

Bartłomiej Wierzba

**Modelowanie
procesów
transportu masy**



Wydano za zgodą Rektora

Opiniodawcy

prof. dr hab. inż. Zbigniew GRZESIK
prof. dr hab. inż. Jan SIENIAWSKI

Redaktor naczelny

Wydawnictw Politechniki Rzeszowskiej
prof. dr hab. inż. Leonard ZIEMIAŃSKI

Redaktor

Marta JAGIEŁOWICZ

Przygotowanie matryc

Mariusz TENDERA

Projekt okładki

Joanna MIKUŁA

*dyfuzja, naprężenia własne
modelowanie, pustki
efekt Kirkendalla, efekt Frenkla*

ISBN 978-83-7934-054-5

e-ISBN 978-83-7934-079-8

Oficyna Wydawnicza Politechniki Rzeszowskiej
al. Powstańców Warszawy 12, 35-959 Rzeszów

SPIS TREŚCI

Spis oznaczeń i symboli	5
1. Wstęp	8
2. Modelowanie procesu dyfuzji w stopach wieloskładnikowych – uogólniona metoda Darkena z uwzględnieniem pola naprężeń sprężystych	20
2.1. Wprowadzenie	20
2.2. Układ odniesienia	21
2.3. Równanie konstytutywne strumienia masy składnika roztworu	21
2.4. Równanie bilansu masy – zasada zachowania masy	25
2.5. Naprężenia spowodowane dyfuzją wzajemną	26
2.6. Zasada zachowania pędu – równanie ruchu	28
2.7. Prawo zachowania energii	31
2.8. Entropia i produkcja entropii	32
2.9. Oddziaływanie pola naprężeń	36
3. Przemieszczenie płaszczyzny Kirkendalla	40
3.1. Wprowadzenie	40
3.2. Metody określające przemieszczenie płaszczyzny Kirkendalla	41
3.3. Symulacja numeryczna położenia płaszczyzny Kirkendalla	46
4. Oddziaływanie nierównowagowego strumienia wakansów w procesie dyfuzji wzajemnej	50
4.1. Wprowadzenie	50
4.2. Opis matematyczny	51
4.3. Wpływ defektów nierównowagowych na proces dyfuzji	56
5. Wpływ zewnętrznych strumieni masy na proces dyfuzji	59
5.1. Wprowadzenie	59
5.2. Model procesu dyfuzji z uwzględnieniem zewnętrznych strumieni masy	60
5.3. Symulacja numeryczna procesu nawęglania	61
6. Modelowanie sekwencji powstawania kryształów faz pośrednich w stopach dwuskładnikowych	63
6.1. Wprowadzenie	63
6.2. Modelowanie procesu wzrostu kryształów jednej fazy pośredniej	63

6.3. Modelowanie procesu wzrostu kryształów wielu rodzajów faz pośrednich	65
6.4. Symulacja numeryczna dyfuzji reakcyjnej w stopach dwuskładnikowych	68
7. Dyfuzja wzajemna w trójskładnikowych układach wielofazowych	71
7.1. Wprowadzenie	71
7.2. Modelowanie reakcyjnej dyfuzji wzajemnej	72
7.3. Symulacja numeryczna dyfuzji reakcyjnej w nadstopie niklu MAR-247	75
7.4. Symulacja numeryczna dyfuzji reakcyjnej w nadstopie niklu Rene-80	76
8. Wybrane nierozwiązane problemy transportu masy	78
8.1. Wprowadzenie	78
8.2. Metoda Boltzmanna–Matano wyznaczania współczynników dyfuzji dla wieloskładnikowych układów równowagi fazowej	78
8.3. Modelowanie dyfuzji w przestrzeniach dwu- i trójwymiarowych	82
8.4. Modelowanie dyfuzji reakcyjnej dla stopów cztero- i więcejskładnikowych	84
8.5. Ścieżka dyfuzji reakcyjnej w trójskładnikowych układach równowagi fazowej	86
9. Podsumowanie	88
Załączniki	91
Załącznik A. Potencjał dyfuzyjny jako siła napędzająca dyfuzję	93
Załącznik B. Dyskretyzacja równań opisujących proces transportu masy	95
Metoda różnic skończonych	96
Ilorazy różnicowe – dyskretyzacja przestrzenna	96
Metoda Rungego–Kutty – dyskretyzacja czasu	98
Załącznik C. Rozwiązanie numeryczne metody Darkena za pomocą Microsoft Visual Basic for Applications	100
Dyskretyzacja problemu	100
Program w Microsoft Visual Basic for Applications	102
Załącznik D. Numeryczne rozwiązanie i symulacja procesu dyfuzji wzajemnej za pomocą programu CADiff	104
Numeryczne symulacje procesu dyfuzji wzajemnej	104
Numeryczne symulacje procesu nawęglania (azotowania) stali	107
Literatura	110
Streszczenie	116
Abstract	117

SPIS OZNACZEŃ I SYMBOLI

- G – potencjał termodynamiczny,
 H – entalpia układu,
 T – temperatura,
 S – entropia układu,
 D_0 – współczynnik proporcjonalności dyfuzji,
 Q – energia aktywacji dyfuzji,
 k – stała Boltzmanna,
 N^A – stała Avogadra,
 x_K – położenie płaszczyzny Kirkendalla,
 x_0 – położenie płaszczyzny Matano,
 c_i – stężenie molowe i -tego składnika,
 c – stężenie molowe stopu $\left(c = \sum_{i=1}^r c_i = \sum_{i=1}^r \frac{\rho_i}{M_i} \right)$,
 ρ_i – gęstość i -tego składnika ($\rho_i = M_i c_i$),
 ρ – gęstość stopu,
 N_i – ułamek molowy i -tego składnika $\left(N_i = \frac{c_i}{c} \right)$,
 N_C^{eq} – ułamek molowy węgla w równowadze termodynamicznej w fazie gazowej,
 $N_C^s(t)$ – ułamek molowy węgla w funkcji czasu na powierzchni,
 M_i – masa molowa i -tego składnika,
 u^{dryft} – potencjał dryftu,
 v_i^d – prędkość dyfuzji i -tego składnika,
 v_i – prędkość całkowita i -tego składnika,
 v^σ – prędkość deformacji,
 v^D – prędkość Darkena,
 v^{dryft} – prędkość dryftu,

- v – prędkość całkowita stopu,
- j_i^d – strumień dyfuzji i -tego składnika,
- J_i^D – strumień Darkena i -tego składnika,
- J_i – strumień całkowity i -tego składnika,
- B_i – ruchliwość i -tego składnika,
- \tilde{D} – współczynnik dyfuzji wzajemnej,
- D^{ef} – efektywny współczynnik defektów,
- D_i – współczynnik dyfuzji i -tego składnika,
- β – współczynnik transportu węgla,
- μ_i^0 – potencjał chemiczny i -tego składnika w warunkach standardowych,
- μ_i^{ch} – potencjał chemiczny i -tego składnika,
- μ_i^m – potencjał mechaniczny i -tego składnika,
- Ω_i – objętość molowa i -tego składnika,
- Ω – objętość molowa stopu,
- \mathbf{x} – wektor współrzędnych w konfiguracji początkowej,
- \mathbf{X} – wektor współrzędnych w konfiguracji rzeczywistej,
- \mathbf{u} – wektor przemieszczeń,
- \mathbf{C} – tensor sztywności (sprężystości),
- $\boldsymbol{\sigma}$ – tensor naprężeń,
- σ_{ij} – składowa tensora naprężeń,
- $\boldsymbol{\varepsilon}$ – tensor odkształceń,
- ε_{ij} – składowa tensora odkształceń,
- \mathbf{I} – tensor jednostkowy,
- p – ciśnienie,
- λ, μ – współczynniki Lamego,
- E – moduł Younga,
- ν – liczba Poissona,
- J_q – strumień ciepła,
- \mathbf{f}^{ext} – siły zewnętrzne działające na stop,
- η – kinetyczny współczynnik lepkości,
- J^s – strumień entropii,

A^s – źródła zewnętrzne entropii,

$|\Omega(t)|$ – dziedzina,

$|\partial\Omega(t)|$ – brzeg dziedziny $|\Omega(t)|$,

$|\Omega_i(t)|$ – podprzestrzeń dziedziny $|\Omega(t)|$,

$\left. \frac{D}{Dt} \right|_{\mathbf{v}} = \frac{\partial}{\partial t} + \text{grad} \cdot \mathbf{v}$ – definicja pochodnej w sensie Lagrange'a względem

prędkości \mathbf{v} ,

$\text{div } \mathbf{u} = \nabla \cdot \mathbf{u} = \frac{\partial u_1}{\partial x_1} + \frac{\partial u_2}{\partial x_2} + \frac{\partial u_3}{\partial x_3}$ – dywergencja pola wektorowego,

$\text{rot } \mathbf{u} = \nabla \times \mathbf{u} = \left[\left(\frac{\partial u_3}{\partial x_2} - \frac{\partial u_2}{\partial x_3} \right), \left(\frac{\partial u_1}{\partial x_3} - \frac{\partial u_3}{\partial x_1} \right), \left(\frac{\partial u_2}{\partial x_1} - \frac{\partial u_1}{\partial x_2} \right) \right]$ – rotacja pola wektorowego,

$\text{tr } \boldsymbol{\sigma} = \sigma_{11} + \sigma_{22} + \sigma_{33}$ – ślad tensora $\boldsymbol{\sigma}$,

$\mathbf{C} = \mathbf{a} \otimes \mathbf{b}$, $C_{ij} = a_i \cdot b_j$ – iloczyn tensorowy (diada wektorów \mathbf{a} i \mathbf{b}),

$\mathbf{A} : \mathbf{B} = \sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^3 A_{ij} \cdot B_{ij}$ – pełne nasunięcie tensorów \mathbf{A} i \mathbf{B} .

1. WSTĘP

Rozwój nowych materiałów zawsze determinował postęp cywilizacji w historii ludzkości. Materiały są wciąż decydującym czynnikiem w podwyższaniu poziomu nowoczesności i innowacyjności osiągnięć w technice. Obecnie również spełnienie obowiązujących wymogów norm konstrukcyjnych, technologicznych, użytkowych i ekologicznych ma kluczowe znaczenie dla rozwoju techniki. Maszyny, urządzenia i instalacje pracują w warunkach oddziaływania temperatury, obciążeń, środowiska i czasu. Dlatego często czynnikiem prowadzącym do degradacji materiałów jest dyfuzja i zmiany zachodzące w ich strukturze krystalicznej. Dyfuzja jest również podstawowym zjawiskiem fizycznym stosowanym w procesach technologicznych obróbki materiałów. Od wielu lat prowadzone są zarówno rozważania teoretyczne, jak i badania doświadczalne mające na celu lepsze poznanie mechanizmów dyfuzji w ciałach stałych. Umożliwiają prawidłowy dobór warunków przebiegu reakcji prowadzącej do uzyskania równowagi termodynamicznej w procesach technologicznych w przemyśle.

Większość współczesnych materiałów inżynierskich cechuje złożoność składu chemicznego i fazowego – są one więc układami wieloskładnikowymi i wielofazowymi. Fazy stopów tworzą się podczas przejścia ze stanu ciekłego w stan stały lub ze stanu gazowego bezpośrednio w stan stały. Podczas przemian fazowych mogą także przebiegać reakcje chemiczne, ponieważ w każdym materiale występuje tendencja do uzyskania budowy wewnętrznej zapewniającej równowagę termodynamiczną w danych warunkach fizycznych [1]. Układ znajduje się w stanie równowagi termodynamicznej wówczas, gdy jego potencjał termodynamiczny osiągnie wartość minimalną, zgodnie z warunkiem [2]:

$$G = H - TS \rightarrow \min \quad (1)$$

gdzie: G – potencjał termodynamiczny,

H – entalpia,

T – temperatura,

S – entropia układu.

Ogólnie kanoniczne równanie stanu dla każdej z fazy opisuje zależność:

$$G = G(T, p, M_1, \dots, M_r) \quad (2)$$

gdzie: p – ciśnienie,

M_i – liczba moli i -tego składnika.

Różniczkowanie równania (2) prowadzi do uzyskania równania Gibbsa opisującego zmianę potencjału termodynamicznego układu r składnikowego w postaci:

$$dG = \frac{\partial G}{\partial T} dT + \frac{\partial G}{\partial p} dp + \frac{\partial G}{\partial M_1} dM_1 + \dots + \frac{\partial G}{\partial M_r} dM_r \quad (3)$$

gdzie

$$\left. \begin{aligned} \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{p, M_1, \dots, M_r} &\equiv -S \\ \left(\frac{\partial G}{\partial M_i} \right)_{p, T, M_1, \dots, M_{i-1}, \dots, M_{i+1}, \dots, M_r} &\equiv \mu_i^{ch} \\ \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_{T, M_1, \dots, M_r} &\equiv \Omega \end{aligned} \right\} \quad (4)$$

Zakładając, że temperatura i ciśnienie mają stałą wartość ($dT = 0$, $dp = 0$), równanie Gibbsa (3) upraszcza się do postaci:

$$dG = \mu_1^{ch} dM_1 + \dots + \mu_r^{ch} dM_r = 0 \quad (5)$$

gdzie μ_i^{ch} , $i = 1, 2, \dots, r$ – potencjał chemiczny składnika i .

Wartości potencjału chemicznego składników układu mogą być niejednakowe w różnych jego miejscach. Układ dąży do wyrównania tej różnicy podczas procesów nieodwracalnych, do których należy dyfuzja.

Przepływ masy (dyfuzja) oznacza ukierunkowane dryfowanie atomów, nakładające się na ich ruch błądzący. Proces ten ustaje, gdy wartości potencjału chemicznego każdego ze składników w całym układzie wyrównają się, a układ osiągnie stan równowagi termodynamicznej.

Dyfuzja silnie zależy od wartości temperatury – prędkość dyfuzji w stanie stałym zwiększa się wykładniczo wraz z podwyższaniem temperatury (równanie Arrheniusa):

$$D = D_0 \exp(-Q/kT) \quad (6)$$

gdzie: D – współczynnik dyfuzji,

D_0 – współczynnik proporcjonalności dyfuzji,

Q – energia aktywacji dyfuzji,

k – stała Boltzmanna,

T – temperatura.

Zagadnienie przepływu masy obejmuje analizę zmiany wartości potencjału chemicznego składników w podwyższonej temperaturze. Matematyczne modelowanie tego procesu polega więc na sformułowaniu jego modelu fizycznego. Powinien on uwzględniać istotne, mierzalne zjawiska wpływające bezpośrednio i pośrednio na wynik końcowy procesu. Określenie dla procesu fizycznego praw matematycznych opisujących dążenie układu do stanu równowagi termodynamicznej jest ważnym zadaniem, prowadzącym do opisu procesu transportu masy. W monografii przedstawiono więc ogólne zasady matematycznego sformułowania oraz numerycznego modelowania zjawisk zachodzących podczas procesu dyfuzji – transportu masy w ciałach stałych. Scharakteryzowano zjawiska Kirkendalla i Frenkla, stanowiące podstawy procesu transportu masy w podwyższonej temperaturze. Przedstawiono także modele matematyczne procesu dyfuzji reakcyjnej – dyfuzji w układzie cechującym się brakiem wzajemnej rozpuszczalności składników lub dyfuzji w znacznym stopniu ograniczonej. Dyfuzja w takim układzie prowadzi do powstawania kryształów nowej fazy pośredniej na powierzchni międzyfazowej. Struktura nowej fazy pośredniej różni się od struktury krystalicznej składników.

Proces dyfuzji gradientowej jest wymuszony gradientem potencjału chemicznego składników w układzie. Proces transportu masy ustaje, gdy układ osiągnie stan równowagi termodynamicznej (wartości potencjału chemicznego każdego ze składników są jednakowe w całym układzie).

Należy podkreślić, że proces dyfuzji może zachodzić nie tylko pod wpływem gradientu stężenia, lecz także innego pola sił wchodzącego w skład gradientu potencjału termodynamicznego w układzie (m.in. pola temperatury, elektrycznego, magnetycznego i naprężeń sprężystych).

Proces dyfuzji wywołany gradientem stężenia charakteryzują dwa podstawowe prawa fenomenologiczne sformułowane przez A. Ficka w 1855 roku [3]. Pierwsze prawo Ficka jest zależnością między strumieniem określającym ilość substancji przepływającej w jednostce czasu przez jednostkową, prostopadłą do tego strumienia powierzchnię (rys. 1.) i gradientem stężenia składnika dyfundującego:

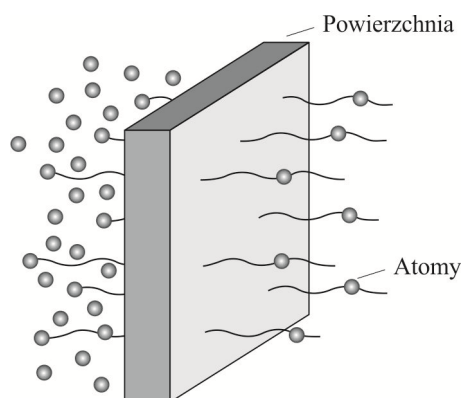
$$j = -D \text{ grad } c \quad (7)$$

lub

$$j = -D \left[\frac{\partial c}{\partial x}, \frac{\partial c}{\partial y}, \frac{\partial c}{\partial z} \right] \quad (8)$$

gdzie: c – stężenie składnika w płaszczyźnie przepływu,

D – współczynnik proporcjonalności (współczynnik dyfuzji).



Rys. 1. Schematyczne przedstawienie dyfundujących atomów na jednostkę powierzchni

Równanie (7) w jednowymiarowej przestrzeni (w kierunku x) przyjmuje postać:

$$j = -D \frac{\partial c}{\partial x} \quad (9)$$

Wartości współczynnika dyfuzji stanowiące miarę prędkości transportu masy przy stałym gradiencie stężenia w ciałach stałych w temperaturze 20-1500°C wynoszą od 10^{-20} do 10^{-4} cm²/s. Znak minus w równaniu (7) oznacza, że proces dyfuzji zachodzi w kierunku zmniejszającego się stężenia dyfundującego składnika.

Drugie prawo Ficka określa zależność między gradientem stężenia (rys. 2.) i prędkością zmiany stężenia składnika w danym punkcie układu podczas dyfuzji:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \text{div}(D \text{ grad } c) \quad (10)$$

lub

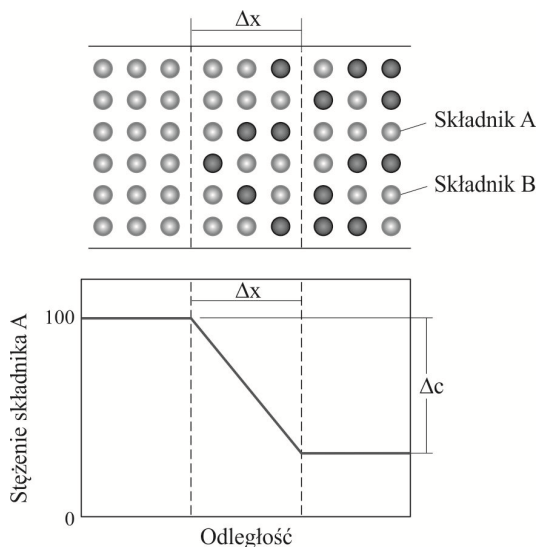
$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial c}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(D \frac{\partial c}{\partial y} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(D \frac{\partial c}{\partial z} \right) \quad (11)$$

Gdy współczynnik dyfuzji jest niezależny od stężenia ($D = \text{const}$), wówczas równanie (10) sprowadza się do postaci:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \text{ div grad } c \quad (12)$$

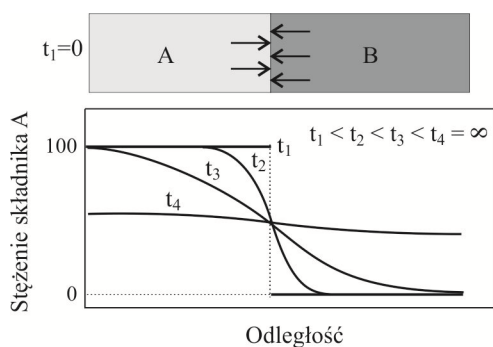
lub

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 c}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} \right) \quad (13)$$



Rys. 2. Gradient stężenia składnika A podczas procesu dyfuzji

Równania (10) i (12) wskazują, że stężenie składników w procesie dyfuzji zmienia się w sposób ciągły i dąży do całkowitego wyrównania wartości stężenia składników w układzie (rys. 3.).

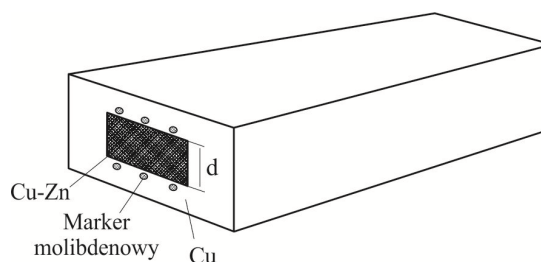


Rys. 3. Zmiana stężenia składnika A w procesie dwuskładnikowej dyfuzji wzajemnej

Kolejne uogólnienie matematycznego opisu procesu dyfuzji (praw Ficka) przedstawił E.O. Kirkendall na konferencji AIME w 1942 r. Podstawą tego uogólnienia były wyniki badań eksperymentalnych zjawiska dyfuzji wzajemnej między miedzią (Cu) i mosiądzem (CuZn) (rys. 4.). Stwierdzono, że ośrodek dyfuzji ulega przesunięciu [4] (przesunięciu uległy druty molibdenowe stano-

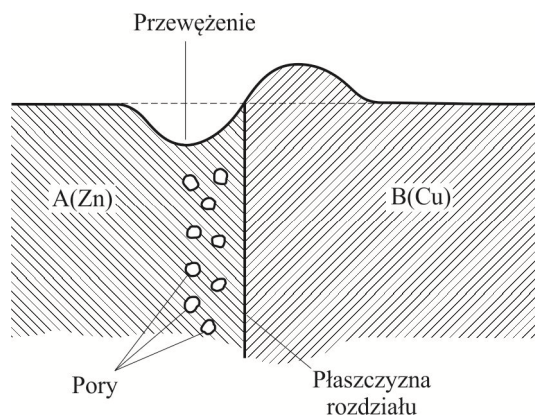
wiące markery), a stężenie wakansów odgrywa decydującą rolę w zjawisku dyfuzji wzajemnej. Wykazano, że różne wartości strumienia dyfuzji składników układu powodują tworzenie się węzłów sieci krystalicznej po jednej stronie początkowej płaszczyzny kontaktu pary dyfuzyjnej i ich ubywanie po drugiej (anihilację węzłów sieci).

Podczas doświadczenia ustalono, że w procesie dyfuzji wzajemnej w ciałach stałych występuje ruch ośrodka (dryft, unoszenie) powodujący przesunięcie markerów (wskaźników początkowej płaszczyzny kontaktu). Stąd przemieszczenie się ośrodka podczas dyfuzji określa się zjawiskiem (efektem) Kirkendalla. Doświadczenia Kirkendalla odegrały decydującą rolę w rozwoju teorii dyfuzji wzajemnej [4].



Rys. 4. Schemat doświadczenia Kirkendalla i Smigelskas, na podstawie [1]

Efektowi Kirkendalla towarzyszy zazwyczaj jeszcze jedno zjawisko, określane efektem Frenkla. Objawia się tworzeniem porów w płytce oraz jej przewężeniem się podczas procesu wygrzewania dyfuzyjnego (rys. 5.). Stwierdzono, że pory i przewężenie powstają po tej stronie połączenia – płaszczyzny rozdziału, którą cechuje większy strumień wypływający niż dopływający z jego drugiej strony.



Rys. 5. Schemat efektu Frenkla, na podstawie [1]

W 1948 roku L.S. Darken zaprezentował nową teorię charakteryzującą proces dyfuzji wzajemnej [5]. Stanowi ona początek zaawansowanego matema-

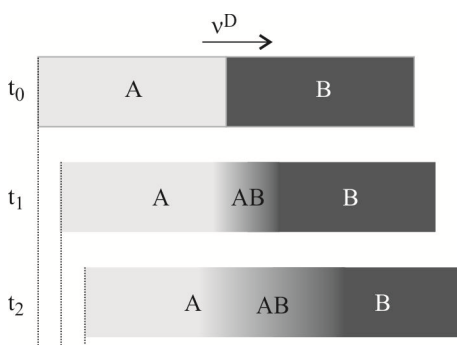
tycznego opisu transportu masy w ciałach stałych. Akceptacja konwekcji (dryftu) w ciałach stałych prowadzi bowiem do zastąpienia równania dyfuzji (prawa Ficka, równanie (12)) zależnością ogólniejszą – prawem zachowania masy.

Darken przyjął założenie o istnieniu i jednoznaczności pewnej uśrednionej wartości prędkości zgodnie z zależnością (14), którą określił prędkością dryftu [5]:

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial x}(j_i) - \frac{\partial}{\partial x}(c_i v^D), \quad i = A, B \quad (14)$$

gdzie: v^D – prędkość Darkena (dryftu),
 j_i – strumień dyfuzji składnika.

Analiza równania (14) pozwala sformułować następujący wniosek: proces dyfuzji wzajemnej zachodzi między składnikami A i B , wykazującymi wzajemną rozpuszczalność i tworzącymi stały roztwór ciągły (rys. 6.). W temperaturze podwyższonej podczas wygrzewania pomiędzy składnikami A i B powstaje roztwór stały. Jest on skutkiem oddziaływania dwóch strumieni dyfuzji: atomów A wnikających do składnika B i odwrotnie – skierowanego strumienia atomów B przemieszczających się do składnika A . Strefa roztworu stałego wraz z upływem czasu ulega rozszerzeniu, aż do całkowitego wymieszania się składników (osiągnięcia stanu równowagi termodynamicznej).



Rys. 6. Schemat procesu dyfuzji wzajemnej w czasie – model Darkena

Darken, określając wartości prędkości dryftu, przyjął następujące uproszczenie: całkowite stężenie molowe mieszaniny jest stałe ($c = c_A + c_B = \text{const}$). Prędkość dryftu v^D po uwzględnieniu tego założenia i sumy zależności zachowania masy wszystkich składników (równanie (14)) jest określona równaniem:

$$\frac{\partial}{\partial x}(c v^D + j_A + j_B) = 0 \quad (15)$$

Po scałkowaniu równania (15) otrzymuje się zależność:

$$v^D = v^*(t) - \frac{1}{c}(j_A + j_B) \quad (16)$$

gdzie $v^*(t)$ – średnia wartość prędkości, która zależy tylko od warunków brzegowych.

W układzie zamkniętym (bez wymiany masy z otoczeniem) prędkość $v^*(t) = 0$. Prędkość Darkena w układzie wieloskładnikowym zamkniętym jest więc dana zależnością:

$$v^D = -\frac{1}{c}(j_A + j_B) \quad (17)$$

Przyjęto założenie, że stężenie i -tego składnika wynosi c_i , wówczas równanie na strumień dyfuzji tego składnika ma postać:

$$j_i^d = c_i v_i^d = -c_i \frac{B_i}{N^A} \frac{\partial \mu_i^{ch}}{\partial x} \quad (18)$$

gdzie: B_i – ruchliwość dyfundujących atomów i -tego składnika,

v_i^d – prędkość przemieszczania się atomu wywołana działającą siłą F_i na ten atom dana zależnością:

$$F_i = -\frac{1}{N^A} \frac{\partial \mu_i^{ch}}{\partial x} \quad (19)$$

przy czym N^A – stała Avogadra,

μ_i^{ch} – potencjał chemiczny i -tego składnika.

Przyjmując, że roztwór tworzący się w procesie dyfuzji jest roztworem doskonałym, podczas powstawania tego roztworu w warunkach izotermicznych i izobarycznych nie występują żadne efekty energetyczne ani zmiany objętości. Wartość potencjału chemicznego w tym przypadku można więc wyrazić wprost za pomocą jego stężenia:

$$\mu_i^{ch} = \mu_i^0 + RT \ln N_i \quad (20)$$

gdzie: μ_i^0 – potencjał chemiczny i -tego składnika w warunkach standardowych

($\mu_i^0 = \text{const}$),

N_i – ułamek molowy i -tego składnika ($N_i = c_i/c$).

Ułamek molowy składnika N_i (równanie (20)) w roztworach rzeczywistych powinno się zastąpić jego aktywnością:

$$\mu_i^{ch} = \mu_i^0 + RT \ln a_i \quad (21)$$

Równanie (21) można również przedstawić za pomocą współczynnika aktywności γ_i ($\gamma_i = a_i/N_i$). Uzyskuje się wówczas jego następującą postać:

$$\mu_i^{ch} = \mu_i^0 + RT \ln(\gamma_i N_i) \quad (22)$$

Po uwzględnieniu w równaniu (21) zależności (18) na strumień dyfuzji składnika otrzymano:

$$\mathbf{j}_i^d = -c_i B_i k_B T \frac{\partial \ln a_i}{\partial x} \quad (23)$$

gdzie k_B – stała Boltzmanna.

Równanie (23) można przedstawić również w postaci:

$$\mathbf{j}_i^d = -N_i B_i k_B T \frac{\partial \ln a_i}{\partial N_i} \frac{\partial c_i}{\partial x} \quad (24)$$

Cząstkowy współczynnik dyfuzji i -tego składnika oznaczono przez D_i^I . Określa on zdolność do dyfuzji i -tego składnika w roztworze stałym zgodnie z równaniem:

$$D_i^I = B_i k_B T N_i \frac{\partial \ln a_i}{\partial N_i} \quad (25)$$

Po uwzględnieniu w równaniu (14) równań (17), (24) i (25) otrzymano wyrażenie na zmianę stężenia składnika w czasie w funkcji gradientu stężenia:

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D_i^I \frac{\partial c_i}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{c_i}{c} \left(-D_A^I \frac{\partial c_A}{\partial x} - D_B^I \frac{\partial c_B}{\partial x} \right) \right), \quad i = A, B \quad (26)$$

Równanie (26) można również przedstawić w następującej postaci¹:

$$\frac{\partial N_i}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D_i^I \frac{\partial N_i}{\partial x} + N_i \left(-D_A^I \frac{\partial N_A}{\partial x} - D_B^I \frac{\partial N_B}{\partial x} \right) \right), \quad i = A, B \quad (27)$$

¹ Równanie (27) powstało w wyniku obustronnego podzielenia przez c – stałe całkowite stężenie molarne mieszaniny.

Przyjęcie zależności $\frac{\partial N_A}{\partial x} + \frac{\partial N_B}{\partial x} = 0$ umożliwia przedstawienie równania (27) dla jednego składnika:

$$\frac{\partial N_B}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(\left(D_B^I + N_B D_A^I - N_B D_B^I \right) \frac{\partial N_B}{\partial x} \right), \quad i = A, B \quad (28)$$

Równanie (28) można również zapisać następująco:

$$\frac{\partial N_B}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(\left(D_B^I (N_A + N_B) + N_B D_A^I - N_B D_B^I \right) \frac{\partial N_B}{\partial x} \right), \quad i = A, B \quad (29)$$

W rezultacie otrzymuje się równanie Darkena pozwalające na określenie zmiany wartości ułamka molowego w czasie w procesie dyfuzji wzajemnej:

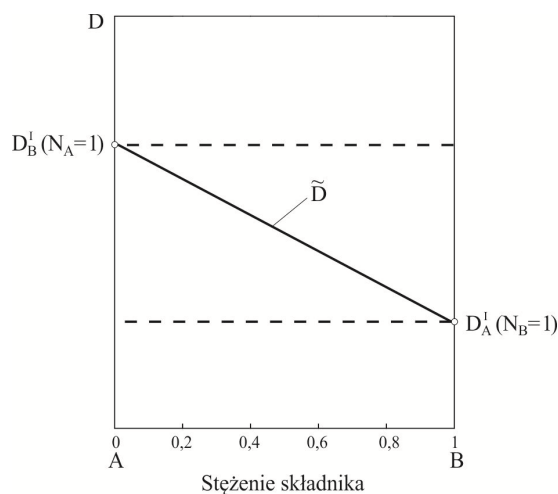
$$\frac{\partial N_B}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(\tilde{D} \frac{\partial N_B}{\partial x} \right), \quad i = A, B \quad (30)$$

gdzie \tilde{D} jest współczynnikiem dyfuzji wzajemnej.

Wartość współczynnika dyfuzji wzajemnej można określić za pomocą równania:

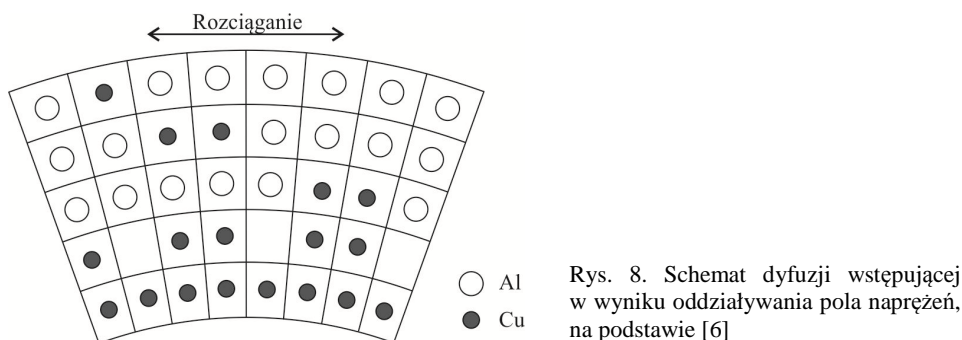
$$\tilde{D} = D_B^I N_A + N_B D_A^I \quad (31)$$

Równanie (31) wyznacza zależność pomiędzy współczynnikiem dyfuzji wzajemnej w stopie oraz współczynnikami cząstkowymi jego składników i ich stężeniem (rys. 7.).



Rys. 7. Zależność pomiędzy cząstkowymi współczynnikami dyfuzji (D_A^I oraz D_B^I) i współczynnikiem dyfuzji wzajemnej (\tilde{D}) w funkcji stężenia, na podstawie [1]

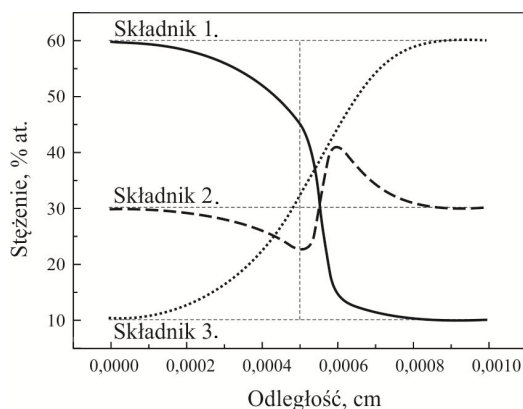
W dotychczasowych rozważaniach dotyczących transportu masy uwzględniono kinetykę procesu dyfuzji w zależności od gradientu stężenia składników stopu. Występują jednak przypadki, dla których dyfuzja zachodzi wbrew gradientowi stężenia. Określana jako dyfuzja wstępująca jest najczęściej spowodowana oddziaływaniem pola naprężeń (rys. 8.).



Rys. 8. Schemat dyfuzji wstępującej w wyniku oddziaływania pola naprężeń, na podstawie [6]

W przyjętym modelu dyfuzji w tych warunkach wyodrębniono objętość materiału poddanego obciążeniu zginającemu. W górnej części ulega on rozciąganiu – następuje zwiększenie odległości międzyatomowej, natomiast w dolnej ściskaniu – zmniejszenie odległości międzyatomowej. Atomy składnika o większym promieniu atomowym mają tendencję do przemieszczania się w kierunku rozciąganej objętości materiału. W kierunku przeciwnym dyfundują natomiast atomy o mniejszym promieniu atomowym.

Ogólnie można przyjąć, że do wystąpienia dyfuzji wstępującej nie jest konieczna dodatkowa siła działająca na poszczególne składniki układu. Analiza matematyczna modelu Darkena wskazuje, że w celu wygenerowania efektu dyfuzji wstępującej jednego ze składników w układzie trójskładnikowym wartość współczynnika dyfuzji jednego ze składników musi być znacznie większa od wartości współczynnika dyfuzji pozostałych składników (rys. 9.).



