

**Bartłomiej Wierzba**

**ŚCIEŻKA DYFUZJI  
W TRÓJSKŁADNIKOWYCH  
UKŁADACH  
RÓWNOWAGI FAZOWEJ**



**OFICyna  
WYDAWNICZA**  
POLITECHNIKI RZESZOWSKIEJ

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. Grzegorz OSTASZ

Redaktor  
Marta JAGIEŁOWICZ

Skład i łamanie tekstu  
Joanna Mikuła

Projekt okładki  
Joanna MIKUŁA

*dyfuzja*  
*modelowanie*  
*entropia*

Badania przedstawione w monografii były współfinansowane  
przez Narodowe Centrum Nauki (NCN) w projekcie nr. 2014/15/B/ST8/00120.

© Copyright by Oficyna Wydawnicza Politechniki Rzeszowskiej  
Rzeszów 2018

p-ISBN 978-83-7934-214-3  
e-ISBN 978-83-7934-364-5

Oficyna Wydawnicza Politechniki Rzeszowskiej  
al. Powstańców Warszawy 12, 35-959 Rzeszów  
<https://oficyna.prz.edu.pl>

Nakład 80 + 40 egz. Ark. wyd. 8,35. Ark. druk. 9,50.  
Oddano do druku w maju 2018 r. Wydrukowano w czerwcu 2018 r.  
Drukarnia Oficyny Wydawniczej, al. Powstańców Warszawy 12, 35-959 Rzeszów  
Zam. nr 51/18

# Spis treści

<b>1. Podstawy procesu dyfuzji .....</b>	<b>5</b>
<b>2. Modelowanie procesu dyfuzji w stopach metali .....</b>	<b>29</b>
2.1. Wprowadzenie.....	29
2.2. Metoda Onsagera – uogólnione prawo Ficka.....	30
2.3. Uogólniona metoda Darkena.....	43
2.4. Modelowanie procesu dyfuzji w stopach wielofazowych.....	51
2.4.1. Wprowadzenie.....	51
2.4.2. Proces dyfuzji reakcyjnej w stopach dwuskładnikowych.....	51
2.4.3. Proces dyfuzji reakcyjnej w stopach trójskładnikowych.....	56
2.4.4. Proces dyfuzji reakcyjnej w obszarze dwufazowym.....	60
2.5. Współczynniki dyfuzji Wagnera.....	65
<b>3. Twierdzenia definiujące ścieżkę dyfuzji podczas procesu transportu masy. ....</b>	<b>77</b>
3.1. Wprowadzenie.....	77
3.2. Ścieżka dyfuzji w stopach jednofazowych.....	77
3.3. Ścieżka dyfuzji w stopach wielofazowych.....	87
<b>4. Produkcja entropii w wyznaczaniu ścieżki dyfuzji .....</b>	<b>101</b>
4.1. Wprowadzenie.....	101
4.2. Produkcja entropii – opis matematyczny .....	103
4.3. Dyskretyzacja w stopach jedno- i wielofazowych .....	107
4.4. Maksymalna produkcja entropii – wyznaczenie wektora składu .....	112
4.5. Stopy wielofazowe – wyznaczenie ścieżki dyfuzji .....	118
4.6. Jednoznaczne wyznaczenie ścieżki dyfuzji w stopach wieloskładnikowych i wielofazowych.....	130
<b>5. Dodatkowe twierdzenia charakteryzujące ścieżkę dyfuzji .....</b>	<b>141</b>
<b>6. Podsumowanie .....</b>	<b>145</b>
<b>Literatura .....</b>	<b>147</b>
<b>Streszczenie .....</b>	<b>151</b>
<b>Abstract .....</b>	<b>152</b>

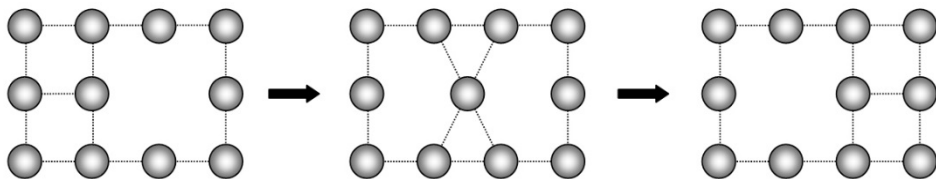


# 1. Podstawy procesu dyfuzji

Proces dyfuzji w skali makroskopowej jest niezwykle ważny w różnych gałęziach przemysłu, m.in. w budowie maszyn (obróbka cieplna i ciepłno-chemiczna, umacnianie warstwy wierzchniej elementów konstrukcji), energetyce i lotnictwie (żaroodporne warstwy, powłokowe bariery cieplne), elektronice (lutowanie dyfuzyjne). Aby zrozumieć zjawisko dyfuzji w skali makroskopowej, należy proces ten opisywać w skali atomowej, tj. mechanizmy, które powodują przemieszczenie się poszczególnych atomów w strukturze krystalicznej materiału oraz prawa fizyczne charakteryzujące zjawisko transportu masy. Atomy w uporządkowanej strukturze krystalicznej przyjmują położenia równowagowe. Rzeczywista struktura krystaliczna metali cechuje się występowaniem defektów obok atomów w położeniach równowagowych. Na skutek drgań termicznych sieci krystalicznej defekty punktowe w kryształach są w ciągłym ruchu. Defekty struktury silnie oddziałują na kinetykę procesu dyfuzji. Teoretyczny opis procesu dyfuzji wymaga rozpatrzenia elementarnego zjawiska, jakim jest przeskoczenie danego atomu w strukturze krystalicznej z jednego stabilnego położenia w drugie. Najczęściej dyfuzja zachodzi w wyniku jednego z pięciu mechanizmów dyfuzji sieciowej, które prowadzą do zmiany miejsca położenia atomów [1-3].

## Mechanizmy związane z defektami sieci krystalicznej

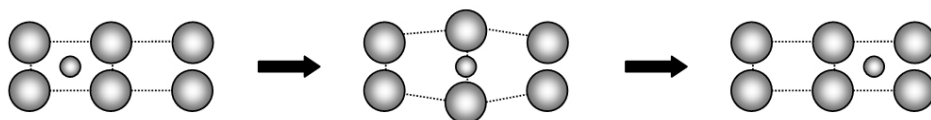
1. Mechanizm wakancyjny – atom dyfunduje do sąsiedniego miejsca równowagowego, w którym znajduje się wakancja (rys. 1.).



Rys. 1. Schemat charakteryzujący mechanizm wakancyjny dyfuzji atomu

Mechanizm wakancyjny jest najprostszym i zarazem najczęściej spotykanym w praktyce mechanizmem dyfuzji. Proces dyfuzji według tego mechanizmu polega na kolejnych przeskoczeniach atomu z węzła sieci do sąsiedniej wakancyjnej. Warunkiem niezbędnym do zmiany położenia w sieci jest wystąpienie wakancyjnej w jego sąsiedztwie.

2. Mechanizm międzywęzłowy – atom z położenia międzywęzłowego dyfunduje do sąsiedniego miejsca międzywęzłowego (rys. 2.).

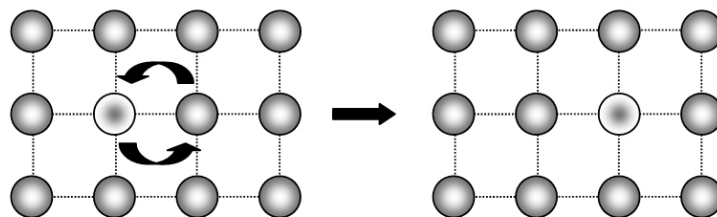


Rys. 2. Schemat charakteryzujący mechanizm międzywęzłowy dyfuzji atomu

Mechanizm międzywęzłowy polega na kolejnych przeskokach atomu z jednej przestrzeni międzywęzłowej w drugą. Proces ten wymaga znacznych deformacji sieci w momencie przeskoku atomu. Jest on możliwy wtedy, kiedy atomy międzywęzłowe mają znacznie mniejszą średnicę niż atomy tworzące strukturę kryształu.

### Mechanizmy związane z bezpośrednimi wymianami atomów w wyniku zmiany entalpii układu

3. Mechanizm bezpośredniej wymiany – dwa sąsiadujące atomy zamieniają się miejscami (rys. 3.).



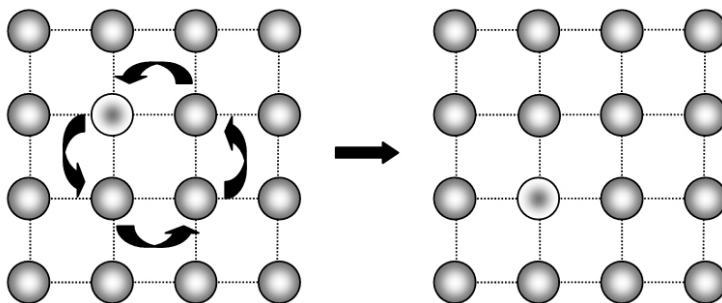
Rys. 3. Schemat charakteryzujący mechanizm bezpośredniej wymiany dyfuzji atomu

Mechanizm bezpośredniej wymiany polega na zamianie położenia węzłowych przez dwa sąsiadujące ze sobą w strukturze krystalicznej atomy. Proces dyfuzji według tego mechanizmu nie wymaga obecności defektów w kryształach.

4. Mechanizm pierścieniowy – cztery sąsiadujące atomy zmieniają swoje pozycje równowagowe (rys. 4.).

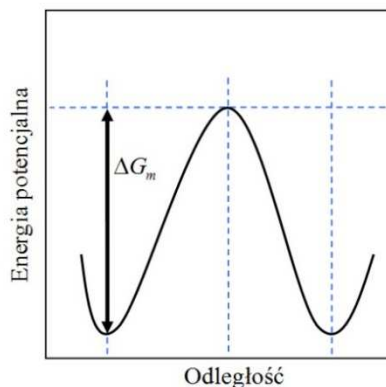
W porównaniu z procesem dyfuzji mechanizmem bezpośredniej wymiany mniejszą deformacją sieci charakteryzuje się dyfuzja, podczas której w procesie zmiany położenia w kryształach biorą udział więcej niż dwa atomy, tj. trzy lub cztery. Schemat tego mechanizmu nazwano pierścieniowym. Mechanizmy bezpośredniej wy-

miany oraz pierścieniowy nie odgrywają jednak praktycznie żadnej roli w procesie transportu masy. W kryształach rzeczywistych występują zawsze defekty punktowe. Dzięki ich obecności ruch atomów w sieci jest energetycznie znacznie łatwiejszy.



Rys. 4. Schemat charakteryzujący mechanizm pierścieniowy dyfuzji atomu

W procesie dyfuzji zmiana położenia atomów najczęściej dokonuje się mechanizmem wakacyjnym lub międzywęzłowym. Energia atomu podczas procesu przechodzenia z jednej przestrzeni równowagowej do drugiej w prostej sieci regularnej w funkcji współrzędnej położenia (odległości) scharakteryzowano na rys. 5. Jak wynika z wykresu, atom musi przejść przez barierę energetyczną  $\Delta G_m$  – zmiana entalpii swobodnej układu związana z przeskokiem, której maksimum przypada w połowie odległości pomiędzy dwoma stabilnymi położeniami atomu w przestrzeni równowagowej. Analogiczną barierę energetyczną musi pokonać atom w przypadku innych mechanizmów dyfuzji.



Rys. 5. Schemat energetyczny ilustrujący poszczególne stadia przechodzenia defektu z jednej przestrzeni równowagowej do drugiej

Przeskok defektu w kryształach jest procesem aktywowanym. W związku z tym częstość przeskoczeń jest związana z temperaturą zależnością wykładniczą.

Na podstawie mechaniki statystycznej i teorii stanu przejściowego Zener [1, 4, 5] wyprowadził równanie określające częstość przeskoków:

$$v = v_0 \exp\left(-\frac{\Delta G_m}{kT}\right) = v_0 \exp\left(\frac{\Delta S_m}{k}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H_m}{kT}\right) \quad (1)$$

gdzie:  $v_0$  – współczynnik częstości, który w pierwszym przybliżeniu jest równy częstości drgań atomów lub jonów w swych położeniach węzłowych,  $\Delta S_m$  – zmiana entropii,  $\Delta H_m$  – zmiana entalpii tego procesu. Równanie (1) zapisane w postaci prawa Boltzmann'a określa prawdopodobieństwo występowania atomu w położeniu równowagowym obok wakancji.

Jeżeli przyjmie się, że odległości pokonywane przez atom pod wpływem przyłożonej siły w kolejnych przeskokach są równe oraz że przeskoki te są całkowicie przypadkowe, to za pomocą metod statystycznych otrzymuje się wyrażenie na współczynnik dyfuzji defektów, zwany również mikroskopowym współczynnikiem dyfuzji:

$$D_d = v\lambda^2 \quad (2)$$

gdzie:  $v$  – częstość przeskoków atomów,  $\lambda$  – droga, jaką przebywa atom w wyniku przeskoku z jednego położenia w drugie. Jest to odległość porównywalna ze stałą sieciową. Podstawiając równanie (1) do wyrażenia (2), otrzymuje się równanie opisujące współczynnik dyfuzji:

$$D_d = \lambda^2 v_0 \exp\left(\frac{\Delta S_m}{k}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H_m}{kT}\right) \quad (3)$$

Z równania (3) wynika, że energia aktywacji dyfuzji defektów jest równa  $\Delta H_m$ . Równanie to jest poprawne w przypadku dowolnego mechanizmu dyfuzji defektów punktowych.

Charakteryzując proces dyfuzji mechanizmem wakacyjnym, zakłada się, że w sieci krystalicznej obok atomu znajdują się defekty punktowe. Stężenie defektów jest funkcją temperatury i może być wyrażone równaniem:

$$n_v = n \exp\left(-\frac{\Delta G_f}{kT}\right) = n \exp\left(\frac{\Delta S_f}{k}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H_f}{kT}\right) \quad (4)$$

gdzie:  $n_v$  – stężenie defektów,  $n$  – liczba atomów w położeniu węzłowym na jednostkę objętości,  $\Delta G_f$  – energia formacji defektu,  $\Delta S_f$ ,  $\Delta H_f$  – entropia i entalpia powstawania danego typu defektu.



Wyrażenie opisujące współczynnik dyfuzji defektów (3) nie jest słuszne w przypadku dyfuzji atomów. Mimo to ruch defektów jest równoznaczny z przemieszczaniem się atomów, co związane jest z małą liczbą defektów w kryształach. W związku z tym prawdopodobieństwo przeskoku atomu jest proporcjonalne do prawdopodobieństwa znalezienia się w wakacji w bezpośrednim sąsiedztwie tego atomu. Wyrażenie na współczynnik dyfuzji atomów – makroskopowy współczynnik dyfuzji można zapisać w postaci:

$$D = \lambda^2 \nu \left( \frac{n_v}{n} \right) = D_d \left( \frac{n_v}{n} \right) \quad (5)$$

Podstawiając równania (3) i (4) do wyrażenia (5), otrzymuje się ogólną zależność:

$$D = \lambda^2 \nu \exp\left(\frac{\Delta S_m + \Delta S_f}{k}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H_m + \Delta H_f}{kT}\right) \quad (6)$$

Z równania (6) wynika, że energia aktywacji dyfuzji atomów w kryształach zależy zarówno od energii koniecznej do powstania określonego rodzaju defektu, jak i od energii potrzebnej do jego migracji.

Współczynnik dyfuzji można również przedstawić w postaci zależności uwzględniającej prawo Boltzmanna [1]:

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{\Delta H}{kT}\right) \quad (7)$$

Z porównania zależności (6) i (7) wynika, że:

$$\Delta H = \Delta H_m + \Delta H_f \quad (8a)$$

$$D_0 = \lambda^2 \nu \exp\left(\frac{\Delta S_m + \Delta S_f}{k}\right) \quad (8b)$$

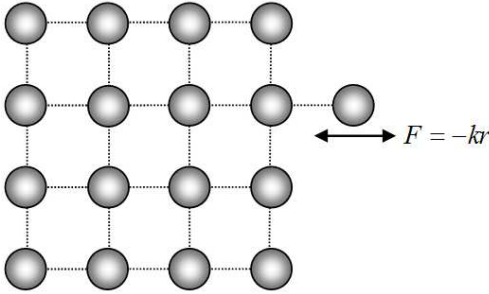
Aby wyznaczyć wartości entropii układu  $\Delta S = \Delta S_m + \Delta S_f$  (równanie (6)), założono, że atomy w sieci krystalograficznej poruszają się zgodnie z ruchem harmonicznym prostym. Wartość energii potencjalnej poruszającego się atomu można wyznaczyć za pomocą stałej sprężystości (rys. 6.):

$$\Phi = \frac{1}{2} k r^2 \quad (9)$$

gdzie:  $\Phi$  – energia potencjalna poruszającego się atomu ruchem harmonicznym,  $k$  – stała sprężystości,  $r$  – odległość pomiędzy atomami (stała sieciowa).

Znając wartość energii potencjalnej, można wyznaczyć siłę działającą na atom:

$$F = -\frac{\partial\Phi}{\partial r} = -kr \quad (10)$$



Rys. 6. Płaszczyzna obrazująca strukturę krystaliczną materiału

Równanie ruchu harmonicznego można przedstawić w postaci różniczkowej:

$$m \frac{d^2 r}{dt^2} = -kr \quad (11)$$

gdzie  $m$  jest masą atomu. Rozwiązanie równania (11) przyjmuje postać funkcji trygonometrycznej:

$$r = \cos\left(\sqrt{\frac{k}{m}}t\right) = \cos(\omega t) \quad (12)$$

Częstość drgań atomów w sieci krystalicznej można określić z zależności:

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m}} \quad (13)$$

Przedstawiona analiza prowadzi do wyznaczenia współczynnika dyfuzji atomów przy znanych wartościach entalpii i entropii układu (równanie (6)).

Analiza danych literaturowych wskazuje, że podstawą modeli fizycznych opisujących proces dyfuzji są prawa fizyczne dotyczące zmiany masy pod wpływem podwyższonej temperatury [1]. Procesem dyfuzji rządzą dwa podstawowe prawa fenomenologiczne wyprowadzone w 1855 roku przez Ficka [6]. Prawa te

dotyczą makroskopowego procesu dyfuzji. Pierwsze z nich podaje związek między strumieniem – ilością substancji przepływającej w jednostce czasu przez jednostkową, prostopadłą do tego strumienia powierzchnię a gradientem stężeń dyfundującej substancji:

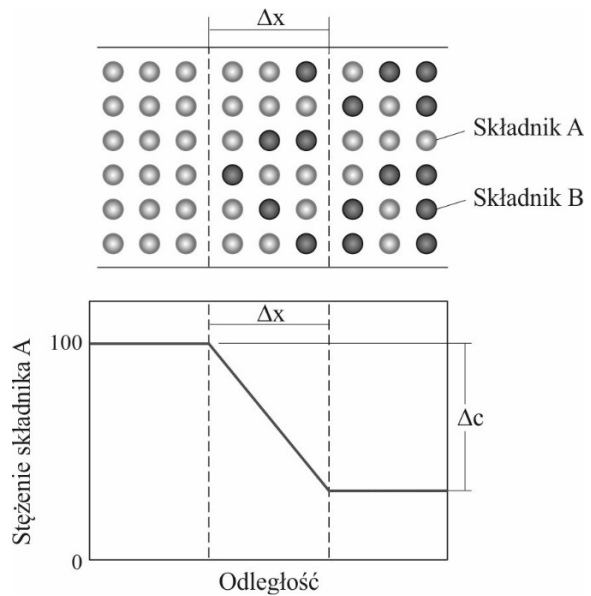
$$j = -D \frac{\partial c}{\partial x} \quad (14)$$

gdzie:  $j$  – strumień dyfundującego składnika,  $c$  – stężenie składnika w płaszczyźnie przepływu.

Drugie prawo Ficka określa zależność pomiędzy gradientem stężenia (rys. 7.) i prędkością zmiany stężenia składnika w danym punkcie układu w procesie dyfuzji:

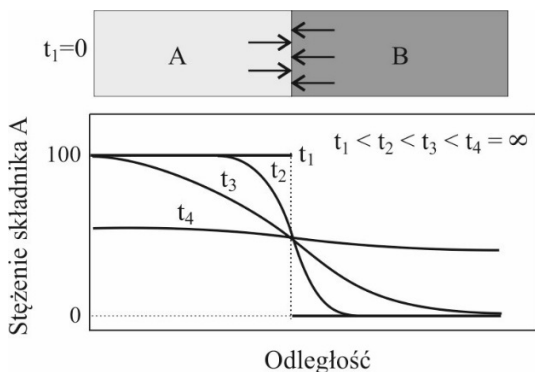
$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left( D \frac{\partial c}{\partial x} \right) \quad (15)$$

gdzie:  $c$  – stężenie składnika w płaszczyźnie przepływu,  $D$  – współczynnik proporcjonalności (współczynnik dyfuzji).



Rys. 7. Gradient stężenia składnika A podczas procesu dyfuzji [7]

Jednocześnie analiza równania (15) wskazuje, że stężenie składnika w procesie dyfuzji zmienia się w sposób ciągły. Dąży do uzyskania jednakowej wartości stężenia składników w układzie (rys. 8.).



Rys. 8. Zmiana stężenia składnika A w czasie podczas procesu dwuskładnikowej dyfuzji wzajemnej [7]

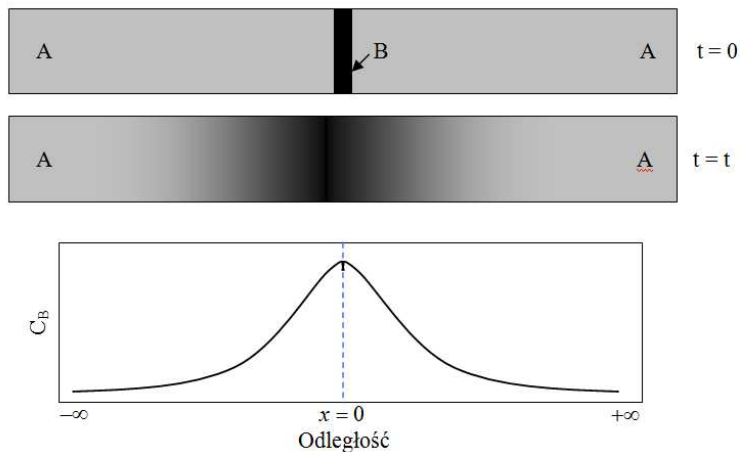
Analityczne obliczenie wartości makroskopowego współczynnika dyfuzji wymaga wprowadzenia efektywnych metod rozwiązywania drugiego prawa Ficka. Współczynnik dyfuzji charakteryzujący proces zmiany masy w stopach jest najczęściej funkcją stężenia jego składnika. Wyznaczenie wartości stałego współczynnika dyfuzji jest pierwszym krokiem w obliczeniach analitycznych. Matematyczna analiza drugiego prawa Ficka umożliwia wyznaczenie wartości tej stałej materiałowej. Rozwiązanie równania zależy od dyfundującej masy oraz od warunków brzegowych procesu dyfuzji.

**Cienkie warstwy** – dyfuzja występuje pomiędzy małą objętością materiału B (cienka folia) umieszczonego pomiędzy dużą objętością materiału A (rys. 9.).

Mała objętość materiału B oznacza, że atomy składnika B po procesie dyfuzji są uznawane za zanieczyszczenie składnika A, który znacząco nie zmienia swojego stężenia. Wygrzewana z tych materiałów para dyfuzyjna w czasie  $t$ , w temperaturze  $T$  powoduje zmiany stężenia składnika B w A. Zmiany tego stężenia w funkcji odległości wyznacza się z równania w postaci:

$$c_B(x) = \frac{c_0}{\sqrt{t}} \exp\left(-\frac{x^2}{4D_B t}\right) \quad (16)$$

gdzie:  $c_B(x)$  – stężenie składnika B w odległości  $x$ ,  $c_0$  – początkowa wartość stężenia składnika B,  $D_B$  – współczynnik dyfuzji składnika B.



Rys. 9. Schemat procesu dyfuzji pomiędzy materiałem  $B$  (warstwa) i materiałem  $A$  (a) oraz stężenie składnika  $B$  w połączeniu dyfuzyjnym (b)

Całkowitą masę składnika  $B$  w wytworzonej parze dyfuzyjnej można zdefiniować przez wprowadzenie całki stężenia:

$$m_B = \int_{-\infty}^{+\infty} c_B dx \quad (17)$$

Uwzględniając równanie (16) w (17) określającym masę składnika  $B$ , uzyskuje się zależność pomiędzy masą a współczynnikiem dyfuzji:

$$m_B = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{c_0}{\sqrt{t}} \exp\left(-\frac{x^2}{4D_B t}\right) dx \quad (18)$$

Wprowadzając podstawienia  $\lambda = \frac{x}{2\sqrt{D_B t}}$  oraz różniczkując równanie (18), otrzymuje się:

$$m_B = 2c_0\sqrt{D_B} \int_{-\infty}^{+\infty} \exp(-\lambda^2) d\lambda = 2c_0\sqrt{\pi D_B} \quad (19)$$

gdzie  $\int_{-\infty}^{+\infty} \exp(-\lambda^2) d\lambda = \sqrt{\pi}$ .

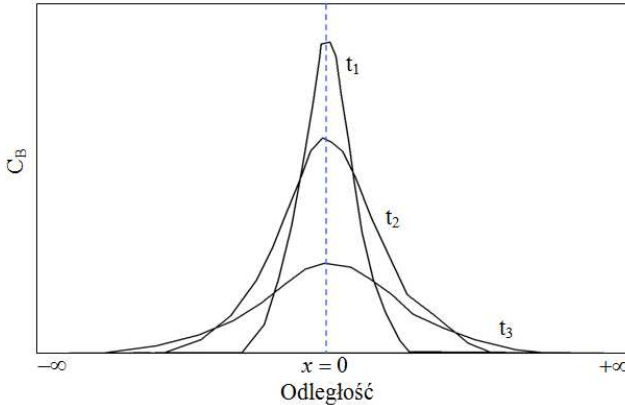
Stężenie składnika  $B$  w czasie  $t$  określa zatem równanie:

$$c_B(x) = \frac{m_B}{2\sqrt{\pi D_B t}} \exp\left(-\frac{x^2}{4D_B t}\right) \quad (20)$$

Masę składnika  $B$  w przypadku cienkich warstw można zdefiniować jako wartość iloczynu jej grubości (rys. 9.) i początkowego stężenia składnika  $B$ :

$$m_B = bc_B^0 \quad (21)$$

gdzie:  $b$  – grubość warstwy,  $c_B^0$  – początkowe stężenie składnika  $B$ . Zmiana wartości stężenia składnika  $B$  zmniejsza się wraz z czasem (rys. 10.).



