljivu iznimku kod Si gdje je preko 4 eV, što ima direktni utjecaj na poluvodičku tehnologiju. Uslijed velike energije aktivacije difuzija u Si je relativno spori proces. Međutim, to ima svoje prednosti jer je dopirani silicij stabilan i na temperaturama iznad sobne.

Da bismo imali predodžbu o vrijednostima volumne difuzije na različitim temperaturama, usporedimo vrijednosti za volumnu difuziju za Fe u α -Fe na 500 odnosno 900°C, koje iznose $\approx 10^{-21}$, odnosno $\approx 10^{-12}$ m²/s.

Ne mora se naglašavati da je relacija $D = D_0 \exp \{-Q/RT\}$ tipična Arrheniusova relacija, te se mjerenjem koeficijenta difuzije u ovisnosti o temperaturi i logaritmiranjem gornje relacije može nacrtati pravac čiji nagib ($-Q/R$) nam omogućava izračunavanje energije aktivacije, a presjecište sa osi y daje D_0 .

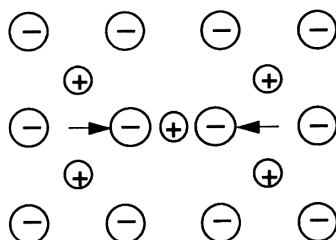
4.7. Darkenova jednadžba za intrinzičnu difuziju

U slitinama (zadržimo se samo na binarnim) imamo posla s dvije vrste atoma koji svaki za sebe ima određeni koeficijent difuzije, D_A^I i D_B^I , što znači da se njihove difuzivnosti općenito razlikuju, ali gledano globalno imamo samo jedan difuzijski proces (interdifuzijski), a to je miješanje atoma A i B. Ako s N_A i N_B označimo molne udjele komponenti onda prema Darkenu srednji interdifuzijski koeficijent dobivamo prema relaciji

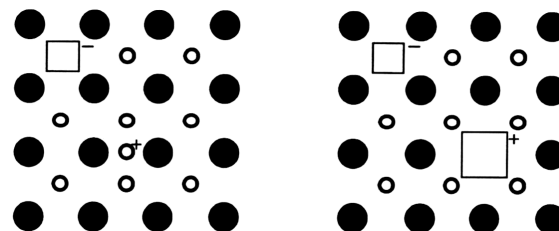
$$\bar{D}_{\text{Darken}} = (N_A D_B^I + N_B D_A^I)$$

4.8. Difuzija u keramikama

Razlika u naboju i veličini atoma elemenata koji čine keramički spoj znači da su kationi i anioni jako vezani za položaje u podrešetki (sjetimo se strukture npr. NaCl). Difuzija se uslijed toga događa unutar svake podrešetke zasebno, iako manji kationi mogu difundirati preko intersticijskih položaja. Pokretnost različitih iona može se jako razlikovati i najveća je za male slabo nabijene ione. Jako nabijeni ioni nastoje se zadržavati u blizini suprotno jako nabijenih iona, na taj način smanjujući veličinu difuzijskih kanala i povećavajući energiju aktivacije (**slika 4-14**).



Slika 4-14



Slika 4-15

Moraju se stvarati kompleksni defekti da se zadrži električna neutralnost. Glavni defekti u keramikama su Frenkelovi parovi (praznina + intersticij) ili Schottkyevi defekti (kationske praznine + anionske praznine). No

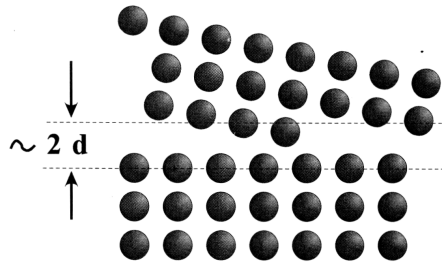
defekti se mogu stvarati zbog nestehiometrijskih uvjeta ili dodatkom nečistoća. Primjerice dodatak Ca u Zr zamjenjuje neke Zr^{4+} ione s Ca^{2+} ionima – to mora biti uravnoteženo s jednom kisikovom prazninom, koja ima efektivni naboj 2+. S obzirom da su atomi koji difundiraju ioni, takve keramike su ionski vodiči (**slika 4-15**)

Koeficijent difuzije u keramikama je mnogo manji nego u metalima uslijed visoke temperature tališta. Primjerice u MgO $D=6 \times 10^{-15} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ na 1500°C , tako da nakon jednog sata popuštanja $\sqrt{(Dt)}$ iznosi samo $6 \mu\text{m}$.