Rys. 9. Zmiana stężenia składników w procesie dyfuzji wzajemnej w funkcji odległości, dyfuzja składnika 2. zachodzi wbrew gradientowi stężenia

Dalsze rozważania dotyczą uogólnienia zależności charakteryzujących procesy transportu masy. Przedstawiono model dyfuzji wieloskładnikowej, uwzględniający oddziaływanie pola naprężeń sprężystych powstającego podczas transportu masy. Model ten [7] określany metodą dwóch prędkości (uogólniona metoda Darkena) umożliwił m.in. uwzględnienie strumienia wakansów [8, 9] oraz generowanie pustek (efekt Frenkla) [10-12] w symulacji numerycznej procesu transportu masy. Scharakteryzowano również modele pozwalające na ustalenie położenia płaszczyzny Kirkendalla (efekt Kirkendalla) [13, 14].

Uogólnioną metodę Darkena zastosowano do modelowania procesu dyfuzji reakcyjnej [15-20] – dyfuzji w układzie cechującym się brakiem wzajemnej rozpuszczalności składników lub w znacznym stopniu ograniczonej. Dyfuzja w takim układzie prowadzi do powstawania kryształów nowej fazy pośredniej na powierzchni międzyfazowej. Struktura otrzymanych kryształów różni się od struktury krystalicznej składników układu.

2. MODELOWANIE PROCESU DYFUZJI W STOPACH WIELOSKŁADNIKOWYCH – UOGÓLNIONA METODA DARKENA Z UWZGLĘDNIENIEM POLA NAPRĘŻEŃ SPRĘŻYSTYCH

2.1. Wprowadzenie

Teoria dyfuzyjnego transportu masy jest przedmiotem intensywnych rozważań i badań doświadczalnych w wielu ośrodkach naukowych [21-26]. Przedstawione w pracy (rozdział 1.) modele procesu dyfuzji nie wystarczają jednak do poprawnego ilościowego opisu rzeczywistych procesów cieplnych prowadzonych w technice. Współczesne technologie dotyczą najczęściej stopów wieloskładnikowych. Ilościowa charakterystyka procesu dyfuzji ma istotne znaczenie praktyczne, pozwala bowiem na prognozowanie właściwości fizycznych i chemicznych tych materiałów. Charakterystyka zjawisk odpowiedzialnych za dyfuzyjny transport masy umożliwia kontrolę procesów dyfuzji zachodzących w materiałach z większą dokładnością. Pozwala jednocześnie na prognozowanie ich właściwości użytkowych.

Badania procesu dyfuzji o charakterze ilościowym wymagają stosowania zaawansowanych technik doświadczalnych oraz wprowadzenia do ich opisu złożonego aparatu matematycznego. Postęp w tym zakresie oraz w obszarze modelowania zjawisk fizycznych zachodzących w stopach technicznych jest ważnym wyzwaniem badawczym. Materiały te muszą się cechować zarówno dobrymi właściwościami mechanicznymi, jak i dobrą stabilnością cieplną oraz odpornością na korozję w agresywnym środowisku chemicznym.

Przedstawiono matematyczny opis procesu dyfuzji w układach z nieograniczoną rozpuszczalnością (nie występuje zjawisko dyfuzji reakcyjnej). Omówiono matematyczny model charakteryzujący proces dyfuzji wzajemnej, w którym dyfuzja składników zachodzi w ciągłym obszarze. Główną zaletą modelu matematycznego i numerycznego jest możliwość jego zastosowania w skali mikro- i makroskopowej. Uogólniona metoda Darkena [7] umożliwia modelowanie procesów dyfuzji w wieloskładnikowych roztworach stałych. Pozwala również na określenie pola naprężeń sprężystych powstających w objętości materiału pod wpływem transportu masy.

2.2. Układ odniesienia

Wyprowadzono prawa zachowania masy, pędu i energii wewnętrznej oraz entropii dla układu r -składnikowego ($r \geq 2$). Zdefiniowano również całkowitą prędkość składnika mieszaniny v_i oraz jego molową i masową gęstość – odpowiednio c_i i ρ_i ($(\rho_i = M_i c_i)$).

Całkowita gęstość masowa² mieszaniny $\rho = \rho(t, x)$, objętość masowa Ω^m oraz ułamek masowy składnika N_i^m są określone zależnościami:

$$\rho := \frac{1}{\Omega^m} = \sum_i \rho_i \quad (32)$$

oraz

$$N_i^m := \rho_i / \rho \quad (33)$$

Uwzględnienie w równaniu (32) twierdzenia Eulera [27] umożliwia zapis tożsamości pozwalającej na obliczenie całkowitej objętości masowej jako sumy objętości cząstkowych jej składników:

$$\sum_i \frac{\Omega_i^m}{\Omega^m} N_i^m \equiv \sum_i \frac{\Omega_i^m \rho_i}{\Omega^m \rho} \equiv \sum_i \Omega_i^m \rho_i \equiv \Omega^m \rho \equiv 1 \quad (34)$$

gdzie $\Omega_i^m = \Omega_i^m(N_1^m, \dots, N_r^m; p, T)$ i $\Omega^m = \Omega^m(N_1^m, \dots, N_r^m; p, T)$ – objętości masowe odpowiednio i -tego składnika oraz całej mieszaniny.

2.3. Równanie konstytutywne strumienia masy składnika roztworu

Całkowity strumień masy każdego ze składników zgodnie z ogólną definicją strumienia jest proporcjonalny do gęstości masy tego składnika i jego prędkości w układzie zgodnie z zależnością:

$$J_i = \rho_i v_i, \quad i = 1, \dots, r \quad (35)$$

Prędkość składnika v_i w równaniu (35) jest określona, podobnie jak w modelu Darkena, jako suma wartości prędkości dyfuzji v_i^d i prędkości dryftu v^{dryft} :

$$v_i = v_i^d + v^{dryft} \quad (36)$$

² Zależności masowe są wyrażone w kilogramach w przeciwieństwie do wartości molowych wyrażonych w molach.

Prędkość dryftu jest jednakowa dla każdego ze składników biorących udział w procesie transportu masy i jest wypadkową prędkością całego układu³.

Uwzględnienie w równaniu na strumień masy i -tego składnika (35) równania na prędkość całkowitą (36) pozwala na określenie stopnia podziału całkowitego strumienia masy J_i oraz prędkości całkowitej v_i każdego ze składników roztworu:

$$J_i = j_i^d + \rho_i v^{dryft}, \quad i = 1, \dots, r \quad (37)$$

$$v_i = v_i^d + v^{dryft} \quad (38)$$

gdzie $j_i^d = \rho_i v_i^d$ – strumień dyfuzji i -tego składnika.

Strumień dyfuzji

Równanie określające strumień dyfuzji przy założeniu, że stężenie masowe i -tego składnika wynosi ρ_i przyjmuje postać [28]:

$$j_i^d = \rho_i v_i^d = \rho_i B_i F_i \quad (39)$$

gdzie: B_i – ruchliwość i -tego składnika,
 F_i – siła działająca na i -ty składnik.

Darken przedstawił hipotezę, według której dyfuzję wzajemną w układach wieloskładnikowych napędza gradient potencjału dyfuzji [5]. Potencjał ten może być zatem sumą potencjałów wynikających z sił działających na składnik. Wyróżnia się potencjały: chemiczny, mechaniczny, elektryczny, magnetyczny i inne [29].

Potencjał dyfuzji w prowadzonych rozważaniach jest określony jako suma potencjałów chemicznego i mechanicznego [30]:

$$F_i = -\text{grad } \mu_i = -\text{grad } (\mu_i^{ch} + \mu_i^m) \quad (40)$$

gdzie μ_i^{ch} , μ_i^m – odpowiednio potencjał chemiczny i mechaniczny działający na i -ty składnik.

Potencjał mechaniczny określa ciśnienie i objętość masową zajmowaną przez składnik w układzie wieloskładnikowym [31]:

$$\mu_i^m = -\Omega_i^m p \quad (41)$$

gdzie: Ω_i^m – masowa objętość i -tego składnika (dla $p = 10^5$ Pa),
 p – ciśnienie.

³ Bilansuje strumienie dyfuzji wszystkich składników.

Po podstawieniu zależności (40) i (41) do równania na strumień dyfuzji składnika (39) otrzymano:

$$j_i^d = -\rho_i B_i \text{grad}(\mu_i^{ch} - \Omega_i^m p), \quad i = 1, \dots, r \quad (42)$$

Wprowadzenie potencjału mechanicznego pozwala na zbadanie oddziaływania naprężeń sprężystych podczas procesu dyfuzji wzajemnej. Ciśnienie jest określone jako suma składowych tensora naprężeń σ w kierunkach głównych:

$$p = -\frac{1}{3}(\sigma_{11} + \sigma_{22} + \sigma_{33}).$$

Strumień dryftu – unoszenia

W termodynamice procesów nieodwracalnych objętość masowa poszczególnych składników jest parametrem ekstensywnym⁴ – nie jest zachowywana.

Objętość roztworu $|\Omega(t)|$ w czasie t określa zależność $|\Omega(t)| = \int_{|\Omega(t)|} dx$. Po zastosowaniu tej relacji w tożsamości Eulera (równanie (34)) otrzymuje się zasadę zachowania gęstości objętości mieszaniny zgodnie z równaniem:

$$\frac{d}{dt} \int_{|\Omega(t)|} \rho \Omega^m dx = \frac{d}{dt} \int_{|\Omega(t)|} \sum_{i=1}^r \rho_i \Omega_i^m dx = \frac{d|\Omega(t)|}{dt} \quad (43)$$

Po uwzględnieniu twierdzenia Liouville'a⁵ [32] w równaniu (43) jego lewa strona przyjmuje postać:

$$\frac{d}{dt} \int_{|\Omega(t)|} \sum_{i=1}^r \rho_i \Omega_i^m dx = \int_{|\Omega(t)|} \left(\frac{\partial}{\partial t} \left(\sum_{i=1}^r \rho_i \Omega_i^m \right) + \text{div} \left(\sum_{i=1}^r \rho_i \Omega_i^m v_i \right) \right) dx \quad (44)$$

Ponieważ z definicji $\sum_{i=1}^r \rho_i \Omega_i^m = 1$, równanie (44) przyjmuje postać:

$$\frac{d}{dt} \int_{|\Omega(t)|} \sum_{i=1}^r \rho_i \Omega_i^m dx = \int_{|\Omega(t)|} \text{div} \left(\sum_{i=1}^r \rho_i \Omega_i^m v_i \right) dx \quad (45)$$

⁴ Parametr ekstensywny jest proporcjonalny do całkowitej liczby cząstek tworzących układ. Parametrami ekstensywnymi są: masa, objętość, entropia, entalpia. Parametr niezależny od ilości materii w układzie jest parametrem intensywnym. Parametrami intensywnymi są: temperatura, ciśnienie, ułamek masy.

⁵ Twierdzenie Liouville'a – jeżeli funkcje $\mathbf{v}: [0, \infty) \times \mathbb{R}^3 \rightarrow \mathbb{R}^3$ oraz $\rho: [0, \infty) \times \mathbb{R}^3 \rightarrow \mathbb{R}^3$ są funkcjami ciągłymi (różniczkowalnymi), to występuje zależność $\frac{d}{dt} \int_{\Sigma(t)} \rho v dx =$

$$= \int_{\Sigma(t)} \left\{ v \left[\frac{\partial \rho}{\partial t} + \text{div}(\rho v) \right] + \rho \left(\frac{\partial v}{\partial t} + v \cdot \text{grad} v \right) \right\} dx.$$

Po podstawieniu równania (45) do (43) uzyskano zależność między zmianą objętości zajmowanej przez układ i całkowitym strumieniem dyfuzji wszystkich jego składników:

$$\frac{d|\Omega(t)|}{dt} = \int_{|\Omega(t)|} \operatorname{div} \left(\sum_{i=1}^r \rho_i \Omega_i^m v_i \right) dx \quad (46)$$

Równanie (46) określa więc zmianę objętości zajmowanej przez roztwór w czasie.

W celu rozwiązania lewej strony równania (46) należy wyróżnić dwa zjawiska graniczne: 1) gdy proces dyfuzji jest rozważany w stałej objętości – brak sił zewnętrznych działających na ciało, 2) gdy proces dyfuzji jest rozważany w zmiennej objętości – na ciało działają dodatkowe siły zewnętrzne.

1. Proces dyfuzji wzajemnej jest rozważany dla stałej objętości $|d\Omega(t)| = \text{const}$. Równanie (46) przyjmuje postać:

$$\operatorname{div} (v^{\text{dryft}} + \sum_i \rho_i \Omega_i^m v_i^d) = 0 \quad (47)$$

Zasada zachowania ciągłości objętości pozwala na obliczenie pola prędkości dryftu przy założeniu różnej objętości względnej składników w roztworze.

2. Zmiana objętości jest spowodowana tylko oddziaływaniem pola naprężeń wywołanego siłami zewnętrznymi $|d\Omega(t)|/dt = \int_{|d\Omega(t)|} \operatorname{div} v^\sigma dx$. Zasada ciągłości objętości (równanie (46)) przybiera wówczas postać:

$$\int_{|d\Omega(t)|} \operatorname{div} \left(\sum_{i=1}^r \rho_i \Omega_i^m v_i \right) dx = \int_{|d\Omega(t)|} \operatorname{div} v^\sigma dx \quad (48)$$

Zależność (48) jest prawdziwa dla dowolnej objętości, a więc również dla objętości elementarnej. Opuszczając znak całki, otrzymuje się równanie:

$$\operatorname{div} \left(\sum_{i=1}^r \rho_i \Omega_i^m v_i \right) = \operatorname{div} v^\sigma \quad (49)$$

Po podstawieniu równania (36) do (49) uzyskuje się postać różniczkową zasady zachowania ciągłości objętości dla naprężeń występujących w układzie spowodowanych działaniem sił zewnętrznych:

$$\operatorname{div} (v^{\text{dryft}} - v^\sigma + \sum_i \rho_i \Omega_i^m v_i^d) = 0 \quad (50)$$

2.4. Równanie bilansu masy – zasada zachowania masy

Równanie bilansu masy dla danego układu ma charakter prawa fizycznego – prawa zachowania masy.

Masa $m(t)$ zawarta w objętości materiału $|\Omega(t)|$ w roztworze stałym wieloskładnikowym w czasie t jest określona zależnością:

$$m(t) = \int_{|\Omega(t)|} \sum_{i=1}^r \rho_i dx = \int_{|\Omega(t)|} \rho dx \quad (51)$$

Równanie (51) po uwzględnieniu twierdzenia Liouville'a można przekształcić do postaci:

$$\frac{d}{dt} \int_{|\Omega(t)|} \sum_{i=1}^r \rho_i dx = \int_{|\Omega(t)|} \left[\frac{\partial}{\partial t} \left(\sum_{i=1}^r \rho_i \right) + \operatorname{div} \left(\sum_{i=1}^r \rho_i v_i \right) \right] dx = 0 \quad (52)$$

Zależność (52) jest prawdziwa dla dowolnej objętości materiału, a więc również dla objętości elementarnej. Opuszczając znak całki, otrzymuje się równanie:

$$\frac{\partial}{\partial t} \left(\sum_{i=1}^r \rho_i \right) + \operatorname{div} \left(\sum_{i=1}^r \rho_i v_i \right) = 0 \quad (53)$$

Uwzględniając relacje $\rho = \sum_{i=1}^r \rho_i$ oraz $\rho v = \sum_{i=1}^r \rho_i v_i$, prawo zachowania masy dla danego składnika roztworu przyjmuje postać:

$$\frac{\partial \rho_i}{\partial t} = -\operatorname{div}(\rho_i v_i), \quad i = 1, \dots, r \quad (54)$$

Równanie (54) definiuje zmianę gęstości składnika roztworu w czasie. Jest ona proporcjonalna do dywergencji jego całkowitego strumienia masy.

Podstawiając równanie (38) opisujące całkowitą prędkość składnika do zależności (54), wyznacza się równanie zachowania masy dla procesu dyfuzji wzajemnej:

$$\frac{\partial \rho_i}{\partial t} = -\operatorname{div}(\rho_i v_i^d + \rho_i v^{dryft}), \quad i = 1, \dots, r \quad (55)$$

2.5. Naprężenia spowodowane dyfuzją wzajemną

Dyfuzja wzajemna w wieloskładnikowych stopach zachodzi w wyniku różnicy wartości współczynników dyfuzji ich składników i jest źródłem dodatkowych efektów. Jednym z nich są naprężenia sprężyste powstałe wewnątrz objętości materiału. Utworzone pole naprężeń może zmienić kierunek dyfuzji (dyfuzja wbrew gradientowi stężenia) oraz oddziaływać na zmianę stężenia składników roztworu stałego.

Naprężenia sprężyste uwzględniono (podrozdział 2.3) w potencjale dyfuzji przez wprowadzenie potencjału mechanicznego μ_i^m . Przyjęto zasadę liniowej teorii sprężystości oraz założono, że powstałe odkształcenie sprężyste przyjmuje małe wartości. Można wówczas pominąć człony nieliniowe w tensorze odkształceń.

Założono, że \mathbf{H} jest gradientem przemieszczeń: $\mathbf{u} = \mathbf{x} - \mathbf{X}$, gdzie \mathbf{x} i \mathbf{X} są odpowiednio wektorami współrzędnych w konfiguracji początkowej oraz w konfiguracji rzeczywistej [33, 34]:

$$\mathbf{H} = \text{grad } \mathbf{u} \quad (56)$$

Tensor odkształceń definiuje się jako:

$$\boldsymbol{\varepsilon} = \frac{1}{2}(\mathbf{H} + \mathbf{H}^T) \quad (57)$$

lub

$$\boldsymbol{\varepsilon} = \frac{1}{2}(\text{grad } \mathbf{u} + \text{grad } \mathbf{u}^T) \quad (58)$$

Równanie konstytutywne liniowej teorii sprężystości jest dane zależnością:

$$\boldsymbol{\sigma} = \mathbf{C} \cdot \boldsymbol{\varepsilon} \quad (59)$$

gdzie: $\boldsymbol{\sigma}$ – tensor naprężeń Cauchy’ego,
 \mathbf{C} – tensor sztywności (sprężystości).

Aby uprościć obliczenia, założono izotropowość materiału. Przyjęto także, że całkowita dylatacja – zmiana objętości e^t , ma dwie składowe powstałe wskutek oddziaływania pola naprężeń wewnątrz materiału e^σ i dyfuzji wzajemnej e^{dryft} (przemieszczenie sieci – efekt Kirkendalla):

$$e^t = e^\sigma + e^{dryft} \quad (60)$$

gdzie dylatacja jest zdefiniowana za pomocą tensora odkształceń jako suma jego składowych w kierunkach głównych: $e = \text{trace } \boldsymbol{\varepsilon} = \varepsilon_{11} + \varepsilon_{22} + \varepsilon_{33}$.

Dylatację całkowitą (równanie (60)) można zdefiniować za pomocą przemieszczenia węzłów sieci krystalicznej:

$$e^t = \text{div} \mathbf{u} \quad (61)$$

Dylatację sprężystą e^σ po uwzględnieniu liniowej teorii sprężystości [35] określa natomiast równanie:

$$e^\sigma = -\frac{3(1-2\nu)}{E} p \quad (62)$$

gdzie: E – moduł Younga,
 ν – liczba Poissona,
 p – ciśnienie (suma składowych tensora naprężeń własnych w kierunkach głównych, $p = \text{trace} \sigma = \sigma_{11} + \sigma_{22} + \sigma_{33}$).

Analogicznie jest zdefiniowana dylatacja spowodowana prędkością dryftu e^{dryft} . Przyjęto, że \mathbf{u}^{dryft} jest wektorem przemieszczeń wynikającym z procesu dyfuzji wzajemnej (prędkości dryftu):

$$\mathbf{e}^{dryft} = \frac{1}{2} (\text{grad} \mathbf{u}^{dryft} + (\text{grad} \mathbf{u}^{dryft})^T) \quad (63)$$

Równanie (63) definiuje więc dylatację wywołaną prędkością dryftu:

$$e^{dryft} = \text{div} \mathbf{u}^{dryft} \quad (64)$$

Po zróżniczkowaniu równania (60) oraz po podstawieniu do niego równań na dylatację (61), (62) i (64) uzyskano podstawową zależność na określenie naprężeń własnych (ciśnienia) generowanych dyfuzją wzajemną:

$$\text{div} v = \text{div} v^{dryft} - \frac{3(1-2\nu)}{E} \frac{\partial p}{\partial t} \quad (65)$$

gdzie $v = d\mathbf{u}/dt$ oraz $v^{dryft} = d\mathbf{u}^{dryft}/dt$.

Naprężenia własne po uwzględnieniu średniej całkowitej prędkości ($v = \sum_{i=1}^r \rho_i \Omega_i^m v_i$) można przedstawić zależnością:

$$\frac{3(1-2\nu)}{E} \frac{\partial p}{\partial t} = -\text{div} \left(\sum_{i=1}^r \rho_i \Omega_i^m v_i \right) + \text{div} v^{dryft} \quad (66)$$

Dodatkowo, po podstawieniu równania (36) do (66) otrzymano zależność:

$$\frac{\partial p}{\partial t} = -\frac{E}{3(1-2\nu)} \operatorname{div} \left(\sum_{i=1}^r \rho_i \Omega_i^m v_i^d \right) \quad (67)$$

Na tej podstawie można stwierdzić, że naprężenia własne wygenerowane dyfuzją wzajemną zależą od dyfuzyjności poszczególnych składników stopu i wytworzonego strumienia wakansów – jest to tzw. efekt Kirkendalla.

2.6. Zasada zachowania pędu – równanie ruchu

W celu uwzględnienia oddziaływania pola naprężeń powstałych od sił zewnętrznych niezbędne jest rozwiązanie równania zachowania pędu – równania ruchu. Zasada zachowania pędu określająca pęd masy w objętości materiału $|\Omega(t)|$ dla stopu wieloskładnikowego jest przedstawiona zależnością:

$$\int_{|\Omega(t)|} \rho v dx = \int_{|\Omega(t)|} \sum_i \rho_i v_i dx \quad (68)$$

Zgodnie z drugą zasadą dynamiki Newtona: jeśli siły działające na ciało nie równoważą się (wypadkowa sił $F^{tot} \neq 0$), to ciało porusza się z przyspieszeniem wprost proporcjonalnym do wartości siły wypadkowej i odwrotnie proporcjonalnym do jego masy. Stąd otrzymuje się zależność:

$$F^{tot} = \frac{d}{dt} \int_{|\Omega(t)|} \rho v dx \quad (69)$$

Przyjęto, że na ciało w objętości $|\Omega(t)|$ działają zewnętrzne siły [28] powierzchniowe F^σ i masowe F^{ext} .

Siły powierzchniowe F^σ są określone zależnością:

$$F^\sigma = \sum_i F_i^\sigma = \int_{|\Omega(t)|} \operatorname{div} \sigma dx \quad \text{gdzie} \quad F_i^\sigma = \int_{|\Omega(t)|} \operatorname{div} (\Omega_i^m \rho_i \sigma) dx \quad (70)$$

gdzie σ – tensor naprężeń Cauchy’ego.

W równaniu (70) przyjęto, że wartość proporcji cząstkowego tensora naprężeń⁶ σ_i i całkowitego tensora naprężeń σ jest proporcjonalna do wartości ilorazu objętości składnika i całkowitej objętości roztworu stałego, czyli: $\sigma_i \sigma^{-1} = \rho_i \Omega_i^m \mathbf{I}$. Można więc sformułować następującą zależność:

⁶ Cząstkowy tensor naprężeń definiuje naprężenie działające na dany składnik roztworu stałego.

$$\sigma_i = \rho_i \Omega_i^m \sigma \quad (71)$$

gdzie $\sigma = \sum_i \sigma_i = \sum_i \rho_i \Omega_i^m \sigma$.

Siły masowe F^{ext} są określone zależnością:

$$F^{ext} = \sum_{i=1}^r F_i^{ext} = \sum_{i=1}^r \int_{|\Omega(t)|} \rho_i f^{ext} dx \quad (72)$$

Całkowita siła działająca na ciało w objętości $|\Omega(t)|$ jest równa sumie sił określonych przez równania (70) i (72):

$$F^{tot} = \sum_i F_i^{tot} = \sum_i (F_i^\sigma + F_i^{ext}) \quad (73)$$

Po podstawieniu do równania (69) zależności (70), (72) i (73) otrzymuje się:

$$\frac{d}{dt} \int_{|\Omega(t)|} \rho v dx = \int_{|\Omega(t)|} \operatorname{div} \sigma dx + \int_{|\Omega(t)|} \rho f^{ext} dx \quad (74)$$

Równania (68)-(73) umożliwiają również wyznaczenie zmiany pędu jednego składnika roztworu podczas procesu dyfuzji wzajemnej:

$$\frac{d}{dt} \int_{|\Omega(t)|} \rho_i v_i dx = \int_{|\Omega(t)|} \operatorname{div}(\rho_i \Omega_i^m \sigma) dx + \int_{|\Omega(t)|} \rho_i f^{ext} dx \quad (75)$$

Po uwzględnieniu twierdzenia Liouville'a lewa strona równania (75) przyjmuje postać:

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \int_{|\Omega(t)|} \rho_i v_i dx &= \\ &= \int_{|\Omega(t)|} \left(v_i \left(\frac{\partial \rho_i}{\partial t} + \operatorname{div}(\rho_i v_i) \right) + \rho_i \left(\frac{\partial v_i}{\partial t} + v_i \cdot \operatorname{grad} v_i \right) \right) dx = \int_{|\Omega(t)|} \rho_i \frac{Dv_i}{Dt} \Big|_{v_i} dx \end{aligned} \quad (76)$$

Po podstawieniu równania (76) do (75) otrzymano następującą zależność:

$$\int_{|\Omega(t)|} \rho_i \frac{Dv_i}{Dt} \Big|_{v_i} dx = \int_{|\Omega(t)|} \operatorname{div}(\rho_i \Omega_i^m \sigma) dx + \int_{|\Omega(t)|} \rho_i f^{ext} dx \quad (77)$$

Ponieważ równanie (77) jest prawdziwe dla dowolnej objętości, spełnione jest również dla objętości elementarnej – można więc opuścić znak całkowania.

W rezultacie otrzymano zasadę zachowania pędu (cząstkowe prawo zachowania pędu) dla składnika stopu w postaci równania:

$$\rho_i \frac{Dv_i}{Dt} \Big|_{v_i} = \operatorname{div}(\rho_i \Omega_i^m \sigma) + \rho_i f^{ext}, \quad \text{dla } i=1, \dots, r \quad (78)$$

Sumowanie wartości równania (78) po wszystkich składnikach prowadzi do uzyskania ogólnej zasady zachowania pędu dla stopu wieloskładnikowego:

$$\sum_i \rho_i \frac{Dv_i}{Dt} \Big|_{v_i} = \operatorname{div} \sigma + \rho f^{ext} \quad (79)$$

Równanie (79) należy rozwiązać ze względu na tensor naprężeń σ z uwzględnieniem warunków teorii sprężystości – małe wartości odkształcenia. Można zatem przyjąć występowanie równowagi mechanicznej⁷ w rozważanym stopie. Równanie (79) przyjmuje wówczas postać [36]:

$$0 = \operatorname{div} \sigma + \rho f^{ext} \quad (80)$$

Po uwzględnieniu klasycznej postaci równania konstytutywnego dla izotropowego materiału liniowo-sprężystego uzyskano zależność [37]:

$$\sigma = \frac{Ev}{(1+\nu)(1-2\nu)} \operatorname{trace}(\varepsilon) \mathbf{I} + \frac{E}{(1+\nu)} \varepsilon \quad (81)$$

gdzie: ε – tensor odkształceń,
 E – moduł Younga,
 ν – liczba Piossona,
 \mathbf{I} – tensor jednostkowy.

Po obliczeniu dywergencji równania (81) i przedstawieniu tensora odkształceń za pomocą wektora przemieszczeń \mathbf{u} $\left(\varepsilon = \frac{1}{2}(\operatorname{grad} \mathbf{u} + \operatorname{grad} \mathbf{u}^T) \right)$ otrzymuje się zależność w postaci:

$$\operatorname{div} \sigma = (\lambda + \mu) \operatorname{grad} \operatorname{div} \mathbf{u} + \mu \operatorname{div} \operatorname{grad} \mathbf{u} \quad (82)$$

gdzie $\lambda = \frac{Ev}{(1+\nu)(1-2\nu)}$ i $\mu = \frac{E}{2(1+\nu)}$ – współczynniki Lamego.

⁷ Założenie równowagi mechanicznej stanowiło podstawę rozwiązania zadania charakteryzacji zjawiska sedymentacji w ciele stałym [38].

Podstawiając równanie (82) do (80), otrzymuje się podstawowe równanie zachowania pędu dla wieloskładnikowego roztworu w równowadze mechanicznej:

$$(\lambda + \mu)\text{grad div } \mathbf{u} + \mu \text{ div grad } \mathbf{u} + \rho f^{ext} = 0 \quad (83)$$

2.7. Prawo zachowania energii

Prawo zachowania energii wyprowadza się, uwzględniając prawo zachowania masy (równanie (55)) oraz prawo zachowania pędu (równanie (79)). Całkowita energia $e(t)$ roztworu stałego o objętości $|\Omega(t)|$ jest sumą energii kinetycznej $e_k(t)$ i gęstości energii wewnętrznej $e_I(t)$ zgodnie z zależnością:

$$\int_{|\Omega(t)|} e dx = \int_{|\Omega(t)|} e_k dx + \int_{|\Omega(t)|} e_I dx \quad (84)$$

Energję kinetyczną $e_k(t)$ przemieszczającej się masy w objętości materiału $|\Omega(t)|$ określa równanie:

$$\int_{|\Omega(t)|} e_k dx = \sum_i \int_{|\Omega(t)|} \frac{1}{2} \rho_i v_i^2 dx \quad (85)$$

Energję wewnętrzną $e_I(t)$ przedstawia się jako sumę energii wewnętrznych jego składników ($\rho u = \sum_i \rho_i u_i$):

$$\int_{|\Omega(t)|} e_I(t) dx = \int_{|\Omega(t)|} \rho u dx = \sum_i \int_{|\Omega(t)|} \rho_i u_i dx \quad (86)$$

Z zasady zachowania energii dla roztworu wynika, że przyrost energii całkowitej w jednostce czasu jest równy strumieniowi energii dostarczonej z zewnątrz oraz generowanej w źródłach wewnętrznych zgodnie z zależnością:

$$\begin{aligned} F^{tot} &= \frac{d}{dt} \int_{|\Omega(t)|} \sum_i \left(\frac{1}{2} \rho_i v_i^2 + \rho_i u_i \right) dx = \\ &= \sum_i \int_{|\Omega(t)|} \text{div}(\rho_i \Omega_i^m \sigma \cdot v_i - \Omega_i^m \rho_i J^q) dx + \sum_i \int_{|\Omega(t)|} \rho_i v_i f^{ext} dx \end{aligned} \quad (87)$$

gdzie: J_q – strumień ciepła,
 f^{ext} – siły zewnętrzne działające na roztwór.

Lewa strona równania (87) po uwzględnieniu twierdzenia Liouville'a przyjmuje następującą postać:

$$\begin{aligned} F^{tot} &= \int_{|\Omega(t)|} \sum_i \left(\frac{\partial \rho_i u_i}{\partial t} + \frac{1}{2} \frac{\partial \rho_i v_i^2}{\partial t} + \frac{1}{2} \operatorname{div}(\rho_i v_i^2 v_i) + \operatorname{div}(\rho_i u_i v_i) \right) dx = \\ &= \sum_i \int_{|\Omega(t)|} \operatorname{div}(\rho_i \Omega_i^m \sigma \cdot v_i - \Omega_i^m \rho_i J^q) dx + \sum_i \int_{|\Omega(t)|} \rho_i v_i f^{ext} dx \end{aligned} \quad (88)$$

Równanie (88) można przekształcić do postaci równoważnej:

$$\begin{aligned} F^{tot} &= \int_{|\Omega(t)|} \sum_i \left(\rho_i \left[\frac{\partial u_i}{\partial t} + v_i \operatorname{grad}(u_i) \right] + \rho_i v_i \left[\frac{\partial v_i}{\partial t} + v_i \operatorname{grad}(v_i) \right] \right) dx = \\ &= \sum_i \int_{|\Omega(t)|} \operatorname{div}(\rho_i \Omega_i^m \sigma \cdot v_i - \Omega_i^m \rho_i J^q) dx + \sum_i \int_{|\Omega(t)|} \rho_i v_i f^{ext} dx \end{aligned} \quad (89)$$

Po uwzględnieniu definicji różniczki Lagrange'a dla lewej strony równania (89) oraz opuszczeniu znaku całkowania otrzymuje się zależność:

$$\sum_{i=1}^r \rho_i v_i \left. \frac{D v_i}{D t} \right|_{v_i} + \sum_{i=1}^r \rho_i \left. \frac{D u_i}{D t} \right|_{v_i} = \sum_{i=1}^r \operatorname{div}(\rho_i \Omega_i^m \sigma \cdot v_i - \Omega_i^m \rho_i J^q) + \sum_{i=1}^r \rho_i v_i f^{ext} \quad (90)$$

Iloczyn obustronny cząstkowego równania ruchu (78) i prędkości całkowitej składnika v_i po podstawieniu do zależności (90) prowadzi do uzyskania końcowej postaci równania zachowania energii w roztworze stałym:

$$\sum_{i=1}^r \rho_i \left. \frac{D u_i}{D t} \right|_{v_i} = \sum_{i=1}^r \operatorname{div}(\rho_i \Omega_i^m \sigma \cdot v_i) - \sum_{i=1}^r \operatorname{div}(\rho_i \Omega_i^m \sigma) \cdot v_i - \sum_{i=1}^r \operatorname{div}(\Omega_i^m \rho_i J^q) \quad (91)$$

2.8. Entropia i produkcja entropii

Prawo zachowania entropii dotyczy również roztworów wieloskładnikowych, w których zachodzi proces transportu masy. W układzie termodynamicznie izolowanym zgodnie z drugim prawem termodynamiki występuje funkcja stanu, której wartość zmniejsza się wraz upływem czasu. Funkcja ta jest określona entropią układu zawartą w objętości stopu $|\Omega(t)|$. Równanie zachowania entropii można więc zapisać w postaci:

$$\frac{d}{dt} \int_{|\Omega|} s \rho d|\Omega| = \frac{d}{dt} \int_{|\Omega|} \sum_i s_i \rho_i d|\Omega_i| = \int_{|\Omega|} (A^s - \operatorname{div} J^s) d|\Omega| \quad (92)$$

gdzie: J^s – strumień entropii,
 A^s – źródła zewnętrzne entropii.

Uwzględnienie twierdzenia Liouville'a umożliwia przekształcenie lewej strony równania (92) do następującej postaci:

$$\frac{d}{dt} \int_{|\Omega_i|} \sum_i s_i \rho_i d|\Omega_i| = \int_{|\Omega_i|} \left(\sum_i \frac{\partial s_i \rho_i}{\partial t} + \sum_i \operatorname{div}(s_i \rho_i v_i) \right) d|\Omega_i| \quad (93)$$

Podstawiając równanie (93) do (92) oraz przyjmując, że prawo zachowania entropii jest prawdziwe dla dowolnej objętości, także dla objętości elementarnej, można opuścić znak całkowania. Otrzymuje się wówczas zależność:

$$\sum_i \frac{\partial s_i \rho_i}{\partial t} + \sum_i \operatorname{div}(s_i \rho_i v_i) + \operatorname{div} J^s = A^s \quad (94)$$

Aby wyznaczyć entropię roztworu stałego, należy określić jej strumień J^s oraz źródła zewnętrzne A^s .