Rys. 10. Zmiana stężenia składnika  $B$  w funkcji odległości i czasu

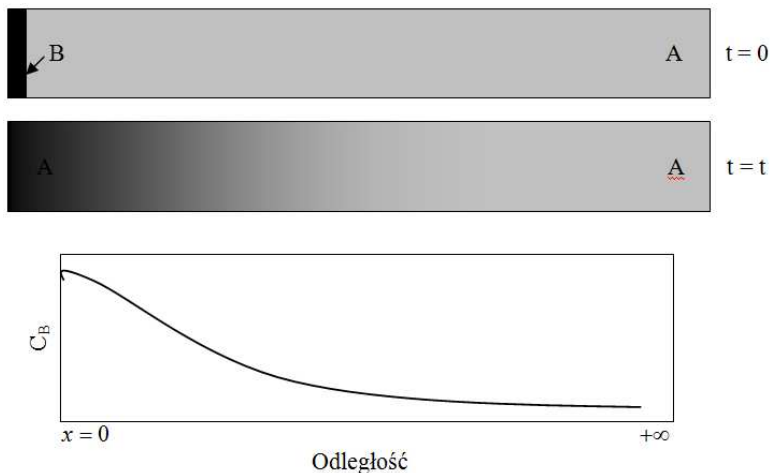
Równanie (20) wyprowadzono dla pary dyfuzyjnej – cienka folia składnika  $B$  jest położona pomiędzy składnikiem  $A$ . W przypadku gdy składnik  $B$  jest przyłożony do powierzchni składnika  $A$  (rys. 11.), równanie na zmianę jego stężenia przyjmuje postać:

$$c_B(x) = \frac{m_B}{\sqrt{\pi D_B t}} \exp\left(-\frac{x^2}{4D_B t}\right) \quad (22)$$

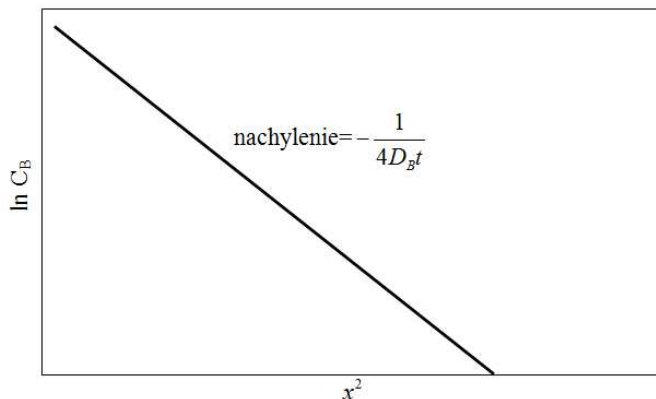
Uwzględniając, że dyfuzja zachodzi tylko w jednym kierunku, całkowanie zależności (22) prowadzi do wyznaczenia równania prostej. Stąd w łatwy sposób można określić wartość współczynnika dyfuzji (rys. 12.):

$$\ln c_B = \ln \frac{m_B}{\sqrt{\pi D_B t}} - \frac{x^2}{4D_B t} \quad \Rightarrow \quad f(z) = Az + B \quad (23)$$

gdzie:  $f(z) = \ln c_B$ ,  $z = x^2$ ,  $A = -\frac{1}{4D_B t}$  oraz  $B = \ln \frac{m_B}{\sqrt{\pi D_B t}}$ .



Rys. 11. Schemat procesu dyfuzji pomiędzy materiałem B a materiałem A (a) oraz stężenie składnika B w połączeniu dyfuzyjnym (b)



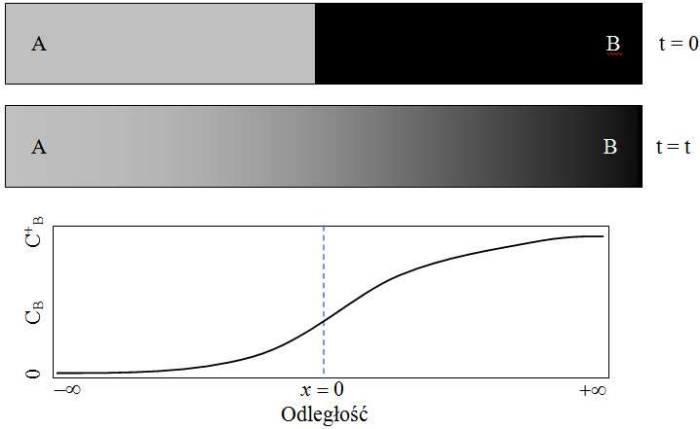
Rys. 12. Metoda graficzna wyznaczania współczynnika dyfuzji

**Półnieskończona para dyfuzyjna** – połączenie dwóch materiałów A i B wygrzewanych w temperaturze  $T$  w czasie  $t$  (rys. 13.).

Ustalenie zmiany stężenia składnika pary dyfuzyjnej w procesie dyfuzji umożliwia rozwiązanie drugiego prawa Ficka:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (24)$$

gdzie:  $C$  – stężenie składnika w dwu składnikowej parze dyfuzyjnej,  $D$  – współczynnik dyfuzji.



Rys. 13. Para dyfuzyjna w materiale A i B przed wygrzewaniem (a) i po wygrzewaniu oraz stężenie składnika B w funkcji odległości (b)

Określono zmienną  $y = f(x, t)$  zależną od odległości i czasu:

$$y = \frac{x}{2\sqrt{Dt}} \quad (25)$$

Równanie (25) różniczkowane po odległości ma postać:

$$\frac{\partial y}{\partial x} = \frac{1}{2\sqrt{Dt}} \quad (26)$$

a różniczkowane po czasie:

$$\frac{\partial y}{\partial t} = -\frac{x}{4\sqrt{Dt^3}} \quad (27)$$

Wykonane działania prowadzą do uzyskania zależności określającej różniczkę zupełną stężenia składnika w procesie dyfuzji:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{dC}{dy} \frac{\partial y}{\partial t} = -\frac{x}{4\sqrt{Dt^3}} \frac{dC}{dy} \quad (28)$$

Drugą różniczką stężenia składnika po odległości można przedstawić zależnością:

$$\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} = \frac{\partial}{\partial x} \left[ \frac{dC}{dy} \frac{\partial y}{\partial x} \right] = \frac{1}{4Dt} \frac{d^2 C}{dy^2} \quad (29)$$



Po uwzględnieniu równań (28) i (29) w drugim prawie Ficka (24), otrzymuje się równanie różniczkowe zupełne:

$$\frac{dC}{dy} = -\frac{\sqrt{Dt}}{x} \frac{d^2C}{dy^2} \quad (30)$$

Wprowadzenie zmiennej  $y$  do zależności (30) umożliwia uzyskanie prawa Ficka zapisanego za pomocą jednej zmiennej:

$$\frac{dC}{dy} = -\frac{1}{2y} \frac{d^2C}{dy^2} \quad (31)$$

Całkowanie równania (31) po wprowadzeniu podstawienia  $z = \frac{dC}{dy}$  prowadzi do zależności:

$$z = -\frac{1}{2y} \frac{dz}{dy} \quad (32)$$

$$-2 \int y \, dy = \int \frac{dz}{z} \quad (33)$$

Rozwiązanie równania (33) przyjmuje postać:

$$-y^2 = \ln z - \ln B \quad (34)$$

gdzie  $B$  – stała całkowania.

Po wyznaczeniu zmiennej  $z$  otrzymuje się równanie w postaci całkowej, którego rozwiązanie zależy od warunków brzegowych:

$$z = B \exp(-y^2) \quad (35)$$

$$\int dC = B \int \exp(-y^2) \, dy \quad (36)$$

W analizie przyjęto, że para dyfuzyjna stanowi połączenie czystych składników  $A$  i  $B$ . Wyznaczono następujące warunki brzegowe:

$$C = 0 \quad \text{dla} \quad x < 0 \quad \wedge \quad t = 0 \quad (37)$$

$$C = C^+ \quad \text{dla} \quad x > 0 \quad \wedge \quad t = 0 \quad (38)$$

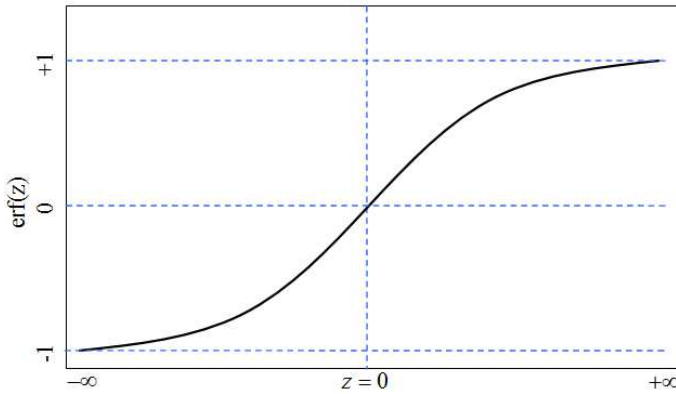
Rozwiązanie równania (36) przyjmuje postać:

$$C(x) = -\frac{C^+}{\sqrt{\pi}} \int_y^{-\infty} \exp(-y^2) dy = \frac{C^+}{\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^y \exp(-y^2) dy \quad (39)$$

Wartość podcałkową w równaniu (39) można wyznaczyć analitycznie, uwzględniając funkcję błędu *erf*:

$$\text{erf}(z) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^z \exp(-y^2) dy \quad (40)$$

Wartości funkcji *erf*(*z*) są znane (podane w tablicach matematycznych). Rozwiązanie graficznie przedstawiono na rys. 14.



Rys. 14. Rozwiązanie w postaci graficznej funkcji błędu *erf*(*z*)

Przekształcenie równania (39) prowadzi do określenia zależności pozwalających na oszacowanie wartości stężenia składnika z uwzględnieniem funkcji błędu:

$$C(x) = \frac{C^+}{\sqrt{\pi}} \left[ \int_{-\infty}^0 \exp(-y^2) dy + \int_0^y \exp(-y^2) dy \right] \quad (41)$$

$$C(x) = \frac{C^+}{\sqrt{\pi}} \left[ -\int_0^{-\infty} \exp(-y^2) dy + \int_0^y \exp(-y^2) dy \right] \quad (42)$$

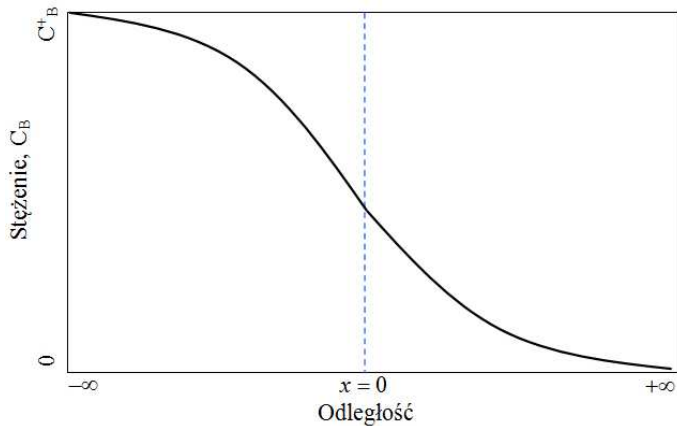
$$C(x) = \frac{C^+}{2} \left[ -\text{erf}(-\infty) + \text{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right) \right] \quad (43)$$

Wartość funkcji błędu w nieskończoności równa jest jedności,  $\operatorname{erf}(\infty) = 1$ , stąd postać równoważna:

$$C(x) = \frac{C^+}{2} \left[ 1 + \operatorname{erf} \left( \frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right) \right] \quad (44)$$

Rozwiązanie analityczne procesu dyfuzji określające stężenie składników z uwzględnieniem funkcji błędu (równanie (44)) wymaga ustalenia położenia płaszczyzny Matano, tj. początkowego połączenia pary dyfuzyjnej. Dodatkowo, równanie to pozwala na analizę funkcji, która jest zawsze funkcją rosnącą. W przypadku funkcji malejącej (rys. 15.) należy uwzględnić zależność:

$$C(x) = \frac{C^-}{2} \left[ 1 - \operatorname{erf} \left( \frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right) \right] = \frac{C^-}{2} \operatorname{erfc} \left( \frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right) \quad (45)$$

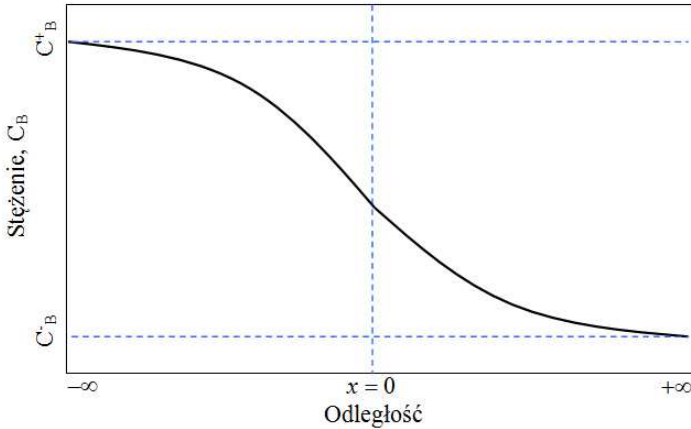


Rys. 15. Stężenie składnika  $B$  w zależności od odległości dla pary dyfuzyjnej z czystych składników  $A$  i  $B$

Prowadzono analizę procesu wymiany masy dla dwuskładnikowej pary dyfuzyjnej złożonej z dwóch czystych składników  $A$  i  $B$ . Analogiczne równania można wyprowadzić dla pary dyfuzyjnej złożonej ze stopów dwuskładnikowych (rys. 16.). Stężenie składnika  $B$  w parze dyfuzyjnej można więc wyznaczyć z zależności:

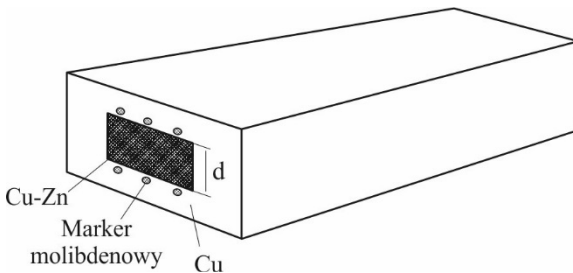
$$\frac{C(x) - C^-}{C^+ - C^-} = \frac{C^-}{2} \left[ 1 - \operatorname{erf} \left( \frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right) \right] = \frac{C^-}{2} \operatorname{erfc} \left( \frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right) \quad (46)$$

gdzie  $C^-$  i  $C^+$  – stężenie składnika odpowiednio na lewej i prawej krawędzi pary dyfuzyjnej.



Rys. 16. Stężenie składnika  $B$  w zależności od odległości w dwuskładnikowej parze dyfuzyjnej wytworzonej ze stopów składników  $A$  i  $B$

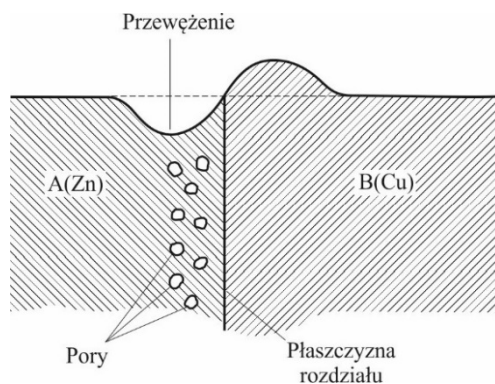
Kolejne uogólnienie matematycznego opisu procesu dyfuzji (praw Ficka) przedstawił E.O. Kirkendall na konferencji AIME w 1942 r. Podstawą tego uogólnienia były wyniki badań eksperymentalnych zjawiska dyfuzji wzajemnej między miedzią ( $\text{Cu}$ ) a mosiądzem ( $\text{CuZn}$ ) (rys. 17.). Stwierdzono, że ośrodek dyfuzji ulega przesunięciu [8] (przesunięciu uległy druty molibdenowe stanowiące markery) oraz że 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).



Rys. 17. Schemat doświadczenia Kirkendalla i Smigelskas, na podstawie [9]

Głównym wnioskiem tego doświadczenia było ustalenie, że podczas dyfuzji wzajemnej w ciałach stałych występuje ruch ośrodka (dryft, unoszenie), który powoduje przesunięcie markerów (wskaźników początkowej płaszczyzny kontaktu). Przesunięcie się ośrodka podczas dyfuzji określa się zjawiskiem (efektem) Kirkendalla. Doświadczenia Kirkendalla znacząco wpłynęły na rozwój teorii dyfuzji wzajemnej [8].

Efektowi Kirkendalla towarzyszy zazwyczaj zjawisko określane efektem Frenkla. Polega ono na tworzeniu się porów w płytce oraz na jej przewężeniu podczas procesu wygrzewania dyfuzyjnego (rys. 18.). Stwierdzono, że przewężenie i pory powstają po tej stronie połączenia – płaszczyzny rozdziału, którą cechuje większy strumień wypływający niż dopływający od jego drugiej strony.



Rys. 18. Schemat efektu Frenkla, na podstawie [9]

L.S. Darken w 1948 r. zaprezentował nową teorię charakteryzującą proces dyfuzji wzajemnej [10]. Stanowi ona początek zaawansowanego matematycznego opisu transportu masy w ciałach stałych. Akceptacja konwekcji (dryftu) w ciałach stałych prowadzi bowiem do zastąpienia równania dyfuzji (prawa Ficka (15)) zależnością ogólniejszą – prawem zachowania masy.

Darken przyjął założenie o istnieniu i jednoznaczności pewnej uśrednionej wartości prędkości zgodnie z zależnością (47), którą określił prędkością dryftu [10]:

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial x}(j_i) - \frac{\partial}{\partial x}(c_i v^D), \quad i = A, B \quad (47)$$

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

Analiza równania (47) pozwala sformułować wniosek, że proces dyfuzji wzajemnej zachodzi pomiędzy dwoma składnikami A i B, wykazującymi wza-

jemną rozpuszczalność i tworzącymi stały roztwór ciągły. W temperaturze podwyższonej, podczas wygrzewania pomiędzy składnikami  $A$  i  $B$  powstaje roztwór stały. Jest on skutkiem oddziaływania dwóch strumieni dyfuzji: atomów  $A$  wnioskujących do składnika  $B$  i odwrotnie skierowanego strumienia atomów  $B$  przemieszczających się do składnika  $A$ . Strefa roztworu stałego wraz z upływem czasu rozszerza się, aż do całkowitego wymieszania się składników (osiągnięcia stanu równowagi termodynamicznej).

Darken do określenia 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 praw zachowania masy wszystkich składników (równanie (47)) określona jest równaniem:

$$\frac{\partial}{\partial x} (c v^D + j_A + j_B) = 0 \quad (48)$$

Po scałkowaniu równania (48) otrzymuje się zależność:

$$v^D = v^*(t) - \frac{1}{c} (j_A + j_B) \quad (49)$$

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

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

$$v^D = -\frac{1}{c} (j_A + j_B) \quad (50)$$

Przyjęto, że stężenie  $i$ -tego składnika wynosi  $c_i$ . Uwzględniając pierwsze prawo Ficka (14), prawo zachowania masy składnika przyjmuje postać:

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left( D_i \frac{\partial c_i}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial x} \left( \frac{c_i}{c} \left( -D_A \frac{\partial c_A}{\partial x} - D_B \frac{\partial c_B}{\partial x} \right) \right), \quad i = A, B \quad (51)$$

Dzieląc obustronnie przez  $c$  (stałe całkowite stężenie molowe mieszaniny), równanie (51) można również przedstawić następująco:

$$\frac{\partial N_i}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left( D_i' \frac{\partial N_i}{\partial x} + N_i \left( -D_A' \frac{\partial N_A}{\partial x} - D_B' \frac{\partial N_B}{\partial x} \right) \right), \quad i = A, B \quad (52)$$

Po przyjęciu  $\frac{\partial N_A}{\partial x} + \frac{\partial N_B}{\partial x} = 0$ , równanie (52) dla jednego składnika ma postać:

$$\frac{\partial N_B}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left( (D_B' + N_B D_A' - N_B D_B') \frac{\partial N_B}{\partial x} \right), \quad i = A, B \quad (53)$$

Równanie (53) można również zapisać jako:

$$\frac{\partial N_B}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left( (D_B' (N_A + N_B) + N_B D_A' - N_B D_B') \frac{\partial N_B}{\partial x} \right), \quad i = A, B \quad (54)$$

Otrzymano równanie Darkena pozwalające na określenie zmiany wartości ułamka molowego w czasie w procesie dyfuzji wzajemnej:

$$\frac{\partial N_B}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left( \tilde{D} \frac{\partial N_B}{\partial x} \right), \quad i = A, B \quad (55)$$

gdzie współczynnik  $\tilde{D}$  jest współczynnikiem dyfuzji wzajemnej.

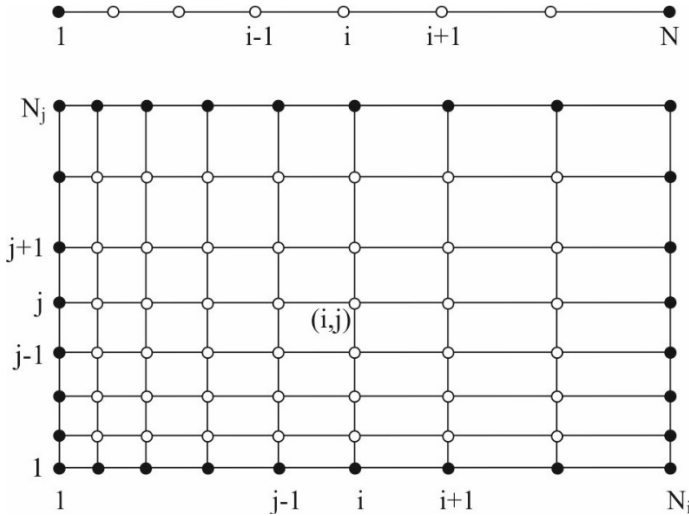
Wartość współczynnika dyfuzji wzajemnej można określić za pomocą równania:

$$\tilde{D} = D_B N_A + N_B D_A \quad (56)$$

Równanie (56) wyznacza zależność pomiędzy współczynnikiem dyfuzji wzajemnej w stopie i współczynnikami cząstkowymi jego składników i ich stężeniem.

---

Analityczne rozwiązanie metody Darkena jest trudne i wymaga dodatkowych założeń upraszczających. W praktyce stosuje się metody numeryczne. Jedną z podstawowych jest metoda **różnic skończonych** [11], która polega na określeniu przybliżonego rozwiązania w węzłach dyskretyzacji (węzłach siatki)  $x_{i,j}$  (rys. 19.). Dla przyjętych węzłów po ustaleniu dla nich równania różniczkowego 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. Większy podział obszaru charakteryzowanego skutkuje zwiększeniem dokładności obliczeń kosztem ich czasochłonności.



Rys. 19. Prostokątna siatka węzłów metody różnic skończonych,  $x_{i,j}$  – węzły siatki, dla których prowadzi się obliczenia [7]

**Ilorazy różnicowe [12] – dyskretyzacja przestrzenna.** Iloraz różnicowy definiuje przybliżoną wartość różniczki w punkcie  $x_i$ . Z definicji różniczka dana jest zależnością:

$$\left(\frac{\partial\Phi}{\partial x}\right)_x = \lim_{\Delta x \rightarrow 0} \frac{\Phi(x_i + \Delta x) - \Phi(x_i)}{\Delta x} \quad (57)$$

Geometryczną interpretację różniczki stanowi rys. 20. Pierwsza różniczka  $\partial\Phi/\partial x$  jest określona styczną do wykresu funkcji  $\Phi$  w punkcie  $x_i$ . Natomiast iloraz różnicowy w postaci graficznej przedstawiają proste przyjmujące wartości funkcji  $\Phi$  w punktach sąsiednich punktu, w których poszukuje się przybliżonej wartości różniczki (rys. 20.).