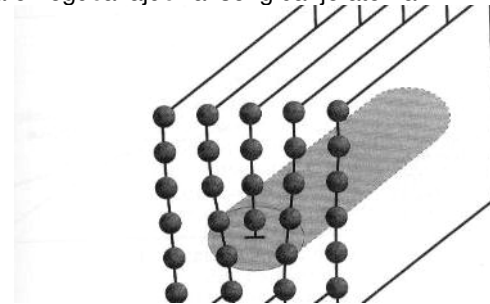
4.9. Difuzija u mikrokristalima (brži difuzijski putovi)

Sve što je bilo rečeno vrijedi u principu za monokristale, konkretnije za monokristale koji sadrže samo točkaste defekte. Defekti, pogotovo granice zrna i dislokacije mogu značajno promijeniti difuzijsko ponašanje. Zanimljivo da je tek oko 1950.g. utvrđeno da se mora difuzija uzduž granica zrna promatrati posebno te danas ima veliku tehnološku važnost, pogotovu u nanomaterijalima.

Promatrajući polikristale odmah se vidi da je struktura uzduž granica (**slika 4-16**) i dislokacijske linije (**slika 4-17**) otvorenija nego u unutrašnjosti kristalita omogućavajući lakše gibanje atoma.



Slika 4-16



Slika 4-17

Izgleda kao da postoje nekakvi kanali, recimo kod granica zrna širine skoro do dva atoma na nekim mjestima, a kod dislokacija presjek je otprilike $4d^2$, gdje je d promjer atoma. U tom slučaju često govorimo o "grain boundary diffusion" te "dislocation-core diffusion" ili "pipe diffusion". Ako se prisjetimo Arrheniusove relacije za volumnu difuziju

$$D_v = D_{v0} \exp \{-Q_v/RT\},$$

za difuziju uzduž tih defekata imamo manju energiju aktivacije. Naime, možemo smatrati da je energija stvaranja praznina praktički zanemariva te je energija aktivacije za difuziju tim kanalima/granicama zrna ("grain boundary") otprilike $Q_b = Q_v/2$,

$$D_b = D_{b0} \exp \{-Q_{b0}/RT\}.$$

Istovremeno je međutim presjek za tok difuzije uvijek manji nego u masivnom uzorku.

Usljed toga možemo za ukupni tok difuzije pisati

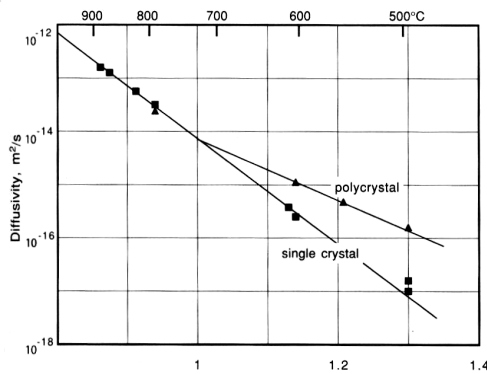
$$J_{uk} = - \frac{D_b A_b + D_v A_v}{A_b + A_v} \frac{\partial C}{\partial x}$$

gdje su D_v i A_v koeficijent difuzije unutar zrna odnosno presjek zrna, a D_b i A_b a odgovarajuće veličine za granicu zrna. Za polikristalni materijal za veličinu kristalita d i širinu granice δ prividni koeficijent difuzije (D_{app}) definira se kao

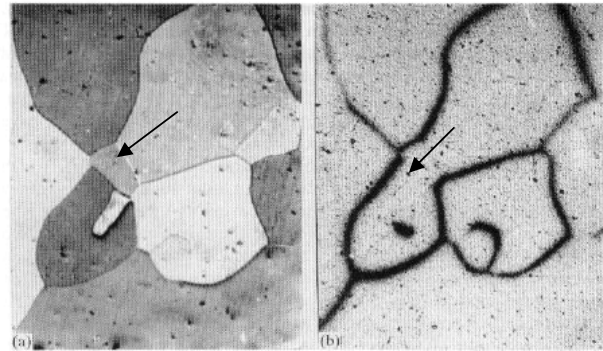
$$D_{app} = \frac{D_b \delta + D_v d}{\delta + d} \quad \text{odnosno kako je uvijek je } \delta \ll d \text{ možemo pisati}$$