Przyjęto, że potencjał termodynamiczny G jest funkcją temperatury T , ciśnienia p oraz ilości moli wszystkich składników w układzie M_i , $i = 1, \dots, r$ [39]. Otrzymano następującą zależność:

$$G = G(T, p, M_1, M_2, \dots, M_r) \quad (95)$$

Różniczkowanie równania (95) prowadzi do uzyskania równania Gibbsa, opisującego zmianę potencjału termodynamicznego układu w funkcji parametrów intensywnych:

$$dG = \frac{\partial G}{\partial T} dT + \frac{\partial G}{\partial p} dp + \frac{\partial G}{\partial M_1} dM_1 + \dots + \frac{\partial G}{\partial M_r} dM_r \quad (96)$$

gdzie

$$\left. \begin{aligned} \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{p, M_1, \dots, M_r} &\equiv -S \\ \left(\frac{\partial G}{\partial M_i} \right)_{p, T, M_1, \dots, M_{i-1}, \dots, M_{i+1}, \dots, M_r} &\equiv \mu_i^{ch} \\ \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_{T, M_1, \dots, M_r} &\equiv \Omega \end{aligned} \right\} \quad (97)$$

Równanie Gibbsa zapisane w funkcji parametrów intensywnych przyjmuje więc postać:

$$dG = -SdT + \Omega dp + \mu_1^{ch} dM_1 + \dots + \mu_r^{ch} dM_r \quad (98)$$

Analogiczne równanie można rozwiązać przez wprowadzenie parametrów ekstensywnych:

$$TdS = dU + pd\Omega - \mu_1^{ch} dM_1 - \dots - \mu_r^{ch} dM_r \quad (99)$$

Suma równań (98) i (99) jest całkową postacią równania Gibbsa:

$$G = U - TS + \Omega p \quad (100)$$

Iloraz równania (99) i całkowitej, stałej ilości moli składników układu ($M = \sum_{i=1}^r M_i$) prowadzi do zależności:

$$Tds = du + p d\Omega^m - \sum_{i=1}^r \mu_i^{ch} dN_i^m \quad (101)$$

gdzie: $s = S/M$, $u = U/M$, $\Omega^m = \Omega/M$ oraz $N_i^m = \rho_i / \rho = M_i / M$.

Postać całkową równania (101) można zapisać jako:

$$u = Ts - p\Omega^m + \sum_{i=1}^r \mu_i^{ch} N_i^m \quad (102)$$

Równanie Gibbsa (102) definiuje wyrażenie końcowe na gęstość energii wewnętrznej roztworu stałego w objętości $|\Omega(t)|$.

Przyjęto uproszczenie, że proces dyfuzji zachodzi w układzie o stałej objętości. Równanie Gibbsa zapisane za pomocą parametrów ekstensywnych (równanie (101)) można przedstawić w postaci:

$$Tds = du - \sum_{i=1}^r \mu_i^{ch} dN_i^m \quad (103)$$

Przyjmując $\rho s = \sum_{i=1}^r \rho_i s_i$ i $\rho u = \sum_{i=1}^r \rho_i u_i$, równanie Gibbsa można również zapisać zależnością:

$$T \sum_{i=1}^r d(\rho_i s_i) = \sum_{i=1}^r d(\rho_i u_i) - \sum_{i=1}^r \mu_i^{ch} d\rho_i \quad (104)$$

Założono, że równanie (104) pozostaje prawdziwe, różniczkując je różniczką Eulera. Stąd otrzymano równanie w postaci:

$$T \sum_{i=1}^r \frac{\partial(\rho_i s_i)}{\partial t} = \sum_{i=1}^r \frac{\partial(\rho_i u_i)}{\partial t} - \sum_{i=1}^r \mu_i^{ch} \frac{\partial \rho_i}{\partial t} \quad (105)$$

Przekształcając równanie (105), otrzymuje się następującą jego postać:

$$\begin{aligned} T \sum_{i=1}^r \rho_i \frac{Ds_i}{Dt} \Big|_{v_i} + \sum_{i=1}^r \operatorname{div}(u_i J_i - Ts_i J_i - \mu_i^{ch} J_i) = \\ = \sum_{i=1}^r J_i \operatorname{grad}(\mu_i^{ch}) + \sum_{i=1}^r \rho_i \frac{Du_i}{Dt} \Big|_{v_i} - \sum_{i=1}^r J_i s_i \operatorname{grad}(T) \end{aligned} \quad (106)$$

Po podstawieniu równania zachowania energii wewnętrznej (91) do równania (106), uzyskano zależność opisującą gęstość entropii:

$$\begin{aligned} T \sum_{i=1}^r \rho_i \frac{Ds_i}{Dt} \Big|_{v_i} + \sum_{i=1}^r \operatorname{div}(u_i J_i - Ts_i J_i - \mu_i^{ch} J_i + \Omega_i^m \rho_i J^q) = \\ = \sum_{i=1}^r J_i \operatorname{grad}(\mu_i^{ch}) + \sum_{i=1}^r \rho_i \Omega_i^m \sigma : \operatorname{grad} v_i - \sum_{i=1}^r J_i s_i \operatorname{grad}(T) \end{aligned} \quad (107)$$

Równanie (107) można przedstawić także w postaci:

$$\begin{aligned} \sum_{i=1}^r \rho_i \frac{Ds_i}{Dt} \Big|_{v_i} + \sum_{i=1}^r \operatorname{div} \left(\frac{(u_i - Ts_i - \mu_i^{ch}) \rho_i v_i + J^q}{T} \right) = \\ = \frac{1}{T} \sum_{i=1}^r \rho_i v_i \operatorname{grad} \mu_i^{ch} + \frac{1}{T} \sum_{i=1}^r \rho_i \Omega_i^m \sigma : \operatorname{grad} v_i + \\ + \sum_{i=1}^r \left(-\frac{1}{T} \sum_{i=1}^r \rho_i v_i s_i + \frac{1}{T^2} (u_i - Ts_i - \mu_i^{ch}) \rho_i v_i + \frac{1}{T^2} \rho_i \Omega_i^m J^q \right) \operatorname{grad} T \end{aligned} \quad (108)$$

Porównanie równań (94) i (108) jest podstawą do obliczenia strumienia i źródła entropii:

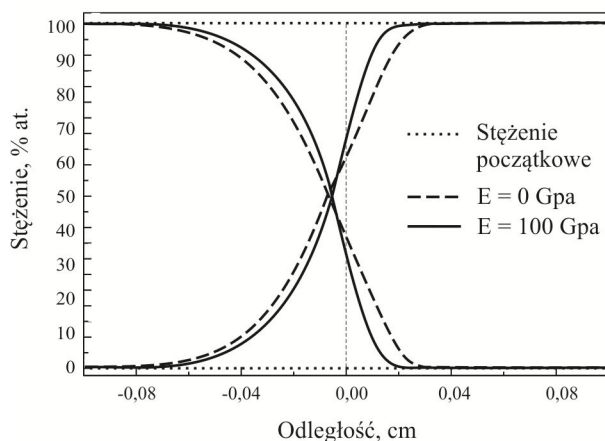
$$J^s = \sum_{i=1}^r \left(\frac{(u_i - Ts_i - \mu_i^{ch}) \rho_i v_i + J^q}{T} \right) \quad (109)$$

$$\begin{aligned} A^s = -\frac{1}{T} \sum_{i=1}^r \rho_i v_i \operatorname{grad} \mu_i^{ch} - \frac{1}{T} \sum_{i=1}^r \rho_i \Omega_i^m \sigma : \operatorname{grad} v_i + \\ + \sum_{i=1}^r \left(\frac{1}{T} \sum_{i=1}^r \rho_i v_i s_i - \frac{1}{T^2} (u_i - Ts_i - \mu_i^{ch}) \rho_i v_i - \frac{1}{T^2} \rho_i \Omega_i^m J^q \right) \operatorname{grad} T \end{aligned} \quad (110)$$

Na podstawie równania (110) można stwierdzić, że źródła entropii podczas procesu dyfuzji zależą od kwadratu strumienia dyfuzji składnika.

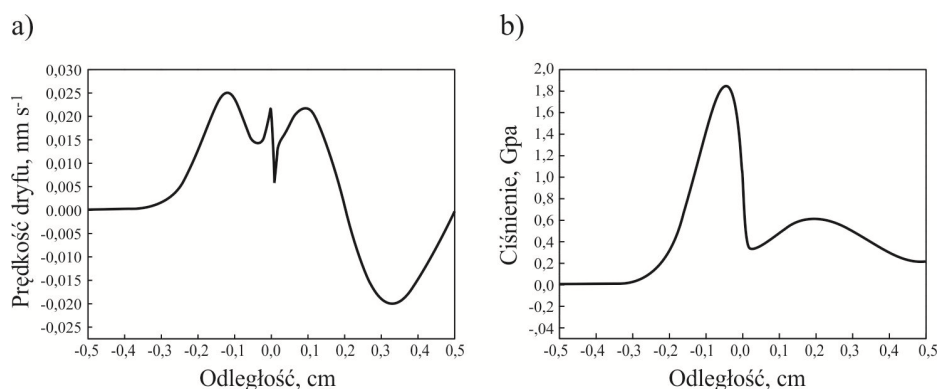
2.9. Oddziaływanie pola naprężeń

Analizę procesu dyfuzji prowadzono w stopie dwuskładnikowym przy uwzględnieniu wytworzonego pola naprężeń [40]. Ustalono stopień wpływu wartości modułu Younga na kinetykę procesu dyfuzji oraz wielkość pola naprężeń sprężystych spowodowanego transportem masy. W rozważaniach przyjęto wyidealizowany przypadek dyfuzji wzajemnej w dwuskładnikowej parze dyfuzyjnej $A-B$ (rys. 10.). Dokonano analizy uzyskanych wyników symulacji numerycznej, aby ustalić rozkład wartości stężenia poszczególnych składników roztworu stałego. W obliczeniach zastosowano równania (42), (47) oraz (54). Procesy symulacji prowadzono dla jednej wartości współczynnika dyfuzji wewnętrznej. Przyjęto natomiast różne wartości modułu sprężystości E Younga. W pierwszym przypadku założono moduł $E = 0$ – naprężenia nie były uwzględniane, w drugim natomiast $E = 100$ GPa – średnia wartość modułu sprężystości Younga stopów metali. Stwierdzono wpływ pola naprężeń na proces transportu masy (rys. 10.): równomiernie rozmieszczone pole naprężeń hamuje proces dyfuzji wzajemnej.



Rys. 10. Rozkład stężenia składników podczas procesu dyfuzji wzajemnej w zależności od wartości modułu Younga; współczynniki dyfuzji $D_1 = 10^{-9}$, $D_2 = 10^{-10} \frac{\text{cm}^2}{\text{s}}$, temperatura $T = 1273$ K, czas $t = 100$ h

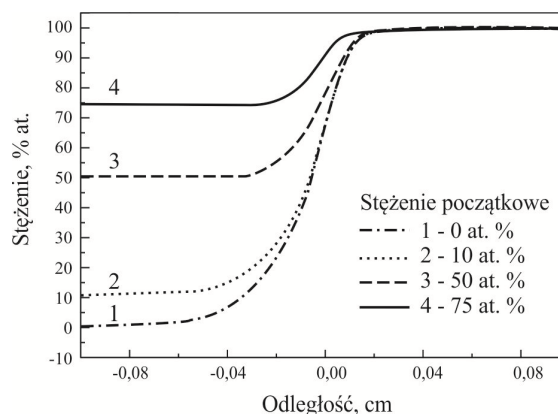
Określono także rozkład wartości prędkości dryftu oraz pola naprężeń (ciśnienia) generowanego procesem dyfuzji wzajemnej (rys. 11.). Źródłem zarówno prędkości dryftu, jak i pola naprężeń jest różnica wartości wewnętrznych współczynników dyfuzji składników. Stwierdzono występowanie naprężeń ścisających w całej objętości modelowego układu.



Rys. 11. Zależności prędkości dryftu (a) i ciśnienia (b) podczas procesu dyfuzji w stopie dwuskładnikowym w zależności od wartości modułu Younga; współczynniki dyfuzji $D_1 = 10^{-9}$, $D_2 = 10^{-10} \frac{\text{cm}^2}{\text{s}}$, temperatura $T = 1273 \text{ K}$, czas $t = 100 \text{ h}$

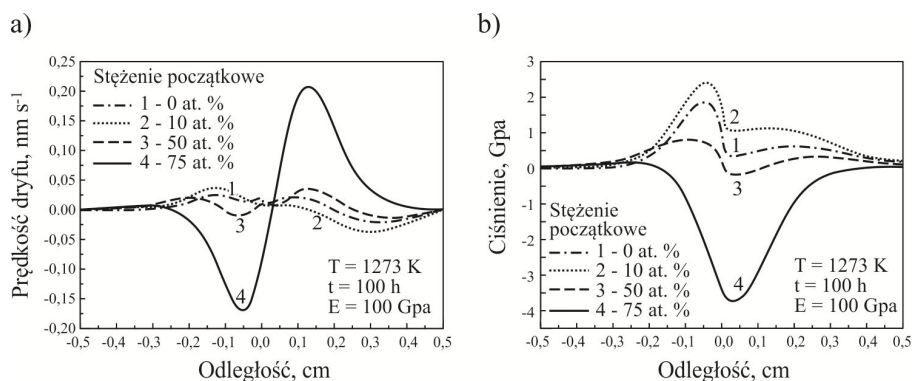
Ustalono także wpływ początkowego stężenia składników na wyniki procesu symulacji numerycznej, mającej na celu określenie rozkładu wartości stężenia składników po procesie dyfuzji wzajemnej. Symulacje wykonano dla różnych wartości początkowego stężenia składników (rys. 12.) oraz parametrów, takich jak wartości współczynnika dyfuzji i moduł sprężystości Younga $E = 100 \text{ GPa}$.

Rys. 12. Rozkład stężenia składników podczas procesu dyfuzji wzajemnej w zależności od wartości początkowego stężenia składników; współczynniki dyfuzji $D_1 = 10^{-9}$, $D_2 = 10^{-10} \frac{\text{cm}^2}{\text{s}}$, temperatura $T = 1273 \text{ K}$, czas $t = 100 \text{ h}$, moduł sprężystości Younga $E = 100 \text{ GPa}$



Stwierdzono, że siły działające na poszczególne składniki roztworu stałego (np. potencjał chemiczny) są źródłem dodatkowego pola naprężeń. Siły te powinny więc być uwzględniane w obliczeniach procesu transportu masy. Analiza uzyskanych wyników wskazuje również, że zmniejszanie gradientu masy zmienia charakter powstałego pola naprężeń. Naprężenia uległy zmianie od ściskających do rozciągających dla wartości gradientu masy 25% at. Zmniejszanie war-

tości gradientu masy prowadzi do zwiększenia prędkości dryftu (w stopie dwuskładnikowym $v^{dryft} = (D_B^I - D_A^I) \frac{\partial N_A}{\partial x}$) (rys. 13.).

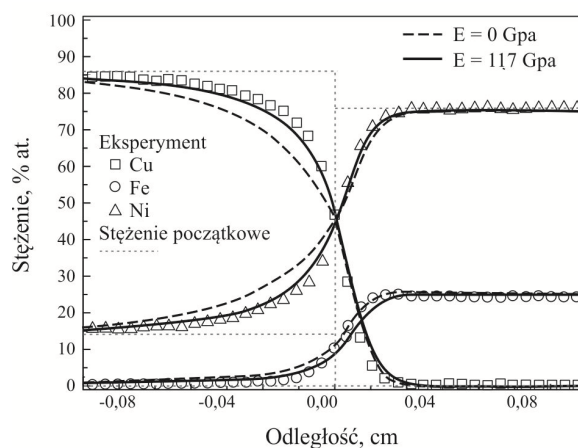


Rys. 13. Zależności prędkości dryftu (a) i ciśnienia (b) podczas procesu dyfuzji w stopie dwuskładnikowym w zależności od wartości początkowego stężenia składników; współczynniki dyfuzji: $D_1 = 10^{-9}$, $D_2 = 10^{-10} \frac{\text{cm}^2}{\text{s}}$, temperatura $T = 1273 \text{ K}$, czas $t = 100 \text{ h}$, moduł sprężystości Younga $E = 100 \text{ GPa}$

Analiza wyników symulacji numerycznej procesu dyfuzji oraz stopnia oddziaływania wartości pola naprężeń na transport masy może mieć również zastosowanie do stopów trój- i więcejskładnikowych. Przykładowo, określono wpływ wartości modułu sprężystości Younga na kinetykę procesu dyfuzji wzajemnej w roztworze stałym CuFeNi [41, 42]. Dla roztworu CuFeNi (jednego z kilku) wyznaczono eksperymentalnie wartości współczynnika dyfuzji składników (metodą traserów) oraz ich potencjału chemicznego. Uwzględnienie oddziaływania pola naprężeń w roztworze CuFeNi pozwoli na jego charakteryzację ilościową i jakościową.

W prowadzonej symulacji numerycznej przyjęto wartości modułu Younga $E = 0$ i $E = 117 \text{ GPa}$. Analiza wyników badań eksperymentalnych pozwala stwierdzić, że uwzględnienie dodatkowego pola naprężeń w symulacji numerycznej transportu masy prowadzi do zmniejszenia kinetyki procesu dyfuzji (rys. 14.). Jednocześnie wykazano, że wprowadzenie pola naprężeń do obliczeń – symulacji numerycznej umożliwia otrzymanie wartości stężeń składników zbliżonych do uzyskanych w badaniach eksperymentalnych.

Metodę tę można stosować do prognozowania zarówno rozkładu wartości stężenia składników roztworu stałego, jak i powstającego pola naprężeń podczas procesu dyfuzji wieloskładnikowej. Naprężenia są wywoływane wartością różnicy stałej sieciowej składników roztworu oraz ich promieni atomowych.



Rys. 14. Rozkład stężenia składników stopu CuFeNi podczas procesu dyfuzji wzajemnej w zależności od wartości modułu Younga $E = 0$ i $E = 117$ GPa; temperatura $T = 1273$ K, czas $t = 170$ h

Tworzące się pole naprężeń często jest efektem niepożądanym, stąd dążenia do jego minimalizowania lub usunięcia przez wygrzewanie stopów. Ustalono, że wpływ pola naprężeń sprężystych wywołanych procesem dyfuzji na transport masy jest nieistotny [41]. Podobne obserwacje dotyczące stopnia wpływu naprężeń własnych na proces dyfuzji są przedstawione w publikacjach naukowych [43-48], w których modele te zostały jednak w znacznym stopniu uproszczone.

3. PRZEMIESZCZENIE PŁASZCZYZNY KIRKENDALLA

3.1. Wprowadzenie

Kolejne uogólnienie matematycznego opisu procesu dyfuzji (praw Ficka) przedstawił E.O. Kirkendall (1942 r.). Wykazał, że różne wartości strumienia dyfuzji składników układu powodują tworzenie się węzłów sieci krystalicznej po jednej stronie początkowej płaszczyzny kontaktu pary dyfuzyjnej i ich ubywanie po drugiej (anihilację węzłów sieci). Głównym wnioskiem tego doświadczenia było ustalenie, że podczas dyfuzji wzajemnej w ciałach stałych występuje ruch ośrodka (dryft, unoszenie) powodujący przesunięcie markerów (wskaźników początkowej płaszczyzny kontaktu). Prędkość dryftu jest scharakteryzowana przez strumień wakansów w materiale za pomocą równań:

$$v^{dryft} = -\sum_{i=1}^r D_i' \frac{\partial N_i}{\partial x} \quad \text{oraz} \quad v^{dryft} = -D_V \frac{\partial N_V}{\partial x} \quad (111)$$

gdzie: v^{dryft} – prędkość dryftu,
 D_V – współczynnik dyfuzji wakansów,
 N_V – ułamek molowy (stężenie) wakansów.

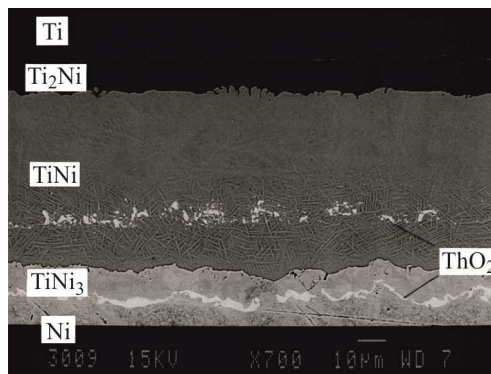
J.F. Cornet i D. Calais (1972 r.), prowadząc rozważania teoretyczne, stwierdzili możliwość tworzenia się wielu płaszczyzn Kirkendalla w procesie dyfuzji wzajemnej w wieloskładnikowych stopach metali [49]. Stwierdzili, że warunkiem niezbędnym do utworzenia kilku płaszczyzn Kirkendalla jest silna zależność wartości cząstkowych współczynników dyfuzji składników stopu od ich stężenia. Zagadnienie to rozważał także F.J.J. van Loo [50], który wykazał, że taki efekt można uzyskać przy założeniu występowania efektywnego źródła defektów struktury krystalicznej stopu.

Doświadczalną weryfikację istnienia wielu płaszczyzn Kirkendalla przedstawił M.J.H. van Dal [51]. Stwierdził występowanie dwóch płaszczyzn Kirkendalla w kryształach fazy TiNi i TiNi₃ (rys. 15.), utworzonych w procesie dyfuzji w stopach dwuskładnikowego układu równowagi fazowej Ni-Ti.

Dodatkowo, van Dal eksperymentalnie potwierdził hipotezę zaproponowaną przez Corneta i Calaisa podczas badań kinetyki procesu dyfuzji w stopach dwuskładnikowego układu równowagi fazowej Ni-Pd oraz Fe-Pd, obserwując pojedynczą płaszczyznę Kirkendalla. Występowanie dwóch płaszczyzn stwier-

dzono natomiast w stopach dwuskładnikowego układu równowagi fazowej Au-Zn [52] i Co-CoSi [53].

A. Paul [54] (2004 r.) również wykazał, że pojawienie się kilku płaszczyzn Kirkendalla jest możliwe nawet w stopach jednofazowych, m.in. w kryształach fazy międzymetalicznej β -NiAl w nadstopach niklu.



Rys. 15. Mikrostruktura warstwy dyfuzyjnej pomiędzy Ni i Ti – widoczne są dwie płaszczyzny Kirkendalla w kryształach fazy TiNi i TiNi₃, na podstawie [51]

Analiza danych literaturowych wskazuje, że dotychczas opracowano kilka modeli umożliwiających prowadzenie symulacji numerycznej oraz ustalenie położenia płaszczyzn(y) Kirkendalla [55-61]. Należy również wyodrębnić model uwzględniający metodę dwóch prędkości – uogólnioną metodę Darkena, która określa zachowanie się markera w procesie dyfuzji w warunkach występowania pola naprężeń spowodowanego transportem masy.

3.2. Metody określające przemieszczenie płaszczyzny Kirkendalla

Efekt Kirkendalla dotyczy nie tylko przemieszczania się płaszczyzny początkowego kontaktu w parze dyfuzyjnej, lecz także markera podczas procesu dyfuzji wzajemnej składników. Jest to spowodowane różną wartością energii aktywacji dyfuzji składników stopu i jednocześnie niejednakowymi wartościami cząstkowego współczynnika wewnętrznej dyfuzji tych składników. Położenie płaszczyzny Kirkendalla w funkcji czasu w procesie dyfuzji można wyznaczyć po określeniu prędkości dryftu [62], zdefiniowanej metodą dwóch prędkości. Prędkość dryftu w stopach dwuskładnikowych wyznacza zależność:

$$v^{dryft} = (D_B^I - D_A^I) \frac{\partial N_A}{\partial x} \quad (112)$$

Prędkość dryftu w stopach wieloskładnikowych jest proporcjonalna do średniej barycentrycznej wszystkich strumieni dyfuzji składników. Definiuje się ją przez uwzględnienie zasady zachowania gęstości objętości⁸:

$$v^{dryft} = -\sum_{i=1}^r D_i' \frac{\partial N_i}{\partial x} \quad (113)$$

Wyróżnia się trzy główne metody wyznaczania położenia płaszczyzny Kirkendalla:

- graficzną,
- trajektorii – bezpośredniego całkowania prędkości dryftu,
- zasada zachowania markera.

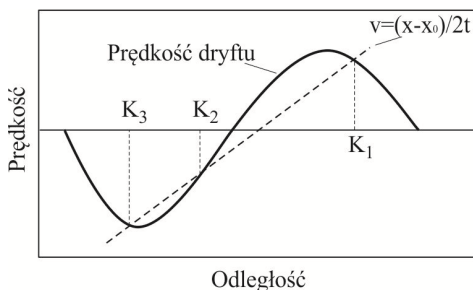
Metoda graficzna [63, 64]

Położenie płaszczyzny Kirkendalla ustala się przez opracowanie wykresu prędkości dryftu w danym czasie oraz prostej określającej położenie markera (rys. 16.) [63]:

$$v = \frac{dx}{dt} = \frac{x - x_0}{2t} \quad (114)$$

gdzie x_0 – położenie płaszczyzny Matano – początkowa płaszczyzna styku pomiędzy dwoma materiałami tworzącymi parę dyfuzyjną.

Położenie płaszczyzn(y) Kirkendalla wyznaczają punkty (K_i) przecięcia się prostej opisanej równaniem (114) oraz krzywej zależności prędkości w funkcji czasu opisanej równaniem (113) (rys. 16.).



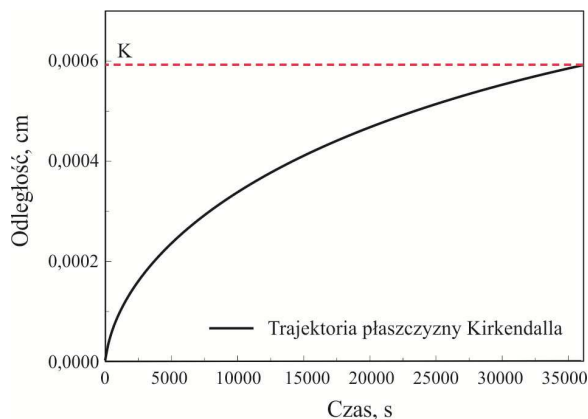
Rys. 16. Schemat określenia płaszczyzny Kirkendalla metodą graficzną; K_1 , K_2 i K_3 – położenie płaszczyzn Kirkendalla

⁸ Aby uprościć obliczenia, założono, że wszystkie objętości molowe składników są stałe i równe: $\Omega_i = \Omega_j = \Omega = 1/c$ dla $i \neq j$.

Metoda trajektorii [65]

Metoda trajektorii jest dokładniejsza w porównaniu z metodą graficzną. Polega na ustaleniu aktualnego położenia płaszczyzny Kirkendalla w danej chwili czasu z uwzględnieniem jej poprzedniego położenia, co umożliwia odtworzenie położenia płaszczyzny w każdym czasie (rys. 17.). Wyznaczając położenie markera w czasie t^{k+1} przy określonym położeniu w czasie t^k , należy rozwiązać następujące równanie:

$$x_K(t^{k+1}) = x_K(t^k) + \int_{t^k}^{t^{k+1}} v^{dryft}(x_K(t), t) dt \approx x_K(t^k) + \frac{v^{dryft}(x_K(t^k), t^{k+1})}{t^{k+1} - t^k} \quad (115)$$



Rys. 17. Trajektoria płaszczyzny Kirkendalla; K – odległość płaszczyzny Kirkendalla od płaszczyzny Matano w funkcji czasu

Zasada zachowania markera [66]

Podstawą zasady zachowania markera jest uwzględnienie modelu dwóch prędkości. Pozwala to stwierdzić, że płaszczyzny Kirkendalla przyjmują położenie w miejscach maksimum na krzywej gęstości entropii. Metodę gęstości entropii można stosować do wieloskładnikowych układów równowagi fazowej.

Zmiana gęstości entropii (ρ_s) stopu w objętości $|\Omega|$ zgodnie z drugim prawem termodynamiki jest spowodowana oddziaływaniem wielu źródeł (A^s), m.in. tarcia, dyfuzji, transportu ciepła. Prawo zachowania gęstości entropii określa zależność [14, 67]:

$$\sum_i \frac{\partial s_i \rho_i}{\partial t} + \sum_i \text{div}(s_i \rho_i v_i) + \text{div} J^s = A^s \quad (116)$$

gdzie J^s – strumień entropii.

Całkowitą entropię stopu określa suma wartości odpowiednich entropii cząstkowych: $\rho s = \sum_i \rho_i s_i$. Produkcję entropii i jej strumień można wyznaczyć natomiast z zależności:

$$J^s = \sum_{i=1}^r \left(\frac{(u_i - Ts_i - \mu_i^{ch}) \rho_i v_i + J^q}{T} \right) \quad (117)$$

oraz

$$\begin{aligned} A^s = & -\frac{1}{T} \sum_{i=1}^r \rho_i v_i \text{grad} \mu_i^{ch} - \frac{1}{T} \sum_{i=1}^r \rho_i \Omega_i^m \sigma : \text{grad} v_i + \\ & + \sum_{i=1}^r \left(\frac{1}{T} \sum_{i=1}^r \rho_i v_i s_i - \frac{1}{T^2} (u_i - Ts_i - \mu_i^{ch}) \rho_i v_i - \frac{1}{T^2} \rho_i \Omega_i^m J^q \right) \text{grad} T \end{aligned} \quad (118)$$

gdzie: ρ_i i Ω_i^m – odpowiednio gęstość i objętość masowa i -tego składnika,
 σ – tensor naprężeń wygenerowany przez siły zewnętrzne działające na ciało,
 J^q – strumień ciepła.

Całkowita prędkość składnika v_i jest sumą prędkości dyfuzji oraz dryftu:

$$v_i = v_i^d + v^{dryft} \quad (119)$$

Prędkość dyfuzji określa zależność:

$$v_i^d = -B_i \text{grad} \mu_i = -B_i \text{grad} (\mu_i^{ch} + \Omega_i^m p) \quad (120)$$

gdzie B_i jest ruchliwością i -tego składnika.

Do wyznaczenia prędkości dryftu przyjmuje się zasadę ciągłości objętości:

$$v^{dryft} = -\sum_i \rho_i \Omega_i^m v_i^d \quad (121)$$

gdzie: ρ_i – gęstość składnika,
 Ω_i^m – objętość masowa.

Ciśnienie – naprężenia wewnętrzne wyznacza się, określając wartość całkowitej dylatacji (e^l). Jest ona sumą dylatacji spowodowanej oddziaływaniem naprężeń wewnętrznych (e^o) oraz efektów procesu dyfuzji wzajemnej (podrozdz. 2.5):

$$e^t = e^\sigma + e^{dryft} \quad (122)$$

gdzie: $e = \varepsilon_{11} + \varepsilon_{22} + \varepsilon_{33}$,
 ε – tensor odkształceń.

Różniczkowanie równania (122) po czasie umożliwia określenie postaci równania opisującego zmianę ciśnienia w czasie w funkcji wartości strumienia dyfuzji składników:

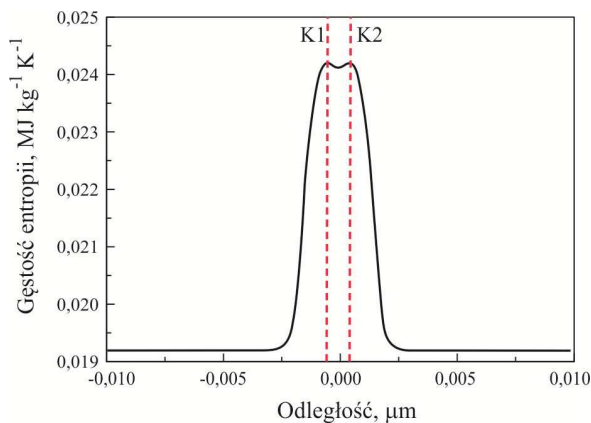
$$\frac{\partial p}{\partial t} = -\frac{E}{3(1-2\nu)} \operatorname{div} \left(\sum_{i=1}^r \rho_i \Omega_i^m v_i^d \right) \quad (123)$$

gdzie: ν – liczba Poissona,
 E – moduł Younga.

Położenie płaszczyzny Kirkendalla można więc wyznaczyć po uwzględnieniu prawa zachowania gęstości entropii (równanie (116), $\rho s = \sum_i \rho_i s_i$). Przyjmuje się, że wyrażenie $k = \rho s$ określa gęstość markerów. Można wówczas zauważyć, że położenie markera nie zależy od prędkości dyfuzji poszczególnych składników, lecz od wartości prędkości dryftu i pola naprężeń. Przyjęto stałą temperaturę dyfuzji podczas procesu oraz zerowy strumień ciepła ($T = \text{const}$, $J^q = 0$). Równanie (116) – zasadę zachowania markerów można zatem przedstawić w postaci:

$$\frac{\partial k}{\partial t} + \operatorname{div}(k v^{dryft}) = -\frac{1}{T} \sigma : \operatorname{grad} v^{dryft} \quad (124)$$

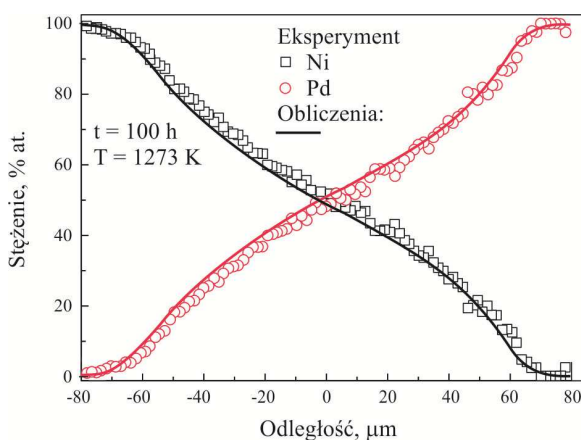
Równanie (124) jest określone prawem zachowania markera. Płaszczyzna Kirkendalla przyjmuje położenie w miejscach maksimum funkcji opisanej równaniem (124) (rys. 18.).



Rys. 18. Położenie płaszczyzny Kirkendalla wyznaczone za pomocą zasady zachowania markera; $K1$ i $K2$ – odległość płaszczyzny Kirkendalla od płaszczyzny Matano w funkcji czasu, na podstawie [41]

3.3. Symulacja numeryczna położenia płaszczyzny Kirkendalla

Proces symulacji numerycznej określający położenie płaszczyzny Kirkendalla prowadzono dla dwuskładnikowego układu równowagi fazowej Ni-Pd. Kinetykę procesu dyfuzji ustalono dla temperatury 1000°C i czasu 100 h. Prowadzono analizę uzyskanych wyników symulacji rozkładu wartości stężenia składników oraz badań eksperymentalnych (rys. 19.). Stwierdzono, że wartości stężenia obliczonego i rzeczywistego składników są zbliżone. Można zatem uznać, że wartości współczynnika dyfuzji składników przyjęte w procesie symulacji są właściwe. Określenie wartości współczynnika dyfuzji (wyznaczenie prędkości dryftu) umożliwia więc ustalenie położenia płaszczyzny Kirkendalla.

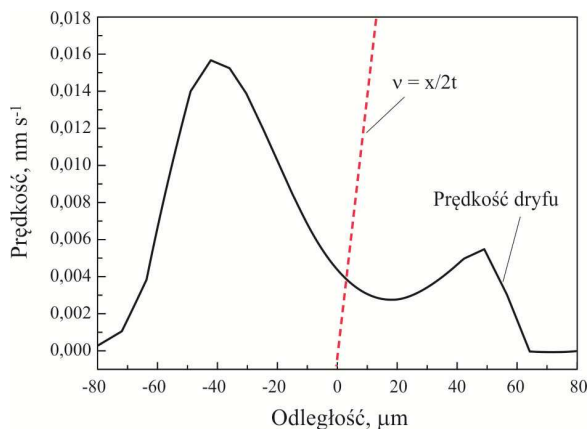


Rys. 19. Rozkład wartości stężenia Ni i Pd w parze dyfuzyjnej; temperatura wygrzewania $T = 1273$ K, czas $t = 100$ h

Symulację położenia płaszczyzny Kirkendalla w funkcji czasu prowadzono z zastosowaniem trzech podstawowych metod: graficznej, trajektorii i zasady zachowania markera.

Metoda graficzna

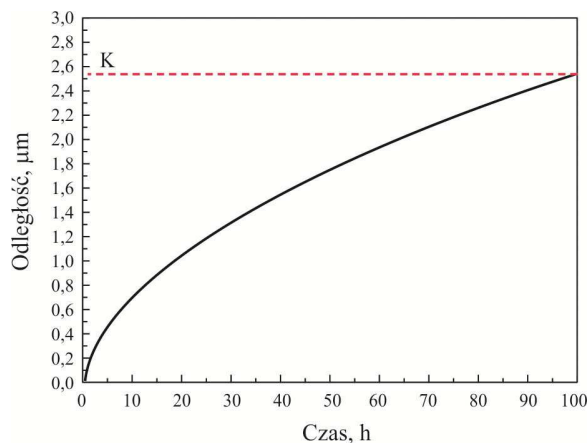
Położenie płaszczyzny Kirkendalla określa się z wykresu – jest to punkt przecięcia prostej $v = x/2t$ i krzywej zależności prędkości dryftu (rys. 20.).