W prowadzonej analizie uwzględniono trzy różne sposoby przybliżenia wartości różniczki funkcji  $\Phi$  w punkcie  $x_i$ . Wartość różniczki uzyskana za pomocą ilorazu różnicowego centralnego (rys. 20.) jest zbliżona do wartości rozwiązania analitycznego. Ilorazy różnicowe progresywny („w przód”) i regresywny („w tył”) pozwalają uzyskać rozwiązania mniej dokładne. Do wyprowadzenia ilorazu różnicowego wykorzystuje się szereg Taylora:

$$\Phi(x) = \Phi(x_i) + (x - x_i) \left(\frac{\partial\Phi}{\partial x}\right)_i + \frac{(x - x_i)^2}{2!} \left(\frac{\partial^2\Phi}{\partial x^2}\right)_i + \dots + \frac{(x - x_i)^n}{n!} \left(\frac{\partial^n\Phi}{\partial x^n}\right)_i + \dots \quad (58)$$

Rozwiązanie szeregu Taylora w punkcie  $x_{i+1}$  i jednocześnie odrzucenie wszystkich jego członów zawierających różniczki wyższych rzędów umożliwia uzyskanie ilorazu różnicowego progresywnego w postaci zależności:

$$\left(\frac{\partial\Phi}{\partial x}\right)_i \approx \frac{\Phi(x_{i+1}) - \Phi(x_i)}{(x_{i+1} - x_i)} \quad (59)$$

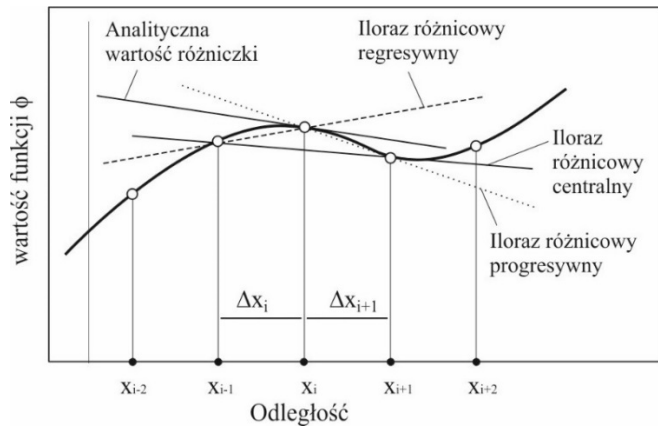


Po rozwiązaniu szeregu Taylora w punkcie  $x_{i-1}$  i odrzuceniu wszystkich jego członów zawierających różniczkę wyższych rzędów iloraz różnicowy regresywny można zapisać zależnością:

$$\left(\frac{\partial\Phi}{\partial x}\right)_i \approx \frac{\Phi(x_{i-1}) - \Phi(x_i)}{(x_{i-1} - x_i)} \quad (60)$$

Suma zależności (59) i (60) określających iloraz różnicowy odpowiednio progresywny i regresywny prowadzi do uzyskania równania umożliwiającego obliczenie wartości różnicy centralnej:

$$\left(\frac{\partial\Phi}{\partial x}\right)_i \approx \frac{\Phi(x_{i+1}) - \Phi(x_{i-1})}{(x_{i+1} - x_{i-1})} \quad (61)$$



Rys. 20. Geometryczna interpretacji różniczki funkcji  $\Phi$  w punkcie  $x_i$  [7]

Drugą różniczkę funkcji  $\Phi$  w punkcie  $x_i$  obliczono przez określenie pierwszej różniczki w połowie przedziałów  $x_i - x_{i+1}$  oraz  $x_{i-1} - x_i$  (dla uproszczenia przyjęto, że  $\Phi(x_i) \equiv \Phi_i$ ). Stąd:

$$\left(\frac{\partial\Phi}{\partial x}\right)_{i+\frac{1}{2}} \approx \frac{\Phi_{i+1} - \Phi_i}{(x_{i+1} - x_i)} \quad \text{oraz} \quad \left(\frac{\partial\Phi}{\partial x}\right)_{i-\frac{1}{2}} \approx \frac{\Phi_{i-1} - \Phi_i}{(x_{i-1} - x_i)} \quad (62)$$

Wyznaczając następnie iloraz różnicowy z równań (61) i (62), otrzymuje się zależność pozwalającą na obliczenie wartości przybliżonej drugiej różniczki w punkcie  $x_i$ :

$$\left(\frac{\partial^2 \Phi}{\partial x^2}\right)_i \approx \frac{\left(\frac{\partial \Phi}{\partial x}\right)_{i+\frac{1}{2}} - \left(\frac{\partial \Phi}{\partial x}\right)_{i-\frac{1}{2}}}{\frac{1}{2}(x_{i+1} - x_{i-1})} \approx \frac{\Phi_{i+1}(x_i - x_{i-1}) + \Phi_{i-1}(x_{i+1} - x_i) - \Phi_i(x_{i+1} - x_{i-1})}{\frac{1}{2}(x_{i+1} - x_{i-1})(x_{i+1} - x_i)(x_i - x_{i-1})} \quad (63)$$

W analizie przyjęto, że współczynnik dyfuzji ma wartość stałą. Drugie prawo Ficka można więc przedstawić w postaci:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (64)$$

Stężenie składnika dla czasu  $t_n$  po uwzględnieniu wartości różnicy progresywnej i przybliżonej drugiej różniczki w punkcie  $x_i$  określa zależność:

$$\frac{C_i^{t_n} - C_i^{t_{n-1}}}{(t_n - t_{n-1})} = D \frac{C_{i+1}^{t_{n-1}}(x_i - x_{i-1}) + C_{i-1}^{t_{n-1}}(x_{i+1} - x_i) - C_i^{t_{n-1}}(x_{i+1} - x_{i-1})}{\frac{1}{2}(x_{i+1} - x_{i-1})(x_{i+1} - x_i)(x_i - x_{i-1})} \quad (65)$$

gdzie  $C_i^{t_n}$  – stężenie w punkcie  $x_i$  i w kroku czasowym  $t_n$ .

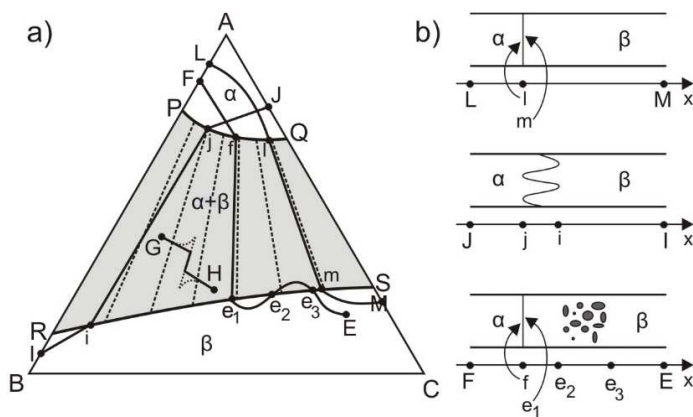
Aby opracować proces transportu dla każdego węzła wewnętrznego, należy wyznaczyć wartości stężenia w kolejnym kroku czasowym. Należy również uwzględnić warunki brzegowe dla pierwszego i ostatniego węzła siatki:

$$C_i^{t_n} = D \frac{C_{i+1}^{t_{n-1}}(x_i - x_{i-1}) + C_{i-1}^{t_{n-1}}(x_{i+1} - x_i) - C_i^{t_{n-1}}(x_{i+1} - x_{i-1})}{\frac{1}{2}(x_{i+1} - x_{i-1})(x_{i+1} - x_i)(x_i - x_{i-1})} (t_n - t_{n-1}) + C_i^{t_{n-1}} \quad (66)$$

$$C_1^{t_n} = C_2^{t_n} \quad \text{i} \quad C_{N-1}^{t_n} = C_N^{t_n} \quad (67)$$

Dalsze rozważania będą dotyczyć uogólnienia zależności charakteryzujących procesy transportu masy. Zrozumienie dyfuzji w układach wieloskładnikowych – wielofazowych w połączeniu z modelowaniem morfologii takich układów powinno stanowić podstawę projektowania materiałów powłokowych i gradientowych. W pracach poświęconych temu zagadnieniu wprowadza się pojęcie ścieżki dyfuzji [13, 14]. W przypadku układów trójskładnikowych jest to krzywa. Na izotermicznym przekroju potrójnego diagramu fazowego krzywa ta reprezentuje średni skład chemiczny układu, w którym zachodzi dyfuzja. Łączy punkty odpowiadające składom chemicznym badanej pary dyfuzyjnej i może przechodzić przez pola stabilności czystych faz oraz pola równowagi dwóch i trzech faz

(w przestrzeni rzeczywistej strefy trójfazowe nie tworzą się). Kształt ścieżki dyfuzji zależy od warunków początkowych procesu, tj. od składu chemicznego pary dyfuzyjnej oraz od współczynników dyfuzji pierwiastków w analizowanym układzie. W obrębie obszarów dwufazowych (np.  $\alpha + \beta$ ) istotne jest położenie ścieżki dyfuzji względem konody (linii splotu), łączących składy faz w równowadze. Jeśli ścieżka dyfuzji przecina konody, to tworzy się strefa dwufazowa, a punkty ścieżki opisują zmiany średniego składu chemicznego w tej strefie (rys. 21.). Jeśli ścieżka dyfuzji pokrywa się z konodą, to wówczas obszar dwufazowy nie powstanie. Dzieje się tak, ponieważ ścieżka dyfuzji przecina na diagramie granice faz ( $\alpha/\alpha+\beta$  i  $\alpha+\beta/\beta$ ) w punktach leżących na tej samej konodzie, czyli takich, które odpowiadają składom faz w równowadze. Znajomość ścieżki dyfuzji pozwala odtworzyć średni skład chemiczny powłoki dyfuzyjnej w kierunku równoległym do strumienia dyfuzji, ale nie jest ona wystarczająca do określenia grubości tej powłoki ani grubości kolejnych stref zróżnicowanych pod względem fizykochemicznym (morfologii i składu chemicznego). Aby ustalić wymiary powłoki w przestrzeni rzeczywistej, konieczna jest znajomość rozkładu stężeń pierwiastków w kierunku prostopadłym do płaszczyzny kontaktu [15].



Rys. 21. Proste przykłady ścieżek dyfuzji w potrójnym układzie ABC i modele morfologii strefy dyfuzyjnej [15]: a) przekrój izotermiczny ( $T = T_0$ ): kolor szary – pole dwufazowe, kolor biały – pola jednofazowe, PQ, RS – granice faz  $\alpha/\alpha + \beta$ ,  $\alpha + \beta/\beta$ , linie przerywane – konody, LM – ścieżka dyfuzji w polu dwufazowym przebiega wzdłuż konody. Obszar dwufazowy nie tworzy się, a dyfuzja prowadzi do przemieszczenia granicy międzyfazowej w próbce i zmiany składu faz w strefie dyfuzyjnej, IJ – ścieżka dyfuzji w polu dwufazowym przecina konody. W dyfuzji tworzy się strefa dwufazowa, EF – ścieżka dyfuzji trzykrotnie przecina granicę faz RS, w polu dwufazowym biegnie wzdłuż konody. W obrębie fazy  $\beta$  tworzy się strefa wydzielen fazy  $\alpha$ , GH – ścieżka dyfuzji typu „zyg-zag” dla pary dyfuzyjnej, której początkowe składki leżą w obszarze dwufazowym, b) modele morfologii strefy dyfuzyjnej dla dyfuzji wzdłuż ścieżek LM, IJ, EF

Prawidłowe wyznaczenie ścieżki dyfuzji charakteryzującej transport masy w procesie dyfuzji reakcyjnej w trójskładnikowych układach równowagi fazowej jest szczególnie ważnym zagadnieniem. W procesie wytwarzania powłok ochronnych na metalach i stopach metalicznych powstaje warstwa dyfuzyjna. W układach dwuskładnikowych (np. czysty metal – powłoka) stanowi ona zwykle sekwencję faz związków chemicznych i ich roztworów. Matematyczne wyznaczenie tej sekwencji jest wciąż dużym wyzwaniem badawczym. Z tego względu zagadnienia dotyczące tego obszaru znajdują się w centrum zainteresowań wielu ośrodków naukowo-badawczych. Podstawowe prawa definiujące ścieżkę dyfuzji przedstawili Kirkaldy i Brown (1963 r.) [16]. Zaprezentowali oni 17 twierdzeń charakteryzujących ścieżki dyfuzji zarówno w stopach jedno-, jak i wielofazowych. Morral (2012 r.) [17] te rozważania uzupełnił o kolejne 11 twierdzeń. Należy podkreślić, że są one ogólnymi spostrzeżeniami na temat kształtu ścieżki łączącej terminalne składy stopów tworzących parę dyfuzyjną.

W prowadzonych rozważaniach uwzględniono także hipotezę, według której podstawą rozwiązania zagadnienia jest określenie stopnia maksymalizacji produkcji entropii układu. Stąd konieczność wyznaczenia wszystkich możliwych ścieżek dyfuzji, jak również ustalenia, którą cechuje maksymalna produkcja entropii. Dlatego rozwiązanie równania określającego produkcję entropii dla każdej z możliwych ścieżek dyfuzji, a następnie ustalenie wartości maksymalnej produkcji entropii dla każdej z nich prowadzi do wyznaczenia drogi dyfuzji w parze dyfuzyjnej.

## **2. Modelowanie procesu dyfuzji w stopach metali**

### **2.1. Wprowadzenie**

Teoria dyfuzyjnego transportu masy jest przedmiotem intensywnych rozważań i badań doświadczalnych w wielu ośrodkach naukowych [18-23]. Analiza danych literaturowych wskazuje, że przedstawione modele procesu dyfuzji (rozdział 1.) dla stopów dwuskładnikowych nie wystarczają do poprawnej ilościowej analizy rzeczywistych procesów cieplnych prowadzonych w technice. Współczesne technologie dotyczą bowiem najczęściej stopów wieloskładnikowych i są prowadzone z uwzględnieniem dodatkowych czynników oddziałujących na kinetykę procesu dyfuzji. Ilościowa charakteryzacja procesu dyfuzji ma więc szczególne znaczenie praktyczne w opracowaniu warunków nowych procesów technologicznych. Pozwala na prognozowanie właściwości fizycznych i chemicznych wieloskładnikowych stopów technicznych. Charakteryzacja zjawisk odpowiedzialnych za dyfuzyjny transport masy umożliwia również kontrolę procesów dyfuzji zachodzących w tych materiałach, szczególnie w warstwach wierzchnich. Pozwala jednocześnie na prognozowanie ich właściwości użytkowych.

Prowadzenie procesu dyfuzji o charakterze ilościowym wymaga stosowania zaawansowanych metod doświadczalnych oraz wprowadzenia złożonego aparatu matematycznego. Postęp w zakresie metodyki badań oraz modelowania zjawisk fizycznych zachodzących w wieloskładnikowych stopach technicznych jest więc 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.

W rozdziale scharakteryzowano dotychczasowy stan matematycznego opisu procesu dyfuzji w stopach. Przedstawiono założenia metody Onsagera [24, 25] i Darkena [26]. Metodą Onsagera można uogólnić prawo Ficka charakteryzujące się w procesach macierzą współczynników dyfuzji. Uogólniona metoda Darkena umożliwia natomiast modelowanie procesów dyfuzji w wieloskładnikowych roztworach stałych.

## 2.2. Metoda Onsagera – uogólnione prawo Ficka

Ilościowa charakterystyka procesu dyfuzji jest ważnym zagadnieniem zarówno w nauce, jak i technice. W modelowaniu zjawiska transportu masy uwzględnia się potencjały termodynamiczne oraz współczynniki dyfuzji. Właściwości termodynamiczne zostały wprowadzone przez Onsagera w definicji strumienia dyfuzji. Zaproponował on, że strumień dyfuzji w  $n$ -składnikowym stopie jest funkcją wszystkich sił działających na składnik – bodźców:

$$J_i = J_i(\mathbf{X}_1, \mathbf{X}_2, \dots, \mathbf{X}_n) \quad (68)$$

Przyjęto, że każdy człon strumienia dyfuzji  $J_i$  może być wyznaczony tylko przez pierwszy liniowy składnik szeregu Taylora, a wszystkie wyrażenia wyższych rzędów można pominąć. Na tej podstawie zdefiniowano fenomenologiczne równanie przepływu – strumieni:

$$\left. \begin{aligned} J_1 &= L_{11}\mathbf{X}_1 + L_{12}\mathbf{X}_2 \dots + L_{1n}\mathbf{X}_n \\ J_2 &= L_{21}\mathbf{X}_1 + L_{22}\mathbf{X}_2 \dots + L_{2n}\mathbf{X}_n \\ &\dots \\ J_n &= L_{n1}\mathbf{X}_1 + L_{n2}\mathbf{X}_2 \dots + L_{nn}\mathbf{X}_n \end{aligned} \right\} \quad (69)$$

gdzie:  $L_{ij}$  – współczynniki fenomenologiczne,  $\mathbf{X}_j$  – gradient potencjału chemicznego, siła termodynamiczna dyfuzji

$$\mathbf{X}_j = -\text{grad}\mu_j \quad (70)$$

przy czym  $\mu_j$  jest potencjałem chemicznym  $j$ -tego składnika.

Współczynniki fenomenologiczne tworzą  $n$ -wymiarową macierz kwadratową w postaci:

$$\begin{bmatrix} L_{11} & L_{12} & \dots & L_{1n} \\ L_{21} & L_{21} & \dots & L_{2n} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ L_{n1} & L_{n2} & \dots & L_{nn} \end{bmatrix} \quad (71)$$

Przyjęto, że wyrazy diagonalne w macierzy (71) reprezentują bezpośredni wpływ siły  $\mathbf{X}_j$  działającej na składnik podczas procesu transportu masy. Wyrazy poza-

diagonalne reprezentują natomiast procesy krzyżowe, które odzwierciedlają wpływ atomów domieszek na proces dyfuzji. Współczynniki fenomenologiczne są natomiast niezależne od siły działającej na składnik:

$$\frac{\partial L_{ik}}{\partial X_k} = 0 \quad (72)$$

Analiza literatury wskazuje, że odpowiadające sobie niediagonalne współczynniki fenomenologiczne są sobie równe – relacja przemienności Onsagera:

$$L_{ik} = L_{ki} \quad (73)$$

Z równania (73) wynika, że macierz współczynników fenomenologicznych (71) jest macierzą symetryczną o postaci:

$$\begin{bmatrix} L_{11} & L_{12} & \dots & L_{1n} \\ L_{12} & L_{21} & \dots & L_{2n} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ L_{1n} & L_{2n} & \dots & L_{nn} \end{bmatrix} \quad (74)$$

Liczba niezależnych wartości współczynników fenomenologicznych w macierzy (74) wynosi  $(n^2 + n)/2$ , a nie  $n^2$  jak w równaniu (71). Oznacza to istotną redukcję doświadczeń niezbędnych do wyznaczenia współczynników fenomenologicznych.

Metoda Onsagera jest związana z definicją produkcji entropii. Założono, że efekty proste – współczynniki fenomenologiczne znajdujące się na diagonalu (równanie (74)) powodują wzrost produkcji entropii. Efekty krzyżowe mogą natomiast wpływać na obniżenie wartości produkcji entropii. Nie mogą one jednak przewyższać wzrostu produkcji entropii, jakie wywołują efekty proste. Stąd źródło entropii w układach nierównowagowych jest zawsze dodatnie i maleje do zera w stanie równowagi zgodnie z II zasadą termodynamiki [27]:

$$\sigma = \sum_{i=1}^n J_i X_i \geq 0 \quad (75)$$

gdzie  $\sigma$  – produkcja entropii.

Zakładając, że strumień dyfuzji,  $J_i$  jest dany równaniem:

$$J_i = \sum_{j=1}^n L_{ij} X_j \quad (76)$$

wzór określający produkcję entropii przyjmuje postać:

$$\sigma = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n L_{ij} X_j X_i \geq 0 \quad (77)$$

Warunkiem koniecznym, jaki musi być spełniony, żeby produkcja entropii była nieujemna, jest relacja:

$$L_{ii} \geq 0 \quad (78a)$$

$$L_{ii}L_{kk} - L_{ik}^2 \geq 0 \quad (78b)$$

Produkcję entropii można określić za pomocą dowolnie zdefiniowanych bodźców – sił oraz odpowiadających im przepływów – strumieni. Opisuje to warunek niezmienniczości źródła entropii. Warunek ten jest zgodny z relacją:

$$\sigma = \sum_{i=1}^n J_i X_i = \sum_{i=1}^n J'_i X'_i \quad (79)$$

gdzie  $J'_i$  i  $X'_i$  – nowa para definiująca strumień i odpowiadającą mu siłę, która działa na składnik.

Przyjęto, że siłą działającą na składnik podczas procesu transportu masy jest potencjał termodynamiczny. Zdefiniowano go na podstawie energii wewnętrznej  $U$ . Energia wewnętrzna jest funkcją entropii  $S$ , objętości  $V$  oraz liczby moli wszystkich składników w układzie  $M_i$ ,  $i = 1, \dots, n$  [27]. Obliczono zależność umożliwiającą określenie energii wewnętrznej układu:

$$U = U(S, V, M_1, M_2, \dots, M_n) \quad (80)$$

W wyniku różniczkowania równania (80) uzyskano równanie opisujące zmianę wartości energii wewnętrznej w funkcji parametrów ekstensywnych – proporcjonalnych do całkowitej liczby cząstek tworzących układ. Parametrami ekstensywnymi są: masa, objętość, entropia, entalpia. Parametrami intensywnymi są: temperatura, ciśnienie, ułamek masy. Parametry te są niezależne od ilości materii w układzie:

$$dU = \frac{\partial U}{\partial S} dS + \frac{\partial U}{\partial V} dV + \frac{\partial U}{\partial M_1} dM_1 + \dots + \frac{\partial U}{\partial M_n} dM_n \quad (81)$$

gdzie



$$\left. \begin{aligned} \left( \frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V, M_1, \dots, M_r} &\equiv T \\ \left( \frac{\partial U}{\partial M_i} \right)_{S, V, M_1, \dots, M_{i-1}, \dots, M_{i+1}, \dots, M_r} &\equiv \mu_i \\ \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S, M_1, \dots, M_r} &\equiv -p \end{aligned} \right\} \quad (82)$$

Równanie określające wartość energii wewnętrznej jako funkcja parametrów ekstensywnych przyjmuje więc postać:

$$dU = TdS - pdV + \sum_{i=1}^n \mu_i dM_i \quad (83)$$

Całkową postać równania (83) można uzyskać przy uwzględnieniu twierdzenia Eulera.

---

Funkcja  $f$  jest jednorodna rzędu  $l = \text{const}$ , jeśli:

$$f(kx_1, kx_2, \dots, kx_p) = k^l f(x_1, x_2, \dots, x_p) \quad (84)$$

dla takiej funkcji spełnione jest twierdzenie Eulera:

$$l \cdot f(x_1, x_2, \dots, x_p) = \sum_{j=1}^p x_j \left( \frac{\partial f}{\partial x_j} \right)_{x_{i \neq j}} \quad (85)$$

---

Przyjmując, że energia wewnętrzna  $U$  jest funkcją rzędu pierwszego, z twierdzenia Eulera można otrzymać następującą zależność:

$$U = S \frac{\partial U}{\partial S} + V \frac{\partial U}{\partial V} + M_1 \frac{\partial U}{\partial M_1} + \dots + M_n \frac{\partial U}{\partial M_n} \quad (86)$$

Dokonyjąc podstawienia za różniczki funkcji  $U$  (równanie (82)), otrzymuje się całkową postać równania na energię wewnętrzną układu:

$$U = TS - pV + \sum_{i=1}^n \mu_i M_i \quad (87)$$

Różniczkowanie równania (87) prowadzi natomiast do zależności:

$$dU = TdS + SdT - pdV - Vdp + \sum_{i=1}^n \mu_i dM_i + \sum_{i=1}^n M_i d\mu_i \quad (88)$$

Odejmując stronami równanie (83) od (88), uzyskuje się zależność Gibbsa-Duhema:

$$0 = SdT - Vdp + \sum_{i=1}^n M_i d\mu_i \quad (89)$$

Po uwzględnieniu całkowitej liczny moli składników układu  $M = \sum_{i=1}^n M_i$  otrzymuje się równanie:

$$0 = sdT - vdp + \sum_{i=1}^n N_i d\mu_i \quad (90)$$

gdzie:  $s = S/M$  – entropia,  $v = V/M$  – objętość,  $N_i = M_i/M$  – ułamek mowy.

Równanie (90) przy założeniu stałego ciśnienia i temperatury (proces zachodzi w warunkach izotermicznych i izobarycznych) prowadzi do zależności:

$$0 = \sum_{i=1}^n N_i d\mu_i \quad (91)$$

Uzyskana zależność Gibbsa-Duchema (91) umożliwia wyeliminowanie ostatniego składnika równania opisującego strumień dyfuzji (69):

$$0 = \sum_{i=1}^{n-1} N_i d\mu_i + N_n d\mu_n \quad \Rightarrow \quad d\mu_n = -\sum_{i=1}^{n-1} N_i d\mu_i / N_n \quad (92)$$

Przyjęto, że suma strumieni dyfuzji spełnia zależność:

$$\sum_{j=1}^n J_j = \sum_{j=1}^n \sum_{i=1}^n L_{ij} X_j = 0 \quad (93)$$

Oznacza to, że ostatni strumień jest liniowo zależny od wszystkich pozostałych i jest zdefiniowany równaniem:

$$J_n = -\sum_{i=1}^{n-1} J_i \quad (94)$$

Produkcję entropii (równanie (75)) można zapisać w postaci:

$$\sigma = \sum_{i=1}^{n-1} J_i X_i + J_n X_n \quad (95)$$

Uwzględniając w równaniu (95) zależność (94), wyznaczono nową parę definiującą strumień i odpowiadającą mu siłę działającą na składnik:

$$\sigma = \sum_{i=1}^{n-1} J_i X_i - \sum_{i=1}^{n-1} J_i X_n = \sum_{i=1}^{n-1} J_i (X_i - X_n) = \sum_{i=1}^{n-1} J_i X'_i \quad (96)$$

Prowadzone rozważania prowadzą do stwierdzenia, że strumień dyfuzji składnika można zapisać w postaci sumy  $n-1$  cząstkowych strumieni zaproponowanych przez Onsagera:

$$J_i = \sum_{j=1}^{n-1} L_{ij} X'_j \quad (97)$$

Wektor  $X'_j$  (równanie (97)) jest potencjałem chemicznym danym zależnością:

$$X'_j = X_j - X_n \quad (98)$$

Przyjęto jednocześnie, że w równaniu (97) strumień  $n$ -tego składnika jest liniowo zależny od pozostałych składników w układzie. Można więc wykazać, że jest on proporcjonalny do iloczynu współczynnika fenomenologicznego i gradientu stężenia składnika:

$$J_i = -\sum_{k=1}^{n-1} L_{ik} \left( \sum_{j=1}^{n-1} \mu_{kj} \text{grad } N_j \right) \quad (99)$$

gdzie  $\mu_{ij} = \frac{\partial(\mu_i - \mu_n)}{\partial N_j}$ .

Uwzględniając, że wartość współczynnika dyfuzji jest sumą iloczynu współczynnika fenomenologicznego i członu termodynamicznego:

$$D_{ij} = \sum_{k=1}^{n-1} L_{ik} \mu_{kj} \quad (100)$$

otrzymuje się równanie (99) w postaci uogólnionego prawa Ficka:

$$J_i = - \sum_{j=1}^{n-1} D_{ij} \text{grad } N_j \quad (101)$$

Analiza danych literaturowych wskazuje, że współczynniki fenomenologiczne  $L_{ij}$  równania (69) można określić zależnościami [28]:

$$L_{ii} = c_i B_i \frac{\left( \sum_{k=1, k \neq i}^n N_k B_k \right)}{\sum_{k=1}^n N_k B_k}, \quad i = j, \quad i = 1, \dots, n \quad (102)$$

$$L_{ij} = -c_i B_i \frac{N_j B_j}{\sum_{k=1}^n N_k B_k}, \quad i \neq j, \quad i, j = 1, \dots, n \quad (103)$$

gdzie:  $N_i$  i  $B_i$  – odpowiednio ułamek molowy i ruchliwość  $i$ -tego składnika,

$c_i$  – stężeniem  $i$ -tego składnika,  $c_i = N_i \sum_{i=1}^n c_i$ .

Interpretacja równania (103) wskazuje, że macierz współczynników fenomenologicznych jest macierzą symetryczną:  $L_{ij} = L_{ji}$ ,  $i \neq j$ .

$$L_{ij} = -c_i B_i \frac{N_j B_j}{\sum_{k=1}^r N_k B_k} = -c_j B_j \frac{N_i B_i}{\sum_{k=1}^r N_k B_k} = L_{ji}, \quad i \neq j, \quad i, j = 1, \dots, r \quad (104)$$

Oznacza to, że w prowadzonej analizie nie rozróżnia się wpływu domieszkowanych atomów w stopie.