$$D_{app} = D_v + \frac{\delta}{d} D_b$$

Što je d usporedljiviji s δ , D_{app} će biti veći (slučaj nanokristala). Difuzija uzduž granice zrna će dominirati na nižim temperaturama, pogotovo što je i energija aktivacije $Q_v > Q_b$. Općenito, difuzija uzduž granica zrna postaje važna ispod $0.75-0.8 T_m$. Na **slici 4-18** je prikazano mjerenje vlastite difuzije u srebru, za slučaj polikristalnog uzorka (veličina kristalita oko $35 \mu\text{m}$) i monokristala. Uočava se da na nižim temperaturama prevladava difuzija uzduž granica, dok na višim temperaturama dolazi do izražaja volumna difuzija. Primjerice, u slučaju bakra blizu sobne temperature duljina difuzijskog puta je nakon 2 sata praktički zanemariva unutar kristalne rešetke, dok uzduž granice iznosi oko 10 nm , što je usporedivo sa samom dimenzijom nanokristala.



Slika 4-18



Slika 4-19

Navedene činjenice potvrđuju i pokusi s radioaktivnim izotopima, gdje se uočava da je uzduž granice zrna difuzija intenzivna, a uzduž sraslaca (strelice na **slici 4-19**) nema difuzije, jer nema nepravilnosti rešetke. U mnogim oksidima granice zrna jako sličie staklastoj strukturi. Puno praznih mjesta u staklastoj graničnoj strukturi dodatno olakšavaju tok difuzije pogotovo što su i granice δ šire nego kod metala i slitina. Kako oksidi imaju visoke temperature tališta, difuzija uzduž granica je još intenzivnija nego kod metala.

4-10. Difuzija u nanokristalima

Očekivalo bi se da za nanokristalne materijale vrijede iste činjenice kao i za mikrokristale, no pokusi pokazuju da tome nije sasvim tako i da se nanokristalni materijali, iako ustvari spadaju u kategoriju polikristalnih materijala, ipak moraju posebno tretirati. Već smo nekoliko puta spomenuli da su nanokristalni materijali posebni po tome da imaju kristalite nanodimenzija i vrlo veliki broj granica između kristalita ("grain boundaries") koje se u smislu difuzije ponašaju kao kratki spojevi ("short-circuit diffusion channels") te se stoga očekuje povećan iznos difuzije u usporedbi s grubo zrnatim materijalima ili mikrokristalima. To eksperimenti stvarno i pokazuju (**Tablica 4-20**). Uočljivo je da je energija aktivacije veća u monokristalima nego u grubozrnatim materijalima odnosno u nanomaterijalima, dok za koeficijent difuzije vrijedi obrnuto. To se pokušava objasniti velikim brojem "triple junctions" koji posjeduju veća prazna mjesta nego granice, a ima ih jako mnogo, i time olakšavaju difuziju. Također, uzduž granica zrna proces difuzije je također na neki način vođen pomoću praznina za čije stvaranje je potrebna manja energija aktivacije u granicama kristalita, a pogotovu u "triple junction" spojevima.

Tablica 4-20

"tracer"	Osnovni nano-materijal	veličina kristalita u nm	Kao nanomaterijal koeficijent difuzije D_{on} (m^2/s)	energija aktivacije Q_n (eV)	Kao grubozrnati materijal koeficijent difuzije D_{ob}	energija aktivacije Q_b	Kao monokristal koeficijent difuzije D_{ov}	energija aktivacije Q_v
Cr	Fe	10-25	14	2.04	$6.0 \cdot 10^{-2}$	2.26	$2.5 \cdot 10^{-4}$	2.49
Cu	Cu	8		0.64			$7.8 \cdot 10^{-5}$	2.18
Cu	Ni	30		0.59		1.71	$2.7 \cdot 10^{-5}$	2.64
Ag	Ag					1.15	$1.06 \cdot 10^{-4}$	2.00

R. W. Balluffi, *In Pursuit of the Lattice Vacancy*, MRS Bulletin, February (1991) 23-28.

J.L.Bocquet, G. Brebec, Y. Limoge, *Diffusion in Metals and Alloys* in R. W. Cahn and P. Haasen, eds., Physical Metallurgy Vol. I, North-Holland, Amsterdam, 1996, 536-668.

Hideo Nakajama, *The Discovery and Acceptance of the Kirkendall effect: The result of a Short Research Career*, JOM 49 (1997) 15-19.