Rys. 20. Położenie płaszczyzny Kirkendalla dla dwuskładnikowego układu równowagi fazowej Ni-Pd – metoda graficzna; temperatura wygrzewania $T = 1273$ K, czas $t = 100$ h

Metoda trajektorii

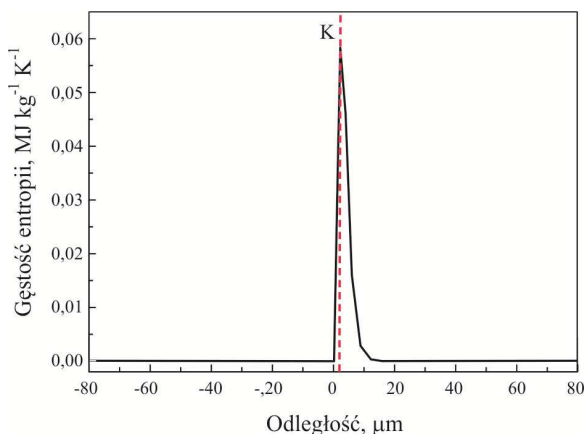
W przypadku tej metody położenie płaszczyzny Kirkendalla jest określane dla każdego kroku czasowego z uwzględnieniem jej położenia w kroku poprzednim. Uzyskuje się funkcję paraboliczną opisującą położenie płaszczyzny w funkcji czasu (rys. 21.).



Rys. 21. Trajektorja płaszczyzny Kirkendalla dla dwuskładnikowego układu równowagi fazowej Ni-Pd – metoda trajektorii; temperatura wygrzewania $T = 1273$ K, czas $t = 100$ h, K – odległość płaszczyzny Kirkendalla od płaszczyzny Matano w funkcji czasu

Zasada zachowania markera [66]

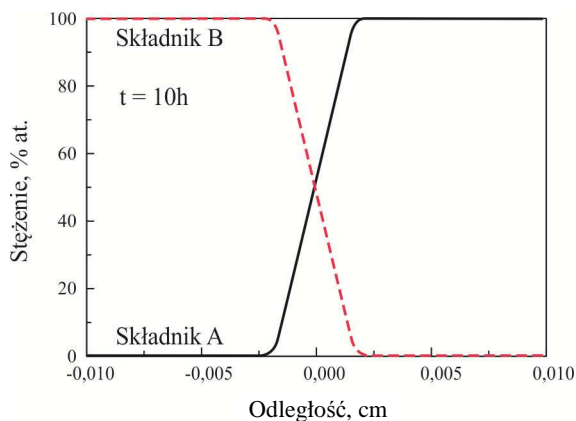
Położenie płaszczyzny Kirkendalla dla tej metody określa maksimum funkcji gęstości entropii (rys. 22.).



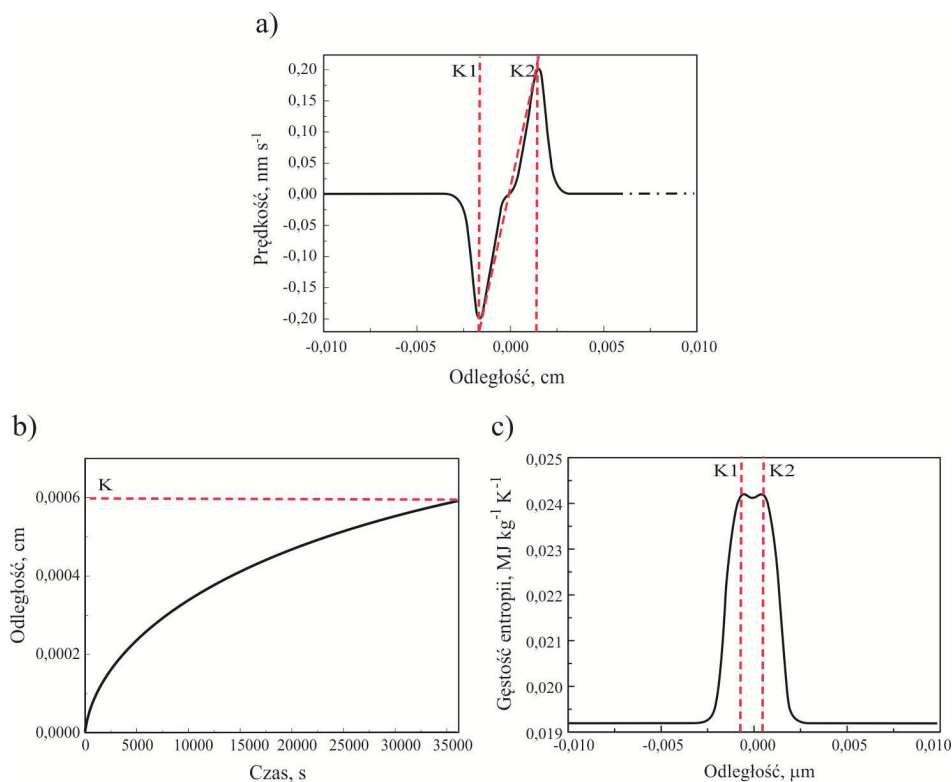
Rys. 22. Położenie płaszczyzny Kirkendalla dla dwuskładnikowego układu równowagi fazowej Ni-Pd – zasada zachowania markera; temperatura wygrzewania $T = 1273$ K, czas $t = 100$ h, K – odległość płaszczyzny Kirkendalla od płaszczyzny Matano w funkcji czasu

Analiza uzyskanych wyników pozwala stwierdzić, że wszystkie przedstawione metody umożliwiają wyznaczenie położenia jednej płaszczyzny Kirkendalla w stopach jednofazowych. Cornet i Calais wykazali jednak, że możliwe jest rozmycie się płaszczyzny Kirkendalla i powstanie kilku płaszczyzn. Metoda gęstości entropii pozwala jedynie na określenie położenia więcej niż jednej płaszczyzny Kirkendalla (rys. 23.).

W prowadzonych obliczeniach ustalono wartości współczynnika dyfuzji składników do wygenerowania więcej niż jednej płaszczyzny Kirkendalla. Profil stężeń składników przedstawiono na rys. 23. Metodą graficzną (rys. 24a) wyznaczono położenie płaszczyzny Kirkendalla w punkcie 0. Metoda trajektorii (rys. 24b) umożliwia poprawne określenie jednego położenia z dwóch płaszczyzn Kirkendalla, a metoda gęstości entropii – wyznaczenie położenia obydwu tych płaszczyzn (rys. 24c).



Rys. 23. Rozkład stężenia składników w stopie dwuskładnikowym A-B; współczynniki dyfuzji $D_A = 10^{-10} N_A^2$ i $D_B = 10^{-10} N_B^2$ (N_i – ułamek molowy i -tego składnika), czas $t = 10$ h

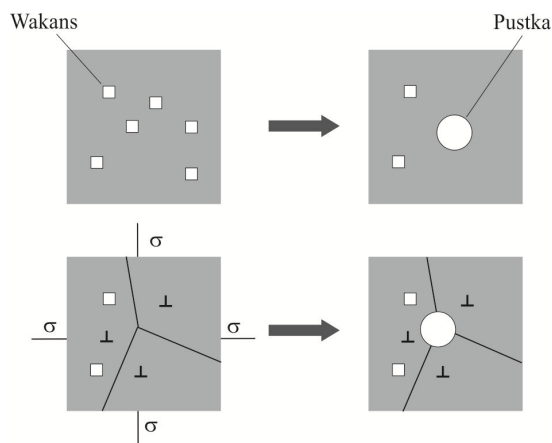


Rys. 24. Położenie płaszczyzny Kirkendalla w stopie dwuskładnikowym $A-B$ z uwzględnieniem metody: a) graficznej, b) trajektorii, c) zasady zachowania markera; współczynniki dyfuzji $D_A = 10^{-10} N_A^2$ i $D_B = 10^{-10} N_B^2$ (N_i – ułamek molowy składnika i), czas $t = 10$ h, K , $K1$ i $K2$ – odległości płaszczyzny Kirkendalla od płaszczyzny Matano w funkcji czasu

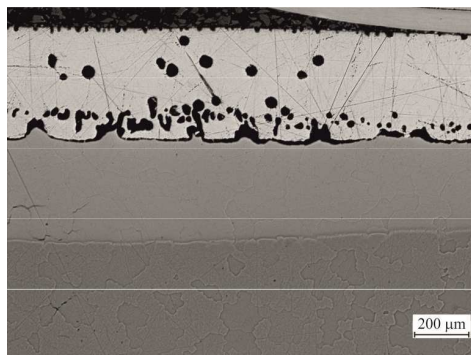
4. ODDZIAŁYWANIE NIERÓWNOWAGOWEGO STRUMIENIA WAKANSÓW W PROCESIE DYFUZJI WZAJEMNEJ

4.1. Wprowadzenie

Różnica dyfuzyjności atomów poszczególnych składników stopu powoduje powstawanie nierównowagowego strumienia wakansów podczas procesu dyfuzji wzajemnej. Defekty struktury krystalicznej w konsekwencji doprowadzają do pogorszenia właściwości użytkowych materiałów i elementów konstrukcji maszyn i urządzeń (rys. 25. i 26.). Dotyczy to szczególnie elementów maszyn pracujących w warunkach pełzania – oddziaływania obciążenia i temperatury.



Rys. 25. Schemat tworzenia pustek w materiale podczas dyfuzji wzajemnej



Rys. 26. Mikrostruktura warstwy wytworzonej w procesie dyfuzji między β -NiAl i Cu; widoczne pustki – efekt Frenkla, temperatura $T = 1273 \text{ K}$, czas $t = 150 \text{ h}$, na podstawie [12]

Aby ustalić synergię oddziaływania występujących zjawisk w procesie dyfuzji dotychczas traktowanych oddzielnie w teorii dyfuzji oraz w procesach ich modelowania i symulacji, podjęto próbę uwzględnienia w tych rozwiązaniach złożonych zagadnień:

- nierównowagowego strumienia wakansów,
- wewnętrznych naprężeń sprężystych,
- powstawania i rozrostu pustek (efekt Frenkla).

Przyjęta hipoteza badawcza (przedstawione czynniki oddziałują na kinetykę procesu dyfuzji) stanowi podstawę do opracowania założeń teoretycznych umożliwiających prognozowanie i optymalizację gęstości niepożądaných defektów powstających w materiałach podczas ich pracy, szczególnie w warunkach podwyższonej temperatury i dużego obciążenia (m.in. powstawanie pustek w połączeniach lutowanych w elektronice często prowadzą do ich awarii).

4.2. Opis matematyczny

Matematyczny opis zjawiska dyfuzji wzajemnej stopów cechuje większy stopień złożoności w porównaniu z modelem dyfuzji własnej, spowodowany różnicą dyfuzyjności ich składników. Różnica wartości dyfuzyjności składników powoduje występowanie kolejnych zjawisk w ich strukturze krystalicznej, m.in. tworzenie wewnętrznych naprężeń sprężystych i nierównowagowego strumienia wakansów, powstawanie i rozrost pustek [7, 68-73].

Przyjęto więc uproszczenie, że dyfuzja wzajemna w stopach zachodzi w stałej objętości molowej (stałego całkowitego stężenia mieszaniny). Pomińcie odchylenia od prawa Vegarda, oznacza, że założono stałą dywergencję strumienia masy:

$$\operatorname{div} \left(\sum_{i=1}^r \Omega_i J_i \right) = 0.$$

W rozważaniach skoncentrowano się na określeniu efektów kinetycznych wywołanych różnicą wartości dyfuzyjności poszczególnych składników ($B_i = D_i^l / kT$) w stopach wieloskładnikowych. Przyjęto więc, że cząstkowe współczynniki dyfuzji prowadzą do akumulacji materii w części pary dyfuzyjnej składnika cechującego się mniejszą wartością współczynnika dyfuzji – efekt Kirkendalla-Frenkla (rys. 5., rozdz. 1.).

Zasada zachowania masy wymusza wystąpienie zjawiska wyrównywania materii po obu stronach pary dyfuzyjnej. Wyróżnia się cztery zjawiska prowadzące do równowagi termodynamicznej roztworu podczas procesu dyfuzji wzajemnej:

- efekt Kirkendalla,
- powstawanie naprężeń wewnątrz materiału w wyniku dyfuzji wzajemnej,
- generowanie nierównowagowego strumienia wakansów,
- efekt Frenkla (powstawanie pustek).

Uwzględnienie dodatkowego strumienia wakansów w procesie dyfuzji wzajemnej powoduje, że do potencjału dyfuzyjnego należy wprowadzić potencjał strumienia wakansów μ_v . Całkowity potencjał dyfuzji wynosi więc: $\mu_i = \mu_i^{ch} + \mu_i^m + \mu_v$. W rezultacie, zgodnie z efektem Kirkendalla, w prawie zachowania masy występują człony źródłowe opisujące tworzenie oraz zanik defektów.

Model Darkena uzupełniono również o funkcję opisującą gęstość wygenerowanych pustek oraz ich rozrost w objętości materiału [74].

Strumienie dyfuzji i dryftu

Przyjęto, że prędkość v_i oznacza całkowitą prędkość i -tego składnika, z jaką porusza się w stopie o objętości $|\Omega(t)|$. W ułamku molowym N_i takiego składnika występuje następująca zależność:

$$1 := \sum_i N_i := \sum_i \frac{c_i}{c} \quad (125)$$

gdzie: c_i – stężenia molowe składnika
 c – stężenie molowe stopu.

W modelu uwzględniono dodatkowy strumień defektów, a także ich stężenie (c_v). Całkowite stężenie stopu jest dane zależnością⁹:

$$\sum_i c_i + c_v = c = \text{const} \quad \text{oraz} \quad c = 1/\Omega \quad (126)$$

W termodynamicznym potencjale dyfuzji μ_i wyróżnia się składowe potencjały: chemiczną μ_i^{ch} , mechaniczną μ_i^m oraz defektów μ_v . Strumień dyfuzji składnika $j_i^d \equiv c_i v_i^d$ określa więc równanie [12]:

$$j_i^d = -c_i B_i \frac{\partial}{\partial x} (\mu_i^{ch} + \mu_i^m + \mu_v) = -c_i B_i \frac{\partial \mu_i}{\partial x} \quad (127)$$

gdzie: μ_i – potencjał dyfuzji i -tego składnika,
 B_i – ruchliwość i -tego składnika.

Potencjał chemiczny i potencjał defektów w dalszych rozważaniach wyrażono za pomocą aktywności składników:

$$\mu_i^{ch} = \mu_i^0 + RT \ln a_i \quad (128)$$

$$\mu_v = -\mu_v^0 - RT \ln a_v \quad (129)$$

⁹ Przyjęto, że objętość molowa układu nie zmienia się: $\Omega = 1/c = \text{const}$.

gdzie μ_i^0 i μ_v^0 – stały standardowy potencjał chemiczny odpowiednio i -tego składnika i defektów.

Potencjał mechaniczny wyrażono za pomocą równania:

$$\mu_i^m = -\Omega_i p \quad (130)$$

gdzie: Ω_i – cząstkowa objętość molowa,
 p – ciśnienie wygenerowane procesem dyfuzji – naprężenia własne.

Strumień dyfuzji po podstawieniu równań (128)-(130) do (127) jest określany zależnością:

$$j_i^d = -D_i^I \frac{\partial c_i}{\partial x} - c_i \frac{D_i^I}{RT} \Omega \frac{\partial p}{\partial x} + \frac{c_i D_i^I}{c_v} \frac{\partial c_v}{\partial x} \quad (131)$$

gdzie D_i^I – cząstkowy współczynnik dyfuzji i -tego składnika.

Znajomość wartości strumieni wszystkich składników stopu umożliwia wyznaczenie strumienia dyfuzji defektów. Jest przeciwnie skierowany do wypadkowego strumienia dyfuzji wszystkich składników określonego zależnością:

$$j_v = -\sum_i j_i^d \quad (132)$$

W równaniu (132) wyróżnia się dwa człony charakteryzujące strumień dyfuzji i strumień dryftu:

$$J_i = J_i^d + c_i v^{dryft} \quad (133)$$

Prędkość dryftu wyznaczono, przyjmując zasadę ciągłości objętości. Założono stałość wartości wszystkich objętości molowych w modelu $\Omega_i = \Omega_j$, $i \neq j$. Przyjęto również, że składowa prędkości dryftu w wyniku przemieszczania się defektów jest pomijalnie mała i nie wpływa na obliczenia ($c_v \approx 0$):

$$v^{dryft} = -\Omega \sum_i \left(-D_i^I \frac{\partial c_i}{\partial x} - c_i \frac{D_i^I}{RT} \Omega \frac{\partial p}{\partial x} + \frac{c_i D_i^I}{c_v} \frac{\partial c_v}{\partial x} \right) \quad (134)$$

Zasada zachowania masy

Równanie bilansu masy ma charakter prawa fizycznego (zachowania masy). Masa $m(t)$ zawarta w objętości $|\Omega_i(t)|$ dla stopów wieloskładnikowych w czasie t jest dana z definicji zależnością:

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x} (c_i v_i^d + c_i v^{dryft}) = 0 \quad (135)$$

Naprężenia (ciśnienie – podrozdz. 2.5) powstałe w stopie podczas procesu dyfuzji wzajemnej można określić za pomocą dywergencji prędkości dryftu, opisującej zmianę objętości mieszaniny [75, 76]. Jednocześnie dywergencja prędkości dryftu definiuje gęstość wygenerowanych defektów w stopie. Zmianę wartości ciśnienia w czasie przedstawia równanie¹⁰:

$$\frac{\partial p}{\partial t} = -\frac{N_V - N_V^{eq}}{\tau_V} = -\frac{E}{3(1-2\nu)} \frac{\partial v^{dryft}}{\partial x} \quad (136)$$

gdzie: N_V – ułamek molowy defektów w czasie t ,

N_V^{eq} – ułamek molowy defektów w równowadze termodynamicznej,

τ_V – czas relaksacji defektów,

E – moduł Younga,

ν – liczba Poissona.

Podstawą równania opisującego zmianę stężenia wakansów w czasie jest prawo zachowania masy uwzględniające źródło wakansów, średnią drogę swobodną przebytą przez wakanse $(c_V - c_V^{eq}) / \tau_V$ oraz wzrost pustek utworzonych przez defekty struktury krystalicznej w czasie $\partial c_V^{Void} / \partial t$:

$$\frac{\partial c_V}{\partial t} + \sum_r \frac{\partial j_r^d}{\partial x} = -\frac{c_V - c_V^{eq}}{\tau_V} + \frac{\partial c_V^{Void}}{\partial t} \quad (137)$$

Czas relaksacji defektów τ_V można wyrazić za pomocą średniej drogi swobodnej wakansów L_V oraz ich współczynników dyfuzji D_V :

$$\tau_V = \frac{L_V^2}{D_V} \quad (138)$$

Współczynnik dyfuzji defektów w stopie wieloskładnikowym jest zwykle wyrażany za pomocą średnich wartości cząstkowego współczynnika dyfuzji poszczególnych jego składników:

$$D^V = \frac{\sum_i D_i^I N_i}{N_V^{eq}} \quad (139)$$

¹⁰ Równanie (136) zostało wyprowadzone w podrozdz. 2.5.

Podczas procesu dyfuzji wzajemnej z uwzględnieniem strumienia defektów generowane są również pustki – efekt Frenkla. Pustki te rozrastają się oraz przemieszczają w materiale. W równaniu opisującym rozrost pustek przyjęto model w postaci zależności:

$$\frac{\partial c_V^{Void}}{\partial t} = - \int_{R_{min}}^{R_{max}} 4\pi R^2 \frac{dR}{dt} f(t, R, x) dR \quad (140)$$

Kinetyka wzrostu pustki (jej promień) zależy od gęstości defektów. Wartość promienia pustki R można określić za pomocą równania różniczkowego:

$$\frac{dR}{dt} = D^{ef} (c_V - c_V^{eq}) \left(\frac{1}{R} + \frac{1}{L_V} \right) \quad (141)$$

Gęstość wygenerowanych pustek można wyznaczyć także z funkcji $f(t, R, x)$:

$$\frac{df}{dt} = - \frac{\partial}{\partial R} \left(f(t, R, x) \frac{dR}{dt} \right) + \frac{\partial}{\partial x} (f(t, R, x) j_V) \quad (142)$$

gdzie D^{ef} jest efektywnym współczynnikiem defektów określonym zależnością:

$$D_V = \frac{\sum_{\substack{j,i=1 \\ j>i}}^r D_i D_j}{N_V^{eq} \sum_{\substack{i,j=1 \\ i \neq j}}^r D_i N_j} \quad (143)$$

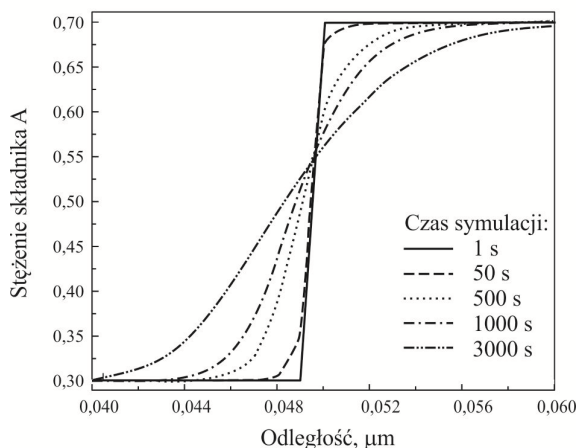
Współczynnik dyfuzji defektów w stopie dwuskładnikowym (równanie (143)) upraszcza się do postaci:

$$D^{ef} = \frac{D_A D_B}{N_V^{eq} (D_A N_B + D_B N_A)} \quad (144)$$

Porównanie wartości współczynnika defektów stopu dwuskładnikowego (równanie (143)) i współczynnika dyfuzji wakansów (równanie (139)) pozwala stwierdzić, że efektywny współczynnik defektów jest determinowany mniejszą wartością prędkości dyfuzji składnika biorącego udział w procesie dyfuzji wzajemnej.

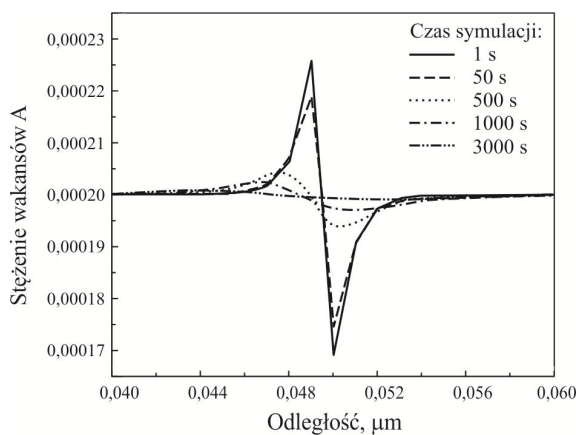
4.3. Wpływ defektów nierównowagowych na proces dyfuzji

Prowadzono analizę procesu modelowania dyfuzji wzajemnej w stopie dwuskładnikowym z uwzględnieniem zjawiska generowania defektów – strumienia wakansów i powstawania pustek. Uwzględniono równanie (135) i określono rozkład wartości stężenia jednego ze składników dla różnych wartości czasu (rys. 27.). Stwierdzono, że stężenie składnika (zgodnie z prawem zachowania masy) wraz z wydłużeniem czasu dąży do stałej wartości.



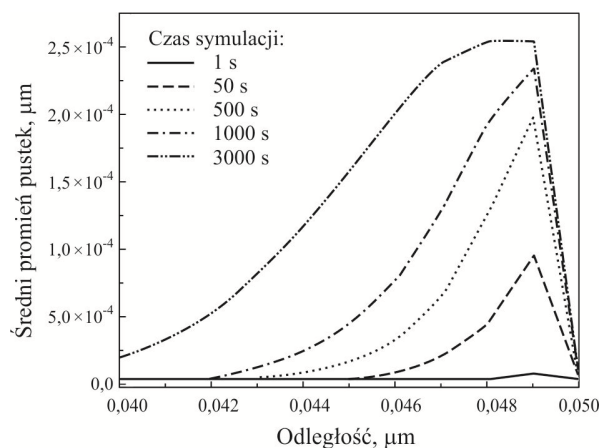
Rys. 27. Rozkład wartości stężenia składnika A w stopie dwuskładnikowym A-B dla różnych czasów symulacji

Określono także rozkład wartości stężenia defektów w zależności od czasu symulacji (rys. 28.). Wykazano, że źródła defektów znajdują się w płaszczyźnie styku pary dyfuzyjnej, w miejscu położenia płaszczyzny Matano. Wydłużenie czasu powoduje, że defekty przemieszczają się od płaszczyzny do wnętrza stopu.



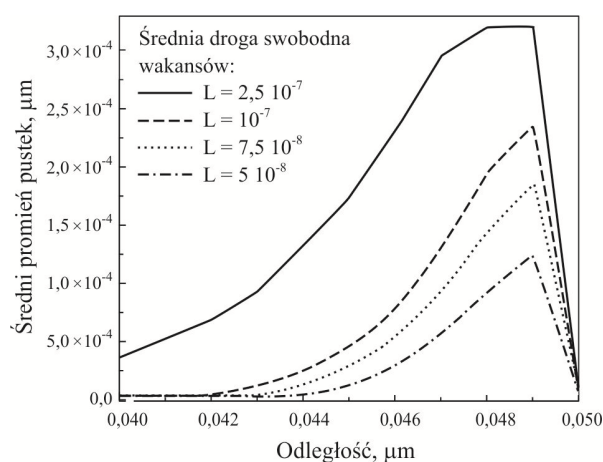
Rys. 28. Rozkład wartości stężenia wakansów w stopie dwuskładnikowym A-B dla różnych czasów symulacji

W procesie symulacji numerycznej ustalono również kinetykę rozrostu powstałych pustek – efekt Frenkla podczas procesu dyfuzji wzajemnej (rys. 29.). Analiza wyników symulacji numerycznej wskazuje, że pustki powstają tylko po jednej stronie pary dyfuzyjnej, cechującej się większą ruchliwością atomów. Jednocześnie stwierdzono, że pustki rozrastają się wraz z wydłużaniem czasu.



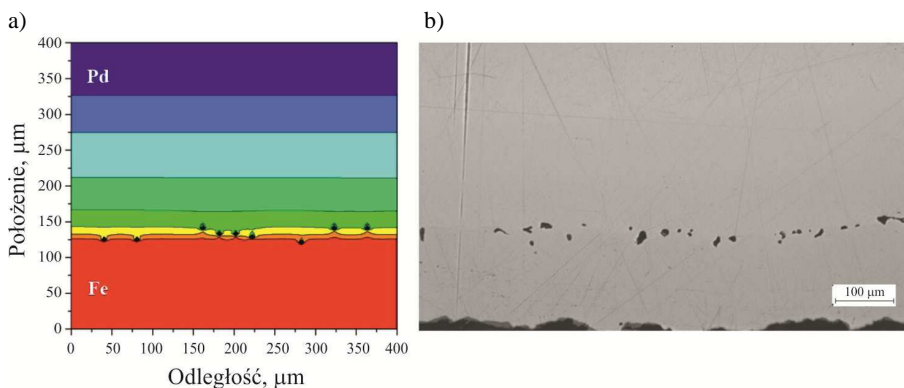
Rys. 29. Promień pustek w stopie dwuskładnikowym A-B dla różnych czasów symulacji

Podczas symulacji numerycznej uwzględniono także powstawanie pustek w zależności od średniej drogi swobodnej wakansów dla czterech jej wartości: $L_v = 2,5 \cdot 10^{-7}$, $1 \cdot 10^{-7}$, $7,5 \cdot 10^{-8}$ i $5 \cdot 10^{-8}$ m. Stwierdzono, że dłuższa droga swobodna defektów prowadzi do uzyskania większego promienia powstałych pustek podczas procesu dyfuzji wzajemnej (rys. 30.).



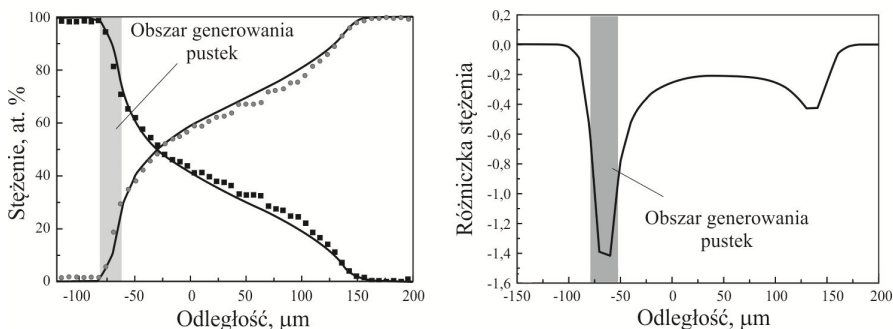
Rys. 30. Promień pustek w stopie dwuskładnikowym A-B dla różnej średniej drogi swobodnej wakansów

Podobną analizę procesu powstawania pustek prowadzono dla stopu dwuskładnikowego układu równowagi fazowej FePd [12]. Wyniki symulacji numerycznej procesu oraz mikrostruktury warstwy przedstawiono na rys. 31.



Rys. 31. Symulacja numeryczna procesu dyfuzji stopu dwuskładnikowego FePd (a) oraz mikrostruktura warstwy stopu FePd (b); pustki – miejsca wzrostu wakansów – efekt Frenkla, na podstawie [12]

Analiza wyników symulacji numerycznej umożliwia również ustalenie obszaru, w którym będą generowane pustki w materiale. W tym celu opracowano wykres różniczki ułamka molowego (strumień) składnika stopu o większej wartości współczynnika dyfuzji w funkcji położenia. Obszary, w których będą się tworzyć pustki, określają minima funkcji na wykresie (rys. 32.).



Rys. 32. Rozkład stężenia Fe i Pd w stopie dwuskładnikowym w funkcji odległości (a) oraz różniczka ułamka molowego Fe – obszar generowania pustek, efekt Frenkla (b), na podstawie [12]

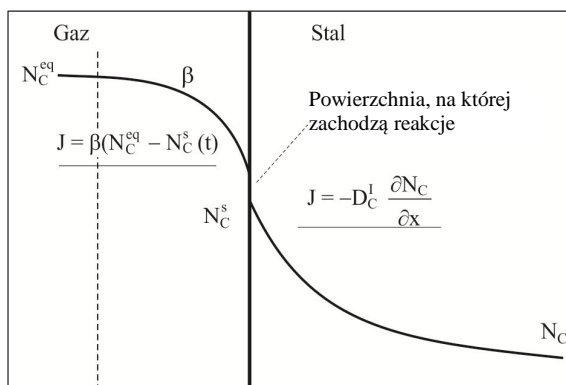
Opracowana metoda umożliwia prognozowanie i optymalizację gęstości niepożądanych defektów powstających w materiałach podczas ich pracy, szczególnie w warunkach podwyższonej temperatury i dużego obciążenia (m.in. powstawanie pustek w połączeniach lutowanych w elektronice prowadzi często do ich awarii).

5. WPŁYW ZEWNĘTRZNYCH STRUMIENI MASY NA PROCES DYFUZJI

5.1. Wprowadzenie

Zmiany właściwości w warstwie wierzchniej elementów konstrukcyjnych uzyskuje się przez stosowanie obróbki cieplno-chemicznej. Powoduje ona zmiany w mikrostrukturze oraz właściwościach mechanicznych i użytkowych warstwy. W procesach obróbki cieplno-chemicznej następuje przekazywanie ciepła i transport masy, co powoduje dyfuzyjne wprowadzenie atomów pierwiastka do warstwy wierzchniej obrabianych elementów maszyn. Powstaje warstwa dyfuzyjna, w której stężenie dyfundującego pierwiastka jest największe na powierzchni i zmniejsza się w głąb materiału podłoża [77].

Dotychczasowe rozważania dotyczyły zagadnień procesów dyfuzji, w których brak było oddziaływania masy badanego układu z otoczeniem. Cechują się one zerowym strumieniem dyfuzji na powierzchni materiału. W przypadku gdy strumień jest różny od zera, masa układu ulega zmianie (rys. 33.).



Rys. 33. Schemat procesu dyfuzji z uwzględnieniem zewnętrznego strumienia masy, na podstawie [78]

Przykładem procesu dyfuzji, dla którego należy uwzględnić niezerowe strumienie na powierzchni, jest obróbka cieplno-chemiczna nawęglania i azotowania. Są to procesy zachodzące wskutek dyfuzji węgla w stali. W obydwu tych przypadkach dyfuzję atomów węgla i azotu umożliwia mechanizm międzywęzłowy. Wartości współczynnika dyfuzji zarówno węgla, jak i azotu są o kilka rzędów wielkości większe niż wartości współczynnika dyfuzji atomów składni-

ków stopowych stali. Proces jest więc kontrolowany dyfuzją międzywęzłową (można pominąć dyfuzję atomów składników stali).

5.2. Model procesu dyfuzji z uwzględnieniem zewnętrznych strumieni masy

Matematyczny opis zjawiska dyfuzji oraz oddziaływania zewnętrznych źródeł masy na układ cechuje większy stopień złożoności w porównaniu z modelem dyfuzji własnej, spowodowany dodatkowym strumieniem dyfuzji na powierzchni materiału [79]. W opracowanym modelu przyjęto, że proces dyfuzji jest kontrolowany dyfuzją jednego ze składników fazy gazowej (węgiel, azot) (rys. 33.).

Podstawą modelu jest określenie wartości strumienia dyfundującego składnika na granicy międzyfazowej – fazy stałej (podłoże stali) i fazy gazowej (węgiel, azot) [80-83]. Prawo zachowania masy na tej granicy opisuje równanie:

$$\beta(N_C^{eq} - N_C^s(t)) = -D_C^I \frac{\partial N_C}{\partial x} \quad (145)$$

gdzie: N_C^{eq} – ułamek molowy węgla w fazie gazowej w równowadze termodynamicznej,

$N_C^s(t)$ – ułamek molowy węgla w funkcji czasu na granicy międzyfazowej,

D_C^I – współczynnik dyfuzji węgla,

N_C – ułamek molowy węgla w stopie,

β – współczynnik transportu masy.

Całkowity transport węgla z atmosfery nawęglającej do podłoża stali w procesie nawęglania jest więc kontrolowany za pomocą:

- współczynnika transportu masy β definiującego strumień atomów węgla z atmosfery do powierzchni stali,
- współczynnika dyfuzji węgla D_C^I w stali.

Zmianę masy wewnątrz objętości ciała stałego można opisać za pomocą uogólnionej metody Darkena (rozdz. 2.). Zastosowanie może mieć również prawo zachowania masy dane zależnością [84-86]:

$$\frac{\partial N_i(t, x)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D_i^I \frac{\partial N_i(t, x)}{\partial x} - N_i(t, x) v^{dryft} \right) \quad \text{dla } i = C, 1, \dots, r \quad (146)$$

gdzie: N_i – ułamek molowy i -tego składnika stopu,
 D_i^I – współczynnik dyfuzji i -tego składnika,
 v^{dryft} – prędkość dryftu.

Prędkość dryftu w stopach wieloskładnikowych jest sumą wszystkich strumieni dyfuzji. W definicji prędkości uwzględniono więc zasadę zachowania gęstości objętości:

$$v^{dryft} = \sum_{i=1}^r D_i^I \frac{\partial N_i}{\partial x} \quad (147)$$

Głębokość warstwy dyfuzyjnej w zależności od czasu dla danych warunków brzegowych (przy ustalonych pozostałych wartościach parametrów procesu – temperatura, ciśnienie itd.) określa równanie [87-90]:

$$x = K_1 \sqrt{2D_C^I t} = K \sqrt{D_C^I t} \quad (148)$$

gdzie K jest stałą dla danego układu i temperatury.