Przyjęto, że prawo zachowania masy uwzględnia wyprowadzony strumień dyfuzji (równanie (101)).

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = -\frac{\partial J_i}{\partial x} \quad \text{dla } i = 1, 2, \dots, n \quad (105)$$

Prawo zachowania masy zapisane w postaci macierzowej [29, 30]:

$$\frac{\partial [c]}{\partial t} = -\frac{\partial [J]}{\partial x} \quad (106)$$

gdzie:  $[c]$  – kolumnowy wektor stężenia składników,  $[J]$  – kolumnowy wektor strumienia dyfuzji

$$[c] = \begin{bmatrix} c_1 \\ c_2 \\ \dots \\ c_{n-1} \end{bmatrix}, \quad [J] = \begin{bmatrix} J_1 \\ J_2 \\ \dots \\ J_{n-1} \end{bmatrix} \quad (107)$$

Przyjmując, że strumień składnika jest dany zależnością (101), otrzymuje się prawo zachowania masy w postaci równania:

$$\frac{\partial [c]}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left( [D] \frac{\partial [c]}{\partial x} \right) \quad (108)$$

Określona macierz współczynnika dyfuzji  $[D]$  jest  $n - 1$  wymiarową macierzą kwadratową:

$$[D] = \begin{bmatrix} D_{1,1} & D_{1,2} & \dots & D_{1,n-1} \\ D_{2,1} & D_{2,2} & \dots & D_{2,n-1} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ D_{n-1,1} & D_{n-1,2} & \dots & D_{n-1,n-1} \end{bmatrix} \quad (109)$$

W analitycznym rozwiązaniu uogólnionego prawa Ficka szczególne znaczenie mają wektory i wartości własne macierzy [31] współczynnika dyfuzji. Niech  $\mathbf{R}$  będzie zbiorem wektorów w postaci  $\{\alpha x\}$  – podprzestrzenią generowaną przez wektor  $x \neq 0$ . Wówczas można zapisać relację:

$$Ax = \lambda x \quad (110)$$

gdzie wektor  $x \neq 0$  spełniający zależność (110) określany jest wektorem własnym, a liczba  $\lambda$  jest wartością własną przekształcenia liniowego  $A$ .

Ustalenie wektora i wartości własnej określa się zagadnieniem własnym. Przeniesienie wszystkich składników równania (110) na jedną stronę prowadzi do uzyskania postaci:

$$(A - \lambda \mathbf{I})x = 0 \quad (111)$$

gdzie  $\mathbf{I}$  – macierz jednostkowa.

Wyznaczenie wyznacznika przekształcenia liniowego zdefiniowanego równaniem (111) prowadzi do uzyskania wielomianu charakterystycznego, którego pierwiastki są wartościami własnymi przekształcenia:

$$\det(A - \lambda \mathbf{I}) = |A - \lambda \mathbf{I}| = 0 \quad (112)$$

Równanie (112) można również przedstawić w postaci wielomianu charakterystycznego:

$$\det(A - \lambda \mathbf{I}) = l_n \lambda^n + l_{n-1} \lambda^{n-1} + \dots + l_1 \lambda^1 + l_0 = 0 \quad (113)$$

gdzie  $l_i$  – współczynniki wielomianu charakterystycznego przekształcenia  $A$ . Rozwiązanie równania (113) jest podstawą do stwierdzenia, że pierwiastki wielomianu charakterystycznego są wartościami własnymi macierzy przekształcenia liniowego  $A$ .

Zagadnienie wektorów i wartości własnych łączy się z diagonalizacją macierzy przekształcenia liniowego  $A$ . Podstawiając za wektor  $x = Vy$  do równania (110), otrzymuje się zależność między macierzą przekształcenia liniowego i macierzą do niej podobnej (macierze  $A$  i  $B$  są podobne, kiedy spełniają równość  $A = C^{-1}BC$  dla pewnej macierzy  $C$ ):

$$AVy = \lambda Vy \Rightarrow V^{-1}AVy = \lambda y \Rightarrow By = \lambda y \quad (114)$$

gdzie  $B = V^{-1}AV$  jest określaną macierzą podobną do macierzy  $A$ .

Macierze  $A$  i  $B$  mają takie same wartości własne. Ponadto, jeżeli macierz  $A$  jest macierzą symetryczną, to istnieje twierdzenie umożliwiające jej przekształcenie do postaci diagonalnej – przekątną tworzą wartości własne macierzy:

$$V^{-1}AV = \text{diag}(\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_n) \quad (115)$$

Macierz przekształcenia  $V$  jest utworzona z wektorów własnych macierzy  $A$ :

$$V = [x_1, x_2, \dots, x_n] \quad (116)$$

Wyznaczenie macierzy  $A$  z równania (115) prowadzi do uzyskania zależności łączącej wektory i wartości własne przekształcenia:

$$A = [x_1, x_2, \dots, x_n] \begin{bmatrix} \lambda_1 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & \lambda_2 & \dots & 0 \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ 0 & 0 & \dots & \lambda_n \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x_1 \\ x_2 \\ \dots \\ x_n \end{bmatrix} \quad (117)$$

Równanie (117) jest określane rozkładem macierzy  $A$  względem jej wartości własnych [31]. Definicja wielomianu charakterystycznego jest oparta na wyznaczeniu wyznacznika przekształcenia  $(A - \lambda \mathbf{I})$ . Wyznacznikiem macierzy kwadratowej  $A$  jest wielomian:

$$\det A = \begin{vmatrix} a_{11} & a_{12} \\ a_{21} & a_{22} \end{vmatrix} = a_{11}a_{22} - a_{21}a_{12} \quad (118)$$

Wyznacznik macierzy 3 x 3 można wyznaczyć ze wzoru:

$$\det B = \begin{vmatrix} b_{11} & b_{12} & b_{13} \\ b_{21} & b_{22} & b_{23} \\ b_{31} & b_{32} & b_{33} \end{vmatrix} = \quad (119)$$

$$= b_{11}b_{22}b_{33} + b_{12}b_{23}b_{31} + b_{13}b_{21}b_{32} - b_{31}b_{22}b_{13} - b_{32}b_{23}b_{11} - b_{33}b_{21}b_{12}$$

Proste przekształcenia równania (119) pozwalają na zapis wyznacznika macierzy 3 x 3 z uwzględnieniem wyznaczników 2 x 2:

$$\det B = b_{11}(b_{22}b_{33} - b_{32}b_{23}) - b_{12}(b_{33}b_{21} - b_{23}b_{31}) + b_{13}(b_{21}b_{32} - b_{31}b_{22}) = \quad (120)$$

$$= b_{11} \begin{vmatrix} b_{22} & b_{23} \\ b_{32} & b_{33} \end{vmatrix} - b_{12} \begin{vmatrix} b_{21} & b_{23} \\ b_{31} & b_{33} \end{vmatrix} + b_{13} \begin{vmatrix} b_{21} & b_{22} \\ b_{31} & b_{32} \end{vmatrix}$$

Ogólnie wyznacznik dowolnej macierzy kwadratowej można wyznaczyć z zależności:

$$\det C = \begin{vmatrix} c_{11} & \dots & c_{1n} \\ \dots & \dots & \dots \\ c_{n1} & \dots & c_{nn} \end{vmatrix} = \sum \operatorname{sgn}(i_1 \dots i_n) c_{i_1 1} \dots c_{i_n n} \quad (121)$$

gdzie:  $(i_1 \dots i_n)$  – wszystkie permutacje elementów macierzy  $C$ ,  $\operatorname{sgn}(i_1 \dots i_n)$  – funkcja zwracająca znak permutacji.

Aby analitycznie rozwiązać uogólnione prawo Ficka, należy wyznaczyć wartości i wektory własne macierzy współczynnika dyfuzji. Można ją przedstawić w postaci diagonalnej – na przekątnej znajdują się wartości własne macierzy dyfuzji [32] (równanie (115)):

$$[E] = [\alpha][D][\alpha]^{-1} \quad (122)$$

gdzie:  $[E] = \begin{bmatrix} E_1 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & E_2 & \dots & 0 \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ 0 & 0 & \dots & E_{n-1} \end{bmatrix}$  – diagonalna macierz współczynnika dyfuzji,

$[\alpha] = \begin{bmatrix} \alpha_{1,1} & \alpha_{1,2} & \dots & \alpha_{1,n-1} \\ \alpha_{2,1} & \alpha_{2,2} & \dots & \alpha_{2,n-1} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \alpha_{n-1,1} & \alpha_{n-1,2} & \dots & \alpha_{n-1,n-1} \end{bmatrix}$  – macierz wektorów własnych.

W dalszej części analizy przedstawiono warunki konieczne, jakie muszą być spełnione przez wartości współczynnika dyfuzji zapisanego w postaci macierzowej w przypadku procesu transportu masy w układzie trójskładnikowym. Zarówno wartości własne przekształcenia prowadzącego do otrzymania macierzy diagonalnej współczynnika dyfuzji, jak i wartości wszystkich pozostałych współczynników transportu są dodatnimi wartościami ze zbioru liczb rzeczywistych. Podstawą tej analizy jest rozwiązanie równania charakterystycznego przekształcenia prowadzącego do wyznaczenia wartości i wektorów własnych. Wielomian charakterystyczny dla stopu trójskładnikowego wyznacza się z uwzględnieniem macierzy współczynników dyfuzji o wymiarach  $2 \times 2$ . Przyjęto, że  $\lambda$  oznacza wartości własne macierzy  $D$ . Wielomian charakterystyczny cechuje wyznacznik:

$$|D - \lambda I| = \begin{vmatrix} D_{11} - \lambda & D_{12} \\ D_{21} & D_{22} - \lambda \end{vmatrix} = (D_{11} - \lambda)(D_{22} - \lambda) - D_{21}D_{12} = 0 \quad (123)$$

Wartości własne  $\lambda$  są pierwiastkami wielomianu (równanie (123)) i są określone zależnością:

$$\lambda = \frac{1}{2} \left\{ (D_{11} + D_{22}) \pm \left[ (D_{11} + D_{22})^2 - 4(D_{11}D_{22} - D_{21}D_{12}) \right]^{1/2} \right\} \quad (124)$$



Dalsza analiza polega na wyznaczeniu warunków koniecznych, aby wartości własne  $\lambda$  były dodatnie ze zbioru liczb rzeczywistych. Należy zatem rozwiązać nierówność:

$$\frac{1}{2} \left\{ (D_{11} + D_{22}) - \left[ (D_{11} + D_{22})^2 - 4(D_{11}D_{22} - D_{21}D_{12}) \right]^{1/2} \right\} \geq 0 \quad (125)$$

Równanie (125) można przekształcić do postaci:

$$(D_{11} + D_{22}) \geq \left[ (D_{11} + D_{22})^2 - 4(D_{11}D_{22} - D_{21}D_{12}) \right]^{1/2} \quad (126)$$

Podnosząc obustronnie do kwadratu, z równania (126) otrzymuje się zależność:

$$D_{11}D_{22} - D_{21}D_{12} \geq 0 \quad (127)$$

Ponieważ rozwiązaniem równania (124) ma być wartość ze zbioru liczb rzeczywistych, wartość znajdująca się pod pierwiastkiem musi być dodatnia. Poprawna jest zatem nierówność:

$$(D_{11} + D_{22})^2 \geq 4(D_{11}D_{22} - D_{21}D_{12}) \quad (128)$$

Dalsza analiza równania (128) wskazuje, że można zapisać dodatkową zależność określającą współczynniki dyfuzji:

$$(D_{11} - D_{22})^2 + 4D_{21}D_{12} \geq 0 \quad (129)$$

Ponieważ równanie (129) ma być dodatnie, muszą być spełnione nierówności:

$$D_{21}D_{12} \geq 0 \quad \text{oraz} \quad D_{11}, D_{22} > 0 \quad (130)$$

Z analizy matematycznej wielomianu charakterystycznego prowadzącego do otrzymania diagonalnej macierzy współczynnika dyfuzji można wnioskować, że współczynniki dyfuzji zapisane w formie macierzowej na przekątnej macierzy muszą być dodatnimi wartościami ze zbioru liczb rzeczywistych. Analiza ta jest zgodna z eksperymentalnymi wynikami prowadzącymi do oszacowania wartości współczynnika dyfuzji.

Przekształcenie macierzy współczynnika dyfuzji do postaci diagonalnej przez wyznaczenie wartości i wektorów własnych nie pozwala na jednoznaczne

analityczne rozwiązanie uogólnionego prawa Ficka. W rozwiązaniu brak jest bowiem informacji dotyczącej czasu trwania procesu transportu masy. Definiując współczynnik dyfuzji z uwzględnieniem funkcji błędu  $erfc$ , można ostatecznie zapisać analityczne rozwiązanie uogólnionego prawa Ficka. Funkcję błędu  $erf$  definiujemy równaniami:

$$erf(z) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^z \exp(-y^2) dy \quad (131)$$

$$erfc\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right) = 1 - erf\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right) \quad (132)$$

Element diagonalny macierzy współczynnika dyfuzji  $[\tilde{D}]$  można zapisać zależnością:

$$\tilde{D}_{ij} = \frac{\delta_{ij}}{2} erfc(z_j) \quad (133)$$

gdzie:  $\delta_{ij}$  – delta Kroneckera,  $z_j$  – funkcja czasu i położenia

$$z_j = \frac{x}{2\sqrt{E_j t}} \quad (134)$$

przy czym  $E_j$  – wartość własna macierzy współczynników dyfuzji.

Analitycznym rozwiązaniem uogólnionego prawa Ficka jest wtedy zależność:

$$[\Delta c] = [\alpha]^{-1} [\tilde{D}] [\alpha] [\Delta c^0] \quad (135)$$

Wektory  $[\Delta c]$  i  $[\Delta c^0]$  są zdefiniowane z uwzględnieniem początkowych i brzegowych wartości stężenia pary dyfuzyjnej:

$$\Delta c_i = c_i^+ - c_i(x, t) \quad (136)$$

$$\Delta c_i^0 = c_i^+ - c_i^- \quad (137)$$

Można więc określić warunki brzegowe dla każdego składnika  $i$  tworzącego tę parę dyfuzyjną:

$$\left. \begin{array}{l} \text{dla } x < 0, t = 0 \quad c_i = c_i^- \\ \text{dla } x > 0, t = 0 \quad c_i = c_i^+ \end{array} \right\} \quad (138)$$

gdzie:  $c_i^-$  i  $c_i^+$  – wartości stężenia odpowiednio na lewym i prawym brzegu pary dyfuzyjnej,  $[c^0]$  – początkowy wektor składu pary dyfuzyjnej [33].

Równanie (135) można również zapisać za pomocą funkcji błędu *erfc*:

$$\begin{aligned} [\Delta c] = & [\alpha_1^{-1}] \frac{(\alpha_1)[\Delta c^0]}{2} \operatorname{erfc}(z_1) + [\alpha_2^{-1}] \frac{(\alpha_2)[\Delta c^0]}{2} \operatorname{erfc}(z_2) + \dots \\ & + [\alpha_{n-1}^{-1}] \frac{(\alpha_{n-1})[\Delta c^0]}{2} \operatorname{erfc}(z_{n-1}) \end{aligned} \quad (139)$$

W praktyce uogólnione prawo Ficka najczęściej rozwiązuje się metodami numerycznymi przez bezpośrednie rozwiązanie równania (108).

### 2.3. Uogólniona metoda Darkena

Darken w opracowanej metodzie przyjął, że całkowity strumień masy każdego ze składników układu zgodnie z ogólną definicją strumienia jest proporcjonalny do jego stężenia oraz prędkości zgodnie z zależnością:

$$J_i = c_i v_i, \quad i = 1, \dots, n \quad (140)$$

gdzie:  $J_i$  – strumień,  $c_i$  – stężenie,  $v_i$  – prędkość  $i$ -tego składnika w układzie.

Prędkość składnika  $v_i$  (równanie (140)) jest określona jako suma wartości prędkości dyfuzji  $v_i^d$  i prędkości dryftu  $v^{dryft}$ :

$$v_i = v_i^d + v^{dryft} \quad (141)$$

Prędkość dryftu jest jednakowa dla każdego ze składników biorących udział w procesie transportu masy i jest wypadkową prędkością całego układu – bilansuje strumienie dyfuzji wszystkich składników. Równanie określające strumień dyfuzji przy założeniu, że stężenie  $i$ -tego składnika wynosi  $c_i$  przyjmuje postać [34]:

$$j_i^d = c_i v_i^d = c_i B_i F_i \quad (142)$$

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

Zgodnie z hipotezą Darkena dyfuzję wzajemną w układach wieloskładnikowych napędza gradient potencjału dyfuzji [10]. Potencjał ten może być zatem sumą potencjałów wynikających z sił działających na składnik. Wyróżnia się potencjały: chemiczny, mechaniczny, elektryczny, magnetyczny i inne [35].

Potencjał dyfuzji w prowadzonych rozważaniach określony jest jako potencjał chemiczny:

$$F_i = -\text{grad } \mu_i \quad (143)$$

gdzie  $\mu_i$  – potencjał chemiczny działający na  $i$ -ty składnik.

Równanie określające wartość strumienia dyfuzji przyjmuje więc postać:

$$j_i^d = c_i v_i^d = -c_i B_i \text{grad } \mu_i \quad (144)$$

W rozważaniach przyjęto, że tworzący się roztwór stały w procesie dyfuzji jest roztworem doskonałym – podczas powstawania tego roztworu w warunkach izotermicznych i izobarycznych nie występują efekty energetyczne ani zmiany objętości. Dlatego wartość potencjału chemicznego w tym przypadku można wyrazić wprost za pomocą jego stężenia:

$$\mu_i = \mu_i^0 + k_B T \ln c_i \quad (145)$$

gdzie:  $\mu_i^0$  – potencjał chemiczny  $i$ -tego składnika w warunkach standardowych ( $\mu_i^0 = \text{const}$ ),  $k_B$  – stała Boltzmannna.

Po uwzględnieniu w równaniu (144) na strumień dyfuzji składnika równania (145) można uzyskać zależność:

$$j_i^d = -c_i B_i k_B T \text{grad } \ln c_i \quad (146)$$

Równanie (146) przy uwzględnieniu cząstkowego współczynnika dyfuzji można również przedstawić w równoważnej postaci:

$$j_i^d = -D_i^I \text{grad } c_i \quad (147)$$

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:

$$D_i^I = B_i k_B T \quad (148)$$

Uwzględnienie w równaniu na strumień masy  $i$ -tego składnika (140) równania na prędkość całkowitą (141) oraz strumień dyfuzji (147) pozwala na określenie całkowitego strumienia masy  $J_i$  każdego z tych składników roztworu:

$$J_i = -D_i^I \text{grad } c_i + c_i v^{\text{dryft}}, \quad i = 1, \dots, n \quad (149)$$

Prędkość dryftu  $v^{\text{dryft}}$  można zdefiniować również jako sumę strumieni wszystkich składników (równanie (149)):

$$\sum_{i=1}^n J_i = -\sum_{i=1}^n D_i^I \text{grad } c_i + \sum_{i=1}^n c_i v^{\text{dryft}} \quad (150)$$

Przyjmując  $J_1 + J_2 + \dots + J_n = 0$ , równanie (150) można zapisać w postaci:

$$v^{\text{dryft}} \sum_{i=1}^n c_i = \sum_{i=1}^n D_i^I \text{grad } c_i \quad (151)$$

Uwzględnienie w równaniu (151), że stężenie mieszaniny  $c = c(t, x) = \text{const}$  i określone zależnością:

$$c = \sum_{i=1}^n c_i = \text{const} \quad (152)$$

jest podstawą do określenia prędkości dryftu w stopie wieloskładnikowym zgodnie z równaniem:

$$v^{dryft} = \sum_{i=1}^n D_i^I \text{grad } N_i \quad (153)$$

gdzie  $N_i$  – ułamek molowy składnika definiowany również jako iloraz stężenia składnika do całkowitego stężenia stopu

$$N_i := c_i / c \quad (154)$$

Uwzględnienie w równaniu na strumień masy  $i$ -tego składnika (149) równania na prędkość dryftu (153) pozwala na ustalenie całkowitego strumienia masy  $J_i$  każdego ze składników roztworu:

$$J_i = -D_i^I \text{grad } c_i + c_i \sum_{j=1}^n D_j^I \text{grad } N_j, \quad i = 1, \dots, n \quad (155)$$

Przyjęto, że w stopie nie zachodzą reakcje jądrowe powodujące zmiany masy. Na tej podstawie można stwierdzić, że równanie bilansu masy dla danego układu ma charakter prawa fizycznego – prawa zachowania masy:

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = \text{div} \left( D_i^I \text{grad } c_i - c_i \sum_{j=1}^n D_j^I \text{grad } N_j \right), \quad i = 1, \dots, r \quad (156)$$

Równanie (156) w takiej postaci definiuje zmianę stężenia składnika stopu w czasie. Zmiana ta jest proporcjonalna do dywergencji jego całkowitego strumienia masy.

---

Uogólnioną metodę Darkena można zastosować do wyznaczenia rozkładu wakansów w strukturze krystalicznej stopu podczas procesu dyfuzji [36]. Matematyczny model opisujący proces dyfuzji w stopie dwuskładnikowym z uwzględnieniem efektu Kirkendalla, stanu naprężeń oraz ewolucji wakansów w czasie jest oparty na prawie zachowania masy [36, 37]. Strumień dyfuzji zdefiniowano jako iloczyn stężenia, ruchliwości składnika oraz gradient potencjału termodynamicznego:

$$j_i^d = -c_i B_i \frac{\partial \mu_i}{\partial x} \quad (157)$$

gdzie:  $B_i$  – ruchliwość,  $\mu_i$  – potencjał termodynamiczny  $i$ -tego składnika.

Strumień całkowity  $J_i$  składnika jest sumą strumienia dyfuzji i strumienia dryftu dany zależnością:

$$J_i = j_i^d + c_i v^{dryft} \quad (158)$$

gdzie  $v^{dryft}$  – prędkość dryftu.

W procesie dyfuzji wzajemnej masa jest zachowana. Stąd dla dwuskładnikowego stopu zasadę ciągłości objętości można przedstawić zależnością:

$$\frac{\partial}{\partial x} (\Omega_A J_A + \Omega_B J_B) = 0 \quad (159)$$

gdzie  $\Omega_A$  i  $\Omega_B$  – objętości molowe odpowiednio składnika  $A$  i  $B$ .

Całkowanie równania (159) oraz założenie braku wymiany masy z otoczeniem pozwala na uzyskanie zasady ciągłości objętości w postaci równania:

$$\Omega_A J_A + \Omega_B J_B = 0 \quad (160)$$

W przypadku gdy jedyną siłą działającą na składnik jest gradient potencjału chemicznego, wówczas strumień dyfuzji składnika opisuje równanie:

$$\Omega_i J_i = -c_i B_i \Omega_i \frac{\partial \mu_i^{ch}}{\partial x} + c_i \Omega_i v^{dryft} = -D_i^* \varphi \frac{\partial N_i}{\partial x} + N_i v^{dryft} \quad (161)$$

Czynnik termodynamiczny zdefiniowano natomiast jako:

$$\varphi = \frac{N_A}{kT} \frac{\partial \mu_A^{ch}}{\partial N_A} = \frac{N_B}{kT} \frac{\partial \mu_B^{ch}}{\partial N_B} \quad (162)$$

Suma ułamek molowych  $N_A + N_B = 1$ .

Przyjęto, że objętości molowe składników są stałe i jednakowe:  $\Omega_A \approx \Omega_B \approx \Omega$ , wówczas objętość stopu jest również stała. Akumulacja materii w procesie dyfuzji wzajemnej w wyniku różnicy wartości współczynnika dyfuzji składników  $A$  i  $B$  następuje po wolniejszej stronie pary dyfuzyjnej. Zgodnie z zasadą ciągłości objętości podczas procesu dyfuzji stopień akumulacji zmniejsza się. Wyróżnia się co najmniej trzy czynniki powodujące zmniejszenie akumulacji materii, m.in. efekt Kirkendalla [38], stan naprężeń oraz gęstość wakansów.