R. E. Hummel, *Understanding Materials Science*, Springer, Berlin, 1997.

A. Cerezo, *Lecture Notes: Diffusion*, Oxford Materials Science (2005).

W. D. Callister, *Materials Science and Engineering-An Introduction*, Wiley&Sons, New York, 2003.

A. Nicolas, J. Poirier, *Crystalline Plasticity and Solis State flow in Metamorphic Rocks*, Wiley&Sons, London, 1976.

A. Guinier, R. Jullien, *The Solid State: From Superconductors to Superalloys*, Oxford University Press, 1989.

R. Freer, *Solid state diffusion: some recent developments*, Phys. Bull. 33 (1982) 367-370.

Z. B. Wang et al.: *Diffusion of chromium in nanocrystalline iron produced by means of surface mechanical attrition treatment*, Acta Materialia 51 (2003) 4319-4329.

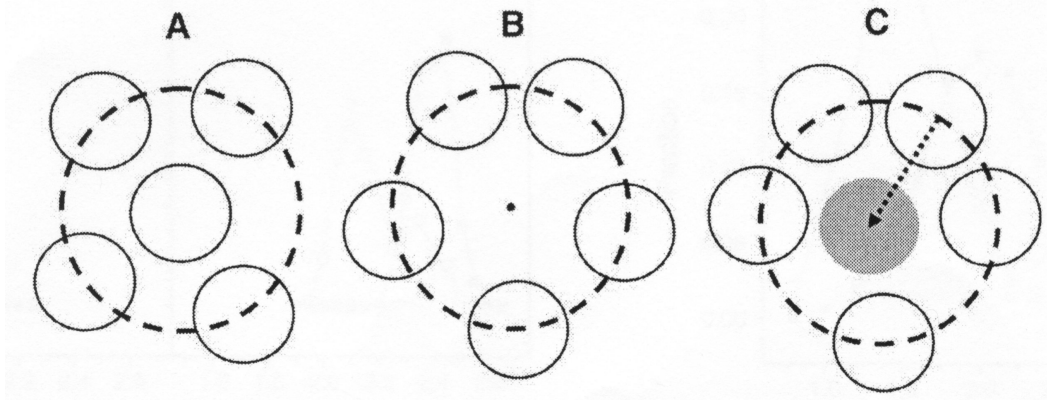
YXu. R. Kolobov et al.; *Grain boundary diffusion characteristic of nanostructured nickel*, Scripta mater. 44 (2001) 873-878.

W. F. Hosford, *Materials Science*, Cambridge University Press, Cambridge, 2006.

H. Mehrer, *Diffusion in Solids*, Springer, 2007.

4-11. Difuzija u amorfnim slitinama

Razumijevanje procesa difuzije u amorfnim slitinama (AMS) je više nego samo od akademskog značaja, jer može pomoći u objašnjenju mnogih fizikalnih procesa u AMS. U kristalnim tijelima se proces difuzije zasniva na mehanizmu gibanja praznina. U metalnim staklima je teško zamisliti postojanje praznina jer se praznine definiraju u kristalnoj rešetki koje u AMS ne postoji. Međutim, praksa pokazuje, da "difuzija" u AMS postoji ali koji je mehanizam? Jedna od mogućnosti je pretpostavka da u amorfnoj strukturi postoje "praznija" mjesta (jer je poznato da amorfna struktura ima manju gustoću nego kristalni materijal istog kemijskog sastava) koja pripadaju jednoj tvorevini, nazvanoj "vacancy-simplex"-VCS (**slika 4-21A**; atomi su označeni punim kružićem, a VCS crtkano). U nekom slijedećem trenutku središnji atom CVS-a prelazi na rub (**slika 4-21B**) stvarajući "praznije" mjesto (to nije klasična praznina!!!) u koje se sada može pomaknuti neki atom s ruba VCS-a (**slika 4-21C**). Znači imamo difuziju. Treba uočiti da atom, koji je s ruba VCS-a prešao u središnji položaj, ne ostavlja iza sebe prazno mjesto, kao u slučaju difuzije u kristalnim tijelima kada se na mjestu odlazećeg atoma pojavi praznina. Umjesto toga, lokalno dolazi do strukturnog preuređenja i stvori se nova VCS tvorevina. Možemo jednostavno reći da se proces difuzije javlja kao stvaranje i poništavanje VCS tvorevina.



Slika 4-21

P.K. Hung, L.T. Vinh, P.H. Kien, *About the diffusion mechanism in amorphous alloys*, Journal of Non-Crystalline Solids 356 (2010) 1213-1216.