Kinetyka procesu dyfuzji podczas nawęglania zależy nie tylko od wartości temperatury, czasu i gradientu stężenia, lecz także od wartości potencjału węglowego oraz natężenia przepływu mieszaniny nawęglającej. Od nich zależy więc głębokość i mikrostruktura warstwy nawęglanej. Wartość współczynnika dyfuzji różnych pierwiastków zwiększa się wraz z podwyższeniem temperatury, zgodnie z równaniem Arrheniusa [77, 91, 92]:

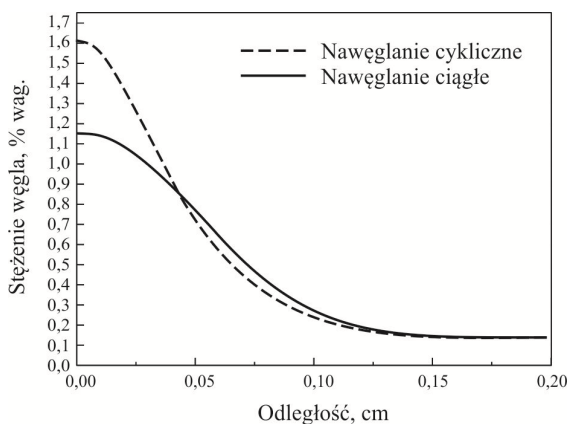
$$D_C^I = D_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (149)$$

gdzie: D_C^I – współczynnik dyfuzji zależny od temperatury, stężenia węgla oraz składu chemicznego stali,
 D_0 – czynnik przedeksponencjalny, zależny od odległości przeskoków atomów dyfundującego pierwiastka, częstości drgań atomów w sieci oraz entropii aktywacji dyfuzji,
 E – energia aktywacji dyfuzji,
 T – temperatura,
 R – uniwersalna stała gazowa.

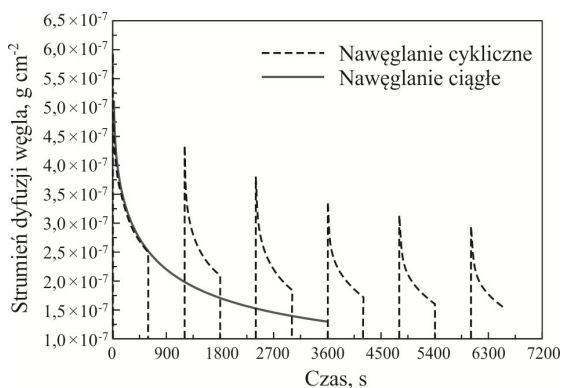
5.3. Symulacja numeryczna procesu nawęglania

Prowadzona analiza procesu nawęglania stali umożliwia określenie rozkładu wartości stężenia węgla zarówno dla procesu cyklicznego, jak i ciągłego

(rys. 34.). Nawęglanie cykliczne jest procesem okresowym – po cyklu nawęglania następuje cykl wygrzewania stali (w atmosferze obojętnej). Proces nawęglania cyklicznego jest prowadzony w celu ograniczenia wydzielenia się węglików na granicy ziaren ferrytu.



Rys. 34. Rozkład stężenia węgla w warstwie wierzchniej stali w funkcji odległości od powierzchni; temperatura procesu $T = 1198$ K, czas cykli nawęglających $t_1 = 3600$ s, całkowity czas procesu $t_2 = 7200$ s



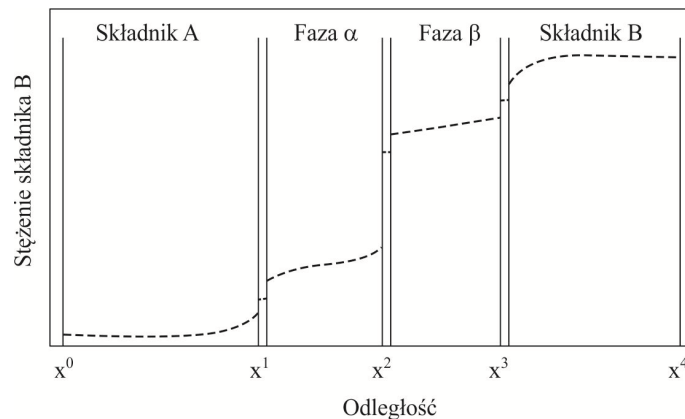
Rys. 35. Strumień dyfuzji węgla na powierzchni stali w funkcji czasu; temperatura procesu $T = 1198$ K, czas cykli nawęglających $t_1 = 3600$ s, całkowity czas procesu $t_2 = 7200$ s

Proces symulacji numerycznej pozwala także na określenie rozkładu wartości strumienia dyfuzji węgla (rys. 35.). Opracowana metoda symulacji numerycznej umożliwia prognozowanie warunków procesu nawęglania w zależności od gatunku stali. Jest ważną operacją procesu technologicznego wielu elementów konstrukcji maszyn, m.in. kół zębatych w przekładniach napędów lotniczych. Dokładne przewidywanie zawartości węgla w warstwie wierzchniej po procesie nawęglania jest wciąż istotnym zagadnieniem badawczym i technologicznym. Niezbędnym elementem nowoczesnych pieców próżniowych do nawęglania z fazy gazowej jest bowiem oprogramowanie sterujące procesem nawęglania.

6. MODELOWANIE SEKWENCJI POWSTAWANIA KRYSTAŁÓW FAZ POŚREDNICH W STOPACH DWUSKŁADNIKOWYCH

6.1. Wprowadzenie

Przedmiotem dotychczasowych analiz był proces dyfuzji w roztworach stałych. W technice często występuje zjawisko dyfuzji reakcyjnej. Dyfuzja ta cechuje się brakiem wzajemnej rozpuszczalności składników bądź jest ograniczona przy jednoczesnym tworzeniu się fazy pośredniej. Dyfuzja w takich stopach prowadzi do utworzenia kryształów – ziaren nowej fazy pośredniej na granicy międzyfazowej i różniące się strukturą krystaliczną od składników stopu (rys. 36.) [93, 94].



Rys. 36. Schemat procesu dyfuzji reakcyjnej pomiędzy składnikami A i B – tworzenie kryształów dwóch faz pośrednich α i β

6.2. Modelowanie procesu wzrostu kryształów jednej fazy pośredniej

W technice często występuje konieczność rozwiązywania problemu dyfuzji reakcyjnej pomiędzy dwoma składnikami stopu, prowadzącej do tworzenia się kryształów tylko jednej fazy pośredniej. Wzrost kryształów fazy pośredniej jest

powodowany różną wartością strumieni dyfuzji atomów składnika stopu przemieszczających się przez granicę międzyfazową, także przez reakcje zachodzące na granicy. W charakterystyce takiego wzrostu kryształów uwzględniono dyfuzję atomów pomiędzy czystymi składnikami¹¹ A i B . Przyjęto, że siłą napędzającą dyfuzję są odchylenia wartości stężenia składników stopu od ich wartości równowagowych. Przemieszczanie się granicy międzyfazowej dx^0/dt można więc opisać równaniem [95]:

$$\left[c_{i,0}^{eq}(P) - c_{i,1}(L) \right] \frac{dx^0}{dt} = J_{i,0}(P) - J_{i,1}(L) \quad \text{dla } i = A, B \quad (150)$$

gdzie: $c_{i,0}^{eq}(P)$ – stężenie i -tego składnika po prawej stronie fazy 0 w równowadze termodynamicznej,

$c_{i,1}(L)$ – stężenie i -tego składnika po lewej stronie fazy 1.,

$j_{i,0}(P)$ i $j_{i,1}(L)$ – strumienie i -tego składnika odpowiednio w fazie 0 i 1.

Po podstawieniu w równaniu (150) zależności wyprowadzonych przez Darrena za człony opisujące strumienie dyfuzji składników A i B otrzymuje się:

$$\left[c_{i,0}^{eq}(P) - c_{i,1}(L) \right] \frac{dx^0}{dt} = \left(-\tilde{D}_0 \frac{\partial c_{i,0}}{\partial x} \right) - \left(-\tilde{D}_1 \frac{\partial c_{i,1}}{\partial x} \right) \quad \text{dla } i = A, B \quad (151)$$

Ponieważ przyjęto stałą wartość stężenia w fazie 0, równanie (151) można przedstawić w postaci równoważnej:

$$\left[c_{i,0}^{eq}(P) - c_{i,1}(L) \right] \frac{dx^0}{dt} = \tilde{D}_1 \frac{\partial c_{i,1}}{\partial x} \quad \text{dla } i = A, B \quad (152)$$

gdzie \tilde{D}_1 jest współczynnikiem dyfuzji wzajemnej ($\tilde{D}_1 = N_{A,1} D_{B,1}^I + N_{B,1} D_{A,1}^I$) w fazie 1.

W fazie 1. można założyć liniową zmianę wartości stężenia składników¹², wówczas równanie (152) przyjmuje następującą postać równoważną:

$$\left[c_{i,0}^{eq}(P) - c_{i,1}(L) \right] \frac{dx^0}{dt} = \tilde{D}_1 \frac{c_{i,1}(P) - c_{i,1}(L)}{x^1 - x^0} \quad \text{dla } i = A, B \quad (153)$$

gdzie $x^1 - x^0$ określa objętość fazy 1.

¹¹ A i B mogą być roztworami stałymi.

¹² W niektórych przypadkach w kryształach tych faz mogą również występować gradienty stężenia składników, np. w fazie β -NiAl.

Analogiczną postać ma równanie opisujące przemieszczenie się granicy międzyfazowej dx^1/dt :

$$\left[c_{i,1}(P) - c_{i,2}^{eq}(L) \right] \frac{dx^1}{dt} = \tilde{D}_1 \frac{c_{i,1}(P) - c_{i,1}(L)}{x^1 - x^0} \quad \text{dla } i = A, B \quad (154)$$

Objętość warstwy utworzonych kryształów nowej fazy można wyznaczyć z równań (153) i (154). Uzyskuje się wówczas zależność:

$$\frac{dX^1}{dt} - \frac{dX^0}{dt} = \frac{\tilde{D}_1 c_{i,0}^{eq}(P) \frac{c_{i,1}(P) - c_{i,1}(L)}{X_1 - X_0} - \tilde{D}_1 c_{i,2}^{eq}(L) \frac{c_{i,1}(P) - c_{i,1}(L)}{X_1 - X_0}}{(c_{i,1}(P) - c_{i,2}^{eq}(L))(c_{i,0}^{eq}(P) - c_{i,1}(L))}} \quad \text{dla } i = A, B \quad (155)$$

6.3. Modelowanie procesu wzrostu kryształów wielu rodzajów faz pośrednich

Przedstawiono model wzrostu kryształów jednej fazy pośredniej pomiędzy czystymi kryształami składnika *A* i *B*. Model ten stwarza podstawy do opisu dyfuzji reakcyjnej pomiędzy dwoma składnikami z możliwością tworzenia kryształów wielu faz pośrednich. Wzrost kryształów tych faz umożliwi analizę sekwencji ich powstawania.

Podstawą przyjętego modelu jest metoda dwóch prędkości. Uwzględnia ona generowanie prędkości dryftu zarówno na granicach międzyfazowych w wyniku reakcji chemicznych, jak i w objętości strefy dyfuzyjnej. Reakcje są uwzględnione tylko na granicach międzyfazowych. Równanie zachowania masy wewnątrz kryształów każdej z faz pośrednich przyjmuje więc klasyczną postać:

$$\frac{\partial c_{i,j}}{\partial t} + \text{div}(c_{i,j} v_{i,j}^d) + \text{div}(c_{i,j} v_j^{dryft}) = 0 \quad \text{dla } i = A, B \text{ i } j = 0, 1, \dots, n \quad (156)$$

gdzie: $c_{i,j}$ – stężenie *i*-tego składnika w *j*-tej fazie,

$v_{i,j}^d$ – prędkość dyfuzji,

v_j^{dryft} – prędkość dryftu.

Aby wyznaczyć prędkość dryftu wewnątrz kryształów fazy, przyjęto równanie zachowania gęstości objętości [96], które dla *j*-tej fazy przyjmuje postać:

$$v_j^{dryft} = - \sum_{i=A,B} \Omega_{i,j} c_{i,j} v_{i,j}^d \quad \text{dla } j = 0, 1, \dots, n \quad (157)$$

gdzie $\Omega_{i,j}$ jest cząstkową objętością molową *i*-tego składnika w *j*-tej fazie.

Przyjęto dodatkowe założenia dla analizowanego modelu:

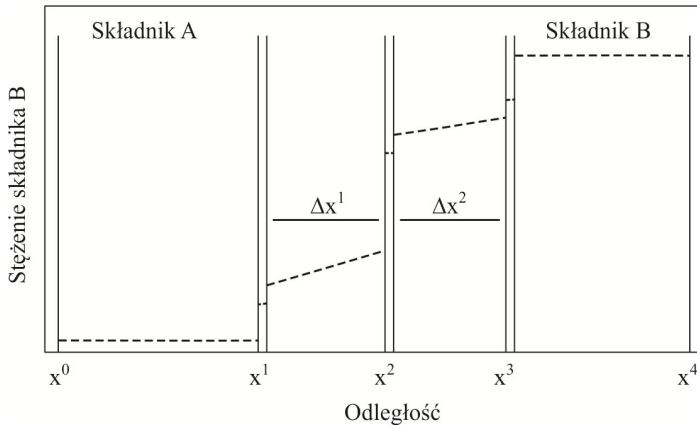
- strumienie dyfuzji atomów składników w kryształach każdej fazy oraz na granicy międzyfazowej są wyrażone przez strumienie molowe ($J_{i,j} := c_{i,j}v_{i,j}$),
- prędkość przemieszczania się atomów składników jest sumą prędkości dyfuzji i prędkości dryftu generowanego na granicach (reakcje chemiczne) i w objętości kryształów wszystkich faz

$$v_{i,j} = v_{i,j}^d + v_j^{dryft} \quad (158)$$

- równanie prędkości dyfuzji w objętości kryształów każdej z faz jest wyrażone za pomocą wartości stężenia¹³ składników

$$v_{i,j}^d = -D_{i,j}^I \text{grad } c_{i,j} \quad (159)$$

Przedstawiony model przyjęty do wyznaczenia rozkładu wartości stężenia składników należy uzupełnić o warunki brzegowe występujące pomiędzy każdą z tych faz pośrednich. Przyjęto, że proces dyfuzji zachodzi w wyniku odchylenia wartości stężenia od ich stanu równowagi (rys. 37.).



Rys. 37. Schemat modelu wzrostu kryształów dwóch faz pośrednich pomiędzy czystymi składnikami A i B

Warunki brzegowe pomiędzy każdą z tych faz ustalono z reguły Leibnitza:

$$\frac{d}{dt} \int_{a(t)}^{b(t)} f(x,t) dx = \int_{a(t)}^{b(t)} \frac{\partial}{\partial t} f(x,t) dx + \frac{db(t)}{dt} f(t,b) - \frac{da(t)}{dt} f(t,a) \quad (160)$$

¹³ Prędkość dyfuzji można określić za pomocą potencjałów chemicznych oraz wartości ich odchylenia od stanu równowagi – załącznik A.

Równanie bilansu masy dla objętości kryształów fazy o przemieszczających się granicach międzyfazowych wynika z równania (160) po podstawieniu $f(t, x) = c_{i,j}$:

$$\left[c_{i,j+1}(L) - c_{i,j}(P) \right] \frac{dx^j}{dt} = J_{i,j+1}(L) - J_{i,j}(P) \quad \text{dla } i=1,2, \quad j=0,\dots,n \quad (161)$$

gdzie $c_{i,j}(P)$ i $J_{i,j}(P)$ oznaczają odpowiednio stężenie i całkowity strumień dyfuzji i -tego składnika po prawej stronie j -tej fazy.

Równanie (161) po zróżniczkowaniu pozwala na wyznaczenie prędkości wzrostu kryształów faz pośrednich w czasie:

$$\frac{d\Delta x^j}{dt} = \frac{dx^{j+1}}{dt} - \frac{dx^j}{dt} \quad \text{dla } j=0,\dots,n-1 \quad (162)$$

Równanie (162) po uwzględnieniu upraszczających założeń można rozwiązać analitycznie (rys. 37.). Przyjęto następujące założenia:

- kryształy faz pośrednich tworzą się pomiędzy czystymi składnikami,
- wartość stężenia składników w kryształach faz pośrednich zmienia się w sposób liniowy,
- występują małe odstępstwa stężenia od ich wartości równowagowej

$$\left. \begin{aligned} c_{A,1} \frac{dx_0}{dt} &= J_{A,1} \\ (c_{A,2} - c_{A,1}) \frac{dx_1}{dt} &= J_{A,2} - J_{A,1} \\ -c_{A,2} \frac{dx_2}{dt} &= -J_{A,2} \end{aligned} \right\} \quad (163)$$

Układ równań (163) umożliwia wyznaczenie objętości wzrostu kryształów faz pośrednich:

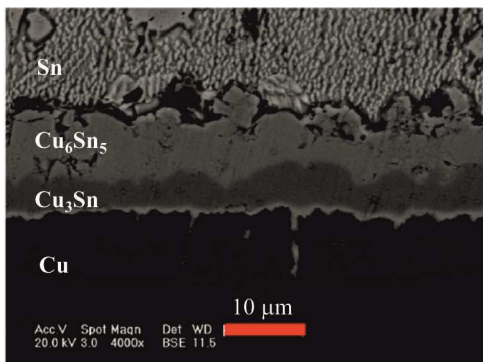
$$\left. \begin{aligned} \frac{d\Delta x_1}{dt} &= \frac{dx_1}{dt} - \frac{dx_0}{dt} = \frac{1}{(c_{A,2} - c_{A,1})} \left(J_{A,2} - \frac{c_{A,2}}{c_{A,1}} J_{A,1} \right) \\ \frac{d\Delta x_2}{dt} &= \frac{dx_2}{dt} - \frac{dx_1}{dt} = \frac{1}{(c_{A,2} - c_{A,1})} \left(J_{A,1} - \frac{c_{A,1}}{c_{A,2}} J_{A,2} \right) \end{aligned} \right\} \quad (164)$$

Prowadzone rozważania stanowią podstawę modelowania procesów dyfuzji reakcyjnej występującej w technice, m.in. w procesie aluminiowania elementów maszyn wykonanych z niklu lub nadstopów niklu.

6.4. Symulacja numeryczna dyfuzji reakcyjnej w stopach dwuskładnikowych

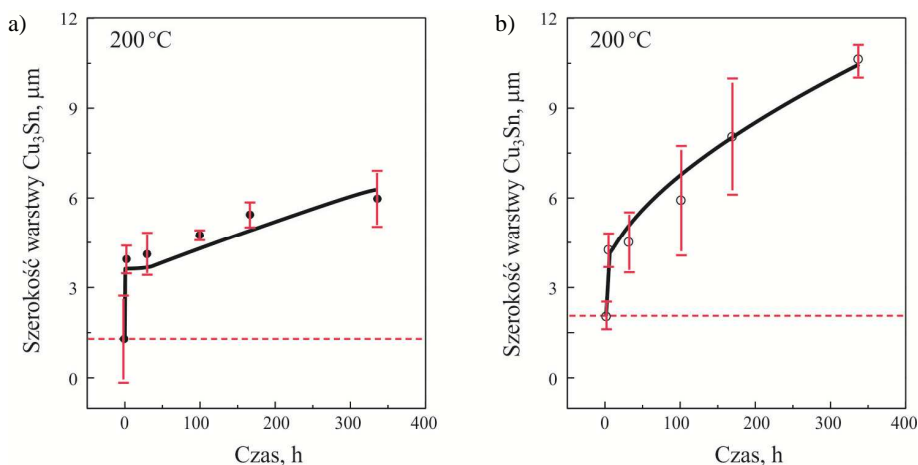
Dyfuzja reakcyjna w stopach układu równowagi fazowej Cu-Sn

Do symulacji procesu tworzenia się warstw złożonych z kryształów faz międzymetalicznych układu równowagi Cu-Sn przyjęto model opisujący wzrost kryształów wielu faz (podrozdz. 6.2). Podczas procesu dyfuzji pomiędzy czystymi składnikami Cu i Sn tworzą się kryształy fazy Cu_6Sn_5 i Cu_3Sn (rys. 38.).

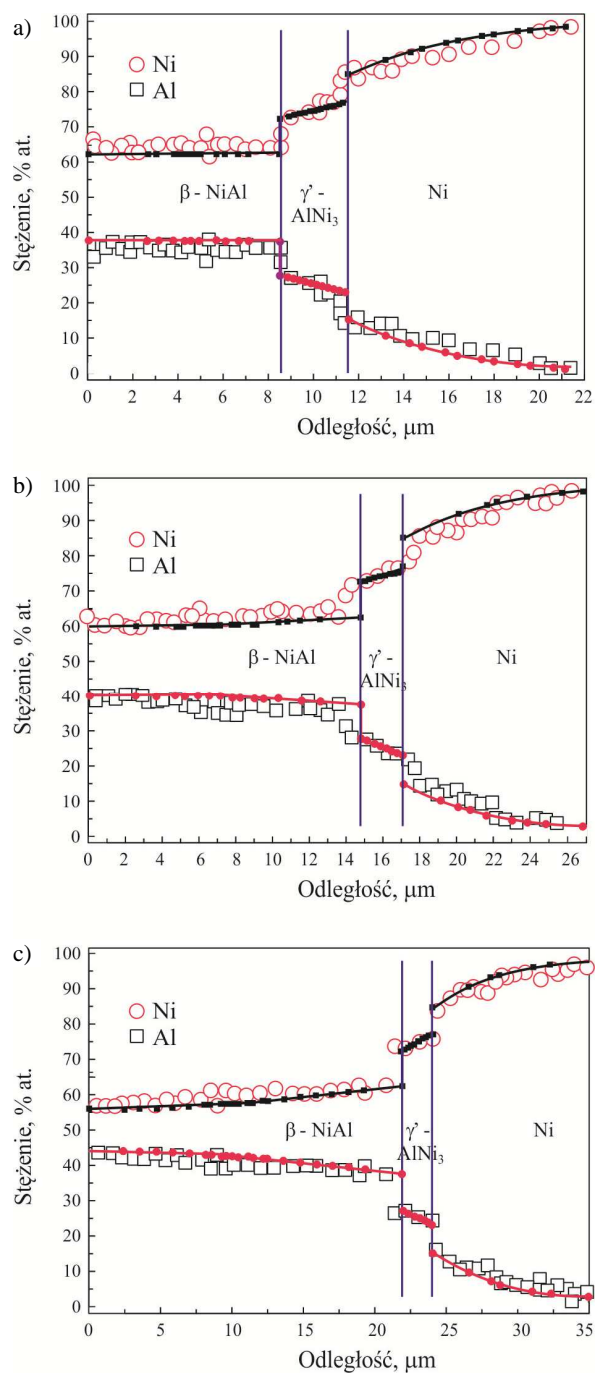


Rys. 38. Mikrostruktura połączenia dyfuzyjnego Cu-Sn – proces dyfuzji reakcyjnej pomiędzy Cu i Sn; temperatura procesu $T = 200^\circ\text{C}$, czas $t = 336$ h, na podstawie [18]

Prowadzono badania kinetyki procesu wydzielenia się kryształów faz pośrednich pomiędzy czystymi składnikami Cu i Sn (rys. 39.). Stwierdzono, że kinetyka procesu dyfuzji określona numerycznie dla przyjętego modelu jest zbliżona do wyznaczonej eksperymentalnie. Początkowy gwałtowny przyrost objętości warstwy kryształów Cu_3Sn i Cu_6Sn_5 był spowodowany metodyką przygotowania próbek – stosowano ścisnienie izostatyczne HIP.



Rys. 39. Zależność szerokości warstwy dyfuzyjnej kryształów fazy Cu_3Sn (a) i fazy Cu_6Sn_5 (b) od czasu; temperatura procesu $T = 200^\circ\text{C}$, na podstawie [18]

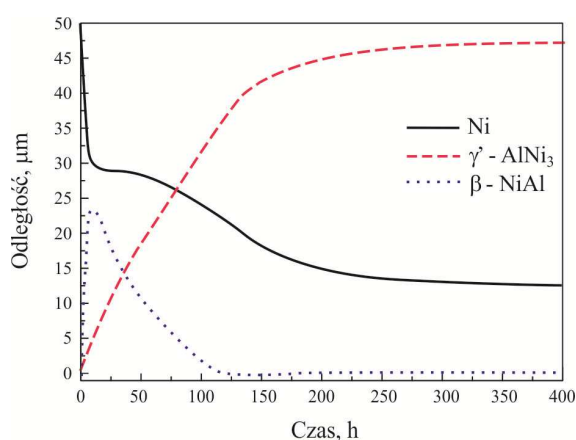


Rys. 40. Rozkład stężenia Ni i Al w kryształach fazy β -NiAl i Ni₃Al po aluminowaniu dla różnych czasów procesu CVD; temperatura: $T = 1273$ K, czas procesu 1 h (a), 2,5 h (b), 5 h (c)

Dyfuzja reakcyjna w stopie Ni-Al

Do symulacji procesu tworzenia warstw złożonych z kryształów faz międzymetalicznych układu równowagi fazowej Ni-Al przyjęto również model opisujący wzrost kryształów wielu faz (podrozdz. 6.2). Stwierdzono możliwość stosowania tego modelu także do symulacji numerycznej procesu aluminowania metodą chemicznego osadzania z fazy gazowej (CVD) podłoża czystego niklu.

Aluminium dostarczone podczas eksperymentu do powierzchni podłoża w postaci gazowej w procesie CVD prowadzonego w temperaturze 1000°C reaguje z niklem i powoduje wydzielanie się kryształów fazy pośredniej β -NiAl i γ' -Ni₃Al o różnych rozmiarach. Kryształy fazy β -NiAl mają większe rozmiary w porównaniu z kryształami fazy γ' -Ni₃Al. Istotne jest zatem opracowanie modeli umożliwiających w procesie symulacji numerycznej określenie warunków procesu i prognozowanie rozmiarów kryształów poszczególnych tych faz oraz ustalenie sekwencji ich powstawania (rys. 40.).



Rys. 41. Kinetyka przemiany fazowej kryształów fazy β -NiAl i Ni₃Al w procesie aluminowania metodą CVD; temperatura procesu $T = 1273$ K, czas $t = 5$ h

Prowadzono analizę kinetyki procesu wydzielania się kryształów faz pośrednich β -NiAl i γ' -Ni₃Al podczas aluminowania podłoża niklu. Czas procesu aluminowania wynosił kolejno 1; 2,5 oraz 5 h. Stwierdzono, że ciągły dopływ aluminium w fazie gazowej do powierzchni zapewnia wzrost kryształów fazy β -NiAl. Zakończenie procesu aluminowania jest jednocześnie początkiem przemiany fazowej β -NiAl \rightarrow γ' -Ni₃Al, trwającej do uzyskania stabilności termodynamicznej (rys. 41.).

7. DYFUZJA WZAJEMNA W TRÓJSKŁADNIKOWYCH UKŁADACH WIELOFAZOWYCH

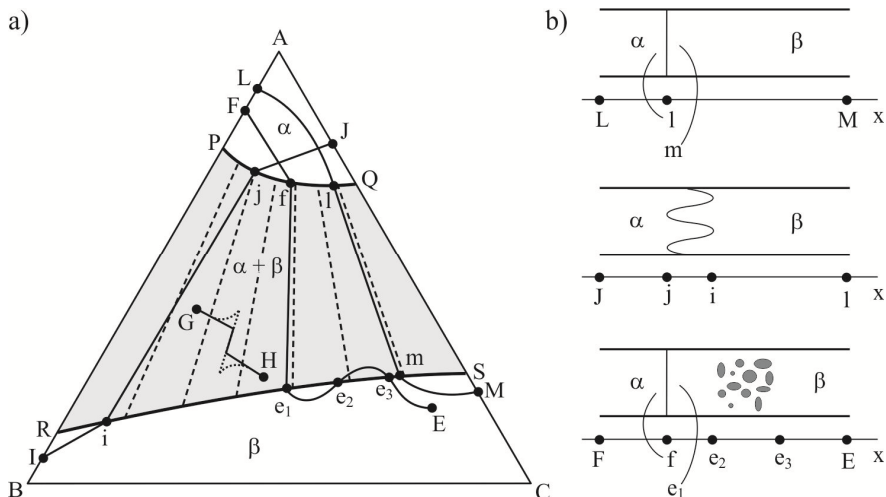
7.1. Wprowadzenie

Zagadnienia dotyczące zakresu dyfuzji reakcyjnej rozważano, przyjmując sekwencyjny wzrost kryształów faz pośrednich. Proces dyfuzji reakcyjnej w układach wieloskładnikowych (trój- i więcejskładnikowych) są jednak bardziej złożone [96-102]. W procesie transportu masy często tworzą się obszary współistnienia kilku faz. Ważne jest więc opracowanie algorytmu modelowania procesów dyfuzji w wieloskładnikowych układach równowagi fazowej. W modelu dyfuzji wzajemnej w trójskładnikowych układach równowagi fazowej uwzględniono możliwość modelowania ilościowego transportu masy w przestrzeniach współistnienia tworzących się kryształów poszczególnych faz. Do schematu ewolucji dyfuzji wprowadzono określenie ścieżki dyfuzji [65, 103] – krzywa na izotermicznym przekroju stopu trójskładnikowego układu równowagi fazowej wskazuje jego średni skład chemiczny, w którym zachodzi proces dyfuzji (rys. 42.).

Przebieg ścieżki dyfuzji na wykresie układu równowagi fazowej zależy od warunków początkowych procesu dyfuzji, przede wszystkim od składu chemicznego pary dyfuzyjnej, wartości współczynnika dyfuzji pierwiastków oraz wartości potencjału dyfuzji.

W obrębie obszarów dwufazowych (np. $\alpha + \beta$) istotne jest położenie ścieżki dyfuzji względem konod (linii splotu), ponieważ łączy skład chemiczny poszczególnych faz będących w równowadze. Jeżeli ścieżka dyfuzji przecina konody, tworzy się strefa dwufazowa (rys. 42., IJ – ścieżka dyfuzji w obszarze dwufazowym przecina konody). Jeżeli jednak ścieżka dyfuzji pokrywa się z konodą, obszar dwufazowy nie powstanie (rys. 42., LM – ścieżka dyfuzji w obszarze dwufazowym przebiega wzdłuż konody).

Ścieżka dyfuzji przecina na wykresie równowagi fazowej granice obszaru występowania faz ($\alpha/\alpha+\beta$ i $\alpha+\beta/\beta$) w punktach położonych na tej samej konodzie, odpowiadających składowi chemicznemu faz w równowadze [104]. Przykładowo, przebieg ścieżki dyfuzji FE zaczyna się w punkcie F i przechodzi przez obszar jednofazowy Ff (obszar α). Następnie przecina obszar występowania dwóch faz $\alpha + \beta$. Ścieżka w obszarze fe_1 przechodzi wzdłuż konody, nie wytworzy się zatem obszar współistnienia dwóch faz (model morfologii strefy dyfuzyjnej podobny jak w przypadku dyfuzji wzdłuż ścieżki dyfuzji LM ,



Rys. 42. Przekrój izotermiczny trójskładnikowego układu równowagi fazowej, gdzie kolor szary – obszar dwufazowy, kolor biały – obszar jednofazowy, PQ , RS – granice faz $\alpha/\alpha + \beta$, $\alpha + \beta/\beta$, linie przerywane – konody (a), modele morfologii strefy dyfuzyjnej dla dyfuzji wzdłuż ścieżek dyfuzji LM , IJ i EF (b), na podstawie [67]

rys. 42b). Pomiedzy obszarem e_1e_2 ścieżka dyfuzji znajduje się w obszarze jednofazowym β . Punkt e_2 jest miejscem, gdzie ścieżka dyfuzji z powrotem wkracza w obszar występowania dwóch faz $\alpha + \beta$. Ostatecznie ścieżka w punkcie e_3 wraca do obszaru jednofazowego β i łączy się z punktem końcowym E . Model morfologii dla całej ścieżki dyfuzji określają jej przecięcia z konodami na diagramie równowagi fazowej. Morfologię dla całej ścieżki FE prezentuje rys. 42b.

7.2. Modelowanie reakcyjnej dyfuzji wzajemnej

Matematyczny opis przestrzeni współistnienia faz pośrednich podczas procesu dyfuzji w stopach trójskładnikowych jest zadaniem trudniejszym niż opis dyfuzji w stopach dwuskładnikowych, w których nie tworzą się przestrzenie międzyfazowe. Rozważano więc transport masy dla układu trójskładnikowego $A-B-C$. Przyjęto, że parę dyfuzyjną tworzą fazy α i β , w szczególności mogą to być pary typu α/β i $\alpha + \beta/\alpha + \beta$ (różniące się wartościami stężenia składników i objętością względną kryształów fazy α i β) albo $\alpha/\alpha + \beta$ lub $\beta/\alpha + \beta$ (rys. 43.).

W ilościowym opisie morfologii strefy dyfuzyjnej w trójskładnikowych układach równowagi fazowej przyjmuje się pojęcie przestrzeni współistnienia faz. Przestrzeń tę charakteryzuje się za pomocą parametru uporządkowania $0 \leq f \leq 1$ [105, 106]. Parametr uporządkowania f w obszarze współistnienia faz stanowi objętość względną kryształów jednej z faz:

$$f_\alpha + f_\beta = 1 \quad (165)$$

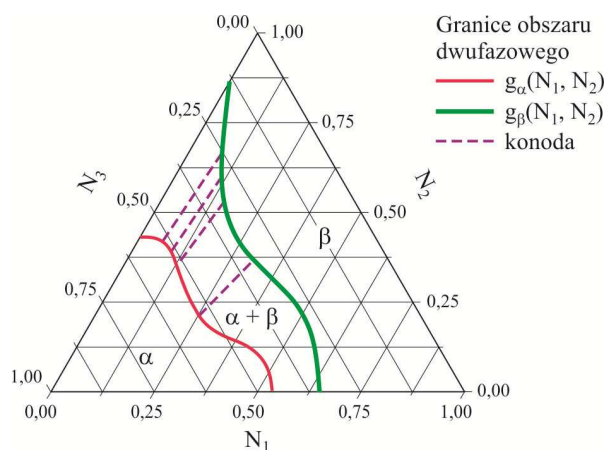
W obszarach jednofazowych dla odpowiednio $f_\alpha = 1$ i $f_\beta = 0$ w fazie α oraz $f_\alpha = 0$ i $f_\beta = 1$ w fazie β .

Średnie stężenie składnika w obszarze, w którym dwie fazy współistnieją w równowadze, jest określone zgodnie z regułą dźwigni:

$$\bar{c}_i = f c_{i,\alpha} + (1-f) c_{i,\beta}, \quad i = A, B, C \quad (166)$$

gdzie $c_{i,\alpha}$ i $c_{i,\beta}$ – stężenia składnika i w fazach α i β .

Rys. 43. Przekrój izotermiczny trójskładnikowego układu równowagi fazowej, obszary jednofazowe α i β oraz obszar współistnienia dwóch faz ($\alpha + \beta$); konody łączą wartości stężenia składników w równowadze termodynamicznej w fazach α i β



W obszarach jednofazowych ($f = 1$ lub $f = 0$) $\bar{c}_i = c_{i,\alpha}$ lub $\bar{c}_i = c_{i,\beta}$.

Średnie stężenie składników stopu $\bar{c}_i = \bar{c}_i(t, x)$ oraz średnie ich ułamki molowe $\bar{N}_i = \bar{N}_i(t, x)$ są dane zależnościami:

$$\bar{c} = \frac{1}{\Omega} = \sum_{i=1}^3 \bar{c}_i \quad (167)$$

$$\bar{N}_i \bar{c} = \bar{c}_i, \quad i = 1, 2, 3 \quad (168)$$

Równanie na średnią wartość stężenia i -tego składnika $\bar{c}_i = \bar{c}_i(x, t)$ otrzymuje się z zasady zachowania masy:

$$\frac{\partial \bar{c}_i}{\partial t} = - \frac{\partial \bar{J}_i}{\partial x} \quad (169)$$

Średnia wartość strumienia całkowitego \bar{J}_i zgodnie z metodą dwóch prędkości [7] jest sumą wartości strumienia dyfuzji $\bar{J}_i^d = -\bar{D}_i \frac{\partial \bar{c}_i}{\partial x}$ i strumienia dryftu $\bar{J}_i^{dryft} = \bar{c}_i \bar{v}^{dryft}$:

$$\frac{\partial \bar{c}_i}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(\bar{D}_i \frac{\partial \bar{c}_i}{\partial x} - \bar{c}_i \bar{v}^{dryft} \right), \quad i = A, B, C \quad (170)$$

Przyjmuje się, że wartość współczynnika dyfuzji \bar{D}_i i -tego składnika zależy od składu fazowego stopu zgodnie z równaniem:

$$\bar{D}_i = D_{i,\alpha} \frac{\partial c_{i,\alpha}}{\partial \bar{c}_i} + D_{i,\beta} \frac{\partial c_{i,\beta}}{\partial \bar{c}_i} \quad (171)$$

Prędkość dryftu w równaniu (170) jest dana zależnością:

$$\bar{v}^{dryft} = -\sum_i \Omega_i \bar{c}_i \bar{v}_i^d \quad (172)$$

gdzie: $\bar{v}_i^d = -\bar{D}_i \frac{\partial \ln \bar{c}_i}{\partial x}$ – prędkość dyfuzji,

Ω_i – objętość molowa i -tego składnika.