1. Efekt Kirkendalla – ruch płaszczyzny początkowego kontaktu pary dyfuzyjnej z charakterystyczną prędkością jednakową dla wszystkich składników układu, tj. prędkością dryftu. Założono, że siłą napędzającą proces dyfuzji jest tylko gradient potencjału chemicznego. Podstawienie równania (161) do równania (160) umożliwia uzyskanie zależności pomiędzy prędkością dryftu i strumieniem dyfuzji:

$$\Omega_A J_A + \Omega_B J_B = \left( -D_A^* \varphi \frac{\partial N_A}{\partial x} + N_A v^{dryft} \right) + \left( -D_B^* \varphi \frac{\partial N_B}{\partial x} + N_B v^{dryft} \right) = 0 \quad (163)$$

W wyniku przekształcenia równania (163) otrzymuje się zależność opisującą prędkość dryftu w stopie dwuskładnikowym:

$$v^{dryft} = (D_B^* - D_A^*)\varphi \frac{\partial N_B}{\partial x} \quad (164)$$

Całkowity strumień składnika jest wówczas dany równaniem:

$$\Omega J_B = -\left(N_A D_B^* + N_B D_A^*\right)\varphi \frac{\partial N_B}{\partial x} = -\tilde{D} \frac{\partial N_B}{\partial x} \quad (165)$$

gdzie  $\tilde{D}$  – efektywny współczynnik dyfuzji Darkena scharakteryzowany zależnością:

$$\tilde{D} = \left(N_A D_B^* + N_B D_A^*\right)\varphi \quad (166)$$

2. Stan naprężeń – różnica wartości współczynnika dyfuzji składnika jest kompensowana stanem naprężeń wytworzonych w procesie dyfuzji. Jednoczesne oddziaływanie potencjału chemicznego i stanu naprężeń stanowi sumaryczną siłę działającą na każdy składnik:

$$\frac{\partial \mu_i}{\partial x} = \frac{\partial \mu_i^{ch}}{\partial x} + \frac{\partial \mu_i^\sigma}{\partial x} \quad (167)$$

Stan naprężeń jest zdefiniowany za pomocą tensora naprężeń Cauchy'ego  $\sigma$ :

$$-\frac{\partial \mu_i^\sigma}{\partial x} = \Omega \frac{\partial p}{\partial x} \quad (168)$$

$$\text{gdzie } p = -\frac{1}{3} \text{trace} \sigma = -\frac{1}{3} (\sigma_{xx} + \sigma_{yy} + \sigma_{zz}).$$

Równanie na strumień składnika uwzględniające efekt oddziaływania naprężeń nie zawiera członu prędkości dryftu i przyjmuje postać:

$$\Omega J_i = -D_i^* \varphi \frac{\partial N_i}{\partial x} - N_i \frac{D_i^*}{kT} \Omega \frac{\partial p}{\partial x} \quad (169)$$

Wówczas zasadę ciągłości objętości określa równanie:

$$\Omega J_A + \Omega J_B = \left(-D_A^* \varphi \frac{\partial N_A}{\partial x} - N_A \frac{D_A^*}{kT} \Omega \frac{\partial p}{\partial x}\right) + \left(-D_B^* \varphi \frac{\partial N_B}{\partial x} - N_B \frac{D_B^*}{kT} \Omega \frac{\partial p}{\partial x}\right) = 0 \quad (170)$$

które umożliwia uzyskanie zależności prowadzącej do określenia stanu naprężeń wywołanych dyfuzją:



$$\Omega \frac{\partial p}{\partial x} = - \frac{D_B^* - D_A^*}{N_A D_A^* + N_B D_B^*} kT \varphi \frac{\partial N_B}{\partial x} \quad (171)$$

Podstawienie równania (171) do (169) na całkowity strumień pozwala ustalić zależność charakteryzującą proces dyfuzji z uwzględnieniem stanu naprężeń:

$$\Omega J_B = - \frac{D_A^* D_B^*}{N_A D_A^* + N_B D_B^*} \varphi \frac{\partial N_B}{\partial x} = - D^{NP} \frac{\partial N_B}{\partial x} \quad (172)$$

Efektywny współczynnik dyfuzji (równanie (172)) jest określany współczynnikiem Nernsta-Plancka:

$$D^{NP} = \frac{D_A^* D_B^*}{N_A D_A^* + N_B D_B^*} \varphi \quad (173)$$

3. Stopień gęstości wakansów – określenie stopnia oddziaływania gęstości wakansów w modelu procesu dyfuzji wymaga uwzględnienia w potencjale dyfuzyjnym nowej siły napędowej. Stanowi ona różnicę wartości potencjału chemicznego i potencjału wakansów:

$$\mu_i = \mu_i^{ch} - \mu^V \quad (174)$$

Stopień gęstości wakansów kompensuje przyrost materii zdefiniowany w zasadzie ciągłości objętości. Siła generująca tworzenie się wakansów jest proporcjonalna do ich stężenia:

$$F^V = - \frac{\partial \mu^V}{\partial x} = - \frac{\partial}{\partial x} \left( kT \ln \frac{N_V}{N_V^{eq}} \right) \approx - \frac{kT}{N_V^{eq}} \frac{\partial (N_V - N_V^{eq})}{\partial x} \quad (175)$$

gdzie:  $N_V$  – stężenie wakansów w stopie,  $N_V^{eq}$  – początkowe stężenie wakansów.

Ustalenie stopnia wzajemnej zależności pomiędzy efektem oddziaływania przedstawionych czynników wymaga wyodrębnienia potencjału termodynamicznego efektu Kirkendalla, stanu naprężeń oraz stopnia gęstości wakansów:

$$\mu_i = \mu_i^{ch} - \mu^V + \mu^\sigma \quad (176)$$

Tworzenie się i zanikanie wakansów w sieci krystalicznej można zdefiniować z uwzględnieniem dywergencji prędkości dryftu i stanu naprężeń sprężystych:

$$\frac{\partial v^{dryft}}{\partial x} = - \frac{N_V - N_V^{eq}}{\tau_V} = - \frac{1}{B} \frac{\partial p}{\partial t} \quad (177)$$

gdzie:  $\tau_V$  – czas relaksacji defektów,  $B$  – moduł sztywności.

Czas relaksacji defektów  $\tau_V$  można wyrazić za pomocą średniej drogi swobodnej wakansów  $L_V$  oraz ich współczynnika dyfuzji  $D_V$ :

$$\tau_v = \frac{L_v^2}{D^v} \quad (178)$$

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

$$D^v = \frac{D_A D_B}{N_V^{eq} (D_A N_B + D_B N_A)} \quad (179)$$

Po podstawieniu równania na strumień całkowity do prawa zachowania masy dla składnika A i B uzyskuje się układ równań charakteryzujący proces dyfuzji:

$$\frac{\partial N_A}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial x} \left( -D_A^* \varphi \frac{\partial N_A}{\partial x} - N_A \Omega \frac{D_A^*}{kT} \frac{\partial p}{\partial x} + N_A \frac{D_A^*}{N_V^{eq}} \frac{\partial (N_V - N_V^{eq})}{\partial x} + N_A v \right) \quad (180)$$

$$\frac{\partial N_B}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial x} \left( -D_B^* \varphi \frac{\partial N_B}{\partial x} - N_B \Omega \frac{D_B^*}{kT} \frac{\partial p}{\partial x} + N_B \frac{D_B^*}{N_V^{eq}} \frac{\partial (N_V - N_V^{eq})}{\partial x} + N_B v \right) \quad (181)$$

$$\frac{\partial N_V}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial x} \left( \frac{(D_B^* - D_A^*) \varphi \frac{\partial N_B}{\partial x} + \Omega \frac{N_A D_A^* + N_B D_B^*}{kT} \frac{\partial p}{\partial x}}{\frac{N_A D_A^* + N_B D_B^*}{N_V^{eq}} \frac{\partial (N_V - N_V^{eq})}{\partial x} + N_B v} \right) - \frac{N_V - N_V^{eq}}{\tau_v} \quad (182)$$

$$\frac{\partial \sigma}{\partial t} = \frac{1}{3} \frac{\partial S p \sigma_{ik}}{\partial t} = -\frac{B}{3} \frac{\partial v}{\partial x} \quad (183)$$

W przedstawionym modelu różnica dyfuzyjności atomów poszczególnych składników stopu prowadziła do powstania nierównowagowego strumienia wakansów podczas procesu dyfuzji wzajemnej. Strumień ten może z kolei powodować powstawanie i rozrost pustek (efekt Frenkla). Kinetykę wzrostu pustki (zwiększenia się promienia) określa wartość jej przemieszczenia się w czasie. Zależy ona od gęstości defektów. Wartość promienia pustki  $R$  można określić za pomocą równania różniczkowego [39]:

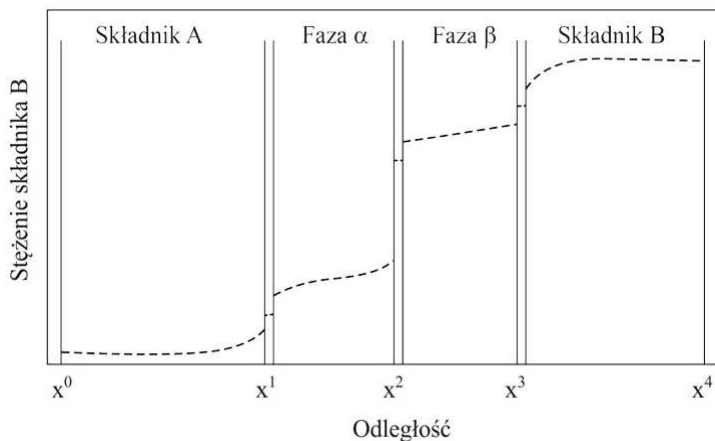
$$\frac{dR}{dt} = D^{ef} (c_v - c_v^{eq}) \left( \frac{1}{R} + \frac{1}{L_v} \right) \quad (184)$$

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 prowadzą często do ich awarii).

## 2.4. Modelowanie procesu dyfuzji w stopach wielofazowych

### 2.4.1. Wprowadzenie

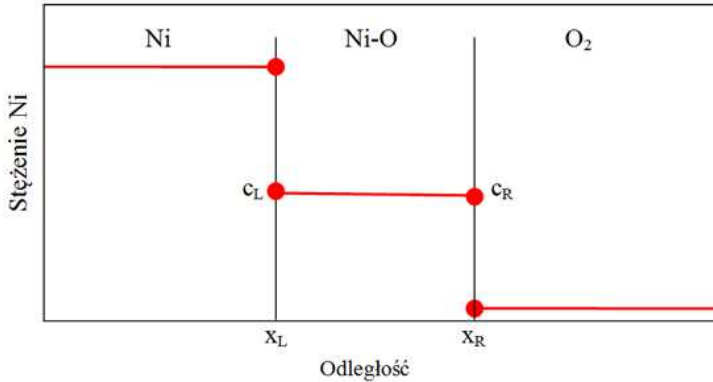
Zarówno metoda Onsagera, jak i uogólniona metoda Darkena dotyczyły procesu dyfuzji w jednorodnych roztworach stałych. W technice, w procesach technologicznych często występuje zjawisko dyfuzji reakcyjnej. Dyfuzję reakcyjną cechuje brak wzajemnej rozpuszczalności składników lub jest ona ograniczona. Jednocześnie są tworzone kryształy równowagi fazy pośredniej. Proces dyfuzji prowadzi więc do tworzenia na granicy międzyfazowej kryształów fazy różniącej się strukturą krystaliczną od struktury składników stopu (rys. 22.) [7, 40, 41].



Rys. 22. Schemat procesu dyfuzji reakcyjnej pomiędzy składnikami A i B – tworzenie kryształów dwóch faz pośrednich  $\alpha$  i  $\beta$  [7]

### 2.4.2. Proces dyfuzji reakcyjnej w stopach dwuskładnikowych

Prostym przypadkiem matematycznego modelowania procesu dyfuzji reakcyjnej jest tworzenie kryształów nowej fazy  $A_xB_y$ , zarodkującej na granicy czystych składników A i B. Przykładowo w procesie utleniania czystego niklu pomiędzy niklem i tlenem powstają wydzielenia fazy NiO (rys. 23.).



Rys. 23. Schemat zmiany stężenia niklu w funkcji odległości w procesie utleniania czystego niklu

Proces dyfuzji reakcyjnej pomiędzy dwoma czystymi składnikami można scharakteryzować układem równań zapisanych w formie różniczkowej:

$$\left. \begin{aligned} (1 - c_L) \frac{dx_L}{dt} &= -J_L \\ (c_R - 0) \frac{dx_R}{dt} &= J_R \end{aligned} \right\} \quad (185)$$

gdzie:  $c_L$  i  $c_R$  – stężenia składnika A w położeniu granic międzyfazowych  $x_L$  i  $x_R$ ,  $J_L$  i  $J_R$  – strumienie dyfuzji wyznaczone z uwzględnieniem prawa Ficka.

Przekształcenie układu równań (185) umożliwia określenie nowych położenia granic międzyfazowych  $x_L$  i  $x_R$ :

$$\frac{d\Delta x}{dt} = \frac{-c_R J_L - (1 - c_L) J_R}{(1 - c_L) c_R} \quad (186)$$

gdzie  $\Delta x = x_R - x_L$ .

Ponieważ rozważa się proces dyfuzji z możliwością tworzenia się tylko jednej fazy pośredniej, można założyć, że strumienie dyfuzji na lewej i prawej granicy w tej samej fazie mają jednakowe wartości:  $J_L = J_R = J$ . Stąd równanie (186) przybiera prostą postać:

$$\frac{d\Delta x}{dt} = \frac{-1 + \Delta c}{(1 - c_L)c_R} J \quad (187)$$

gdzie  $\Delta c = c_R - c_L$ .

Przyjęcie dodatkowego uproszczenia – różnica wartości stężenia w utworzonej fazie jest bliska zeru – umożliwi wyznaczenie grubości tej fazy z zależności:

$$c_L \approx c_R \Rightarrow \frac{d\Delta x}{dt} = \frac{-1}{(1 - c_L)c_L} J = \frac{1}{(1 - c_L)c_L} D \frac{\Delta c}{\Delta x} \quad (188)$$

Przez całkowanie po czasie równania (188) wyznaczono prawo paraboliczne określające kinetykę procesu dyfuzji:

$$(\Delta x)^2 = (\Delta x_0)^2 + \frac{2D\Delta c}{(1 - c_L)c_L} t \quad (189)$$

gdzie  $\Delta x_0$  – początkowa objętość utworzonej fazy. Można jednocześnie założyć, że  $\Delta x_0 = 0$ , wówczas analityczna zależność określająca zmianę objętości utworzonej fazy przyjmuje postać:

$$\Delta x = \sqrt{\frac{2D\Delta c}{(1 - c_L)c_L} t} \quad (190)$$

Analiza równania (190) wskazuje, że zmiana objętości kryształów nowej fazy pośredniej jest kontrolowana kinetyką procesu dyfuzji. Jest proporcjonalna do pierwiastka z czasu procesu dyfuzji.

---

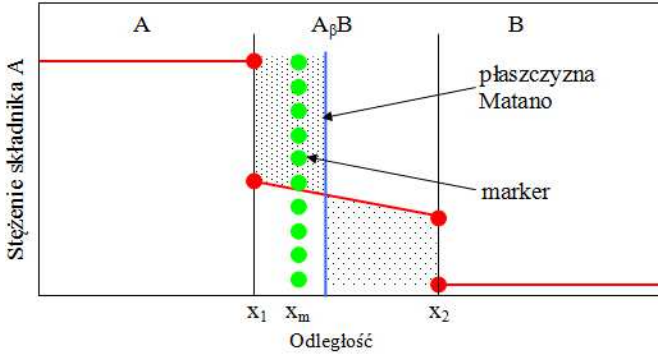
Znając wyniki badań eksperymentalnych – głębokość warstwy dyfuzyjnej, możliwe jest również wyznaczenie wartości współczynnika dyfuzji wzajemnej:

$$\Delta x^2 = 4\tilde{D}t \quad (191)$$

gdzie  $\tilde{D}$  – współczynnik dyfuzji wzajemnej zdefiniowany za Darkenem jako suma cząstkowych współczynników dyfuzji składnika:

$$\tilde{D} = c_A D_B + c_B D_A \quad (192)$$

Do wyznaczenia wartości cząstkowego współczynnika dyfuzji składnika  $D_A$  i  $D_B$  niezbędna jest jednak dodatkowa informacja dotycząca położenia płaszczyzny Kirkendalla [42] – markera względem płaszczyzny Matano [43, 44] (rys. 24.).



Rys. 24. Schemat zmiany stężenia w funkcji położenia dla stopu dwuskładnikowego A-B, gdzie  $A_\beta B$  – kryształy nowej fazy pośredniej

Ustalone położenie poszczególnych płaszczyzn Matano i Kirkendalla pozwala określić relację pomiędzy wartościami strumieni dyfuzji:

$$\frac{J_B}{\beta J_A} = \frac{x_m - x_1}{x_2 - x_m} \quad (193)$$

Uwzględniając strumienie dyfuzji – prawo Ficka, równanie (193) zapisano w postaci:

$$\frac{D_B}{D_A} = \frac{\beta(x_m - x_1)}{x_2 - x_m} \quad (194)$$

Układ równań (194), (192) i (191) prowadzi do wyznaczenia wartości współczynnika dyfuzji składnika A i B w fazie  $A_\beta B$ .

Modelowanie procesu dyfuzji w stopach dwuskładnikowych, w których możliwe jest tworzenie się kryształów więcej niż jednej fazy pośredniej, jest w bardziej złożone. Przyjęto więc, że strumienie dyfuzji w tworzących się kryształach faz są stałe, stąd można określić prawo zachowania masy dla każdej z gra-

nic międzyfazowych. Dla stopu dwuskładnikowego, gdy możliwe jest utworzenie kryształów dwóch faz pośrednich (rys. 25), układ równań przyjmuje postać [7]:

$$\left. \begin{aligned} c_{B,1}^L \frac{dx_1}{dt} &= J_{B,1}^L \\ (c_{B,2}^L - c_{B,1}^R) \frac{dx_2}{dt} &= J_{B,2}^L - J_{B,1}^R \\ (1 - c_{B,2}^R) \frac{dx_3}{dt} &= -J_{B,2}^R \end{aligned} \right\} \quad (195)$$

gdzie:  $c_{B,1}^L$ ,  $c_{B,1}^R$ ,  $c_{B,2}^L$  i  $c_{B,2}^R$  – odpowiednio stężenie składnika  $B$  na lewej i prawej granicy w fazie 1. i stężenie składnika  $B$  na lewej i prawej granicy w fazie 2.,  $J_{B,i}^L$  i  $J_{B,i}^R$  – strumień dyfuzji składnika  $B$  na lewej i prawej granicy fazy  $i$ ,  $x_1$ ,  $x_2$  i  $x_3$  – odpowiednio położenie granicy 1., 2. i 3. w funkcji odległości od powierzchni.

Układ równań (195) umożliwia wyznaczenie prędkości wzrostu kryształów faz pośrednich:

$$\left. \begin{aligned} \frac{d\Delta x_1}{dt} &= \frac{dx_2}{dt} - \frac{dx_1}{dt} = \frac{J_{B,2}^L - J_{B,1}^R}{c_{B,2}^L - c_{B,1}^R} - \frac{J_{B,1}^L}{c_{B,1}^L} \\ \frac{d\Delta x_2}{dt} &= \frac{dx_3}{dt} - \frac{dx_2}{dt} = \frac{-J_{B,2}^R}{1 - c_{B,2}^R} - \frac{J_{B,2}^L - J_{B,1}^R}{c_{B,2}^L - c_{B,1}^R} \end{aligned} \right\} \quad (196)$$

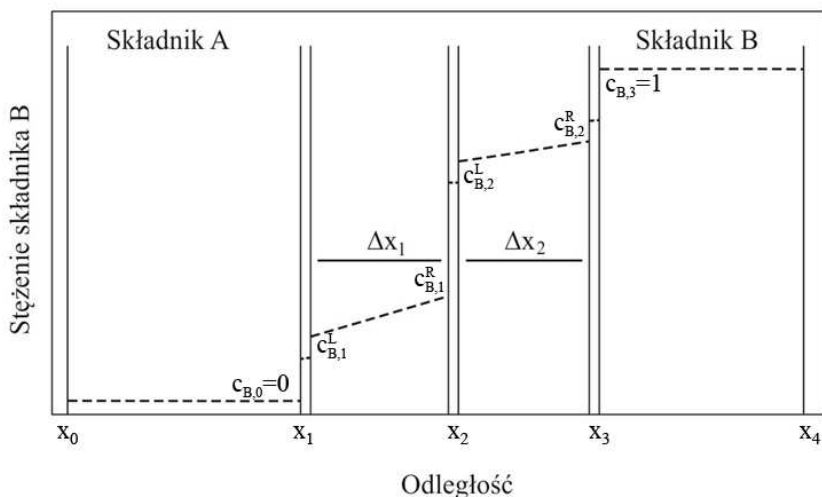
przy czym strumienie dyfuzji  $J_{B,i}^L$  dane są zależnością:

$$J_{B,i}^L = - \frac{D_i \Delta c_{B,i}}{\Delta x_i} \quad (197)$$

gdzie:  $D_i$  – współczynnik dyfuzji wewnętrznej  $i$ -tego składnika,  $\Delta c_{B,i} = c_{B,i}^R - c_{B,i}^L$ ,  $\Delta x_i = x_{i+1} - x_i$ .

Analogicznie można wyprowadzić równania charakteryzujące proces dyfuzji reakcyjnej w stopie dwuskładnikowym dla dowolnej liczby zarodkowanych kryształów faz międzymetalicznych. Jednocześnie nasuwa się pytanie, czy można prognozować kolejność zarodkowania kryształów faz pośrednich. Rozwiązanie

tego zagadnienia przedstawiono w rozdziale 4. Do charakterystyki przyjęto kryterium produkcji entropii – wyznaczono i uporządkowano wartości produkcji entropii dla każdej z utworzonych faz pośrednich.



Rys. 25. Schemat modelu wzrostu kryształów dwóch faz pośrednich pomiędzy czystymi składnikami A i B

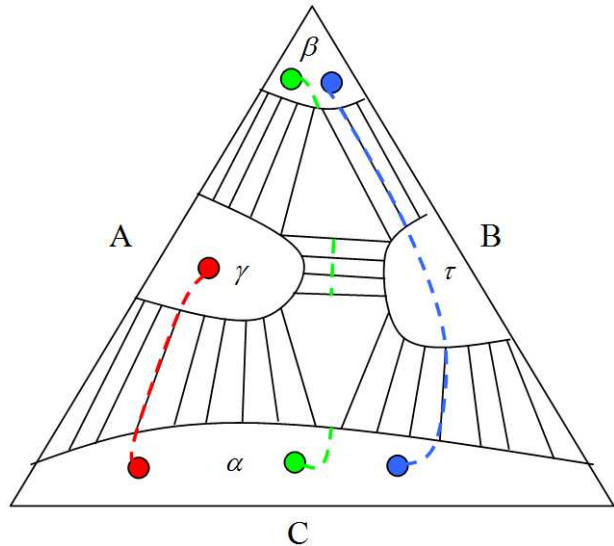
### 2.4.3. Proces dyfuzji reakcyjnej w stopach trójskładnikowych

Analogicznie do przypadku stopów dwuskładnikowych matematycznie można opisać proces dyfuzji reakcyjnej w stopach trójskładnikowych i wieloskładnikowych [45-48]. Do analizy procesu dyfuzji wyodrębniono trzy przypadki (rys. 26.):

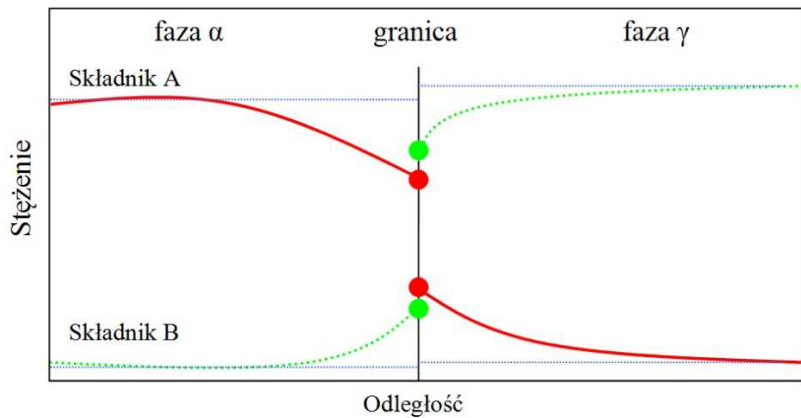
- 1) pomiędzy fazą  $\alpha$  i  $\gamma$  – ścieżka dyfuzji przebiega wzdłuż konody,
- 2) pomiędzy fazą  $\alpha$  i  $\beta$  z tworzeniem się kryształów fazy pośredniej  $\tau$  – ścieżka dyfuzji przebiega wzdłuż konody,
- 3) pomiędzy fazą  $\alpha$  i  $\beta$  – ścieżka dyfuzji przebiega przez obszar dwufazowy  $\gamma + \tau$ .

**Ścieżka dyfuzji  $\alpha \rightarrow \gamma$ .** Przyjęto, że znane są stężenia składników na początku oraz na końcu konody (granicy międzyfazowej). Należy obliczyć zmianę masy składnika zarówno w fazie  $\alpha$ , jak i  $\gamma$ , uwzględniając w obliczeniach metodę Darkena lub Onsagera oraz warunki Dirichleta na granicy międzyfazowej (rys. 27.).





Rys. 26. Schemat ścieżki dyfuzji w stopie trójskładnikowym

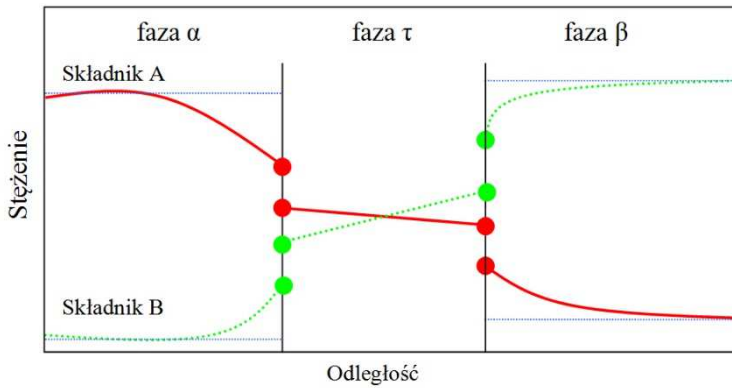
Rys. 27. Schemat wyznaczania wartości stężenia dla ścieżki dyfuzji  $\alpha \rightarrow \gamma$ 

**Ścieżka dyfuzji  $\alpha \rightarrow \tau \rightarrow \beta$ .** Rozważanie dotyczy przypadku, gdy podczas procesu dyfuzji zarodkują kryształy nowej fazy międzymetalicznej. Należy zatem wyznaczyć objętość kryształów tej fazy. Założono, że ścieżka dyfuzji biegnie

wzdłuż konody zarówno pomiędzy obszarami  $\alpha \rightarrow \tau$ , jak i  $\tau \rightarrow \beta$ . Wartości stężenia składnika na początku i na końcu konody są znane. Natomiast objętość kryształów nowej fazy można wyznaczyć zależnością:

$$\frac{d\Delta x}{dt} = \frac{dx(\alpha, k)}{dt} - \frac{dx(\beta, k)}{dt} \quad (198)$$

gdzie  $x(\alpha, k)$  i  $x(\beta, k)$  – położenie granicy międzyfazowej pomiędzy fazami  $\alpha \rightarrow \tau$  oraz  $\tau \rightarrow \beta$  (rys. 28.).



Rys. 28. Schemat wyznaczania wartości stężenia składników A, B dla ścieżki dyfuzji  $\alpha \rightarrow \tau \rightarrow \beta$

Położenie granicy faz można wyznaczyć przy uwzględnieniu strumieni składnika z prawa zachowania masy na granicy:

$$\frac{dx(\alpha, k)}{dt} = \frac{1}{(N(\tau, k) - N(\alpha, k))} \left[ \frac{D(\tau, k) \Delta N(\tau, k)}{\Delta x(\tau, k)} - \frac{D(\alpha, k) \Delta N(\alpha, k)}{\Delta x(\alpha, k)} \right] \quad (199)$$

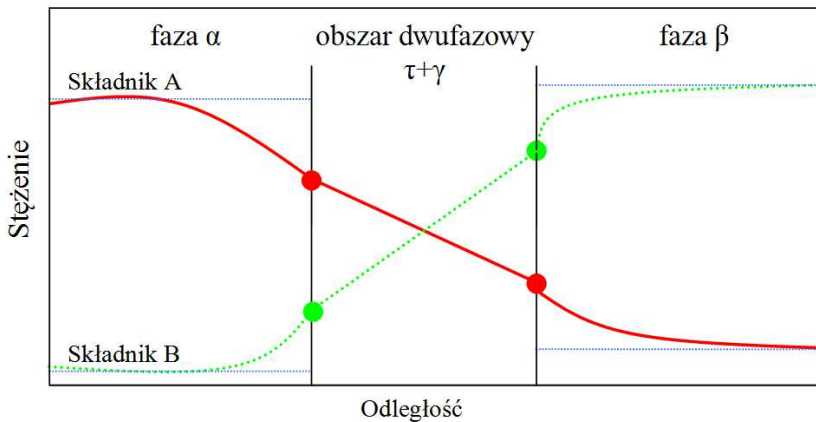
oraz

$$\frac{dx(\beta, k)}{dt} = \frac{1}{(N(\beta, k) - N(\tau, k))} \left[ \frac{D(\beta, k) \Delta N(\beta, k)}{\Delta x(\beta, k)} - \frac{D(\tau, k) \Delta N(\tau, k)}{\Delta x(\tau, k)} \right] \quad (200)$$

gdzie:  $N(\tau, k)$  – stężenie składnika w fazie  $\tau$  na końcu konody  $k$ ,  $D(\tau, k)$  – współczynnik dyfuzji składnika.

Zmianę masy w fazach brzegowych  $\alpha$  i  $\beta$  określa się metodą Darkena lub Onsagera (przypadek 1.).

**Ścieżka dyfuzji  $\alpha \rightarrow \tau + \gamma \rightarrow \beta$ .** W tym przypadku ścieżka dyfuzji przechodzi przez obszar dwufazowy. Podstawą analizy matematycznej w całym zakresie składu chemicznego są rozwiązania metody Darkena lub Onsagera (rys. 29.).



Rys. 29. Schemat wyznaczenia wartości stężeń dla ścieżki dyfuzji  $\alpha \rightarrow (\tau + \gamma) \rightarrow \beta$

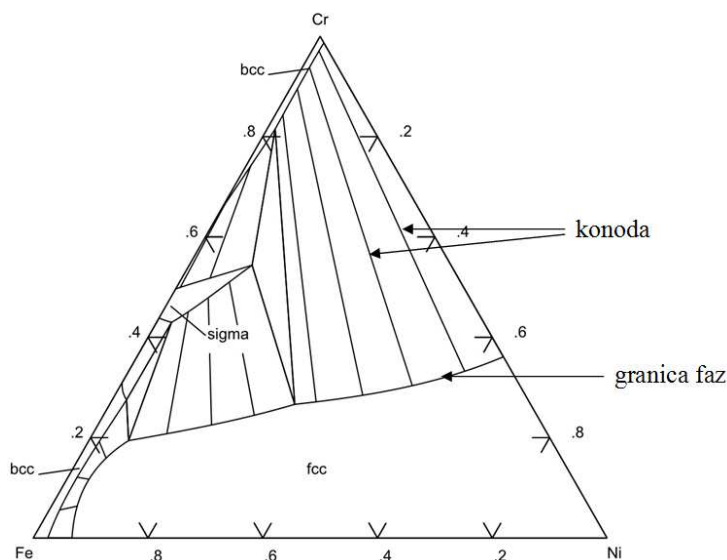
Obliczenia numeryczne w fazach brzegowych  $\alpha$  i  $\beta$  przeprowadza się dla znanych wartości współczynnika dyfuzji oraz wartości stężenia składnika na granicy faz – na początku i na końcu konody. W analizie wewnątrz obszaru dwufazowego należy uwzględnić ułamek fazowy  $f$ . Jednocześnie dla uproszczenia obliczeń przyjęto, że ścieżka dyfuzji przecina obszar dwufazowy ( $\tau + \gamma$ ) dokładnie w jego środku. Można zatem założyć, że ułamek fazowy ma wartość stałą w całym obszarze:  $f = 0,5$ . Należy również uwzględnić proporcjonalny udział faz w strumieniu dyfuzji w obszarze dwufazowym ( $\tau + \gamma$ ):

$$J_i(\gamma + \tau) = f(\gamma)D_i(\gamma)\frac{\partial N_i}{\partial x} + f(\tau)D_i(\tau)\frac{\partial N_i}{\partial x} \quad \text{dla } i = A, B, C \quad (201)$$

Dzięki uwzględnieniu stopnia rozdziału faz  $\tau$  i  $\gamma$  w strumieniu dyfuzji (równanie (201)) w metodzie Darkena możliwe jest ustalenie zmiany masy w obszarze dwufazowym ( $\tau + \gamma$ ).

#### 2.4.4. Proces dyfuzji reakcyjnej w obszarze dwufazowym

Opracowanie modelu matematycznego procesu dyfuzji w obszarze współistnienia dwóch faz jest zagadnieniem trudnym. W rozwiązaniu tego problemu bierze się pod uwagę nie tylko prawa fizyczne – prawo zachowania masy, lecz także zależności termodynamiczne określone na trójskładnikowym układzie równowagi faz, m.in. położenie i kształt granicy międzyfazowej, położenie konod pomiędzy fazami (rys. 30.).



Rys. 30. Trójskładnikowy układ równowagi fazowej Fe-Ni-Cr,  $T = 1000^{\circ}\text{C}$

Obecnie znane są dwie podstawowe metody matematycznego opisu procesu dyfuzji w obszarach współistnienia dwóch faz – metody oparte na modelach Onsagera i Darkena. Umożliwiają one zdefiniowanie średniej wartości stężenia składników tworzących parę dyfuzyjną.

W rozważaniach przyjęto, że dyfuzja zachodzi w układzie trójskładnikowym. Średnią wartość stężenia składnika można zatem określić przy uwzględnieniu stężenia w fazie oraz ułamka objętościowego zgodnie z zależnością:

$$\bar{c}_i = f^\gamma c_i^\gamma + f^\beta c_i^\beta \quad (202)$$

gdzie:  $c_i^\gamma$  i  $c_i^\beta$  – stężenia składnika  $i$ -tego odpowiednio w fazie  $\gamma$  i  $\beta$ ,  $f^\gamma$  i  $f^\beta$  – ułamki fazowe fazy  $\gamma$  i  $\beta$  spełniające zależność:

$$f^\gamma + f^\beta = 1 \quad (203)$$

Metoda obliczeń oparta na **modelu Onsagera** [29, 49] cechuje się wyznaczaniem efektywnej macierzy współczynników dyfuzji. Prawo zachowania masy w postaci wektorowej dla średnich wartości stężenia wewnątrz obszaru współlistnienia dwóch faz:

$$\frac{\partial[\bar{c}]}{\partial t} = -\frac{\partial[J]}{\partial x} \quad (204)$$

gdzie:  $[\bar{c}]$  – kolumnowy wektor średniego stężenia składników,  $[J]$  – kolumnowy wektor strumienia.

Przy założeniu, że stężenie trzeciego składnika jest zależne od wartości stężeń pozostałych składników równanie (204) dla stopu trójskładnikowego można zapisać w postaci dwóch niezależnych równań:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \bar{c}_1}{\partial t} &= -\frac{\partial J_1}{\partial x} \\ \frac{\partial \bar{c}_2}{\partial t} &= -\frac{\partial J_2}{\partial x} \end{aligned} \quad (205)$$

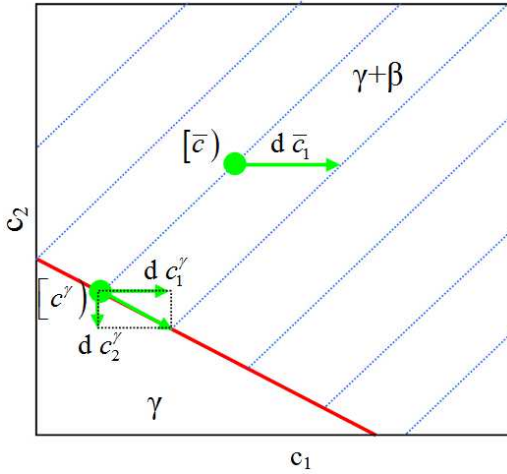
Strumień  $J_i$  w równaniu (204) jest dany za pomocą uogólnionego prawa Ficka:

$$[J] = -[D^\gamma] \frac{\partial[c^\gamma]}{\partial x} \quad (206)$$

gdzie  $\gamma$  – faza układu tworzącego obszar współlistnienia faz ( $\gamma + \beta$ ).

Po podstawieniu równania (206) w prawie zachowania masy (równanie (204)) otrzymuje się zależność w postaci zbliżonej do uogólnionego prawa Ficka. Dotyczy jednej z faz układu, w którym zachodzi dyfuzja (rys. 31.):

$$\frac{\partial[\bar{c}]}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left( [D^\gamma] \frac{\partial [c^\gamma]}{\partial x} \right) \quad (207)$$



Rys. 31. Schemat trójskładnikowego układu równowagi fazowej – zaznaczono wektory składu składników, na podstawie [29]

Dokonanie transformacji prawej strony równania (207) umożliwia przekształcenie go do postaci równoważnej:

$$\frac{\partial [c^\gamma]}{\partial x} = [c^{TM}] \frac{\partial [\bar{c}]}{\partial x} \quad (208)$$

gdzie  $[c^{TM}]$  – macierz transformacji zdefiniowana za pomocą różniczek ze średniej wartości stężenia do wartości stężenia na granicy fazy  $\alpha$

$$c_{ij}^{TM} = \frac{\partial c_i^\gamma}{\partial \bar{c}_j} \quad (209)$$

Macierz transformacji jest wówczas macierzą jednostkową poza obszarem współlistnienia dwóch faz. Spełniona jest więc zależność:

$$[c^\gamma] = [\bar{c}] \quad (210)$$

Uwzględnienie równania (208) w prawie zachowania masy oraz przyjęcie, że macierz współczynników dyfuzji ma stałą wartość prowadzi do określenia zmiany średniej wartości stężenia zgodnie z zależnością:

$$\frac{\partial[\bar{c}]}{\partial t} = [D^{eff}] \frac{\partial^2[\bar{c}]}{\partial x^2} \quad (211)$$

gdzie  $[D^{eff}]$  – efektywny współczynnik dyfuzji będący iloczynem macierzy transformacji i współczynnika dyfuzji w obszarze fazy  $\gamma$ :

$$[D^{eff}] = [D^\gamma][c^{TM}] \quad (212)$$

Należy podkreślić, że znane jest rozwiązanie analityczne równania (211) zaproponowane przez Gupte i Coopera [50]. Rozwiązanie to polega na wyznaczeniu funkcji błędu *erfc* (podrozdział 2.2).

Podstawą metody uwzględniającej **model Darkena** [51-54] jest prawo zachowania masy oraz prędkość dryftu. Zrezygnowano z wyznaczenia macierzy wartości współczynnika dyfuzji składników w układzie. Zamiast takiej macierzy dla każdego składnika został zdefiniowany współczynnik dyfuzji wewnętrznej  $D_i$ . Prawo zachowania masy opisujące zmianę wartości średniego stężenia składnika w funkcji strumienia dla stopów trójskładnikowych można przedstawić za pomocą zależności:

$$\frac{\partial \bar{c}_i}{\partial t} = -\frac{\partial \bar{J}_i}{\partial x}, \quad i=1, 2, 3 \quad (213)$$

gdzie  $\bar{J}_i$  – całkowity średni strumień dyfuzji.

Całkowity średni strumień dyfuzji jest sumą strumieni dyfuzji w fazie  $\alpha$  i  $\beta$  przemnożonych przez ich objętości fazowe:

$$\bar{J}_i = f^\alpha J_i^\alpha + f^\beta J_i^\beta, \quad i=1, 2, 3 \quad (214)$$

Należy podkreślić, że strumienie dyfuzji w fazie  $\alpha$  i  $\beta$  w metodzie Darkena są zdefiniowane jako suma strumienia dyfuzji i dryftu zgodnie z zależnością:

$$J_i^\alpha = -D_i^\alpha \frac{\partial c_i^\alpha}{\partial x} + c_i^\alpha v^\alpha, \quad i=1, 2, 3 \quad (215)$$

$$J_i^\beta = -D_i^\beta \frac{\partial c_i^\beta}{\partial x} + c_i^\beta v^\beta, \quad i=1, 2, 3 \quad (216)$$

gdzie:  $D_i^\alpha$  i  $D_i^\beta$  – cząstkowe współczynniki dyfuzji składnika odpowiednio w fazie  $\alpha$  i  $\beta$ ,  $v^\alpha$  i  $v^\beta$  – prędkość dryftu w fazie  $\alpha$  i  $\beta$ .

Korzystając z zasady zachowania objętości układu [26], możliwe jest zdefiniowanie wspólnej prędkości dryftu dla każdego z jego składników w fazie  $\alpha$  i  $\beta$ :

$$v^\alpha = \frac{1}{c^\alpha} \sum_{i=1}^3 D_i^\alpha \frac{\partial c_i^\alpha}{\partial x} \quad \text{oraz} \quad v^\beta = \frac{1}{c^\beta} \sum_{i=1}^3 D_i^\beta \frac{\partial c_i^\beta}{\partial x} \quad (217)$$

gdzie  $c^j = \sum_{i=1}^3 c_i^j$  – całkowite stężenie stopu trójskładnikowego.

Po podstawieniu równań (215) i (216) do (214) i następnie do prawa zachowania masy (213) otrzymuje się zależność na średnią wartość stężenia składnika w przestrzeni dwufazowej układu:

$$\frac{\partial \bar{c}_i}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial x} \left( -f^\alpha D_i^\alpha \frac{\partial c_i^\alpha}{\partial x} - f^\beta D_i^\beta \frac{\partial c_i^\beta}{\partial x} + f^\alpha c_i^\alpha v^\alpha + f^\beta c_i^\beta v^\beta \right), \quad i=1, 2, 3 \quad (218)$$

Wyodrębnienie średniej wartości stężenia każdego składnika w równaniu (213) prowadzi do zapisania prawa zachowania masy dla każdego składnika w fazie  $\alpha$  i  $\beta$ :

$$\begin{aligned} \frac{\partial (f^\alpha c_i^\alpha + f^\beta c_i^\beta)}{\partial t} &= \frac{\partial (f^\alpha c_i^\alpha)}{\partial t} + \frac{\partial (f^\beta c_i^\beta)}{\partial t} = \\ &= f^\alpha \frac{\partial c_i^\alpha}{\partial t} + f^\beta \frac{\partial c_i^\beta}{\partial t} + (c_i^\alpha - c_i^\beta) \frac{\partial f^\alpha}{\partial t}, \quad i=1, 2, 3 \end{aligned} \quad (219)$$

Znajomość równania konod opisujących obszar współistnienia dwóch faz jednoznacznie określa wartości stężenia składników na granicy konody w fazie  $\alpha$  i  $\beta$  za pomocą jednego parametru  $k$ . Przykładowo, stężenia składnika  $k = c_1^\alpha$ . Wówczas prawo zachowania masy przyjmuje postać:



$$\begin{aligned}
 & f^\alpha \frac{\partial c_i^\alpha}{\partial k} \frac{\partial k}{\partial t} + f^\beta \frac{\partial c_i^\beta}{\partial k} \frac{\partial k}{\partial t} + (c_i^\alpha - c_i^\beta) \frac{\partial f^\alpha}{\partial t} = \\
 & = -\frac{\partial}{\partial x} \left( -f^\alpha D_i^\alpha \frac{\partial c_i^\alpha}{\partial k} \frac{\partial k}{\partial x} - f^\beta D_i^\beta \frac{\partial c_i^\beta}{\partial k} \frac{\partial k}{\partial x} + f^\alpha c_i^\alpha v^\alpha + f^\beta c_i^\beta v^\beta \right), \quad i=1,2,3
 \end{aligned}
 \tag{220}$$

Przyjmując, że efektywny współczynnik dyfuzji jest iloczynem ułamka fazowego i cząstkowego współczynnika dyfuzji w danej fazie, prawo zachowania masy można przedstawić w postaci układu równań – poszukiwane funkcje to  $k(t, x)$  oraz  $f^\alpha(t, x)$ :

$$\begin{aligned}
 & f^\alpha \frac{\partial c_i^\alpha}{\partial k} \frac{\partial k}{\partial t} + f^\beta \frac{\partial c_i^\beta}{\partial k} \frac{\partial k}{\partial t} + (c_i^\alpha - c_i^\beta) \frac{\partial f^\alpha}{\partial t} = \\
 & = -\frac{\partial}{\partial x} \left( -D_i^{eff} \frac{\partial k}{\partial x} + f^\alpha c_i^\alpha v^\alpha + f^\beta c_i^\beta v^\beta \right), \quad i=1,2,3
 \end{aligned}
 \tag{221}$$

Efektywny współczynnik dyfuzji jest definiowany zależnością:

$$D_i^{eff} = f^\alpha D_i^\alpha \frac{\partial c_i^\alpha}{\partial k} + f^\beta D_i^\beta \frac{\partial c_i^\beta}{\partial k}, \quad i=1,2,3
 \tag{222}$$

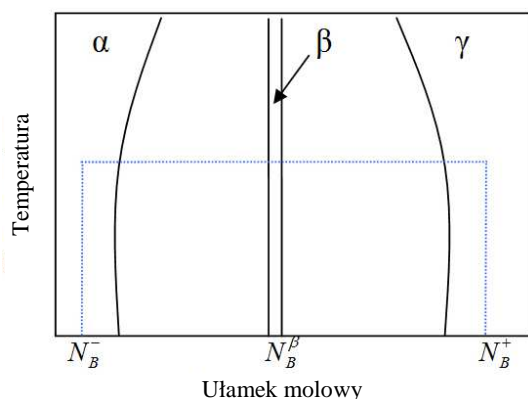
Należy podkreślić, że tylko dwa z trzech równań (221) są liniowo niezależne. Rozwiązanie numeryczne tego zagadnienia przedstawiono dla dyfuzji reakcyjnej nadstopów niklu MAR-247 [51] i Rene-80 [52].

## 2.5. Współczynniki dyfuzji Wagnera

Teoria dyfuzji jest przedmiotem zainteresowania specjalistów i ośrodków naukowych od około 150 lat. Wciąż jednak występują zagadnienia nierozwiązane cechujące procesy transportu masy, do których należy m.in. metoda jednoznacznego szacowania wartości współczynnika dyfuzji. Podstawą metod odwrotnych prowadzących do określenia wartości współczynnika dyfuzji w stopach dwuskładnikowych, m.in. Boltzmann-Matano [55, 56], Sauera-Freise [57], jest wyznaczenie płaszczyzny Matano po ich wygrzewaniu dyfuzyjnym. Metody te charakteryzowane są równaniami różniczkowymi – dotyczą przestrzeni ciągłych i różniczkowalnych. Są więc trudne do przeniesienia i charakterystyki wartości współczyn-

nika dyfuzji składnika stopów cechujących się brakiem wzajemnej rozpuszczalności lub znacznie ograniczonej – wartość gradientu stężenia jest bliska zero. Jednocześnie były podstawą do rozważań i opracowania przez Wagnera [58, 59] uniwersalnej metody odwrotnej umożliwiającej określenie wartości całkowego (średniego) współczynnika dyfuzji  $\tilde{D}_{av}^{\beta}$ .

Aby wyprowadzić zależności prowadzące do ustalenia średniego współczynnika dyfuzji Wagnera, założono, że kryształ nowej fazy międzymetalicznej składników  $A$  i  $B$  charakteryzuje skład chemiczny wyróżniający się małym odstępstwem od składu stechiometrycznego – gradient składu składnika jest zbliżony do zera (rys. 32.).



Rys. 32. Fragment dwuskładnikowego układu równowagi fazowej – wytworzona jedna faza pośrednia  $\beta$  o małym odstępstwie od składu stechiometrycznego

Po przyjęciu pomocniczej zmiennej  $Y$  określającej proporcję stężeń składnika  $B$  w stopie  $A$ - $B$  otrzymuje się relację:

$$Y = \frac{N_B - N_B^-}{N_B^+ - N_B^-} \quad (223)$$

gdzie  $N_B^-$  i  $N_B^+$  – początkowe (brzegowe) wartości ułamków molowych składników.

Ułamki molowe składników  $A$  i  $B$  można więc zdefiniować za pomocą ustalonej pomocniczej zmiennej  $Y$ :

$$N_A = (1 - N_B^+)Y + (1 - N_B^-)(1 - Y) \quad (224)$$

$$N_B = N_B^+ Y + N_B^- (1 - Y) \quad (225)$$

Drugie prawo Ficka dla dwuskładnikowego stopu można przedstawić za pomocą ułamka molowego jego składników. Założono, że objętość molowa stopu jest równa odwrotności jego stężenia:  $V = 1/c$ . Stąd uzyskano zależność:

$$\frac{\partial}{\partial t} \left( \frac{N_A}{V} \right) = \frac{\partial}{\partial t} (N_A c) = \frac{\partial}{\partial t} \left( \frac{c_A}{c} c \right) = \frac{\partial c_A}{\partial t} = - \frac{\partial J_A}{\partial x} \quad (226)$$

$$\frac{\partial}{\partial t} \left( \frac{N_B}{V} \right) = - \frac{\partial J_B}{\partial x} \quad (227)$$

Uwzględnienie zmiennej pomocniczej  $Y$  w prawie Ficka (równania (226) i (227)) prowadzi do relacji:

$$\frac{\lambda}{2t} \left[ (1 - N_B^+) \frac{d}{d\lambda} \left( \frac{Y}{V} \right) + (1 - N_B^-) \frac{d}{d\lambda} \left( \frac{1 - Y}{V} \right) \right] = \frac{\partial J_A}{\partial x} \quad (228)$$

$$\frac{\lambda}{2t} \left[ N_B^+ \frac{d}{d\lambda} \left( \frac{Y}{V} \right) + N_B^- \frac{d}{d\lambda} \left( \frac{1 - Y}{V} \right) \right] = \frac{\partial J_B}{\partial x} \quad (229)$$

gdzie  $\lambda = \lambda(N_B) = x/\sqrt{t}$  – wyrażenie Boltzmanna [55].

Wprowadzenie iloczynu równania (228) i wartości ułamka molowego  $N_B^-$  oraz równania (229) i ułamka molowego  $(1 - N_B^-)$ , a także określenie ich różnicy prowadzi do zależności charakteryzującej różnicę strumieni dyfuzyjnych składników  $A$  i  $B$ :

$$- \frac{\lambda}{2t} (N_B^+ - N_B^-) \frac{d}{d\lambda} \left( \frac{Y}{V} \right) = N_B^- \frac{\partial J_A}{\partial x} - (1 - N_B^-) \frac{\partial J_B}{\partial x} \quad (230)$$

Analogicznie wprowadzenie iloczynu równania (228) i wartości ułamka molowego  $N_B^+$  oraz równania (229) i ułamka molowego  $(1 - N_B^+)$ , a także określenie ich różnicy prowadzi do uzyskania zależności charakteryzującej różnicę strumieni dyfuzyjnych składnika  $A$  i  $B$ :

$$\frac{\lambda}{2t} (N_B^+ - N_B^-) \frac{d}{d\lambda} \left( \frac{1-Y}{V} \right) = N_B^+ \frac{\partial J_A}{\partial x} - (1 - N_B^+) \frac{\partial J_B}{\partial x} \quad (231)$$

Po przekształceniu równania (230) z uwzględnieniem zróżniczkowanego wyrażenia Boltzmanna  $d\lambda = \frac{dx}{\sqrt{t}}$  i po całkowaniu dla danego czasu w przedziale  $\lambda = -\infty$  i położenia  $\lambda = \lambda^*$  (odpowiadającemu stężeniu  $N_B^*$ ) otrzymano zależność:

$$\frac{1}{2t} (N_B^+ - N_B^-) \left[ -\frac{\lambda^* Y^*}{V^*} - \int_{-\infty}^{\lambda^*} \frac{Y}{V} d\lambda \right] = \frac{1}{\sqrt{t}} \left[ N_B^- J_A^* - (1 - N_B^-) J_B^* \right] \quad (232)$$

W wyniku analogicznego przekształcenia równania (231) otrzymuje się zależność w postaci:

$$\frac{1}{2t} (N_B^+ - N_B^-) \left[ \frac{\lambda^* (1-Y^*)}{V^*} - \int_{\lambda^*}^{+\infty} \frac{(1-Y)}{V} d\lambda \right] = \frac{1}{\sqrt{t}} \left[ -N_B^+ J_A^* + (1 - N_B^+) J_B^* \right] \quad (233)$$

gdzie:  $J_A^*$  i  $J_B^*$  – strumienie dyfuzji w punktach całkowania  $\lambda = \lambda^*$ . Wprowadzenie iloczynu równania (232) i wymnożenie przez zmienną  $(1 - Y^*)$  oraz wprowadzenie iloczynu równania (233) i wymnożenie przez zmienną  $Y^*$ , również obliczenie ich różnicy prowadzi do relacji określającej różnicę wartości strumieni dyfuzji (rys. 33.):

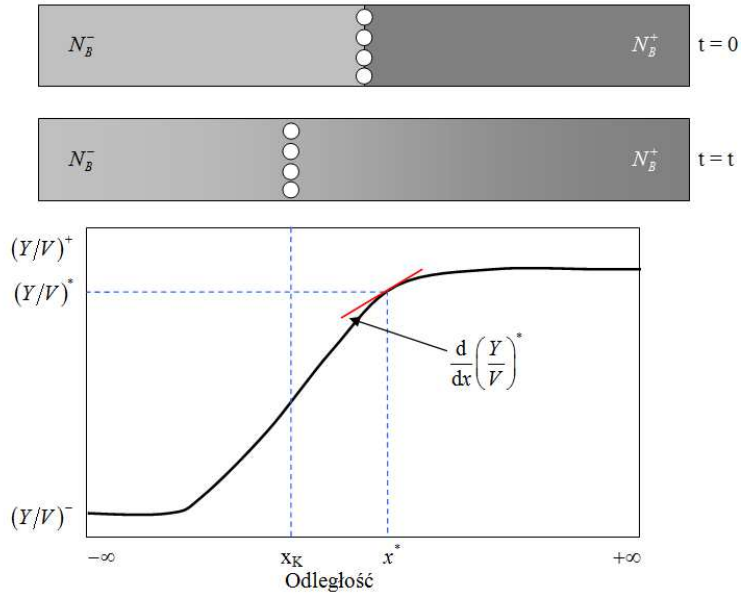
$$\begin{aligned} & \frac{1}{2t} (N_B^+ - N_B^-) \left[ (1 - Y^*) \int_{-\infty}^{\lambda^*} \frac{Y}{V} d\lambda + Y^* \int_{\lambda^*}^{+\infty} \frac{(1-Y)}{V} d\lambda \right] = \\ & = \frac{1}{\sqrt{t}} \left[ N_B^+ J_A^* - (1 - N_B^+) J_B^* \right] \end{aligned} \quad (234)$$

Przyjmując, że objętość molowa układu jest sumą iloczynów objętości składników A i B i ich wartości ułamków molowych [60, 61]:

$$V = V_A N_A + V_B N_B \quad (235)$$

uzyskuje się relację charakteryzującą strumień dyfuzji wzajemnej składnika  $B$ :

$$\tilde{D} \frac{dc_B}{dx} = -J_B = -\frac{V}{V} J_B = -\frac{(V_A N_A + V_B N_B)}{V} J_B \quad (236)$$



Rys. 33. Schemat zmiany masy w procesie dyfuzji wzajemnej w zależności od czasu, na podstawie [59]

Objętościowe strumienie dyfuzji składników można natomiast wyrazić zależnością:

$$V_A J_A + V_B J_B = 0 \quad \Rightarrow \quad J_A = -J_B \frac{V_B}{V_A} \quad (237)$$

Uwzględnienie w równaniu (236) zależności (237) określającej objętościowy strumień dyfuzji składnika  $A$  umożliwia wyznaczenie wartości współczynnika dyfuzji wzajemnej  $\tilde{D}$  zgodnie z zależnością:

$$\tilde{D} = \frac{V_A (N_B J_A - N_A J_B)}{dN_B/dx} \quad (238)$$

Wprowadzenie równania (234) do (238) określającego wartość współczynnika dyfuzji wzajemnej dla ułamka molowego składnika B ( $N_B = N_B^*$ ) oraz uwzględnienie podstawienia Boltzmanna  $d\lambda = \frac{dx}{\sqrt{t}}$  prowadzi do zależności:

$$\tilde{D}(N_B^*) = \frac{(N_B^+ - N_B^-)V_A^*}{2t(\partial N_B/\partial x)_{x=x^*}} \left[ (1 - Y^*) \int_{-\infty}^{x^*} \frac{Y}{V} dx + Y^* \int_{x^*}^{\infty} \frac{1 - Y}{V} dx \right] \quad (239)$$

Należy podkreślić, że wyprowadzenie równania (239) umożliwia wyznaczenie wartości współczynnika dyfuzji wzajemnej w stopach dwuskładnikowych w dowolnym położeniu i czasie dla dowolnego ułamka molowego  $N_B = N_B^*$  już dla jednego wyniku eksperymentalnego – wygrzewania pary dyfuzyjnej w określonej wartości temperatury.