Zagadnienie kinetyki dyfuzji w wielofazowych trójskładnikowych układach równowagi fazowej wymagają jednak dalszego uściślenia. Jak dotąd nie określono m.in. kryteriów pozwalających na ustalenie kinetyki wzrostu kryształów wszystkich faz i przestrzeni międzyfazowych (np. powstających w procesie CVD). Aby dokonać pełniejszej charakterystyki takiego procesu, przyjęto dodatkowe kryterium – lokalną produkcję entropii, wyprowadzoną w metodzie dwuprędkości i daną zależnością:

$$A^s = -\frac{1}{T} \sum_{i=1}^r \rho_i v_i^d \text{grad } \mu_i^{ch} - \frac{1}{T} \sum_{i=1}^r (\rho_i \Omega_i^m \sigma) : \text{grad } v_i + \left(\frac{1}{T} \sum_{i=1}^r \rho_i v_i^d \mu_i^{ch} - \frac{1}{T^2} \sum_{i=1}^r \rho_i v_i^d u_i - \frac{J^q}{T^2} \right) \text{grad } T \quad (173)$$

Wprowadzenie lokalnej produkcji entropii umożliwia wyznaczenie punktu przecięcia ścieżki dyfuzji z granicami fazowymi wykresu równowagi fazowej.

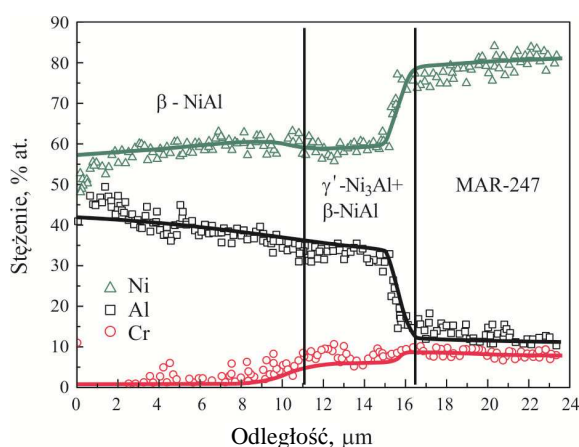
Przedstawiony model pozwala również na wyznaczenie ścieżki dyfuzji (po obliczeniu wartości stężenia wszystkich składników stopu). Ścieżka dyfuzji w obszarze dwufazowym przebiega wzdłuż jednej z konod lub je przecina. W pierwszym przypadku obszar dwufazowy nie powstaje, w drugim zaś – two-

rzy się obszar, w którym dwie fazy współistnieją w równowadze. Objętość względną kryształów tych faz w stopie oblicza się z reguły dźwigni (warunek – są znane równania konod przecinanych przez ścieżkę dyfuzji). Skład chemiczny kryształów faz w równowadze jest określony w punktach przecięcia konod z granicami fazowymi.

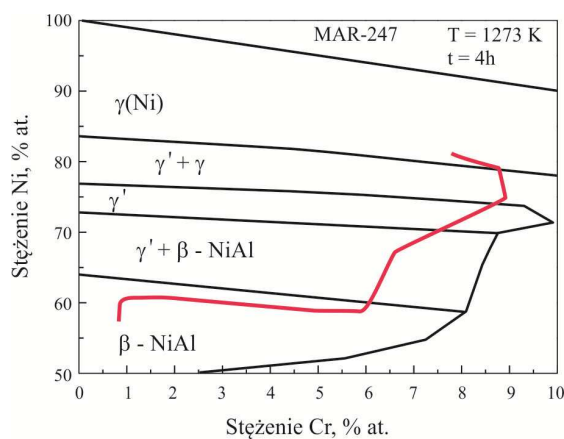
7.3. Symulacja numeryczna dyfuzji reakcyjnej w nadstopie niklu MAR-247

Do symulacji procesów dyfuzji reakcyjnej w nadstopie niklu MAR-247 [19] przyjęto model opisujący proces dyfuzji wzajemnej w trójskładnikowych układach równowagi fazowej (podrozdz. 7.2). Skład chemiczny nadstopu MAR-247 zredukowano do stężenia trzech podstawowych składników Ni, Al i Cr. Określono zmianę stężenia tych składników w stopie oraz skład chemiczny kryształów fazy pośredniej β -NiAl powstałej podczas aluminowania (rys. 44.).

Rys. 44. Rozkład stężenia Ni, Al i Cr w wytworzonej warstwie wierzchniej na podłożu stopu MAR-247 w funkcji odległości od powierzchni; temperatura procesu $T = 1273$ K, czas $t = 4$ h



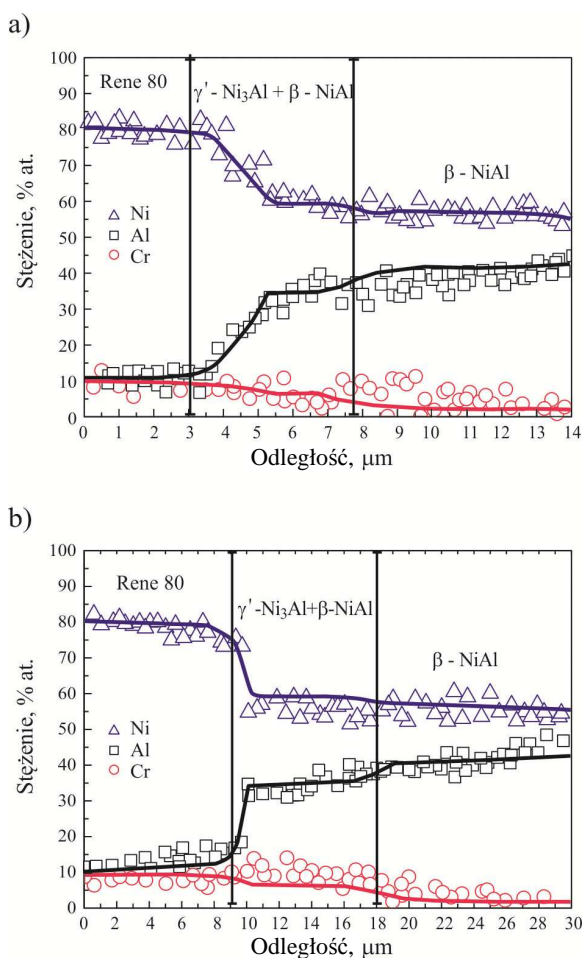
Rys. 45. Ścieżka dyfuzji w procesie dyfuzji reakcyjnej trójskładnikowego stopu układu równowagi fazowej Ni-Al-Cr; temperatura procesu $T = 1273$ K, czas: $t = 4$ h



Jednocześnie ustalono ścieżkę dyfuzji powstałą podczas procesu aluminowania nadstopu MAR-247 (rys. 45.). Stwierdzono, że ścieżka dyfuzji rozpoczyna się na powierzchni nadstopu MAR-247, natomiast kończy się w strefie wytworzonej warstwy złożonej z kryształów fazy β -NiAl. Ścieżka dyfuzji przechodzi przez obszar fazy γ' oraz dwa obszary dwufazowe $\gamma + \gamma'$ i $\gamma' + \beta$ -NiAl.

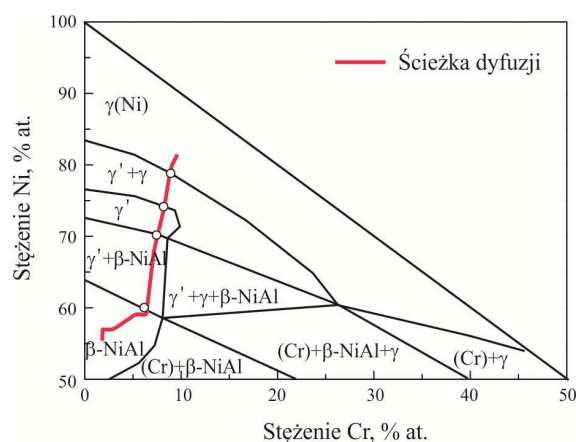
7.4. Symulacja numeryczna dyfuzji reakcyjnej w nadstopie niklu Rene-80

Do symulacji procesu dyfuzji reakcyjnej w nadstopie Rene-80 [20] przyjęto również model opisujący proces dyfuzji wzajemnej w trójskładnikowych układach równowagi fazowej (podrozdz. 7.2). Skład chemiczny nadstopu Rene-80 ograniczono do trzech głównych składników Ni, Al i Cr, następnie określono rozkład ich stężenia (rys. 46.).

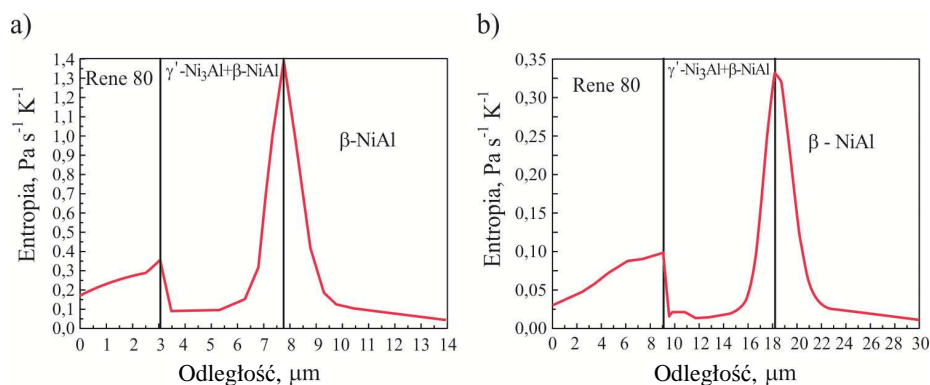


Rys. 46. Rozkład stężenia Ni, Al i Cr w warstwie dyfuzyjnej na podłożu nadstopu Rene-80 w funkcji odległości od powierzchni; temperatura procesu $T = 1273$ K, czas 2 h (a), 5 h (b)

Ścieżkę dyfuzji ustalono również dla procesu aluminiowania nadstopu Rene-80 (rys. 47.). Ścieżka dyfuzji przechodzi od powierzchni podłoża stopu Rene-80 do strefy warstwy złożonej z kryształów fazy β -NiAl przez obszar fazy γ' oraz dwa obszary dwufazowe $\gamma + \gamma'$ i $\gamma' + \beta$ -NiAl.



Rys. 47. Ścieżka dyfuzji procesu dyfuzji reakcyjnej w warstwie dyfuzyjnej na podłożu nadstopu Rene-80; temperatura procesu $T = 1273$ K



Rys. 48. Zależność entropii w wytworzonej warstwie aluminiowej na podłożu nadstopu Rene-80 w funkcji odległości od powierzchni; temperatura procesu $T = 1273$ K, czas 2 h (a), 5 h (b)

Opracowany model umożliwia także obliczenie produkcji entropii w procesie aluminiowania nadstopu Rene-80 (rys. 48.). Wyodrębniono dwa maksima funkcji entropii odwzorowujące granice między poszczególnymi fazami. Otrzymane zależności wartości entropii w funkcji odległości od powierzchni podłoża pozwalają także na ustalenie rodzaju faz pośrednich tworzących się podczas dyfuzji reakcyjnej. Ponadto umożliwiają określenie objętości względnej wydzielanych kryształów fazy pośredniej.

8. WYBRANE NIEROZWIĄZANE PROBLEMY TRANSPORTU MASY

8.1. Wprowadzenie

Teoria dyfuzji jest przedmiotem zainteresowania specjalistów i ośrodków naukowych od około 150 lat. Wciąż jednak jest wiele niepoznanych dotąd zjawisk występujących podczas procesu transportu masy, do których należą: metoda jednoznacznego szacowania wartości współczynnika dyfuzji, dyfuzja w przestrzeniach dwu- i trójwymiarowych, dyfuzja w układach cztero- i więcejskładnikowych, sposób wyznaczania jednoznacznej ścieżki dyfuzji.

8.2. Metoda Boltzmana–Matano wyznaczania współczynników dyfuzji dla wieloskładnikowych układów równowagi fazowej

Podstawą do określenia wartości cząstkowych współczynników dyfuzji w wieloskładnikowych układach równowagi fazowej jest znana metoda obliczania współczynnika dyfuzji wzajemnej w dwuskładnikowych układach równowagi fazowej – metoda Boltzmana–Matano oraz jej modyfikacje. Pozwala na wyznaczenie wartości współczynnika dyfuzji wzajemnej na podstawie eksperymentalnego rozkładu wartości stężenia składników stopu.

Przyjęto możliwość rozważenia pary dyfuzyjnej złożonej z dwóch składników A i B , których początkowe ułamki molowe wynoszą odpowiednio N_B^- i N_B^+ . Ułamek molowy składnika A wyznaczono z zależności $N_A + N_B = 1$.

Przygotowaną parę dyfuzyjną wygrzewano w czasie t , przy założeniu, że gradient wartości stężenia składnika na krawędzi jest stały. Przyjęto więc następujące warunki brzegowe:

$$N_B = N_B^- \quad \text{dla} \quad x < 0 \quad \text{i} \quad t = 0$$

$$N_B = N_B^+ \quad \text{dla} \quad x > 0 \quad \text{i} \quad t = 0$$

gdzie „-” oraz „+” oznaczają końce pary dyfuzyjnej.

W metodzie zastosowano wyrażenie Boltzmana [107]:

$$\lambda = \lambda(N_B) = x/\sqrt{t} \quad (175)$$

Po podstawieniu równania (175) do różniczeki $\partial N_B/\partial t$ oraz $\partial N_B/\partial x$ otrzymuje się:

$$\left. \begin{aligned} \frac{\partial N_B}{\partial t} &= \frac{\partial N_B}{\partial \lambda} \frac{\partial \lambda}{\partial t} = -\frac{1}{2} \frac{x}{\sqrt{t^3}} \frac{\partial N_B}{\partial \lambda} \\ \frac{\partial N_B}{\partial x} &= \frac{\partial N_B}{\partial \lambda} \frac{\partial \lambda}{\partial x} = \frac{1}{\sqrt{t}} \frac{\partial N_B}{\partial \lambda} \end{aligned} \right\} \quad (176)$$

Uwzględnienie układu równań (176) w zależności Darkena prowadzi do uzyskania wyrażenia w postaci:

$$-\frac{1}{2} \frac{x}{\sqrt{t^3}} \frac{\partial N_B}{\partial \lambda} = \frac{\partial}{\partial x} \left(\tilde{D} \frac{1}{\sqrt{t}} \frac{\partial N_B}{\partial \lambda} \right) = \frac{1}{t} \frac{\partial}{\partial \lambda} \left(\tilde{D} \frac{\partial N_B}{\partial \lambda} \right) \quad (177)$$

Dodatkowo, korzystając z równania (175), otrzymuje się równanie (177) określone transformacją Boltzmana:

$$-\frac{\lambda}{2} \frac{\partial N_B}{\partial \lambda} = \frac{\partial}{\partial \lambda} \left(\tilde{D} \frac{\partial N_B}{\partial \lambda} \right) \quad (178)$$

Matano [108] wprowadził transformację Boltzmana (178), aby wyznaczyć wartości współczynnika dyfuzji. Całkowanie równania (178) między ułamkiem molowym składnika B na krawędzi i ułamkiem molowym składnika stopu celem ustalenia wartości współczynnika dyfuzji N_B^* ($N_B^- < N_B^* < N_B^+$) prowadzi do uzyskania równania:

$$-\frac{1}{2} \int_{N_B^-}^{N_B^*} \lambda dN_B = \tilde{D} \frac{\partial N_B}{\partial \lambda} \Big|_{N_B^-}^{N_B^*} \quad (179)$$

Przyjmując, że obliczenia są wykonywane dla danej chwili czasu t oraz uwzględniając równanie (175), otrzymuje się zależność:

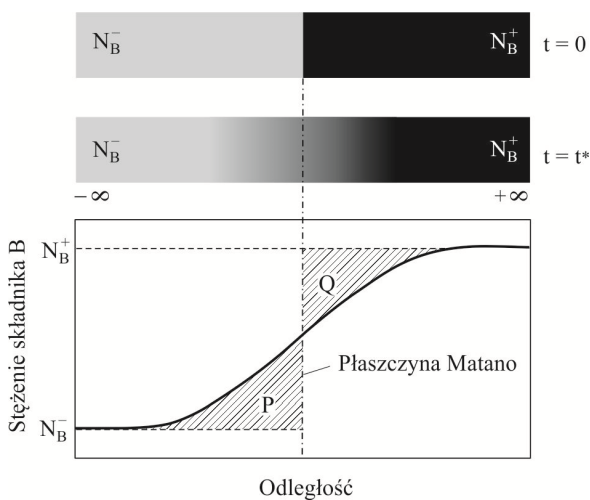
$$-\frac{1}{2} \int_{N_B^-}^{N_B^*} x dN_B = \tilde{D} t \left(\frac{dN_B}{dx} \right) \Big|_{N_B^-}^{N_B^*} \quad (180)$$

lub w postaci równoważnej:

$$\tilde{D}(N_B^*) = -\frac{1}{2t} \left(\frac{dx}{dN_B} \right) \Bigg|_{N_B^*} \int_{N_B^-}^{N_B^*} x dN_B \quad (181)$$

$$\int_{N_B^-}^{N_B^*} x dN_B = 0 \quad (182)$$

Równanie (182) określa płaszczyznę początkowego styku – płaszczyznę Matano. Położenie płaszczyzny Matano można wyznaczyć na podstawie eksperymentalnych wartości rozkładu stężenia składnika. Przyjmuje się położenie, dla którego pola powierzchni P i Q są sobie równe $P = Q$ (rys. 49.).

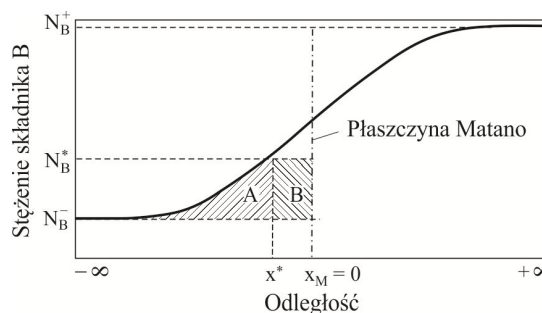


Rys. 49. Schemat wyznaczania płaszczyzny Matano

Całkując równanie (181), otrzymujemy tę zależność w postaci:

$$\tilde{D}(N_B^*) = -\frac{1}{2t} \left(\frac{\partial x}{\partial N_B} \right) \Bigg|_{N_B^*} \left[x^* (N_B^* - N_B^-) - \int_{-\infty}^{x^*} (N_B - N_B^-) dx \right] \quad (183)$$

Wartość wyrażenia w nawiasie kwadratowym równania (183) obrazuje pola powierzchni A i B : $\tilde{D}(N_B^*) = -\frac{1}{2t} \left(\frac{\partial x}{\partial N_B} \right) \Bigg|_{N_B^*} [A + B]$ (rys. 50.).



Rys. 50. Schemat określania wartości całki opisanej w równaniu (183)

Równanie (183) pozwala na wyznaczenie wartości współczynnika dyfuzji wzajemnej w dwuskładnikowym układzie równowagi fazowej. Opracowano dotychczas kilka jego modyfikacji do określania wartości cząstkowego współczynnika dyfuzji składników w stopach wieloskładnikowych. Są one jednak poprawne tylko w punkcie charakteryzującym położenie płaszczyzny Kirkendalla [109].

Uogólnienia przyjęte do rozwiązania tego zadania polegają na zastosowaniu w obliczeniach uogólnionej metody Darkena zamiast drugiego prawa Ficka. W tym przypadku równanie (178) zastępuje się jego ogólną postacią [109]:

$$-\frac{\lambda}{2} \frac{dN_i}{d\lambda} = \frac{d}{d\lambda} \left(D_i \frac{dN_i}{d\lambda} + t^{1/2} N_i v^{drift} \right), \quad i = 1, 2, \dots, r \quad (184)$$

Równanie (184) jest jednak prawdziwe tylko w punkcie określającym położenie płaszczyzny Kirkendalla. Wynika to z faktu, że tylko w tym punkcie znana jest wartość prędkości dryftu dana zależnością:

$$v^{drift}(t, x_K) = \frac{x_K}{2t} \quad (185)$$

W wyniku całkowania części równania (184) oraz po dokonaniu podobnych transformacji jak w metodzie Boltzmanna–Matano wartość współczynnika dyfuzji chemicznej w położeniu płaszczyzny Kirkendalla można przybliżyć za pomocą równania:

$$D_i(N_i^* = N_i^*(t, x_K)) = -\frac{1}{2t} \left(\frac{\partial x}{\partial N_i} \right)_{N_i^*} \left[x^* (N_i^* - N_i^{-\infty}) - \int_{-\infty}^{x^*} (N_i - N_i^{-\infty}) dx + (N_i^* - N_i^{-\infty}) \frac{x_K}{2t^{1/2}} \right], \quad i = 1, 2, \dots, r \quad (186)$$

Ustalenie materiałowych danych kinetycznych procesu ma kluczowe znaczenie w rozwoju teorii dyfuzji. W związku z tym metody pozwalające na określenie wartości współczynnika dyfuzji składników w stopach wieloskładnikowych są niezwykle ważne w dalszych rozważaniach dotyczących teorii transportu masy.

8.3. Modelowanie dyfuzji w przestrzeniach dwu- i trójwymiarowych

Znane są próby rozwiązywania problemów dyfuzji w dwóch wymiarach, nie są one jednak do końca poprawne. Analiza danych literaturowych [110-112] wskazuje, że w dotychczas przyjętych modelach nie uwzględniono ruchu obrotowego kryształów ziaren spowodowanych różnymi wartościami prędkości dyfuzji składników.

Podstawowym więc zagadnieniem w rozwiązywaniu równania zachowania masy w dwóch wymiarach jest określenie wartości prędkości dryftu. Prędkość dryftu można ustalić z równania ciągłości objętości:

$$\operatorname{div}\left(v^{dryft} + \sum_{i=1}^r \Omega_i^m \rho_i v_i^d\right) = 0 \quad (187)$$

W przestrzeni wielowymiarowej (w odróżnieniu od jednowymiarowej) brak możliwości pozbycia się operatora dywergencji w równaniu (187) prowadzi do uzyskania równania Poissona. Dywergencję z definicji określa więc wyrażenie:

$$\operatorname{div}v = \frac{\partial v_x}{\partial x} + \frac{\partial v_y}{\partial y} + \frac{\partial v_z}{\partial z} \quad (188)$$

gdzie $v = [v_x, v_y, v_z]$ jest wektorem.

Aby rozwiązać zależność (187), należy ją doprowadzić do równania Poissona:

$$\operatorname{div}(\operatorname{grad} u^{dryft}) = -f(x, y) \quad (189)$$

gdzie: u^{dryft} – potencjał dryftu,

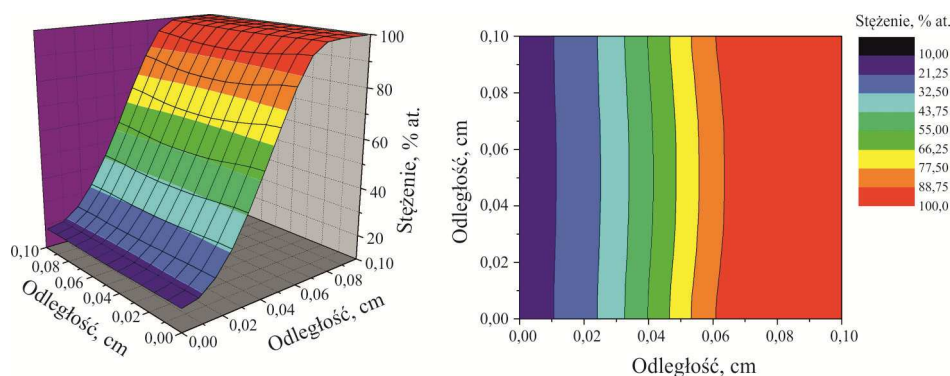
$v^{dryft} = \operatorname{grad} u^{dryft}$, $f(x, y)$ – znane funkcje,

$$f(x, y) = \operatorname{div}\left(\sum_{i=1}^r \Omega_i^m \rho_i v_i^d\right).$$

Równanie (189) można rozwiązać wieloma metodami, m.in. metodą iteracyjną, wówczas przyjmuje ono postać zdyskretyzowaną:

$${}^{(n+1)}u_{k,l}^{dryft} = \frac{({}^{(n)}u_{k-1,l}^{dryft} + {}^{(n)}u_{k+1,l}^{dryft})\Delta y^2 + ({}^{(n)}u_{k,l-1}^{dryft} + {}^{(n)}u_{k,l+1}^{dryft})\Delta x^2 - \Delta x^2 \Delta y^2 f_{k,l}}{2(\Delta x^2 + \Delta y^2)} \quad (190)$$

Wartość potencjału u^{dryft} wyznacza się z równania (190) dla każdego kroku czasowego. Określony rozkład wartości stężenia w układzie dwuskładnikowym $A-B$ przedstawiono na rys. 51. Jednocześnie określono wartości prędkości dryftu w kierunku składowej x i y (rys. 52.).



Rys. 51. Rozkład stężenia składnika B dla dwuwymiarowego modelu dyfuzji wzajemnej w układzie dwuskładnikowym $A-B$

Wartości prędkości dryftu ustalono po wprowadzeniu upraszczającego założenia, że obrót układu jest równy zero. Potencjał chemiczny poszczególnych składników jest jednak generowany przez taki obrót. Niezbędna jest zatem zmiana w równaniu zachowania gęstości objętości:

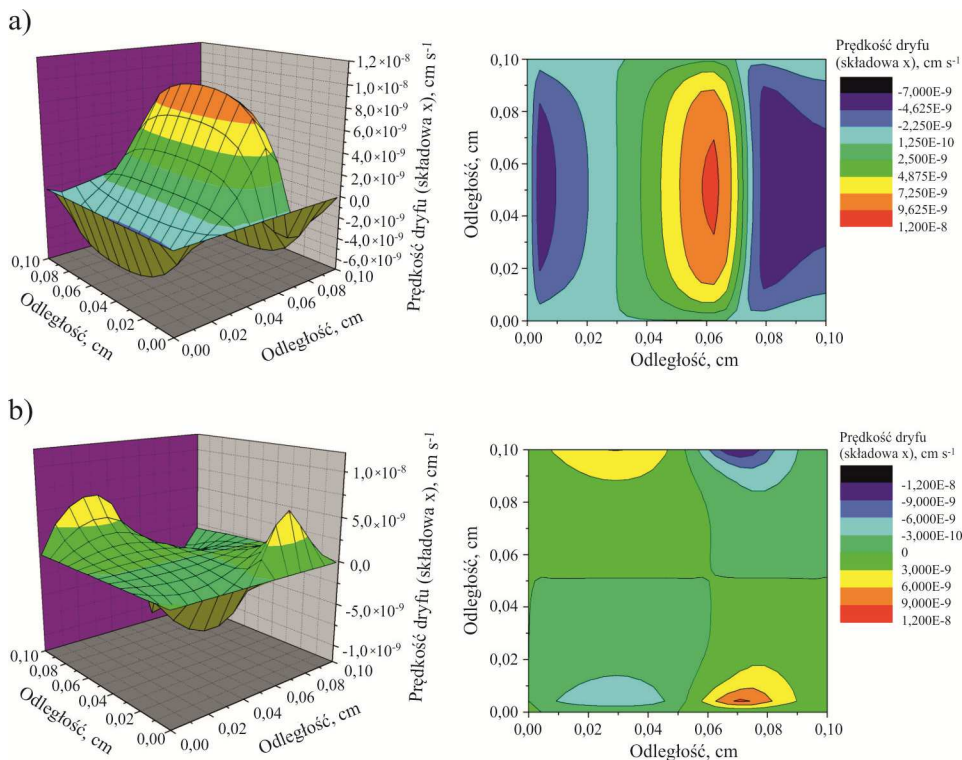
$$\text{div rot } v = 0 \quad (191)$$

W dotychczas stosowanej definicji zasady zachowania gęstości objętości występuje zależność:

$$\text{div} \left(v^{dryft} + \sum_{i=1}^r \Omega_i^m \rho_i v_i^d + \text{rot} v^{dryft} \right) = \text{div} \left(v^{dryft} + \sum_{i=1}^r \Omega_i^m \rho_i v_i^d \right) = 0 \quad (192)$$

Analiza równania (192) w przestrzeni wielowymiarowej potwierdza brak wpływu ruchu obrotowego kryształów ziaren spowodowanych różnymi wartościami prędkości dyfuzji składników. Zasada zachowania gęstości objętości

powinna więc być zmodyfikowana w celu poprawnego wyznaczenia numerycznych wartości stężeń podczas procesu dyfuzji w przestrzeniach wielowymiarowych.

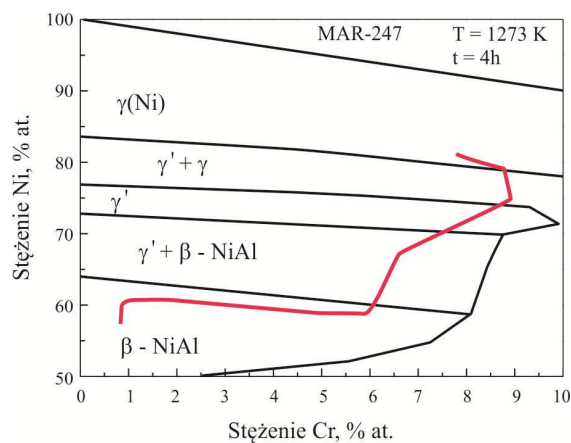


Rys. 52. Rozkład prędkości dryftu dla dwuwymiarowego modelu dyfuzji wzajemnej w układzie dwuskładnikowym $A-B$ dla składowych w kierunku: a) x , b) y

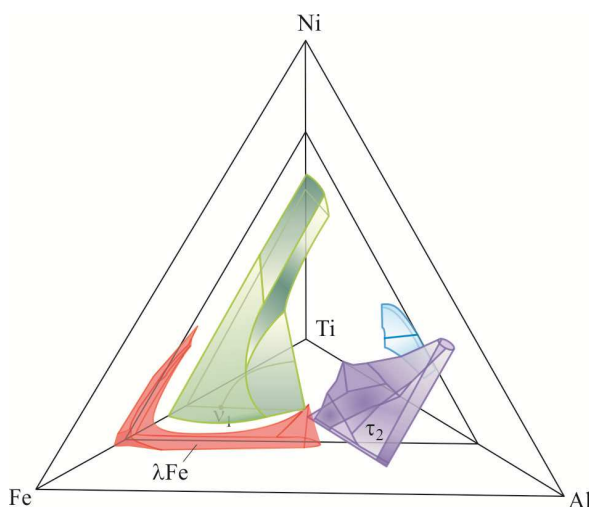
8.4. Modelowanie dyfuzji reakcyjnej dla stopów cztero- i więcejskładnikowych

Dotychczas rozważano modelowanie procesu dyfuzji reakcyjnej w stopach trójskładnikowych (rozd. 6.). Podstawą przyjęcia takiego modelu była analiza układu równowagi fazowej przedstawionego za pomocą trójkąta składu chemicznego. Przykładowy fragment układu równowagi fazowej dla stopu Ni-Al-Cr przedstawiono na rys. 53.

Ustalono jednocześnie, że przy określaniu kinetyki procesu dyfuzji reakcyjnej w czteroskładnikowych układach równowagi fazowej należy uwzględnić wykres równowagi fazowej przedstawiony za pomocą czworościanu foremnego (rys. 54.).



Rys. 53. Fragment układu równowagi fazowej trójskładnikowego stopu Ni-Al-Cr – linia określa ścieżkę dyfuzji pomiędzy obszarami faz β -NiAl i γ (Ni)



Rys. 54. Czteroskładnikowy układ równowagi fazowej Ni-Al-Ti-Fe, na podstawie [113]

W literaturze trudno jest odnaleźć jednak wykresy układów równowagi fazowej w takiej postaci. Można zauważyć, że układ równowagi fazowej wraz ze zwiększeniem liczby składników przyjmuje postać figury geometrycznej o wymiarach odpowiadających o jeden mniej od liczby jego składników (3 składniki – 2 wymiary, 4 składniki – 3 wymiary itd.).

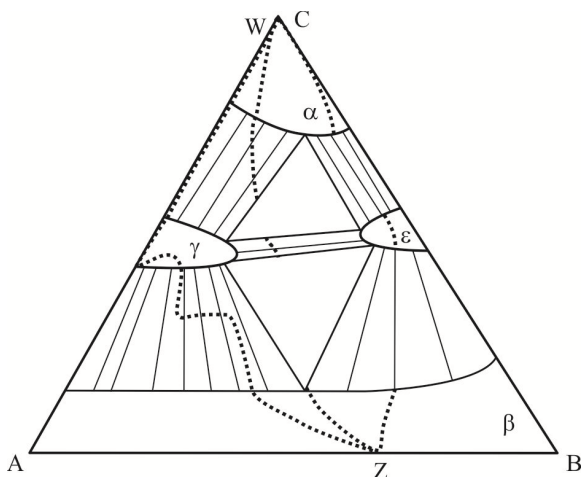
Przyjęto więc, że możliwym rozwiązaniem jest opracowanie metodą aproksymacji trójskładnikowego wykresu równowagi fazowej na podstawie znanych dwuskładnikowych wykresów równowagi fazowej składników układu.

Stopy stosowane w technice są zwykle wieloskładnikowe. W związku z tym do analizy zagadnienia dyfuzji niezbędne jest zastosowanie metody pozwalającej na szybki i dokładny sposób ich aproksymacji. Obecnie brak jest metody umożliwiającej analizę procesów dyfuzji w układach wieloskładniko-

wych i wielofazowych. Dotychczas nie opracowano również wielu wykresów wieloskładnikowych układów równowagi fazowej. Dopiero zastosowanie metody umożliwiającej zmniejszenie liczby składników stwarza nieograniczone narzędzie niezbędne do symulacji numerycznej procesów transportu masy w stopach wieloskładnikowych.

8.5. Ścieżka dyfuzji reakcyjnej w trójskładnikowych układach równowagi fazowej

Ważnym, aczkolwiek dotychczas nierozwiązanym zagadnieniem jest prawidłowe wyznaczenie ścieżki dyfuzji charakteryzującej transport masy podczas procesu dyfuzji reakcyjnej w trójskładnikowych układach równowagi fazowej. Przykładowe ścieżki dyfuzji określone na trójskładnikowym układzie równowagi fazowej przedstawia rys. 55. Przyjęto, że dyfuzja zachodzi w stopach o składzie chemicznym W i Z. Nie jest znana metoda ustalenia jednoznacznej ścieżki dyfuzji pomiędzy tymi składami chemicznymi.



Rys. 55. Ścieżki dyfuzji (linia przerywana) pomiędzy trójskładnikowymi stopami o składzie chemicznym W i Z

W prowadzonych rozważaniach przyjęto hipotezę, że rozwiązaniem jest określenie stopnia maksymalizacji produkcji entropii układu. Oznacza to, że należy wyznaczyć wszystkie możliwe ścieżki dyfuzji, a następnie ustalić, którą cechuje maksymalna produkcja entropii. Rozwiązanie równania określającego produkcję entropii dla każdej z możliwych ścieżek dyfuzji ma więc postać równania (110) (rozd. 2.8):

$$A^s = -\frac{1}{T} \sum_{i=1}^r \rho_i v_i^d \text{grad } \mu_i^{ch} - \frac{1}{T} \sum_{i=1}^r (\rho_i \Omega_i^m \sigma) : \text{grad } v_i + \\ + \left(\frac{1}{T} \sum_{i=1}^r \rho_i v_i^d \mu_i^{ch} - \frac{1}{T^2} \sum_{i=1}^r \rho_i v_i^d u_i - \frac{J^q}{T^2} \right) \text{grad } T$$

Określenie maksymalnej wartości produkcji entropii dla każdej z tych ścieżek dyfuzji skutkuje wyznaczeniem jednoznacznej drogi dyfuzji w stopie.

9. PODSUMOWANIE

Matematyczny opis dyfuzji wzajemnej w ciałach stałych od lat 70. XX w. opiera się na metodzie Darkena. Metoda ta przyjmuje założenie, że strumienie dyfuzji poszczególnych składników są różne:

$$j_i^d = D_i \nabla N_i \quad (193)$$

gdzie: D_i – współczynnik dyfuzji,
 N_i – ułamek molowy i -tego składnika.

Biorąc jednak pod uwagę prawo zachowania masy w układzie zamkniętym, suma wszystkich strumieni dyfuzji powinna być równa zero. W celu zbilansowania układu równań Darken zaproponował istnienie pewnej uśrednionej prędkości, nazywając ją prędkością dryftu. Ostatecznie zaproponował równanie opisujące strumień w następującej postaci:

$$J_i = D_i \nabla N_i + N_i v^{dryft} \quad (194)$$

gdzie v^{dryft} jest prędkością dryftu, natomiast ułamki molowe N_i w układzie r -składnikowym spełniają równanie $N_1 + N_2 + \dots + N_r = 1$.

Prędkość dryftu jest wyznaczana z zależności:

$$\sum_{i=1}^r J_i = 0 \Rightarrow v^{dryft} = - \sum_{j=1}^r D_j \nabla N_j \quad (195)$$

Wynikiem różnych strumieni dyfuzji w układzie wieloskładnikowym jest ruch ośrodka powodujący przesunięcie markerów. Przesunięcie to jest znane jako zjawisko Kirkendalla.

Efektowi Kirkendalla (różnicy w strumieniach dyfuzji) towarzyszą inne zjawiska. Jednym z nich jest wytworzenie naprężeń własnych podczas procesu dyfuzji wzajemnej. Podstawą modelu matematycznego jest metoda Darkena, która została uogólniona na wieloskładnikowe stopy. Wprowadzono również potencjał dyfuzji. Potencjał ten jest określany jako suma potencjałów chemicznego i mechanicznego:

$$\mu_i = \mu_i^{ch} + \mu_i^m \quad (196)$$

gdzie μ_i^{ch} , μ_i^m – odpowiednio potencjał chemiczny i mechaniczny działający na i -ty składnik.

Matematyczną interpretację efektu Kirkendalla oparto na następujących założeniach:

- cząstkowe strumienie dyfuzji składników powodują strumień wakansów przepływający przez parę dyfuzyjną,
- wakanse powstają i zanikają na dyslokacjach, tworząc wiele płaszczyzn Kirkendalla.

Po raz pierwszy eksperymentalny dowód istnienia wielu płaszczyzn Kirkendalla przedstawił M.J.H. van Dal. Matematyczny opis modelu Darkena oraz powstawania wielu płaszczyzn Kirkendalla opiera się na założeniu niezerowego strumienia wakansów. Oznacza to, że w materiale istnieje wiele dyslokacji (źródła wakansów). Defekty te w warunkach podwyższonej temperatury i dużego obciążenia powodują powstawanie pustek – jest to tzw. efekt Frenkla. Czas relaksacji defektów τ_v wyrażono za pomocą średniej drogi swobodnej wakansów L_v oraz ich współczynników dyfuzji D_v :

$$\tau_v = \frac{L_v^2}{D_v} \quad (197)$$

Bardzo ważnym zagadnieniem jest matematyczny opis procesu dyfuzji reakcyjnej – powstawanie oraz rozrost kryształów nowych faz pośrednich na skutek reakcji pomiędzy składnikami pary dyfuzyjnej. Opisano proces dyfuzji wzajemnej, podczas której występują oddziaływania masy badanego układu z otoczeniem. W takim przypadku strumień masy jest różny od zera – masa układu ulega więc zmianie. Podstawą matematycznego modelu jest określenie wartości strumienia dyfundującego składnika na granicy międzyfazowej – fazy stałej i fazy gazowej (węgiel, azot). Prawo zachowania masy na takiej granicy opisuje równanie:

$$\beta(N_C^{eq} - N_C^s(t)) = -D_C^I \frac{\partial N_C}{\partial x} \quad (198)$$

gdzie: N_C^{eq} – ułamek molowy węgla w fazie gazowej w równowadze termodynamicznej,

$N_C^s(t)$ – ułamek molowy węgla w funkcji czasu na granicy międzyfazowej,

D_C^I – współczynnik dyfuzji węgla,

N_C – ułamek molowy węgla w stopie,

β – współczynnik transportu masy.

Proces dyfuzji reakcyjnej cechuje się brakiem wzajemnej rozpuszczalności składników bądź jest on ograniczony przy jednoczesnym tworzeniu się fazy

pośredniej. Dyfuzja w takich stopach prowadzi do utworzenia kryształów – ziaren nowej fazy pośredniej na granicy międzyfazowej, różniącej się strukturą krystaliczną od składników stopu. Wzrost kryształów fazy pośredniej jest powodowany różną wartością strumieni dyfuzji atomów składnika stopu przemieszczających się przez granicę międzyfazową oraz przez reakcje zachodzące na samej granicy. Model matematyczny polega na określeniu równania bilansu masy dla objętości kryształów fazy o przemieszczających się granicach międzyfazowych:

$$\left[c_{i,j+1}(L) - c_{i,j}(P) \right] \frac{dx^j}{dt} = J_{i,j+1}(L) - J_{i,j}(P) \quad \text{dla } i=1,2, \quad j=0,\dots,n \quad (199)$$

gdzie $c_{i,j}(P)$ i $J_{i,j}(P)$ – odpowiednio stężenie i całkowity strumień dyfuzji i -tego składnika po prawej stronie j -tej fazy.

Scharakteryzowano proces dyfuzji reakcyjnej w układach wieloskładnikowych. Matematyczny model uwzględnia tworzenie się obszarów współistnienia kilku faz. W modelu dyfuzji wzajemnej w trójskładnikowych układach równowagi fazowej uwzględniono możliwość modelowania ilościowego transportu masy w przestrzeniach współistnienia tworzących się kryształów poszczególnych faz.

W monografii omówiono także wybrane, dotychczas nierozwiązane problemy, które są w centrum zainteresowania specjalistów i ośrodków naukowych. Do takich problemów należą metody:

- jednoznacznego wyznaczenia współczynników dyfuzji przy znanych, eksperymentalnie określonych profilach stężeń składników,
- modelowania procesów dyfuzji reakcyjnej w stopach wieloskładnikowych z udziałem więcej niż trzech składników,
- jednoznaczne wyznaczenie ścieżki dyfuzji w układach trzy składnikowych podczas procesu dyfuzji reakcyjnej. Autor zakłada, że modelowanie produkcji entropii oraz jej maksymalizacja wskaże takie rozwiązanie.

W monografii szczególną uwagę zwrócono na ilościowe modele transportu masy. Opracowanie takich modeli fizycznych wymaga zarówno zastosowania wiedzy doświadczalnej, jak i matematycznej. Podstawowym jednak problemem jest duża złożoność opisywanych zagadnień oraz nie zawsze do końca rozwiązane podstawy fizyczne procesu. Rozwiązania numeryczne przedstawione w załącznikach pozwalają na szybkie zaznajomienie się z opracowanymi wynikami symulacji.

ZAŁĄCZNIKI

Załącznik A.

Potencjał dyfuzyjny jako siła napędzająca dyfuzję

W prowadzonych rozważaniach przyjęto następujące założenie formalne: w symulacji numerycznej procesu dyfuzji reakcyjnej siłą napędzającą transport masy jest wartość różnicy potencjału chemicznego i jego wartości równowagowej. W praktyce trudno wyznaczyć wartość tej różnicy potencjałów. Przyjmuje się więc uproszczenia przedstawione w podrozdz. 6.2. Wartości tego odchylenia wprowadzone do obliczeń umożliwiają modyfikowanie równania (159) charakteryzującego prędkość dyfuzji składników. Strumień dyfuzji w takim przypadku określa zależność:

$$J_{i,j}^d = -B_{i,j}c_{i,j}\text{grad}\mu_{i,j}^{ch} \quad (Z1)$$

Siłą napędzającą proces dyfuzji jest gradient potencjału chemicznego w objętości kryształów danej fazy:

$$F_{i,j} = -\text{grad}\mu_{i,j}^{ch} \quad (Z2)$$

Potencjał chemiczny można wyrazić za pomocą wartości jego odchylenia od stanu równowagi:

$$F_{i,j} = -\text{grad}(\mu_{i,j}^{eq} + d\mu_{i,j}^{ch}) \quad (Z3)$$

gdzie: $\mu_{i,j}^{eq}$ – potencjał chemiczny w stanie równowagi,

$d\mu_{i,j}^{ch}$ – odchylenie potencjału chemicznego od stanu równowagi.

Wyznacza się wartość odchylenia potencjału od stanu równowagi. Wartość energii wewnętrznej w stanie równowagi (przy stałym ciśnieniu i temperaturze) w postaci całkowitej można zapisać równaniem:

$$u_j = N_{1,j}\mu_{1,j}^{ch} + N_{2,j}\mu_{2,j}^{ch} \quad (Z4)$$

gdzie $N_{i,j}$ jest ułamkiem molowym i -tego składnika w j -tej fazie.

Różniczkę energii wewnętrznej oznaczono u'_j i uzyskano postać równania:

$$u'_j = \frac{\partial g_j}{\partial N_{2,j}} = \mu_{2,j}^{ch} - \mu_{1,j}^{ch} \quad (Z5)$$

Równanie (Z5) pozwala na ustalenie zależności pomiędzy wartością energii wewnętrznej i ułamkiem molowym stężenia składnika:

$$\frac{\partial \mu_{2,j}^{ch}}{\partial N_{2,j}} = \frac{\partial^2 u_j}{\partial (N_{2,j})^2} + \frac{\partial \mu_{1,j}^{ch}}{\partial N_{2,j}} = u''_j + \frac{\partial \mu_{1,j}^{ch}}{\partial N_{2,j}} \quad (Z6)$$

Równanie (Z6) po uwzględnieniu zależności Gibbsa–Duchema ($N_{1,j} d\mu_{1,j}^{ch} = -N_{2,j} d\mu_{2,j}^{ch}$) przyjmuje postać równoważną:

$$\left(1 + \frac{N_{2,j}}{N_{1,j}}\right) \frac{\partial \mu_{2,j}^{ch}}{\partial N_{2,j}} = \frac{1}{N_{1,j}} \frac{\partial \mu_{2,j}^{ch}}{\partial N_{2,j}} = u''_j \quad (Z7)$$

Równanie (Z7) umożliwia ustalenie zależności pomiędzy potencjałami chemicznymi i uławkami molowymi składników stopu:

$$\frac{\partial \mu_{2,j}^{ch}}{\partial N_{2,j}} = N_{1,j} u''_j \quad \text{oraz} \quad \frac{\partial \mu_{1,j}^{ch}}{\partial N_{1,j}} = N_{2,j} u''_j \quad (Z8)$$

Odchylenie potencjału termodynamicznego od jego wartości równowagowej można również wyrazić za pomocą zależności:

$$\left. \begin{aligned} d\mu_{1,j}^{ch}(R) &= ({}^{eq}N_{1,j} - N_{1,j}(R))N_{2,j}(R)u''_j \\ d\mu_{2,j}^{ch}(R) &= ({}^{eq}N_{2,j} - N_{2,j}(R))N_{1,j}(R)u''_j \end{aligned} \right\} \quad (Z9)$$

Po podstawieniu równań (Z9) do (Z3) uzyskuje się równanie określające siłę działającą na składnik w procesie dyfuzji reakcyjnej w postaci:

$$\left. \begin{aligned} F_{1,j} &= -\text{grad}(\mu_{1,j}^{eq} + ({}^{eq}N_{1,j} - N_{1,j}(R))N_{2,j}(R)u''_j) \\ F_{2,j} &= -\text{grad}(\mu_{2,j}^{eq} + ({}^{eq}N_{2,j} - N_{2,j}(R))N_{1,j}(R)u''_j) \end{aligned} \right\} \quad (Z10)$$

lub w postaci równoważnej:

$$\left. \begin{aligned} F_{1,j} &= \frac{({}^{eq}N_{1,j} - N_{1,j}(L))N_{2,j}(L)u''_j - ({}^{eq}N_{1,j} - N_{1,j}(R))N_{2,j}(R)u''_j}{\Delta X^j} \\ F_{2,j} &= \frac{({}^{eq}N_{2,j} - N_{2,j}(L))N_{1,j}(L)u''_j - ({}^{eq}N_{2,j} - N_{2,j}(R))N_{1,j}(R)u''_j}{\Delta X^j} \end{aligned} \right\} \quad (Z11)$$

Załącznik B.

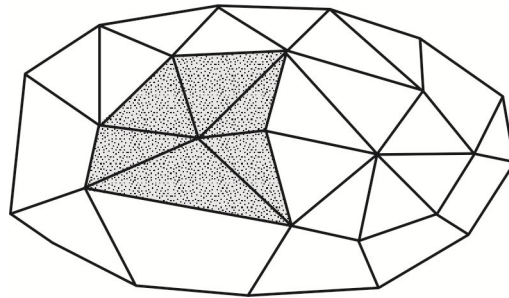
Dyskretyzacja równań opisujących proces transportu masy

Modele transportu masy stanowią układ równań różniczkowych cząstkowych drugiego rzędu. Metody rozwiązania tych układów równań różniczkowych dzieli się na dwie zasadnicze klasy:

- analityczne – rzadko stosowane w rachunku różniczkowym, większość matematycznych modeli nie ma rozwiązania analitycznego,
- przybliżone – numeryczne – określające funkcje opisujące zagadnienia, np. rozwinięcie w szereg potęgowy.

Rozwiązanie numeryczne zagadnień różniczkowych polega na dyskretyzacji (tablicowaniu) modelu matematycznego (równań różniczkowych). Wyodrębnia się dwie główne grupy metod rozwiązań zdyskretyzowanych problemów: metody elementów skończonych oraz metody różnic skończonych.

Metoda elementów skończonych polega na podziale dziedziny rozwiązania na elementy skończone (trójkąty, prostokąty, ostrosłupy itp.), dla których rozwiązanie jest przybliżane przez określone funkcje. Wykonanie obliczeń dotyczy tylko węzłów tego podziału, tj. siatki węzłów (rys. Z1).

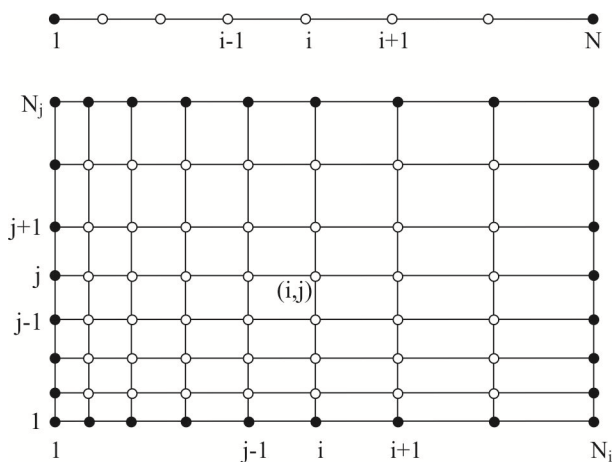


Rys. Z1. Schemat podziału dziedziny funkcji na elementy skończone – siatka węzłów

Metoda elementów skończonych jest najczęściej stosowana do matematycznego opisu złożonych kształtów i jest metodą czasochłonną. Aby dokonać szybkiego ustalenia wyników w przypadku mniej skomplikowanych kształtów, stosuje się proste metody różnicowo-różniczkowe.

Metoda różnic skończonych

Metoda ta [114] polega na określeniu przybliżonego rozwiązania w węzłach dyskretyzacji (węzłach siatki) $x_{i,j}$ (rys. Z2).



Rys. Z2. Prostokątna siatka węzłów metody różnic skończonych; $x_{i,j}$ – węzły siatki, dla których prowadzi się obliczenia

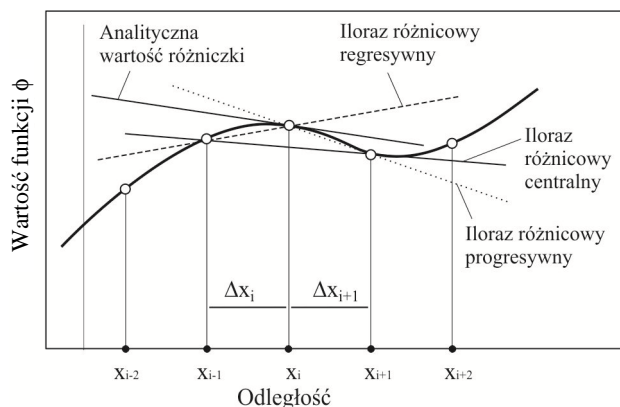
Po ustaleniu równania różniczkowego w tych węzłach zastępuje się występujące w nich różniczki ilorazami różnicowymi. W ten sposób otrzymuje się przybliżone wartości rozwiązania. Metody rozwiązania numerycznego są wrażliwe na „zagęszczanie” obliczeniowej siatki węzłów (zmniejszanie rozmiarów elementów w metodzie elementów skończonych). Większy podział charakteryzowanego obszaru skutkuje zwiększeniem dokładności obliczeń kosztem ich czasochłonności.

Ilorazy różnicowe – dyskretyzacja przestrzenna

Iloraz różnicowy [115] definiuje przybliżoną wartość różniczki w punkcie x_i . Różniczka z definicji jest dana zależnością:

$$\left(\frac{\partial \Phi}{\partial x}\right)_{x_i} = \lim_{\Delta x \rightarrow 0} \frac{\Phi(x_i + \Delta x) - \Phi(x_i)}{\Delta x} \quad (\text{Z12})$$

Geometryczną interpretację różniczki przedstawiono na rys. Z3. Pierwsza różniczka $\partial \Phi / \partial x$ jest określona styczną do wykresu funkcji Φ w punkcie x_i .



Rys. Z3. Geometryczna interpretacja różniczki funkcji Φ w punkcie x_i

Iloraz różnicowy można przedstawić graficznie jako odcinki przechodzące przez wartości funkcji Φ w punktach sąsiednich punktu, w którym poszukuje się przybliżonej wartości różniczki (rys. Z3).

Uwzględniono trzy różne sposoby przybliżenia wartości różniczki funkcji Φ w punkcie x_i . Wartość uzyskana za pomocą ilorazu różnicowego centralnego (rys. Z3) jest najbardziej zbliżona do wartości rozwiązania analitycznego. Ilorazy różnicowe progresywny „w przód” i regresywny „w tył” pozwalają uzyskać rozwiązania mniej dokładne.

Do wyprowadzenia ilorazu różnicowego stosuje się szereg Taylora:

$$\Phi(x) = \Phi(x_i) + (x - x_i) \left(\frac{\partial \Phi}{\partial x} \right)_i + \frac{(x - x_i)^2}{2!} \left(\frac{\partial^2 \Phi}{\partial x^2} \right)_i + \dots + \frac{(x - x_i)^n}{n!} \left(\frac{\partial^n \Phi}{\partial x^n} \right)_i \quad (\text{Z13})$$

Po rozwiązaniu szeregu Taylora w punkcie x_{i+1} i przy odrzuceniu wszystkich członów szeregu zawierających różniczki wyższych rzędów iloraz różnicowy progresywny przyjmuje postać zależności:

$$\left(\frac{\partial \Phi}{\partial x} \right)_i \approx \frac{\Phi(x_{i+1}) - \Phi(x_i)}{(x_{i+1} - x_i)} \quad (\text{Z14})$$

Natomiast po rozwiązaniu szeregu Taylora w punkcie x_{i-1} i odrzuceniu wszystkich członów szeregu zawierających różniczki wyższych rzędów iloraz różnicowy regresywny ma postać zależności:

$$\left(\frac{\partial \Phi}{\partial x} \right)_i \approx \frac{\Phi(x_{i-1}) - \Phi(x_i)}{(x_{i-1} - x_i)} \quad (\text{Z15})$$

Suma zależności (Z13) i (Z14) określających iloraz różnicowy odpowiednio progresywny i regresywny pozwala wyznaczyć równanie opisujące wartość różnicy centralnej:

$$\left(\frac{\partial\Phi}{\partial x}\right)_i \approx \frac{\Phi(x_{i+1}) - \Phi(x_{i-1}))}{(x_{i+1} - x_{i-1})} \quad (\text{Z16})$$

Drugą różniczkę funkcji Φ w punkcie x_i otrzymuje się przez wykorzystanie wartości różnicy pierwszego rzędu. Różniczkę określa się w połowie przedziału $x_i - x_{i+1}$ oraz $x_{i-1} - x_i$ (dla uproszczenia przyjęto $\Phi(x_i) \equiv \Phi_i$):

$$\left(\frac{\partial\Phi}{\partial x}\right)_{i+\frac{1}{2}} \approx \frac{\Phi_{i+1} - \Phi_i}{(x_{i+1} - x_i)} \quad \text{oraz} \quad \left(\frac{\partial\Phi}{\partial x}\right)_{i-\frac{1}{2}} \approx \frac{\Phi_{i-1} - \Phi_i}{(x_{i-1} - x_i)} \quad (\text{Z17})$$

Wyznaczając drugą różniczkę z równań (Z15) i (Z16), otrzymuje się zależność pozwalającą na określenie wartości przybliżonej drugiej różniczki w punkcie x_i :

$$\left(\frac{\partial^2\Phi}{\partial x^2}\right)_i \approx \frac{\left(\frac{\partial\Phi}{\partial x}\right)_{i+\frac{1}{2}} - \left(\frac{\partial\Phi}{\partial x}\right)_{i-\frac{1}{2}}}{\frac{1}{2}(x_{i+1} - x_{i-1})} \approx \frac{\Phi_{i+1}(x_i - x_{i-1}) + \Phi_{i-1}(x_{i+1} - x_i) - \Phi_i(x_{i+1} - x_{i-1})}{\frac{1}{2}(x_{i+1} - x_{i-1})(x_{i+1} - x_i)(x_i - x_{i-1})} \quad (\text{Z18})$$

Metoda Rungego–Kutty – dyskretyzacja czasu

Aby wyznaczyć różniczkę po czasie (np. korzystając z zasady zachowania masy), należy przyjąć jedną z dostępnych metod całkowania. Jedną z prostszych jest metoda Eulera, w której stosuje się iloraz różnicowy progresywny (równanie (Z13)). Przekształcając wyrażenie na iloraz progresywny, wyznacza się wartość funkcji Φ w czasie $t^* + \Delta t$ przy danej jej wartości w czasie t^* i otrzymuje równanie:

$$\Phi(t^* + \Delta t) \approx \left(\frac{\partial\Phi}{\partial t}\right)_{t^*} \Delta t + \Phi(t^*) \quad (\text{Z19})$$

Dla określonego warunku początkowego $\Phi(t^*)$ i czasu t^* można obliczyć dalsze wartości funkcji Φ dla czasu $t^* + \Delta t$.

Metodą znacznie dokładniejszą i najczęściej stosowaną w praktyce jest metoda Rungego–Kutty [116]. W metodzie tej w celu rozwiązania równania po czasie (scalkowania) należy wykonać następujące obliczenia:

$$\left. \begin{aligned}
 k_1 &= \Delta t \cdot \left(\frac{\partial \Phi}{\partial t} \right)_{t^*} \\
 k_2 &= \Delta t \cdot \left(\frac{\partial \Phi}{\partial t} \right)_{t^* + \frac{1}{2}\Delta t} \\
 k_3 &= \Delta t \cdot \left(\frac{\partial \Phi}{\partial t} \right)_{t^* + \frac{1}{2}\Delta t} \\
 k_4 &= \Delta t \cdot \left(\frac{\partial \Phi}{\partial t} \right)_{t^* + \Delta t} \\
 \Phi(t^* + \Delta t) &\approx \Phi(t^*) + \frac{1}{6}(k_1 + 2k_2 + 2k_3 + k_4)
 \end{aligned} \right\} \quad (\text{Z20})$$

Należy podkreślić, że znanych jest wiele modyfikacji całkowania przybliżonego metodą Rungego–Kutty. Najczęściej wprowadza się zmienny krok całkowania w celu szybszego wykonania obliczeń numerycznych (zmniejszenia złożoności czasowej algorytmu).

Przedstawione metody całkowania przestrzennego i po czasie mogą mieć zastosowanie do zapisu numerycznego algorytmu wyznaczającego profil rozkładu wartości stężenia składników w procesie dyfuzji.

Załącznik C.

Rozwiązanie numeryczne metody Darkena za pomocą Microsoft Visual Basic for Applications

Dyskretyzacja problemu

Przedstawiono rozwiązanie numeryczne – dyskretyzację jednowymiarowej metody Darkena w dwuskładnikowym układzie równowagi fazowej scharakteryzowanej równaniem:

$$\frac{\partial N_B}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(\tilde{D} \frac{\partial N_B}{\partial x} \right) \quad (Z21)$$

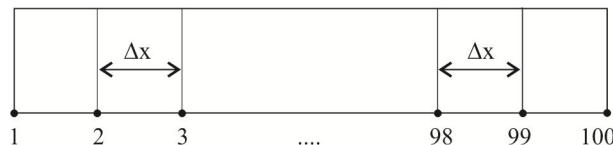
gdzie: N_B – ułamek molowy składnika B ,

\tilde{D} – współczynnik dyfuzji wzajemnej ($\tilde{D} = D_B^I N_A + N_B D_A^I$).

Po przekształceniu przyjęto stałe wartości cząstkowego współczynnika dyfuzji składników w równaniu (Z21), otrzymując jego równoważną postać:

$$\frac{\partial N_B}{\partial t} = (D_B^I N_A + N_B D_A^I) \frac{\partial^2 N_B}{\partial x^2} + D_B^I \frac{\partial N_A}{\partial x} \frac{\partial N_B}{\partial x} + D_A^I \frac{\partial N_B}{\partial x} \frac{\partial N_B}{\partial x} \quad (Z22)$$

Rozwiązanie równania różniczkowego (Z22) wymaga jego dyskretyzacji. Przyjęto, że poszukuje się rozwiązania dla siatki złożonej ze 100 przedziałów o jednakowej odległości (101 węzłów) oraz o szerokości Δx (rys. Z4).



Rys. Z4. Siatka węzłów, dla których prowadzono obliczenia za pomocą równania (Z22)

W pierwszej kolejności dyskretyzuje się równanie na wewnętrznych węzłach siatki (od 2 do 99). Wszystkie różniczki po prawej stronie równania (Z22)

należy zastąpić odpowiednimi ilorazami różnicowymi. Różniczkę $\frac{\partial N_A}{\partial x}$ i $\frac{\partial N_B}{\partial x}$ zastępuje się ilorazem różnicowym centralnym:

$$\left(\frac{\partial N_A}{\partial x}\right)_i \approx \frac{N_{A,i+1} - N_{A,i-1}}{\Delta x} \quad \text{oraz} \quad \left(\frac{\partial N_B}{\partial x}\right)_i \approx \frac{N_{B,i+1} - N_{B,i-1}}{\Delta x} \quad (\text{Z23})$$

Różniczkę $\frac{\partial^2 N_B}{\partial x^2}$ zastępuje iloraz różnicowy przybliżający wartość drugiej różniczki w punkcie x :

$$\left(\frac{\partial^2 N_B}{\partial x^2}\right)_i \approx \frac{N_{B,i+1} - 2N_{B,i} + N_{B,i-1}}{\Delta x^2} \quad (\text{Z24})$$

Równanie (Z22) po zdyskretyzowaniu przestrzennym w punktach wewnętrznych siatki przybiera końcową postać:

$$\begin{aligned} \frac{\partial N_{B,i}}{\partial t} = & \left(D_B^I N_{A,i} + D_A^I N_{B,i} \right) \frac{N_{B,i+1} - 2N_{B,i} + N_{B,i-1}}{\Delta x^2} + \\ & + D_B^I \frac{N_{A,i+1} - N_{A,i-1}}{\Delta x} \frac{N_{B,i+1} - N_{B,i-1}}{\Delta x} + D_A^I \left(\frac{N_{B,i+1} - N_{B,i-1}}{\Delta x} \right)^2 \end{aligned} \quad (\text{Z25})$$

Obliczając lewą stronę równania (Z25), można przyjąć iloraz różnicowy progresywny (metoda Eulera). Ostatecznie, po dyskretyzacji czasu równanie przybiera następującą postać:

$$N_{B,i}^{t+\Delta t} = \left[\begin{aligned} & \left(D_B^I N_{A,i}^t + D_A^I N_{B,i}^t \right) \frac{N_{B,i+1}^t - 2N_{B,i}^t + N_{B,i-1}^t}{\Delta x^2} + \\ & + D_B^I \frac{N_{A,i+1}^t - N_{A,i-1}^t}{\Delta x} \frac{N_{B,i+1}^t - N_{B,i-1}^t}{\Delta x} + D_A^I \left(\frac{N_{B,i+1}^t - N_{B,i-1}^t}{\Delta x} \right)^2 \end{aligned} \right] \Delta t + N_{B,i}^t \quad (\text{Z26})$$

Równanie (Z26) należy rozwiązać dla wszystkich wewnętrznych węzłów siatki. Węzły 1 i 100 są węzłami brzegowymi. W przypadku tych węzłów zastosowano inną metodę aproksymacji. Założono już wcześniej, że dyfuzja zachodzi w układzie jednofazowym i bez wymiany masy z otoczeniem. Strumienie dyfuzji na krawędzi układu są więc równe zero, czyli:

$$j_A^d = -D_A^I \frac{\partial N_A}{\partial x} = 0 \quad \text{oraz} \quad j_B^d = -D_B^I \frac{\partial N_B}{\partial x} = 0 \quad (\text{Z27})$$

Po przekształceniu równania (Z27) oraz jego dyskretyzacji za pomocą ilorazu progresywnego (do pierwszego węzła) i regresywnego (do ostatniego węzła) otrzymuje się warunki brzegowe:

$$N_{A,1}^t = N_{A,2}^t \quad \text{oraz} \quad N_{B,100}^t = N_{B,99}^t \quad (\text{Z28})$$

Ustalone warunki brzegowe stosuje się dla każdego kroku czasowego.

Program w Microsoft Visual Basic for Applications

```
Sub Darken()
    'deklaracja zmiennych oraz tablic stosowanych w obliczeniach
    'deklaracja współczynników dyfuzji składnika 1 oraz 2
    Dim D1 As Double
    Dim D2 As Double

    'deklaracja tablicy zawierającej stężenia składnika 1
    Dim N(1 To 100) As Double

    'tablica tymczasowa
    Dim tmp_N(1 To 100) As Double

    'deklaracja czasu eksperymentu
    Dim t As Double

    'deklaracja kroku przestrzennego
    Dim dx As Double

    'deklaracja kroku czasowego
    Dim dt As Double

    'wpisanie danych początkowych do programu
    dx = 0.1 / 100
    dt = 1

    'współczynniki dyfuzji składników
    D1 = 0.000000001
    D2 = 0.000000001

    'czas procesu dyfuzji wzajemnej
    t = 10000

    'wpisanie do tablicy N początkowych ułamków molowych składnika 1.
    For i = 1 To 100
        'do połowy tablicy wpisuje się ułamek molowy równy 1 do drugiej połowy ułamek molowy równy 0. Odpowiada to zjawisku dyfuzji czystych składników.
        If i < 50 Then
            N(i) = 1
        Else
            N(i) = 0
        End If
    Next i
End Sub
```



```

End If
Next i

'główna pętla programu.
For j = 1 To t
  'zapisanie warunków brzegowych
  N(1) = N(2)
  N(100) = N(99)

  'dyskretyzacja przestrzenna problemu - zapisanie równania (6)
  For i = 2 To 99
    tmp_N(i) = (D2 * N(i) + D1 * (1 - N(i))) *
      * (N(i + 1) - 2 * N(i) + N(i - 1)) / (dx ^ 2)
    tmp_N(i) = tmp_N(i) + D1 * (N(i + 1) - N(i - 1)) / dx *
      * ((1 - N(i + 1)) - (1 - N(i - 1))) / dx
    tmp_N(i) = tmp_N(i) + D1 * (N(i + 1) - N(i - 1)) / dx *
      * (N(i + 1) - N(i - 1)) / dx
  Next i

  For i = 2 To 99
    N(i) = tmp_N(i) * dt + N(i)
  Next i

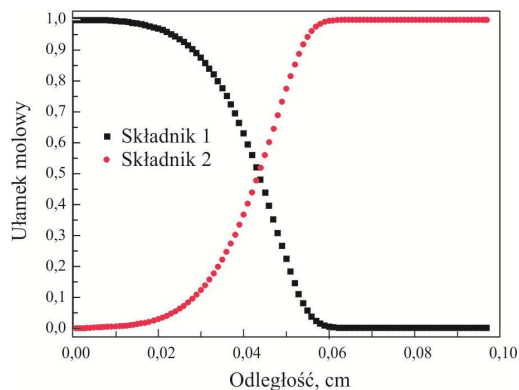
Next j

'wypisanie wyników w kolumnie A - położenie, B - ułamek molowy
składnika 1 'i C - ułamek molowy składnika 2
For i = 2 To 99
  Range("a1").Offset(i - 1, 0) = dx * (i - 2)
  Range("a1").Offset(i - 1, 1) = N(i)
  Range("a1").Offset(i - 1, 2) = 1 - N(i)
Next i

'koniec programu
End Sub

```

Obliczenia numeryczne przedstawionej procedury umożliwiają określenie wartości stężenia składników w funkcji odległości od krawędzi układu (rys. Z5).



Rys. Z5. Rozkład stężenia składnika 1. i 2. w funkcji odległości od powierzchni podłoża

Załącznik D.

Numeryczne rozwiązanie i symulacja procesu dyfuzji wzajemnej za pomocą programu CADiff

Oprogramowanie CADiff umożliwia symulację procesu dyfuzji wieloskładnikowej ($r \geq 2$) w układzie zamkniętym (rozdz. 2.) oraz określenie warunków procesu nawęglania (azotowania) stali niskostopowej w przypadku, gdy strumień dyfuzji na brzegu jest różny od zera (rozdz. 5.). Oprogramowanie jest dostępne nieodpłatnie na stronie internetowej: <http://bwierzba.sd.prz.edu.pl/>, po kliknięciu na zakładkę Materiały do pobrania. Po uruchomieniu programu poleceniem CADiff.exe należy wygenerować przykładowe pliki wejściowe. W tym celu należy kliknąć w menu File na polecenie Generate sample input files.

Numeryczne symulacje procesu dyfuzji wzajemnej

Podstawą opracowania modelu procesu dyfuzji wzajemnej jest określenie początkowego rozkładu stężenia pierwiastków stopu oraz ich danych kinetycznych (stałych materiałowych) – zakładka Components. W procesie dyfuzji wzajemnej tworzy się para dyfuzyjna – połączenie dwóch stopów o różnej zawartości pierwiastków dyfundujących pomiędzy sobą (rys. Z6)

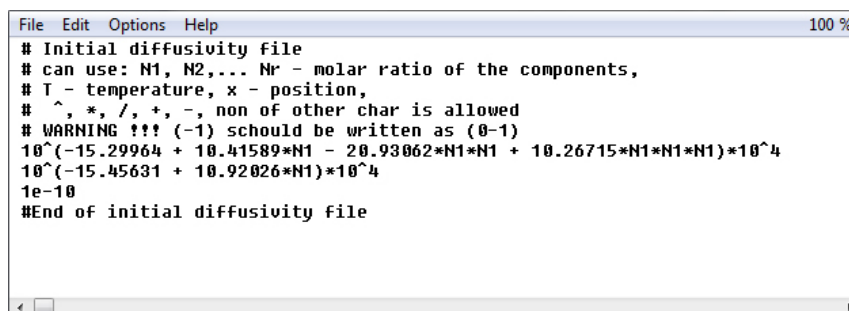


Rys. Z6. Para dyfuzyjna

Dla danej szerokości pary dyfuzyjnej 2Λ można określić za pomocą funkcji Heaviside'a stężenie [% at.] poszczególnych składników w tej parze. Następnie ustala się czas procesu dyfuzji oraz wartości współczynnika dyfuzji poszczególnych składników stopu. Wartości współczynnika dyfuzji podaje się jako funkcję określoną dla każdego ze składników osobno w pliku diffusivities.dfv. W celu zapisania wartości funkcji używa się następujących operatorów: ^, *, /, +, -, exp(), log().