Należy również dodać, że metody opisanej równaniem (239) nie można bezpośrednio przenieść do wyznaczenia wartości współczynnika dyfuzji wzajemnej w stopach cechujących się brakiem wzajemnej rozpuszczalności składników lub gdy jest ona znikoma – wartość gradientu stężenia jest zbliżona do zera ( $\partial N_B/\partial x \approx 0$ ). Równanie (239) zmodyfikowano więc tak, aby uniknąć obliczenia gradientu stężenia. Wprowadzono charakteryzację objętości kryształu nowo powstałej fazy międzymetalicznej – kinetykę procesu dyfuzji w postaci zależności:

$$\begin{aligned} \tilde{D}_{av}^\beta = \int_{N_B^{(i)}}^{N_B^{(i)'}} \tilde{D} dN_B = & \frac{(N_B^{(i)} - N_B^-)(N_B^+ - N_B^{(i)})}{N_B^+ - N_B^-} \left[ \frac{(\Delta x^{(i)})^2}{2t} \right] + \\ & + \frac{\Delta x^{(i)}}{2t} \left[ \frac{N_B^+ - N_B^{(i)}}{N_B^+ - N_B^-} \sum_{v=2}^{(i)-1} \frac{V^{(i)}}{V^{(v)}} (N_B^v - N_B^-) \Delta x^{(v)} + \right. \\ & \left. + \frac{N_B^{(i)} - N_B^-}{N_B^+ - N_B^-} \sum_{v=(i)+1}^{n-1} \frac{V^{(i)}}{V^{(v)}} (N_B^+ - N_B^v) \Delta x^{(v)} \right] \end{aligned} \quad (240)$$

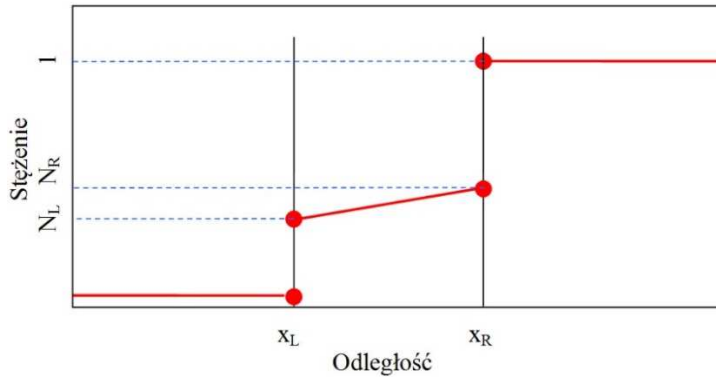
gdzie:  $N_B^+$  i  $N_B^-$  – ułamki molowe składnika B po lewej i prawej stronie układu tworzącego parę dyfuzyjną (warunki brzegowe),  $N_B^{(i)}$  – ułamek molowy składnika B w fazie (i),  $\Delta x^{(i)}$  – objętość fazy (i).

Równanie (240) charakteryzujące średni współczynnik dyfuzji Wagnera w fazie z powodzeniem użyto do wyznaczenia współczynnika dyfuzji w stopach wielofazowych układu Ti-Fe-Ni [62] oraz Ti-Ni-Cu [63].

Dodatkowo, współczynnik dyfuzji Wagnera można zdefiniować również przy znanych wartościach współczynników dyfuzji własnej składników pary dyfuzyjnej. Wyprowadzenie zależności określającej wartość współczynnika dyfuzji Wagnera w tym przypadku opiera się na sformułowaniu strumienia dyfuzji składnika w dwuskładnikowej parze dyfuzyjnej. Stężenie składnika charakteryzuje się małym odstępstwem od składu stechiometrycznego (rys. 34.). W rezultacie otrzymano zależność:

$$VJ_B = -\tilde{D} \frac{\partial N_B}{\partial x} \approx \text{const} = -\tilde{D} \frac{\partial N_B}{\partial x} \frac{\int_{x_L}^{x_R} dx}{\int_{x_L}^{x_R} dx} = -\frac{\int_{x_L}^{x_R} \tilde{D} \frac{\partial N_B}{\partial x} dx}{\int_{x_L}^{x_R} dx} = -\frac{\int_{N_L}^{N_R} \tilde{D} dN}{x_R - x_L} \quad (241)$$

gdzie:  $V$  – objętość molowa stopu,  $\tilde{D}$  – współczynnik dyfuzji wzajemnej (Darkena),  $x_L$  i  $x_R$  – odpowiednio położenie lewej i prawej granicy fazy.



Rys. 34. Schemat zmiany stężenia składnika  $B$  w dwuskładnikowej parze dyfuzyjnej

Współczynnik dyfuzji Wagnera – średni współczynnik całkowity w fazie  $\beta$  można także wyrazić zależnością:

$$\tilde{D}_{av}^{\beta} = \int_{N_L}^{N_R} \tilde{D} dN = D^{\beta} \Delta N_B^{\beta} \quad (242)$$

$$\text{gdzie } D^\beta = \frac{\int_{N_L}^{N_R} \tilde{D} dN}{\Delta N_B^\beta}.$$

Na podstawie analizy literatury i badań własnych należy podkreślić, że kinetyka procesu dyfuzji reakcyjnej nie zależy od wartości współczynnika dyfuzji składnika, lecz od jego całkowitej wartości średniej. Wartość współczynnika dyfuzji Wagnera można ustalić z uwzględnieniem wartości współczynnika dyfuzji wzajemnej i drugiej różniczki funkcji Gibbsa [64, 65]. Do rozważania przedstawionego zagadnienia przyjęto następujące warunki:

- wartości współczynnika dyfuzji składników określa ich ruchliwość

$$D_i^\beta = B_i^\beta k_B T \quad (243)$$

- cząstkowa objętość molowa składników przyjmują stałą wartość –  $V_A, V_B = \text{const}$ , spełnione jest równanie Eulera wyznaczające objętość molową stopu

$$V = V_A N_A + V_B N_B \quad (244)$$

- znane są wartości funkcji Gibbsa dla każdej z fazy tworzącej układ.

Strumień dyfuzji składnika  $B$  w fazie  $\beta$  w metodzie Darkena określa zależność:

$$J_B^\beta = j_B^\beta + N_B^\beta v^\beta \quad (245)$$

gdzie:  $j_B^\beta$  – strumień dyfuzji składnika  $B$ ,  $N_B^\beta$  – ułamek molowy składnika  $B$ ,  $v^\beta$  – prędkość dryftu.

Prędkość dryftu dla dwuskładnikowej pary dyfuzyjnej jest natomiast dana zależnością:

$$v^\beta = -N_A^\beta B_A^\beta \text{grad } \mu_A^\beta - N_B^\beta B_B^\beta \text{grad } \mu_B^\beta \quad (246)$$

Po podstawieniu równania (246) do (245) określającego strumień dyfuzji składnika otrzymano zależność:

$$J_B^\beta = (1 - N_B^\beta) N_B^\beta B_B^\beta \text{grad } \mu_B^\beta - N_B^\beta N_A^\beta B_A^\beta \text{grad } \mu_A^\beta \quad (247)$$



Po wprowadzeniu równania Gibbsa-Duhema ( $N_A d\mu_A + N_B d\mu_B = 0$ ) i jego uwzględnieniu w równaniu (247) otrzymano zależność określającą strumień dyfuzji:

$$J_B^\beta = (N_A^\beta B_B^\beta + N_B^\beta B_A^\beta) N_B^\beta \text{grad } \mu_B^\beta \quad (248)$$

Gradient potencjału chemicznego dwuskładnikowego stopu można przedstawić za pomocą jego różniczki względem ułamka molowego i gradientu tego ułamka. Równanie (248) określa zatem strumień dyfuzji składnika  $B$  i przyjmuje postać:

$$J_B^\beta = (N_A^\beta B_B^\beta + N_B^\beta B_A^\beta) N_B^\beta \frac{\partial \mu_B^\beta}{\partial N_B^\beta} \text{grad } N_B^\beta \quad (249)$$

Potencjał chemiczny (równanie (249)) można wyrazić energią Gibbsa. Całkowa postać równania Gibbsa dla stopu dwuskładnikowego jest wyrażona zależnością:

$$g = \mu_A N_A + \mu_B N_B \quad (250)$$

Różniczkowanie równania (250) prowadzi do uzyskania zależności:

$$dg = N_A d\mu_A + \mu_A dN_A + N_B d\mu_B + \mu_B dN_B \quad (251)$$

Uwzględniając równanie Gibbsa-Duhema  $0 = N_A d\mu_A + N_B d\mu_B$ , otrzymuje się różniczki energii Gibbsa w postaci zależności:

$$dg = \mu_A dN_A + \mu_B dN_B = (\mu_B - \mu_A) dN_B \quad (252)$$

Równanie (252) jednoznacznie definiuje wartość różniczki energii Gibbsa w funkcji ułamka molowego składnika pary dyfuzyjnej:

$$\frac{\partial g}{\partial N_B} = \mu_B - \mu_A \quad (253)$$

Dodatkowo, różniczkowanie równania (253) względem ułamka molowego składnika  $B$  prowadzi do uzyskania zależności określonej pomiędzy zmianą wartości potencjału chemicznego i ułamka molowego składnika  $B$ :

$$\frac{\partial \mu_B}{\partial N_B} = \frac{\partial^2 g}{(\partial N_B)^2} + \frac{\partial \mu_A}{\partial N_B} \quad (254)$$

Korzystając z równania Gibbsa-Duhema  $0 = N_A \frac{\partial \mu_A}{\partial N_B} + N_B \frac{\partial \mu_B}{\partial N_B}$ , otrzymuje się wartości różniczki potencjału chemicznego względem ułamka molowego przedstawionego w postaci drugiej różniczki energii Gibbsa:

$$\frac{\partial^2 g}{(\partial N_B)^2} = \frac{\partial \mu_B}{\partial N_B} + \frac{N_B}{N_A} \frac{\partial \mu_B}{\partial N_B} = \frac{1}{N_A} \frac{\partial \mu_B}{\partial N_B} \quad (255)$$

Równanie (249) określające strumień dyfuzji składnika  $B$  w parze dyfuzyjnej po uwzględnieniu wartości różniczki potencjału chemicznego względem ułamka molowego (równanie (255)) przyjmuje postać:

$$J_B^\beta = \left( N_A^\beta B_B^\beta + N_B^\beta B_A^\beta \right) N_B^\beta N_A^\beta \frac{\partial^2 g^\beta}{\left( \partial N_B^\beta \right)^2} \text{grad } N_B^\beta \quad (256)$$

Wartości współczynnika dyfuzji wzajemnej dla stopu dwuskładnikowego  $A$  i  $B$ :

$$\tilde{D}^\beta = \left( N_A^\beta D_B^\beta + N_B^\beta D_A^\beta \right) \frac{N_B^\beta N_A^\beta}{k_B T} \frac{\partial^2 g^\beta}{\left( \partial N_B^\beta \right)^2} \quad (257)$$

Po podstawieniu równania (257) określającego współczynnik dyfuzji wzajemnej do równania (242) wyznaczającego współczynnik dyfuzji Wagnera w fazie  $\beta$  charakteryzującej się małym odstępstwem od składu stechiometrycznego otrzymuje się relację:

$$\begin{aligned} \int_{N_L}^{N_R} \tilde{D} dN &= \left( N_A^\beta D_B^\beta + N_B^\beta D_A^\beta \right) \frac{N_B^\beta N_A^\beta}{k_B T} \frac{\partial^2 g^\beta}{\left( \partial N_B^\beta \right)^2} \approx \\ &\approx \left( N_A^\beta D_B^\beta + N_B^\beta D_A^\beta \right) \frac{N_B^\beta N_A^\beta}{k_B T} \left[ \frac{\partial g^{\beta,\gamma}}{\partial N_B^{\beta,\gamma}} - \frac{\partial g^{\alpha,\beta}}{\partial N_B^{\alpha,\beta}} \right] \approx \\ &\approx \left( N_A^\beta D_B^\beta + N_B^\beta D_A^\beta \right) \frac{N_B^\beta N_A^\beta}{k_B T} \left[ \frac{g^\gamma - g^\beta}{N_B^\gamma - N_B^\beta} - \frac{g^\beta - g^\alpha}{N_B^\beta - N_B^\alpha} \right] \approx \end{aligned}$$

$$\approx \left( N_A^\beta D_B^\beta + N_B^\beta D_A^\beta \right) \frac{N_B^\beta N_A^\beta}{k_B T} \left[ \Delta g^\beta (\alpha + \gamma \rightarrow \beta) \right] \quad (258)$$

gdzie  $\Delta g^\beta (\alpha + \gamma \rightarrow \beta)$  – termodynamiczna siła prowadząca do utworzenia kryształów nowej fazy  $\beta$ .



### 3. Twierdzenia definiujące ścieżkę dyfuzji podczas procesu transportu masy

#### 3.1. Wprowadzenie

Analiza danych literaturowych i wyników badań własnych wskazuje, że podstawą charakteryzacji ścieżki dyfuzji w stopach trójskładnikowych są twierdzenia zaproponowane przez Rhinesa [66] oraz Clarka i Rhinesa [67], a następnie rozważane i modyfikowane przez Kirkaldyego i Younga [32] oraz Morralla [17]. Wyodrębniono dwie grupy tych twierdzeń:

- 1) opisujące zależności dotyczące ścieżki dyfuzji w stopach jednofazowych,
- 2) będące ich uogólnieniami i opisujące charakter procesu dyfuzji w stopach wielofazowych.

#### 3.2. Ścieżka dyfuzji w stopach jednofazowych

Ścieżką dyfuzji w przypadku układów trójskładnikowych jest krzywa, która na izotermicznym przekroju potrójnego diagramu fazowego reprezentuje średni skład chemiczny układu, w którym zachodzi dyfuzja. Łączy punkty odpowiadające składom chemicznym badanej pary dyfuzyjnej. Kształt ścieżki dyfuzji zależy od warunków początkowych procesu. Jej właściwości w stopach jednofazowych można scharakteryzować 12 twierdzeniami.

##### Twierdzenie 1.

Ścieżka dyfuzji w półnieskończonych parach dyfuzyjnych jest niezmienniczą – stałą w czasie.

Para dyfuzyjna (dwa stopy połączone ze sobą) jest półnieskończoną, gdy gradient wartości stężenia składnika  $i$  na jej końcu (brzegu) jest stały. Można więc przyjąć warunki brzegowe dla każdego składnika  $i$  tworzącego tę parę:

$$\left. \begin{array}{l} c_i = c_i^- \quad \text{dla } x < 0, \quad t = 0 \\ c_i = c_i^+ \quad \text{dla } x > 0, \quad t = 0 \end{array} \right\} \quad (259)$$

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

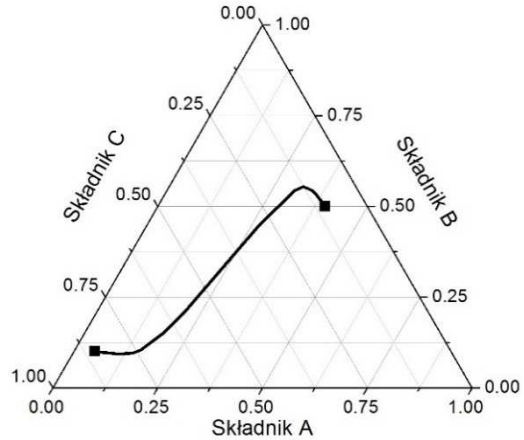
Proces dyfuzji zachodzący w półnieskończonej parze dyfuzyjnej można charakteryzować eksperymentalnie lub aproksymować jego przebieg przez matematyczne modelowanie z użyciem danych termodynamicznych i kinetycznych. Jednak w obydwu tych przypadkach wyniki procesu przedstawia się za pomocą dwuwymiarowej tablicy – stężenia składników tworzą kolumny, natomiast zmiana położenia w parze dyfuzyjnej – wiersze (tab. 1.).

Tabela 1. Zapis wartości stężenia składników w hipotetycznej parze dyfuzyjnej układu A-B-C

Odległość, cm	Stężenie składnika, % at.		
	A	B	C
0	5.00	10.00	85.00
0.04	8.79	9.58	81.63
0.042	10.58	9.41	80.01
0.043	11.67	9.35	78.97
0.045	14.25	9.66	76.09
0.046	15.73	10.45	73.83
0.048	19.05	15.38	65.57
0.049	20.88	20.54	58.58
0.051	24.78	36.35	38.87
0.052	26.76	44.74	28.50
0.054	30.43	54.41	15.16
0.055	32.03	55.40	12.57
0.057	34.74	54.33	10.93
0.058	35.84	53.49	10.67
0.06	37.55	52.07	10.38
0.061	38.18	51.54	10.28
0.063	39.05	50.81	10.15
0.099	40.00	50.00	10.00

Ścieżkę dyfuzji w trójskładnikowej parze dyfuzyjnej można przedstawić za pomocą krzywej zmiany stężenia jednego składnika względem drugiego (jedna kolumna względem drugiej) na wykresie równowagi fazowej (rys. 35.) – trójkącie Gibbsa. Wartość ułamka molowego trzeciego składnika uzupełniana jest do 100%.

Należy podkreślić, że podstawienie Boltzmanna  $\lambda = \frac{x}{\sqrt{t}}$  charakteryzuje proces dyfuzji tylko za pomocą jednej zmiennej  $\lambda$ . Stąd zarówno czas, jak i odległość zdyskretyzowanego punktu procesu dyfuzji można pominąć. Ścieżka dyfuzji w półnieskończonych parach dyfuzji jest więc taka sama dla każdego czasu trwania procesu – jest stacjonarną. Jednak gdy para dyfuzyjna jest skończoną, proces dyfuzji przebiega na końcach pary dyfuzyjnej (szerokość strefy dyfuzji  $< \sqrt{4Dt}$ ). Ścieżka dyfuzji ulega zmianie na końcach pary dyfuzyjnej.



Rys. 35. Ścieżka dyfuzji w trójskładnikowym układzie równowagi fazowej A-B-C (tab. 1.)

## Twierdzenie 2.

Proporcjonalna zmiana wartości współczynnika dyfuzji składnika w stopach trójskładnikowych nie wpływa na zmianę ścieżki dyfuzji – jest stacjonarną i niezmienniczą.

Przyjęto, że  $k$  jest pewną stałą dodatnią oraz że  $[D']$  i  $[D'']$  są macierzami  $2 \times 2$  wartości współczynnika dyfuzji stopu trójskładnikowego. Twierdzenie 2. jest prawdziwe, gdy jest spełniona równość:

$$[D'] = k[D''] \quad (260)$$

Uwzględnienie podstawienia Boltzmanna  $\left(\lambda = \frac{x}{\sqrt{t}}\right)$  oraz zależności określającej głębokość strefy dyfuzji w czasie  $t$  ( $x^2 = 4Dt$ ) wskazuje, że jest możliwy dobór wartości parametrów  $x$  i  $t$ , tak aby macierze wartości współczynnika dyfuzji składników były takie same:  $[D'] = [D'']$ . Zgodnie z twierdzeniem 1. ścieżka dyfuzji będzie identyczna.

Prawo zachowania masy w trójskładnikowych układach dyfuzji można przedstawić w postaci macierzowej, czyli:

$$\frac{\partial [c]}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} [D] \frac{\partial [c]}{\partial x} \quad (261)$$

gdzie:  $[c]$  – wektor stężenia składników,  $[D]$  – macierz wartości współczynnika dyfuzji składników.

Równanie (261) dla trójskładnikowej pary dyfuzyjnej można również przedstawić w postaci równoważnej:

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left( \sum_{j=1}^2 D_{ij} \frac{\partial c_j}{\partial x} \right) \quad \text{dla } i=1,2 \quad (262)$$

gdzie  $D_{ij}$  jest cząstkowym współczynnikiem dyfuzji składnika  $i$  w osnowie składnika  $j$ .

### Twierdzenie 3.

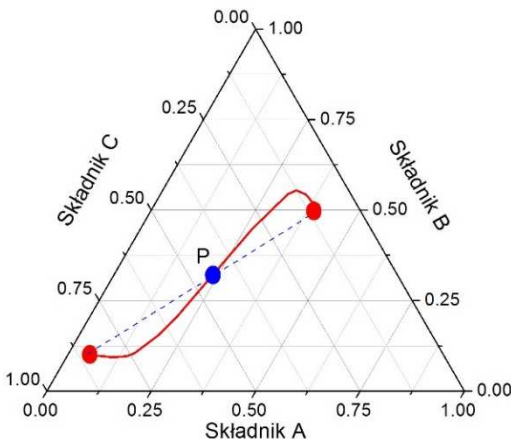
Odwzorowanie prowadzące do wyznaczenia ścieżki dyfuzji nie jest bijektywne (odwrotne).

Ścieżkę dyfuzji wykreśla się na podstawie tabeli wartości zmiany stężenia w czasie oraz różnego położenia w rozważanej parze dyfuzyjnej. Wyznaczenie ścieżki dyfuzji uniemożliwia odtworzenie wartości zmiany masy w funkcji położenia i czasu. Twierdzenie 3. wynika bezpośrednio z twierdzenia 1. i 2.

### Twierdzenie 4.

Ścieżka dyfuzji wyznaczona dla trójskładnikowych układów równowagi fazowej (trójkąt Gibbsa) musi przeciąć odcinek pomiędzy punktami wyznaczającymi brzegowe wartości stężenia składników półnieskończonej pary dyfuzyjnej.

Twierdzenie 4. jest konsekwencją prawa zachowania masy. Gdy ścieżka dyfuzji nie przecina odcinka pomiędzy punktami wyznaczającymi brzegowe wartości stężenia składników, wartości średniego stężenia w parze dyfuzyjnej również nie leżą na tym odcinku. Prawo zachowania masy nie jest wówczas spełnione (rys. 36.).



Rys. 36. Ścieżka dyfuzji,  $P$  – punkt przecięcia ścieżki dyfuzji z odcinkiem łączącym punkty wyznaczające brzegowe wartości stężenia składników



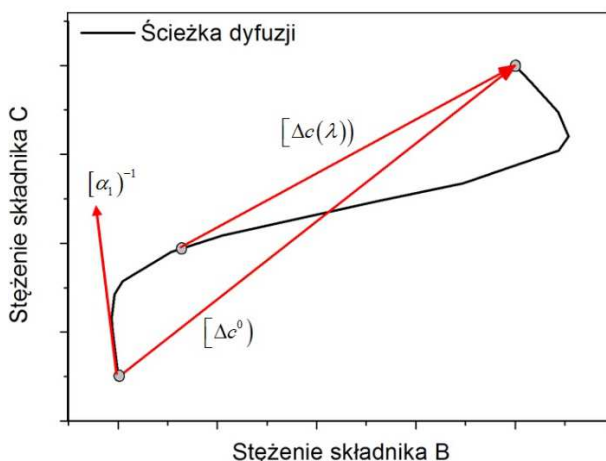
### Twierdzenie 5.

Gdy wartości współczynników dyfuzji zdefiniowanych w prawie zachowania masy (równanie (261)) są stałe, wówczas ścieżka dyfuzji przecina odcinek łączący brzegowe wartości stężenia składników dokładnie raz w jego środku.