Wartości współczynnika dyfuzji składników można również określić za pomocą ułamków molowych, przyjmując odpowiednio: N1 – ułamek molowy 1.

składnika, ..., N_r – ułamek molowy r składnika. Przykładowy plik opisujący wartości współczynnika dyfuzji składników w stopie trójskładnikowym przedstawiono na rys. Z7.



```

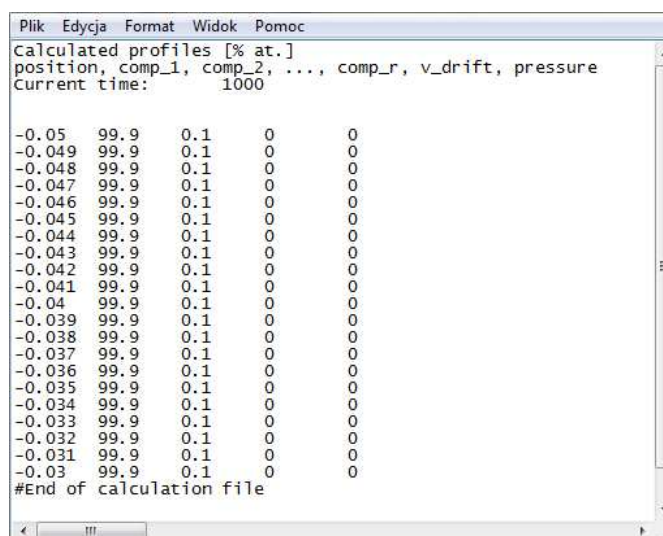
File Edit Options Help 100 %
# Initial diffusivity file
# can use: N1, N2,... Nr - molar ratio of the components,
# T - temperature, x - position,
# ^, *, /, +, -, non of other char is allowed
# WARNING !!! (-1) schould be written as (0-1)
10^(-15.29964 + 10.41589*N1 - 20.93062*N1*N1 + 10.26715*N1*N1*N1)*10^4
10^(-15.45631 + 10.92026*N1)*10^4
1e-10
#End of initial diffusivity file

```

Rys. Z7. Zawartość pliku opisującego współczynniki dyfuzji w stopie trójskładnikowym

W celu ustalenia oddziaływania naprężeń wewnętrznych generowanych podczas procesu dyfuzji wzajemnej na kinetykę jej przebiegu niezbędne jest podanie modułu Younga i liczby Poissona dla tego stopu.

Uruchomienie programu przyciskiem START w zakładce Concentration profiles umożliwia określenie zmiany wartości stężenia wszystkich składników stopu. Rezultaty prowadzonych obliczeń znajdują się w plikach wynikowych – folder Results. Podstawowym plikiem wynikowym jest `at_out.dat`. Plik zawiera uzyskane wartości stężenia składników w funkcji odległości od powierzchni (rys. Z8).



```

Plik Edycja Format Widok Pomoc 100 %
Calculated profiles [% at.]
position, comp_1, comp_2, ..., comp_r, v_drift, pressure
Current time: 1000
-0.05 99.9 0.1 0 0
-0.049 99.9 0.1 0 0
-0.048 99.9 0.1 0 0
-0.047 99.9 0.1 0 0
-0.046 99.9 0.1 0 0
-0.045 99.9 0.1 0 0
-0.044 99.9 0.1 0 0
-0.043 99.9 0.1 0 0
-0.042 99.9 0.1 0 0
-0.041 99.9 0.1 0 0
-0.04 99.9 0.1 0 0
-0.039 99.9 0.1 0 0
-0.038 99.9 0.1 0 0
-0.037 99.9 0.1 0 0
-0.036 99.9 0.1 0 0
-0.035 99.9 0.1 0 0
-0.034 99.9 0.1 0 0
-0.033 99.9 0.1 0 0
-0.032 99.9 0.1 0 0
-0.031 99.9 0.1 0 0
-0.03 99.9 0.1 0 0
#End of calculation file

```

Rys. Z8. Zawartość pliku wynikowego `at_out.dat` zawierającego wartości stężenia składników w funkcji odległości od powierzchni

Numeryczna symulacja procesu dyfuzji wzajemnej w stopie trójskładnikowym – przykład

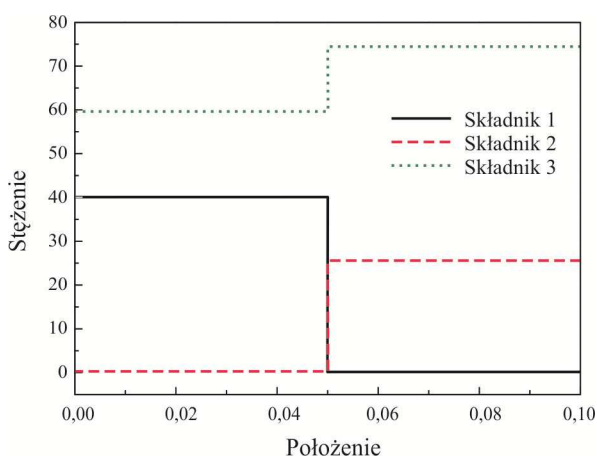
Aby wykonać obliczenia w odpowiednich polach tekstowych, po uruchomieniu programu CADiff należy wpisać dane początkowe procesu: stop trójskładnikowy, czas procesu dyfuzji 170 h oraz wartości współczynnika dyfuzji składników stopu (tab. Z1). Wartości stężenia początkowego składników określono za pomocą funkcji Heaviside'a (tab. Z2 i rys. Z9).

Tabela Z1. Współczynnik dyfuzji pierwiastków do symulacji procesu dyfuzji w stopie trójskładnikowym

Składnik/pierwiastek	1	2	3
Współczynnik dyfuzji	$1,0 \cdot 10^{-9}$	$1,2 \cdot 10^{-10}$	$3,6 \cdot 10^{-12}$

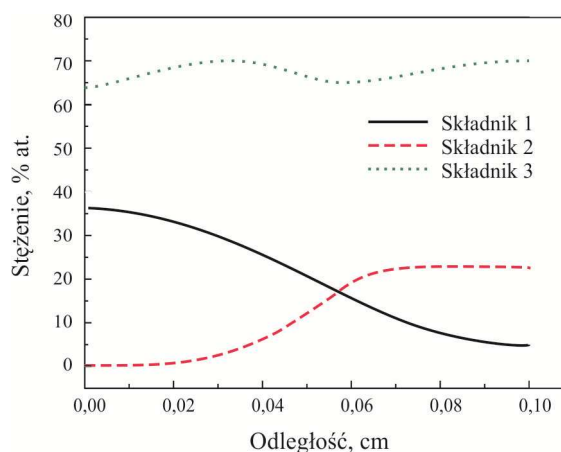
Tabela Z2. Rozkład stężenia początkowego składników stopu

Szerokość pary dyfuzyjnej	Stężenie składnika		
	1	2	3
0	40	0	60
0,1	0	25	75



Rys. Z9. Rozkład początkowego stężenia składników w stopie – funkcja Heaviside'a w funkcji odległości od powierzchni

Wartości stężenia składników określone w procesie symulacji numerycznej dla przedstawionych danych wejściowych (tab. Z2 i rys. Z9) pokazano na rys. Z10.



Rys. Z10. Rozkład stężenia składników w trójskładnikowym układzie A-B-C po symulacji numerycznej procesu dyfuzji wzajemnej (tab. Z1 i Z2)

Numeryczne symulacje procesu nawęglania (azotowania) stali

W przypadku symulacji numerycznej procesu nawęglania (azotowania) oprócz wypełnienia wszystkich danych przedstawionych w załączniku C konieczne jest uzupełnienie pliku przechowującego dane wartości strumienia dyfuzji na granicy międzyfazowej `fluxes.dat`. W pliku tym należy określić strumień dyfuzji w postaci funkcji z zastosowaniem następujących operatorów: \wedge , $*$, $/$, $+$, $-$, $\exp()$, $\log()$. Strumień ten można również określić za pomocą ułamków molowych, używając odpowiednio: N_1 – ułamek molowy składnika 1., ..., N_r – ułamek molowy r składnika (rys. Z11).

```

Plik  Edycja  Format  Widok  Pomoc
# initial boundary flux file
# can use: N1, N2,... Nr - molar ratio of the components,
# t - time,
# ^, *, /, +, -, non of other char is allowed
# WARNING !!! (-1) should be written as (0-1)
#component 1: left boundary, right boundary
5.36E-3*(0.0144-N1)  0
#component 2: left boundary, right boundary
0  0
#End of initial flux file

```

Rys. Z11. Zawartość pliku wartość strumienia dyfuzji na granicy międzyfazowej `fluxes.dat`

Prowadzone obliczenia oprócz wynikowego pliku zawierającego wartości stężenia składników generują plik `fluxes_comparison.txt` z wartościami strumienia dyfuzji na powierzchni stopu w funkcji czasu.

Numeryczna symulacja procesu nawęglania stali – przykład

Aby wykonać obliczenia, dane początkowe procesu należy wpisać w odpowiednich polach tekstowych: początkowa zawartość węgla w stali, czas procesu 13 500 s oraz wartości współczynnika dyfuzji poszczególnych składników (tab. Z3). Przyjęto stałe wartości stężenia początkowego składników (tab. Z4).

Tabela Z3. Współczynnik dyfuzji węgla i uśredniony współczynnik pozostałych pierwiastków w stali

Składnik/pierwiastek	Węgiel	Pozostałe pierwiastki
Współczynnik dyfuzji	$2,0 \cdot 10^{-7}$	$1,0 \cdot 10^{-10}$

Tabela Z4. Stężenie początkowe węgla i pozostałych składników stali

Położenie	Stężenie składnika	
	węgiel	pozostałe pierwiastki
0	0,13478	99,86522
0,2	0,13478	99,86522

Dokonując symulacji numerycznej, w pliku `fluxes.dat` należy najpierw podać wartości strumienia dyfuzji węgla. Strumień na granicy międzyfazowej jest opisany równaniem (rozd. 5.):

$$j_C = \beta(N_C^{eq} - N_C^s(t)) \quad (Z29)$$

gdzie: β – współczynnik transferu masy,

N_C^{eq} – równowagowy strumień węgla na granicy międzyfazowej.

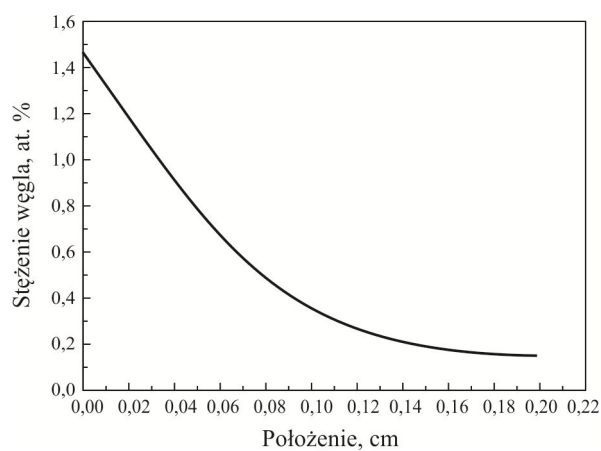
Rysunek Z12 przedstawia plik wejściowy `fluxes.dat` z zapisanym brzegowym strumieniem dyfuzji węgla na powierzchni stopu.

```

File Edit Options Help 100 %
# Initial boundary flux file
# can use: N1, N2,... Nr - molar ratio of the components,
# t - time,
# ^, *, /, +, -, non of other char is allowed
# WARNING !!! (-1) schould be written as (0-1)
#component 1: left boundary, right boundary
9.87E-04*(0.0147-N1) 0
#component 2: left boundary, right boundary
0 0
#End of initial flux file

```

Rys. Z12. Plik wejściowy fluxes.dat z zapisanym strumieniem brzegowym pozwalającym na zasymulowanie procesu nawęglania (rys. Z13)



Rys. Z13. Rozkład stężenia węgla po symulacji numerycznej procesu nawęglania (tab. Z3 i Z4)

LITERATURA

- [1] Sieniawski J., Cyunczyk A.: Fizykochemia przemian fazowych. Oficyna Wydawnicza Politechniki Rzeszowskiej, Rzeszów 2008.
- [2] Callen H.B.: Thermodynamics and an introduction to thermostatistics. Wiley, New York 1985.
- [3] Fick A.E.: Über diffusion. „Prog. Ann.” 94, 1855, 59.
- [4] Kirkendall E.O.: Diffusion of zinc in alpha brass. „Trans AIME” 147, 1942, 104.
- [5] Darken L.S.: Diffusion, mobility and their interrelation through free energy in binary metallic systems. „Trans. AIME” 174, 1948, 184.
- [6] Mrowec S.: Teoria dyfuzji w stanie stałym. Państwowe Wydawnictwo Naukowe, Warszawa 1989.
- [7] Danielewski M., Wierzba B.: Thermodynamically consistent bi-velocity mass transport phenomenology. „Acta Materialia” 58, 2010, 6717.
- [8] Jarzębski Z.M.: Dyfuzja w metalach i stopach. Wydawnictwo Śląsk, Katowice 1987.
- [9] Gusak A., Wierzba B., Danielewski M.: Competition between Kirkendall shift and backstress in interdiffusion revisited – simple analytic model. „Phil. Mag.” 94, 2014, 1153.
- [10] Wierzba B.: Competition between Kirkendall and Frenkel effects during multicomponent interdiffusion process. „Physica A” 403, 2014, 29.
- [11] Wierzba B.: The Kirkendall and Frenkel effects during 2D diffusion process. „Physica A” 413, 2014, 71.
- [12] Wierzba B., Skibiński W., Wędrychowicz S., Wierzba P.: The voids kinetic during diffusion process. „Physica A” 433, 2015, 268.
- [13] Wierzba B.: The Kirkendall effect in single-phase multicomponent systems. Dependence on drift and entropy distribution. „Phil. Mag.” 94, 2014, 611.
- [14] Balluffi R.W., Allen S.M., Carter W.C., Kemper R.A.: Kinetics of materials. Wiley, New York 2005.
- [15] Wierzba B., Danielewski M., Tkacz-Śmiech K., Sieniawski J.: The growth kinetics of Nickel Aluminide Coatings by the bi-velocity method. „Chem. Vap. Deposition” 18, 2012, 267.
- [16] Danielewski M., Wierzba B., Tkacz-Śmiech K., Nowotnik A., Bożek B., Sieniawski J.: Bi-velocity model of mass transport in two phase zone of ternary system. „Phil. Mag.” 93, 2013, 2044.
- [17] Wierzba B., Tkacz-Śmiech K., Nowotnik A., Dychtoń K.: Aluminizing of Nickel alloys by CVD. The effect of HCl flow. „Chem. Vap. Deposition” 20, 2014, 1.

- [18] Danielewski M., Wierzba B., Gusak A., Pawekiewicz M., Janczak-Rusch J.: Chemical interdiffusion in binary systems. Interface barriers and phase competition. „J. Appl. Phys.” 110, 2011, 123705.
- [19] Wierzba B., Tkacz-Śmiech K.: Diffusion zone formation in aluminized MAR-247 from Bi-velocity phase field method. „Physica A” 392, 2013, 1100.
- [20] Wierzba B., Tkacz-Śmiech K., Nowotnik A.: Reactive mass transport during the aluminization of Rene-80. „Chem. Vap. Deposition” 19, 2013, 267.
- [21] Belova I.V., Kulkarni N.S., Sohn Y.H., Murch G.E.: Simultaneous measurement of tracer and interdiffusion coefficients. An isotopic phenomenological diffusion formalism for the binary alloy. „Phil. Mag.” 93, 2013, 3515.
- [22] Kulkarni Nagraj S., Iswaran C.V., DeHoff Robert T.: Intrinsic diffusion simulation for single-phase, multicomponent systems. „Acta Materialia” 53, 2005, 4097.
- [23] Gusak A.M., Storozhuk N.V.: Competition of K and F sinks during void formation. „The Physics of Metals and Metallography” 114, 2013, 197.
- [24] Fischer F.D., Svoboda J.: Diffusion of elements and vacancies in multi-component systems. „Progress in Material Science” 60, 2014, 338.
- [25] Svoboda J., Fischer F.D., Schillinger W.: Formation of multiple stoichiometric phases in binary systems by combined bulk and grain boundary diffusion. Experiments and model. „Acta Mater.” 61, 2013, 32.
- [26] Brenner H.: Proposal of a critical test of the Navier-Stokes-Fourier paradigm for compressible fluid continua. „Int. J. Eng. Sci.” 54, 2012, 67.
- [27] De Groot S.R., Mazur P.: Non-equilibrium thermodynamics. North-Holland, Amsterdam 1962.
- [28] Danielewski M., Wierzba B.: The unified description of interdiffusion in Solids and Liquids. „Journal of phase Equilibria and Diffusion” 26, 2005, 573.
- [29] Allnatt A.R., Lidiard A.B.: Atomic transport in solids. Cambridge University Press, United Kingdom 1993.
- [30] Danielewski M., Wierzba B., Bachorczyk-Nagy R., Pietrzyk M.: Three-dimensional interdiffusion under stress field in Fe-Ni-Cu alloys. „Journal of Phase Equilibria and Diffusion” 27, 2006, 691.
- [31] Danielewski M., Wierzba B.: (Inter)diffusion and stress. Different time scales and methods. „Proc. of conf. DS 2006”, Lillafüred, Hungary, 27.
- [32] Chorin A.J., Marsden J.E.: A mathematical introduction to fluid mechanics. Springer-Verlag, New York 1990.
- [33] Slattery J.C.: Momentum, energy, and mass transfer in continua. McGraw-Hill, New York 1981.
- [34] Cottrell A.H.: The mechanical properties of matter. Wiley, New York 1964.
- [35] Landau L.D., Lifshitz E.M.: Fluid mechanics, 2nd ed. Butterworth-Heinemann, Oxford 1987.
- [36] Landau L.D., Lifshitz E.M.: Theory of elasticity. Nauka, Moscow 1987.
- [37] Feynman R.P., Leighton R.B., Sands M.: The Feynman lectures on physics. Addison-Wesley Publishing Company, London 1964.
- [38] Wierzba B.: Gravity induced diffusion: Sedimentation in condensed matter. „JPED”, 33, 2012, 437.

- [39] Slattery J.C.: Momentum, energy, and mass transfer in continua. 2nd ed. R.E. Krieger, Publishing Company, Huntington, New York 1971.
- [40] Wierzba B., Danielewski M.: Entropy production during interdiffusion under internal stress. „Phil. Mag.” 91, 2011, 3228.
- [41] Wierzba B.: Entropy production in Cu–Fe–Ni alloys. The bi-velocity method. „Physica A” 391, 2012, 56.
- [42] Béranger G., Duffaut F., Morlet J., Tiers J-F. (eds.): The Iron-Nickel alloys. Intercept, 1996.
- [43] Aziz M.J.: Pressure and stress effects on diffusion in Si. „Defect and Diffusion Forum” 1, 1998, 153-155.
- [44] Beke D.L.: Why diffusion and stresses. „Defect and Diffusion Forum” 9, 1996, 129-130.
- [45] Larché F.C., Cahn J.W.: The effect of self-stress on diffusion in solids. „Acta Metall.” 30, 1982, 1835.
- [46] Larché F.C., Cahn J.W.: Interactions of composition and stress in crystalline solids. „Acta Metall.” 33, 1985, 331.
- [47] Larché F.C., Cahn J.W.: Phase changes in a thin plate with non-local self-stress effects. „Acta Metall. Mater.” 40, 1992, 947.
- [48] Larché F.C., Voorhees P.W.: Diffusion and stress. Basic thermodynamics. „Defect and Diffusion Forum” 31, 1996, 129-130.
- [49] Cornet J.F., Calais D.: Etude de l'effet Kirkendall d'après les equations de Darken. „J. Phys. Chem. Solids” 33, 1972, 1675.
- [50] van Loo F.J.J., Pieraggi B., Rapp R.A.: Interface migration and the Kirkendall effect in diffusion-driven phase transformations. „Acta Metall. Mater.” 38, 1990, 1769.
- [51] van Dal M.J.H., Pleumeekers M.C.L.P., Kodentsov A.A., van Loo F.J.J.: Intrinsic diffusion and Kirkendall effect in Ni–Pd and Fe–Pd solid solutions. „Acta Mater.” 48, 2000, 385.
- [52] van Dal M.J.H., Gusak A.M., Cserhati C., Kodentsov A.A., van Loo F.J.J.: Microstructural stability of the Kirkendall plane in solid-state diffusion. „Phys. Rev. Lett.” 86, 2001, 3352.
- [53] Paul A., van Dal M.J.H., Kodentsov A.A., van Loo F.J.J.: The Kirkendall effect in multiphase diffusion. „Acta Mater.” 52, 2004, 623.
- [54] Paul A., Kodentsov A.A., van Loo F.J.J.: Bifurcation of the Kirkendall plane during interdiffusion in the intermetallic compound b-NiAl. „Acta Mater.” 52, 2004, 4041.
- [55] Ghosh C., Paul A.: Elucidation of bifurcation of the Kirkendall marker plane in a single phase using physico-chemical approach. „Intermetallics” 16, 2008, 955.
- [56] Ugaste Yu.E., Kodentsov A.A., Priimets J.: Investigation of interdiffusion and Kirkendall effect in the Co–Ni–Fe system. III: Dependence of Diffusion Parameters on the Initial Conditions. „The Physics of Metals and Metallography”, 110, 2010, 485.
- [57] Ugaste Yu., Kodentsov A.A., Loo F.J.J.: Interdiffusion and Kirkendall effect in the Fe-Ni-Cu system. „Solid State Phenomena” 72, 2000, 117.

- [58] Cui Y.W., Jiang M., Ohnuma I., Oikawa K., Kainuma R., Ishida K.: Computational study of atomic mobility in Co-Fe-Ni ternary fcc alloys. „JPEDAV” 29, 2008, 312-321.
- [59] Sekerka R.F.: Similarity solutions for a binary diffusion couple with diffusivity and density dependent on composition. „Progress in Materials Science” 49, 2004, 511.
- [60] Boettinger W.J., Guyer J.E., Campbell C.E., McFadden G.B.: Computation of the Kirkendall velocity and displacement fields in a one-dimensional binary diffusion couple with a moving interface. „Proc. R. Soc. A” 2007, 463, 3347.
- [61] Sequeira C.A.C., Amaral L.: Role of Kirkendall effect in diffusion processes in solids. „Trans. Nonferrous Met. Soc. China” 24, 2014, 1-11.
- [62] Leszczyński H., Matusik M.: The method of lines for ternary diffusion problems. „Abstract and Applied Analysis”, 2014, ID 517285.
- [63] Wierzba B., Skibiński W.: Calculation of Kirkendall plane position in single and multiphase systems. „Defect and Diffusion Forum” 363, 2015, 40-45.
- [64] Alope P.: The Kirkendall effect in solid state diffusion. Technische Universiteit, Eindhoven 2004.
- [65] Kirkaldy J.S., Brown L.C.: Diffusion behaviour in ternary, multiphase systems. „Can. Met. Quart.” 1, 1963, 89.
- [66] Wierzba B.: The Kirkendall effect in binary diffusion couples. „Physica A” 392, 2013, 2860.
- [67] Danielewski M., Wierzba B., Tkacz-Śmiech K.: A morphology of diffusion zone from entropy production calculations. „Diffusion Foundations” 1, 2014, 31-45.
- [68] Smigelskas A.D., Kirkendall E.O.: Zinc diffusion in alpha brass. Trans. „AIME” 171, 1947, 130.
- [69] Barnes R.S.: Effects associated with the flow of vacancies in intermetallic diffusion. „Proc. of the Physical Society” B 65, 1952, 512-525.
- [70] Balluffi R.W.: The supersaturation and precipitation of vacancies during diffusion. „Acta Metallurgica” 2, 1954, 194-199.
- [71] Stephenson G.B.: Deformation during interdiffusion. „Acta Metallurgica et Materialia” 36, 1988, 2663.
- [72] Seitz F.: On the porosity observed in the Kirkendall effect. „Acta Metallurgica” 1, 1953, 355-369.
- [73] Fischer F.D., Svoboda J.: „Acta Materialia” 58, 2010, 2698.
- [74] Gusak A.M.: Diffusion-controlled solid state reactions in alloys. Thin Films, and Nanosystems. Wiley-VCH Verlag, Germany 2010.
- [75] Gusak A., Wierzba B., Danielewski M.: Electromigration revisited. Competition between Kirkendall shift and backstress in pure metals and two-phase alloys. „Philosophical Magazine” 95 (2015), 1093-1104.
- [76] Wierzba B.: Physica: Entropy production in Cu-Fe-Ni alloys. „The Bi-velocity Method” A 391, 2012, 56.
- [77] Raga K.: Wpływ warunków procesu nawęglania próżniowego i wysokociśnieniowego hartowania gazowego na właściwości warstwy nawęglanej i podłoża stali AISI 9310 oraz Pyrowear 53 kół zębatych przekładni lotniczych. Politechnika Rzeszowska, Rzeszów 2013 (rozprawa doktorska).

- [78] McAdams W.H.Z.: Heat transmission. McGraw-Hill, New York 1954.
- [79] Wierzba B., Romanowska J., Kubiak K., Sieniawski J.: The cyclic carburization process by bi-velocity method. „High Temperature Materials and Processes” 34, 2015, 373-379.
- [80] Pavlossoglou J.: Mathematische und computer-bestimmung der gasaufkohlungsparameter – Kohlenstoffpotential. Kohlenstoffdiffusionskoeffizient und Reaktionsgeschwindigkeit. „HTM Härtereitechn. Mitt.” 34, 1979, 14-23.
- [81] Montevicchi L.: Neue mathematische Modelle zur Optimierung der Gasaufkohlung von Stahl. „HTM Härtereitechn. Mitt.” 35, 1980, 117-121.
- [82] Rozendaal H.C.F., Mittemeijer E.J., Colijn P.F., van der Schaaf P.J.: The development of nitrogen concentration profiles on nitriding iron. „Met. Trans. A.” 14A, 1983, 395.
- [83] Grabke HJ.: Kinetics of gas-solid interactions. „Mater. Sci. Forum” 154, 1994 69-86.
- [84] Holly K., Danielewski M.: Interdiffusion and free-boundary problem for r-component ($r \geq 2$) one-dimensional mixtures showing constant concentration. „Phys Rev B” 50, 1994, 13336.
- [85] Wierzba B., Skibiński W.: The intrinsic diffusivities in multi component systems. „Physica A” 440, 2015, 100-109.
- [86] Wierzba B., Wierzba P.: Competition between Kirkendall shift and Frenkel effect during 2D diffusion process. „Computer methods in materials science” 15, 2015, 176-178.
- [87] Karabelchtchikova O.: Fundamentals of mass transfer in gas carburizing. Worcester Polytechnic Institute. Dissertation, Worcester 2007.
- [88] Malkiewicz T. i in.: Encyklopedia techniki – metalurgia. Wydaw. Śląsk, Katowice 1978.
- [89] Askeland D.R. et al.: The science and engineering of material. Nelson, Toronto 2006.
- [90] Antes H.W.: Calculating the gas flow rate for vacuum carburizing. „Heat Treating”, August 2005, 51.
- [91] Dobrzański L.A.: Metaloznawstwo z podstawami nauki o materiałach. WNT, Warszawa 2006.
- [92] Przybyłowicz K.: Metaloznawstwo. WNT, Warszawa 1996.
- [93] Stoloff N.S.: Iron aluminides. Present status and future prospects. „Mater. Sci. Eng.” A 258, 1998, 1.
- [94] López G.A., Sommadossi S., Zieba P., Gust W., Mittemeijer E.J.: Kinetic behaviour of diffusion-soldered Ni/Al/Ni interconnections. „Materials Chemistry and Physics” 78, 2002, 459.
- [95] Tu K.N., Mayer J.W., Feldman L.C.: Electronic thin film science for electrical engineers and materials scientists. Macmillan, New York 1992.
- [96] Danielewski M., Wierzba B.: Diffusion, drift and their interrelation through volume density. „Phil. Mag.” 89, 2009, 331.
- [97] Kattner U.R.: The thermodynamic modeling of multicomponent phase equilibria. „JOM” 49(12), 1997, 14.

- [98] Raghavan V.: Al-Cu-Ni (Aluminum-Copper-Nickel). „JPEDAV” 27, 2006, 389.
- [99] Rabkin E., Semenov V.N., Winkler A.: Percolation effects during interdiffusion in the Cu-NiAl system. „Acta Materialia” 50, 2002, 3227.
- [100] Karuaratne M.S.A., Carter P., Reed R.C.: On the diffusion of aluminium and titanium in the Ni-rich Ni–Al–Ti system between 900 and 1200°C. „Acta Mater.” 49, 2001, 861.
- [101] Morral J.E.: Diffusion path theorems for ternary diffusion couples. „Metall. and Mater. Trans.” A 43A, 2012, 3462.
- [102] Morral J.E., Pan Ximiao, Zhou Ning, Larssonb H., Wang Y.: Singularities in multiphase diffusion couples. „Scripta Materialia” 58, 2008, 970.
- [103] van Loo F.J.J.: Multiphase diffusion in binary and ternary solid-state systems. „Prog. Solid State Chem.” 20, 1990, 47.
- [104] Tkacz-Śmiech K., Wierzba B., Nowotnik A., Danielewski M.: Modelowanie i symulacje cieplno-chemicznej obróbki superstopów na bazie niklu. „Inżynieria Materiałowa” 6, 2012, 613.
- [105] Wu K., Morral J.E., Wang Y.: A phase-field study of microstructural changes due to the Kirkendall effect in two-phase diffusion couples. „Acta Mater” 49, 2001, 3401.
- [106] Wu K., Morral J.E., Wang Y.: Predicting interdiffusion microstructures Using the phase field approach. Elevated Temperature Coatings: Science and Technology IV, N.B. Dahotre, J.M. Hampikian, J.E. Morral (eds.). TMS, Warrendale 2001.
- [107] Boltzmann L.: Zur integration der diffusionsgleichung bei variabeln diffusions-coefficienten. „Ann. Physik.” 53, 1894, 959.
- [108] Matano C.: On the relation between the diffusion-coefficients and concentrations of solid metals (the nickel-copper system). „Jap. J. Phys.” 8, 1933, 109.
- [109] Wierzba B., Skibiński W.: The generalization of the Boltzmann–Matano method. „Physica A” 392, 2013, 4316.
- [110] Brenner H.: Beyond Navier–Stokes. „Int. J. Eng. Sci.” 54, 2012, 67.
- [111] Kokou S.D.: Second law of thermodynamics in volume diffusion hydrodynamics in multicomponent gas mixtures. „Phys. Lett.” A 376, 2012, 3223.
- [112] Stephenson G.B.: Reactive diffusion and stresses in spherical geometry. „Acta Metall. Mater” 36, 1988, 2663.
- [113] Yan X., Grytsiv A., Rogl P., Pomjakushin V., Schmidt H.: On the quaternary system Ti-Fe-Ni-Al. „JPEDAV” 29, 2008, 414.
- [114] Schiesser W.E.: The numerical method of lines. Academic Press, San Diego 1991.
- [115] Jankowsy J. i M.: Przegląd metod numerycznych. WNT, Warszawa 1981.
- [116] Press W.H., Flannery B.P., Teukolsky S.A., Vetterling W.T.: Numerical recipes in C. The art of scientific computing. Cambridge University Press, Cambridge 1992.

Modelowanie procesów transportu masy

Streszczenie

W monografii przedstawiono najnowsze kierunki w modelowaniu procesów dyfuzji wzajemnej i reakcyjnej, prowadzących do rozwoju nowoczesnych materiałów. Opierając się na badaniach własnych, zdefiniowano fizyczne podstawy i matematyczne modele opisujące zjawiska zachodzące podczas procesu wymiany masy. W początkowych rozdziałach monografii przedstawiono klasyczne równania dyfuzji – prawa Ficka oraz metodę Darkena, uogólniono metody matematyczne oraz wprowadzono prawo zachowania masy, zasadę ciągłości objętości i prawo zachowania pędu. Tak uogólniona metoda Darkena pozwoliła na scharakteryzowanie procesu dyfuzji z uwzględnieniem pola naprężeń sprężystych. W modelach fizycznych i matematycznych ujęto efekty Kirkendalla i Frenkla towarzyszące procesowi dyfuzji. Efekt Kirkendalla i jego matematyczną interpretację oparto na następujących założeniach: 1) cząstkowe strumienie dyfuzji składników powodują strumień wakansów przepływający przez parę dyfuzyjną, 2) wakanse powstają i zanikają na dyslokacjach, tworząc wiele płaszczyzn Kirkendalla. Matematyczny opis modelu Darkena uwzględniający powstawanie wielu płaszczyzn Kirkendalla zakłada niezerowy strumień wakansów. Oznacza to, że w materiale istnieje wiele dyslokacji (źródeł wakansów). Defekty te w warunkach podwyższonej temperatury i dużego obciążenia powodują powstawanie pustek (efekt Frenkla).

Kolejne rozdziały zawierają matematyczny opis procesu dyfuzji reakcyjnej – powstawanie oraz rozrost kryształów nowych faz pośrednich na skutek reakcji między składnikami pary dyfuzyjnej. Model matematyczny polega na określeniu równania bilansu masy dla objętości kryształów fazy o przemieszczających się granicach międzyfazowych. Scharakteryzowano proces dyfuzji reakcyjnej w układach wieloskładnikowych. W modelu matematycznym założono tworzenie się obszarów współistnienia kilku faz. W modelu dyfuzji wzajemnej w trójskładnikowych układach równowagi fazowej uwzględniono więc możliwość symulacji ilościowego transportu masy w przestrzeniach współistnienia tworzących się kryształów poszczególnych faz.

Monografię kończy rozdział dotyczący wybranych, dotychczas nierozwiązanych problemów, które są przedmiotem zainteresowania wielu specjalistów i ośrodków naukowych. Należą do nich metody: 1) jednoznacznego wyznaczenia współczynników dyfuzji przy znanych, eksperymentalnie określonych profilach stężeń składników, 2) modelowanie procesów dyfuzji reakcyjnej w stopach wieloskładnikowych z uwzględnieniem więcej niż trzech składników, 3) jednoznaczne wyznaczenie ścieżki dyfuzji w układach trzyskładnikowych podczas procesu dyfuzji reakcyjnej.

W monografii szczególną uwagę zwrócono na ilościowe modele transportu masy. Opracowanie takich modeli fizycznych wymaga zastosowania wiedzy zarówno doświadczałnej, jak i matematycznej. Podstawowym problemem jest duża złożoność opisywanych zagadnień oraz niezawsze rozwiązane podstawy fizyczne procesu. Rozwiązania numeryczne przedstawione w załącznikach pozwalają na szybkie zaznajomienie się z opracowanymi wynikami symulacji.

Modeling of mass transport processes

Abstract

The present work describe the latest trends in modeling of inter and reactive diffusion processes leading to the development of the novel materials. The physical, mathematical principles and related phenomena are presented based on the self studies of the mass transport process. The basic equations – the Fick's laws and Darken model are presented in the first chapters of the monograph. Then, this equations are generalized and others phenomena related to the diffusion introduced. The mass conservation, volume continuity and momentum conservation equations are introduced. Such generalization allowed for simulation the elastic stress generated by mass transport. Moreover, in later chapters the Kirkendall and Frenkel phenomena's are introduced. The Kirkendall effect and its mathematical interpretation base on the following assumptions: 1) the intrinsic fluxes of the components cause the no equilibrium flux of the vacancies through the diffusion couple, 2) the dislocations are the sources and sinks of the vacancies. The mathematical description of the Darken method and generation of the Kirkendall planes assume the non-zero vacancy flux in the material. Thus, in such material many dislocations exists. The vacancies agglomerate and generate the void (the Frenkel effect).

The next chapters describes the mathematical description of the reactive diffusion process – the growth of the newly formed phases as a result of the reactions between the components. The mathematical description describe the unknown competition and kinetic of phases. In this work, the multicomponent (ternary) systems is analyzed. The mathematical description allow for the determination of the concentration in each phase as well as in two-phase region.

The unsolved problems are presented at the end of the monograph. The most interesting problems in the opinion of the author are: 1) the unique determination of the diffusion coefficients from experimental results – inverse problem, 2) the modeling of the reaction diffusion in higher than ternary system (the problem of mapping of the dimensions), 3) the uniqueness of the diffusion path determination in multiphase materials.

The monograph shows the quantitative models of the diffusion process (mass transport problems). Presented models are characterized by high complexity of mathematical treatment. The numerical solutions presented in the appendixes allows for repeat of the presented results.