Przyjęcie twierdzenia, że  $n$ -wymiarowa macierz posiada  $n$  różnych (liniowo niezależnych) wartości własnych, to odpowiadające jej wektory własne tworzą bazę przestrzeni liniowej. Wówczas macierz wartości współczynnika dyfuzji można przedstawić w postaci diagonalnej [68]. Macierz współczynników dyfuzji w równaniu (261) można zapisać jako (rys. 37.):

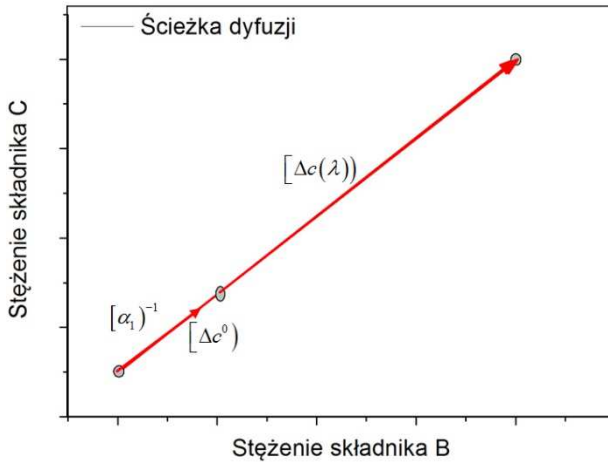
$$[\tilde{D}] = [\alpha][D][\alpha]^{-1} \quad (263)$$

gdzie:  $[\tilde{D}]$  – diagonalna macierz wartości współczynnika dyfuzji,  $[\alpha]$  – macierz wektorów własnych.



Rys. 37. Ścieżka dyfuzji  $[\Delta c^0]$ ,  $[\Delta c(\lambda)]$  – odpowiednio początkowy wektor składu pary dyfuzyjnej i wektor składu w funkcji parametru  $\lambda$ ,  $[\alpha_1]^{-1}$  – główny wektor własny

Założenie, że wartości współczynnika dyfuzji składnika są stałe i sobie równe implikuje, że początkowy wektor składu pary dyfuzyjnej  $[\Delta c^0]$  jest równoległy do głównego wektora własnego  $[\alpha_1]^{-1}$  [16, 33, 50, 69] (rys. 38.).



Rys. 38. Ścieżka dyfuzji przy założeniu stałych i tych samych wartości współczynnika dyfuzji – wszystkie wektory są równoległe

### Twierdzenie 6.

Ścieżka dyfuzji jest linią prostą, gdy wartości współczynnika dyfuzji składnika zdefiniowane przez macierz w uogólnionym prawie Ficka (równanie (108)) są stałe oraz prawdziwa jest relacja proporcjonalności:

$$D_{21}(c_{10} - c_{11})^2 - D_{12}(c_{20} - c_{21})^2 = (D_{11} - D_{22})(c_{10} - c_{11})(c_{20} - c_{21}) \quad (264)$$

gdzie:  $c_{i0} = c_i^- = c_i(-\infty)$  oraz  $c_{i1} = c_i^+ = c_i(+\infty)$  – stężenia odpowiednio na lewym oraz prawym końcu pary dyfuzyjnej.

Relacja proporcjonalności (równanie (264)) jest wynikiem wektorowego zapisu uogólnionego prawa Ficka przy założeniu stałych wartości współczynnika dyfuzji składnika:

$$[\Delta c] = [D][\Delta c^0] \quad (265)$$

gdzie  $[D]$  – macierz wartości współczynnika dyfuzji składnika.

Uogólnione prawo Ficka dla stopów trójskładnikowych można przedstawić również zależnością:

$$\begin{bmatrix} \Delta c_1 \\ \Delta c_2 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} D_{11} & D_{12} \\ D_{21} & D_{22} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \Delta c_1^0 \\ \Delta c_2^0 \end{bmatrix} \quad (266)$$

Rozwiązanie uogólnionego prawa Ficka przyjmuje wówczas postać [33]:

$$\begin{aligned} [\Delta c] = & \left[ \alpha_1^{-1} \right] \frac{(\alpha_1) [\Delta c^0]}{2} \operatorname{erfc}(z_1) + \left[ \alpha_2^{-1} \right] \frac{(\alpha_2) [\Delta c^0]}{2} \operatorname{erfc}(z_2) + \dots \\ & + \left[ \alpha_{n-1}^{-1} \right] \frac{(\alpha_{n-1}) [\Delta c^0]}{2} \operatorname{erfc}(z_{n-1}) \end{aligned} \quad (267)$$

gdzie  $[\Delta c]$  – kolumnowy wektor stężenia składnika.

Macierz wektorów własnych (równanie (122)) zapisano jako złożenie wektorów kolumnowych  $[\alpha_i^{-1}]$  uporządkowanych pod względem długości wektora: wektor 1. najbardziej znaczący – o największej długości, natomiast ostatni – najmniej znaczący:

$$[\alpha]^{-1} = \left[ \left[ \alpha_1^{-1} \right] \left[ \alpha_2^{-1} \right] \dots \left[ \alpha_{n-1}^{-1} \right] \right] \quad (268)$$

Ścieżka dyfuzji jest liniowa, gdy wektory  $[\Delta c]$  i  $[\Delta c^0]$  są liniowo zależne (rys. 38.). Ich iloczyn wektorowy spełnia zatem zależność:

$$[\Delta c] \times [\Delta c^0] = 0 \quad (269)$$

Oznaczono współrzędne wektorów  $[\Delta c] = [\Delta c_1, \Delta c_2, \Delta c_3]$  oraz  $[\Delta c^0] = [\Delta c_1^0, \Delta c_2^0, \Delta c_3^0]$ . Ich iloczyn wektorowy jest dany równaniem:

$$[\Delta c] \times [\Delta c^0] = [\Delta c_2 \Delta c_3^0 - \Delta c_3 \Delta c_2^0, \Delta c_3 \Delta c_1^0 - \Delta c_1 \Delta c_3^0, \Delta c_1 \Delta c_2^0 - \Delta c_2 \Delta c_1^0] \quad (270)$$

Ostatnia składowa tego iloczynu wektorowego jest relacją proporcjonalności i spełnia tezę twierdzenia 6.

Po uwzględnieniu prawa Ficka powoduje, że wektor składu ulega zmianie zgodnie z równaniem w postaci:

$$\begin{bmatrix} \Delta c_1 \\ \Delta c_2 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} D_{11} & D_{12} \\ D_{21} & D_{22} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} (c_{10} - c_{11}) \\ (c_{20} - c_{20}) \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} D_{11}(c_{10} - c_{11}) + D_{12}(c_{20} - c_{20}) \\ D_{21}(c_{10} - c_{11}) + D_{22}(c_{20} - c_{20}) \end{bmatrix} \quad (271)$$

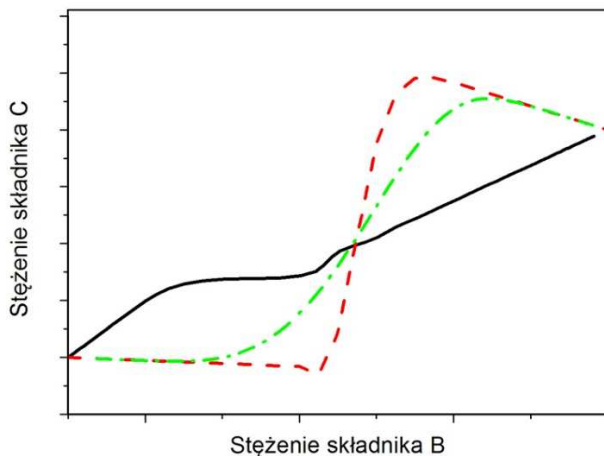
Wektor początkowy jest dany zależnością:

$$\begin{bmatrix} \Delta c_1^0 \\ \Delta c_2^0 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} (c_{10} - c_{11}) \\ (c_{20} - c_{20}) \end{bmatrix} \quad (272)$$

### Twierdzenie 7.

Ścieżka dyfuzji wyznaczona w stopie charakteryzującym się nieograniczoną rozpuszczalnością (jednofazowym) zawsze ma kształt litery S.

Odstępstwo od zależności liniowej ścieżki dyfuzji jest determinowane różnicą wartości współczynnika dyfuzji składników. Gdy wartości współczynnika dyfuzji składnika znajdujące się w położeniu diagonalnym macierzy są różne, to odstępstwo od zależności liniowej ścieżki dyfuzji jest większe. Zgodnie z twierdzeniem 6., gdy współczynniki dyfuzji będą takie same, ścieżka dyfuzji będzie liniowa (rys. 39.).

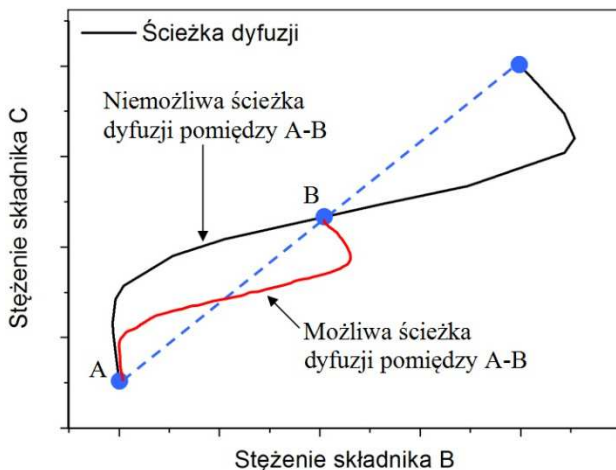


Rys. 39. Ścieżki dyfuzji dla różnych wartości współczynnika dyfuzji w stopie trójskładnikowym

### Twierdzenie 8.

Ścieżkę dyfuzji wyznaczoną dla trójskładnikowego układu równowagi fazowej (trójkąt Gibbsa) jednoznacznie definiują tylko warunki początkowe – wartości stężenia składników stopu przed procesem dyfuzji.

Dwie ścieżki dyfuzji wykreślone z jednego punktu wspólnego i kończące się w innych punktach położonych na jednej linii prostej nigdy nie będą się pokrywać (rys. 40.).



Rys. 40. Ścieżki dyfuzji w stopie trójskładnikowym A-B-C

### Twierdzenie 9.

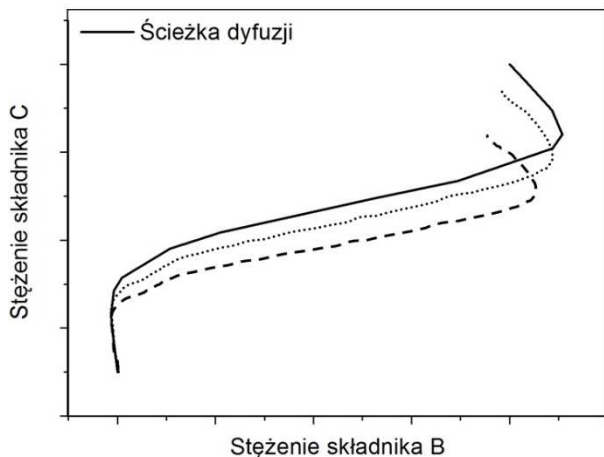
Brak teoretycznych przesłanek, aby ścieżki dyfuzji o jednym tym samym końcu (jednakowych wartościach stężenia składnika na jednej z krawędzi pary dyfuzyjnej) i drugim znajdującym się na izotermie nie przecinały się ze sobą.

Przyjmując, że wartości współczynnika dyfuzji na diagonalach opisane macierzą są stałe, ścieżki dyfuzji wyznaczone od jednego punktu do punktów leżących na izotermie nie przecinają się. Jednak gdy wartości współczynnika dyfuzji składnika są funkcjami zależnymi od stężenia składników lub drugie końce wykreślonych ścieżek dyfuzji nie leżą na jednej izotermie, to takie ścieżki dyfuzji mogą się przecinać (rys. 41.).

### Twierdzenie 10.

Wszystkie możliwe ścieżki dyfuzji wyznaczone przy założeniu, że wartości współczynnika dyfuzji na diagonalach są funkcjami zależnymi od stężenia składników, cechujące się wspólnym końcem (jednakowych wartościach składników na jednej z krawędzi pary dyfuzyjnej) i drugim znajdującym się na izotermie, co najmniej raz wzajemnie się przetną.

Twierdzenie wynika z warunku ciągłości rozwiązania uogólnionego prawa Ficka oraz z twierdzenia 9. (rys. 41.).



Rys. 41. Ścieżki dyfuzji o jednym tym samym końcu i drugim znajdującym się na izoterme

### Twierdzenie 11.

Wszystkie możliwe ścieżki dyfuzji wyznaczone przy założeniu, że wartości współczynnika dyfuzji na diagonalu są różne od siebie mają kształt litery S. Jedynym odstępstwem tego twierdzenia jest warunek, że wartości współczynnika dyfuzji składnika na diagonalu są stałe i sobie równe. Twierdzenie jest uogólnieniem twierdzenia 7.

### Twierdzenie 12.

Początkowe nachylenie ścieżki dyfuzji wyznaczonej na trójskładnikowym układzie równowagi fazowej (trójkącie Gibbsa) jest zdefiniowane za pomocą głównego wektora własnego – najbardziej znaczącego (o największej długości), determinującego diagonalną macierz wartości współczynnika dyfuzji składnika (rys. 37.).

Rozwiązaniem uogólnionego prawa Ficka jest wówczas równanie w postaci [33]:

$$\begin{aligned} [\Delta c] = & [\alpha_1^{-1}] \frac{(\alpha_1)[\Delta c^0]}{2} \operatorname{erfc}(z_1) + [\alpha_2^{-1}] \frac{(\alpha_2)[\Delta c^0]}{2} \operatorname{erfc}(z_2) + \dots \\ & + [\alpha_{n-1}^{-1}] \frac{(\alpha_{n-1})[\Delta c^0]}{2} \operatorname{erfc}(z_{n-1}) \end{aligned} \quad (273)$$

gdzie wektory  $[\Delta c]$  i  $[\Delta c^0]$  zdefiniowane są za pomocą początkowych (brzegowych) wartości stężenia pary dyfuzyjnej:

$$\Delta c_i = c_i^+ - c_i^-(x, t) \quad (274)$$

$$\Delta c_i^0 = c_i^+ - c_i^- \quad (275)$$

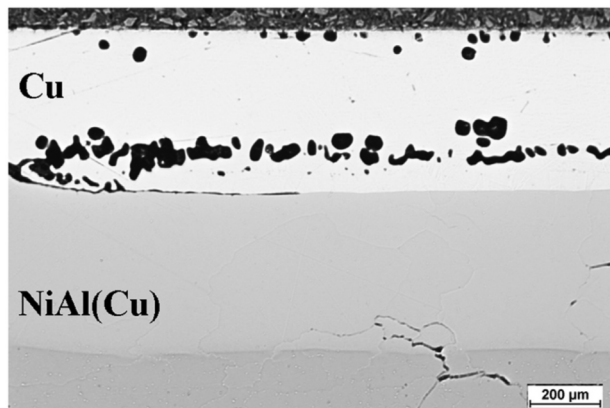
Można zatem przyjąć warunki brzegowe dla każdego składnika  $i$  tworzącego tę parę:

$$\left. \begin{array}{l} c_i = c_i^- \text{ dla } x < 0, t = 0 \\ c_i = c_i^+ \text{ dla } x > 0, t = 0 \end{array} \right\} \quad (276)$$

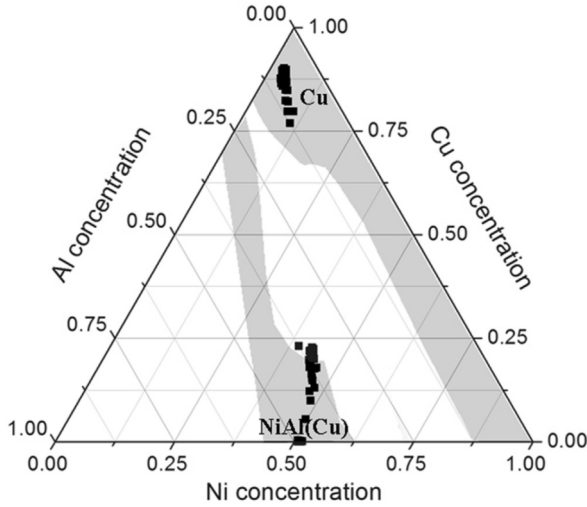
gdzie „-” oraz „+” – końce pary dyfuzyjnej,  $[c^0]$  – początkowy wektor składu pary dyfuzyjnej [33]. Jest to wektor pomiędzy brzegowymi wartościami stężenia składników.

### 3.3. Ścieżka dyfuzji w stopach wielofazowych

Matematyczny opis ścieżki dyfuzji w stopach o ograniczonej rozpuszczalności jest w znacznie większym stopniu złożony w porównaniu ze stopami jednofazowymi o nieograniczonej wzajemnej rozpuszczalności składników. W najprostszym przypadku brak jest przestrzeni współistnienia tworzących się faz. Występują tylko poszczególne fazy międzymetaliczne cechujące się równoległym położeniem granicy faz do płaszczyzny początkowego kontaktu pary dyfuzyjnej (płaszczyzny Matano), na przykład dyfuzja w parze dyfuzyjnej utworzonej z czystej miedzi Cu a stopem NiAl w temperaturze 1000°C (rys. 42.) [70]. Wyznaczona ścieżka dyfuzji w takim przypadku nie jest funkcją ciągłą (rys. 43.).

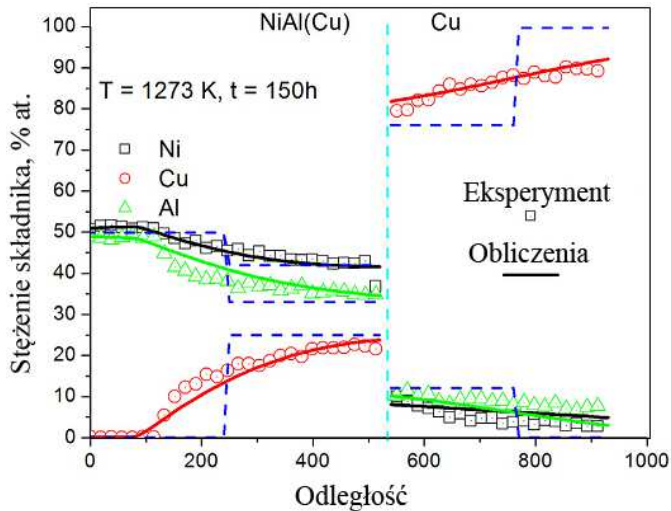


Rys. 42. Mikrostruktura połączenia dyfuzyjnego Cu-NiAl, temperatura procesu  $T = 1000^\circ\text{C}$ , czas  $t = 150$  h



Rys. 43. Ścieżka dyfuzji w układzie Cu-NiAl, temperatura procesu  $T = 1000^{\circ}\text{C}$ , czas  $t = 150\text{ h}$

Analogicznie wykres zmiany wartości stężenia w funkcji położenia będzie również opisany funkcją nieciągłą (rys. 44.).

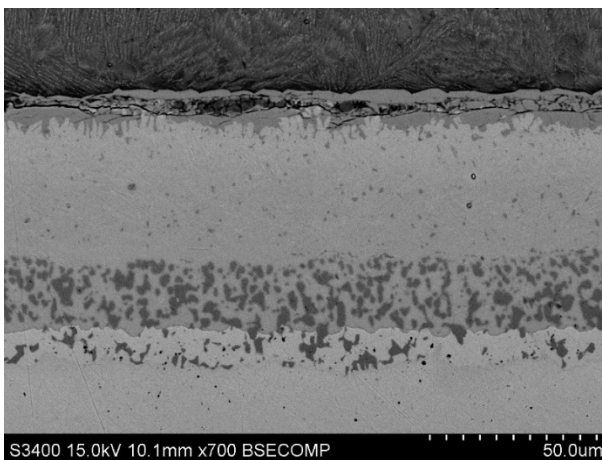


Rys. 44. Rozkład wartości stężenia składników Cu, Ni i Al w układzie Cu-NiAl, temperatura procesu  $T = 1000^{\circ}\text{C}$ , czas  $t = 150\text{ h}$

Na ścieżce dyfuzji wyodrębnia się jej segmenty dla każdej z tych faz międzymetalicznych.

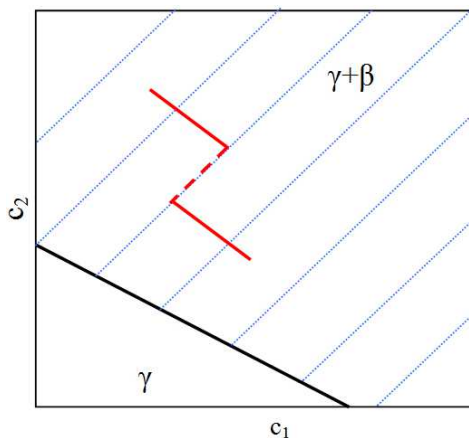


Przypadkiem szczególnie złożonym jest dyfuzja reakcyjna charakteryzująca się tworzeniem przestrzeni współlistnienia faz, np. pomiędzy Ti a NiCr (rys. 45.).



Rys. 45. Mikrostruktura połączenia dyfuzyjnego Ti-NiCr, temperatura procesu  $T = 900^{\circ}\text{C}$ , czas  $t = 100\text{ h}$

Granica międzyfazowa jest wówczas nieregularna – powstają wydzielienia faz międzymetalicznych o dużej dyspersji. W przestrzeniach współlistnienia faz można zdefiniować linie łączące fazy cechujące się jednakową wartością potencjału termodynamicznego – konody. Stężenie składników jest określone za pomocą średniej wartości stężenia w poszczególnych fazach połączonych konodą. Gdy dyfuzja atomów składników przebiega wewnątrz obszaru współlistnienia faz, to może być wytworzona ścieżka nazywana „zyg-zag” – nieciągła ścieżka dyfuzji z charakterystycznym skokiem wzdłuż konody (rys. 46.).



Rys. 46. Schemat jednej z możliwych ścieżek „zyg-zag” w stopie trójskładnikowym A-B-C

Do charakteryzacji ścieżki dyfuzji w wieloskładnikowych stopach wielofazowych wprowadza się dodatkowe 16 twierdzeń.

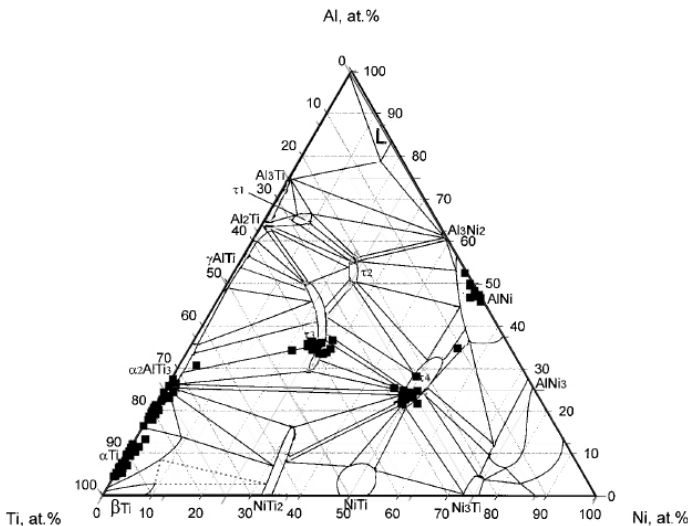
### Twierdzenie 13.

Twierdzenia od 1. do 4. oraz 8. i 9. charakteryzujące ścieżkę dyfuzji w stopach jednofazowych o nieograniczonej rozpuszczalności można stosować również do stopów o ograniczonej rozpuszczalności – wielofazowych i cechujących się równoległym położeniem granicy faz do płaszczyzny początkowego kontaktu pary dyfuzyjnej (płaszczyzny Matano).

Aby zminimalizować wartości błędu rozwiązania analitycznego uogólnionego prawa Ficka, twierdzenie 13. można zastosować do stopów charakteryzujących się równoległym położeniem granicy faz do płaszczyzny początkowego kontaktu pary dyfuzyjnej. Dyfuzja w tych stopach zachodzi tylko w kierunku prostopadłym do granicy faz. Na ścieżce dyfuzji można wówczas wyodrębnić segmenty zdefiniowane w poszczególnych fazach. Wyodrębnienie tych segmentów zaproponowano w twierdzeniu 14.

### Twierdzenie 14.

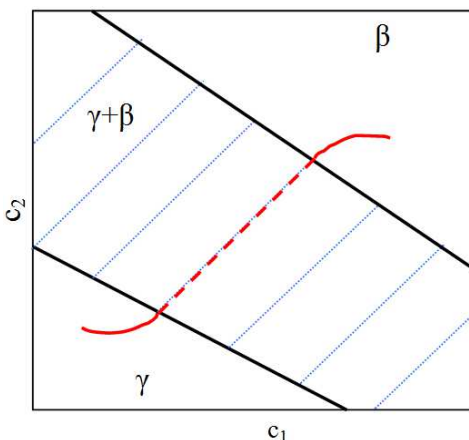
Ścieżka dyfuzji wyznaczona w stopie wielofazowym o ograniczonej mieszalności składników cechująca się równoległym położeniem granic faz do płaszczyzny początkowego kontaktu pary dyfuzyjnej (płaszczyzny Matano) może być podzielona na serię odcinków. Wyodrębnione na ścieżce dyfuzji segmenty – cząstkowe ścieżki dyfuzji – stanowią połączenie dwóch sąsiednich granic fazy. Spełniają one warunki lokalnej równowagi termodynamicznej. Całkowita ścieżka dyfuzji jest wówczas połączeniem tych cząstkowych ścieżek dyfuzji (rys. 47.).



Rys. 47. Ścieżka dyfuzji w układzie Ti-NiAl, temperatura procesu  $T = 900^{\circ}\text{C}$ , czas  $t = 100\text{ h}$

**Twierdzenie 15.**

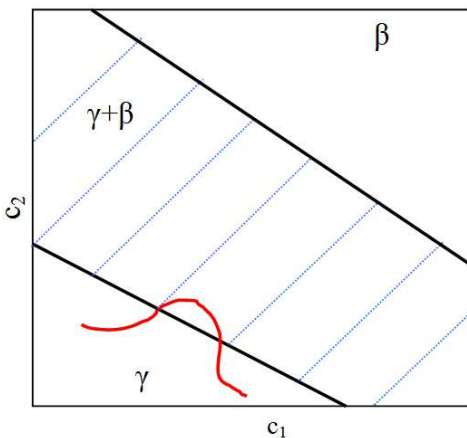
Ścieżkę dyfuzji przechodzącą przez obszar dwóch faz wzdłuż konody cechuje się równoległym położeniem granic faz do płaszczyzny początkowego kontaktu pary dyfuzyjnej (płaszczyzny Matano). Ponadto potencjał termodynamiczny składników na konodzie przyjmuje jednakowe wartości (rys. 48.).



Rys. 48. Schemat ścieżki dyfuzji przechodzącej wzdłuż konody

**Twierdzenie 16.**

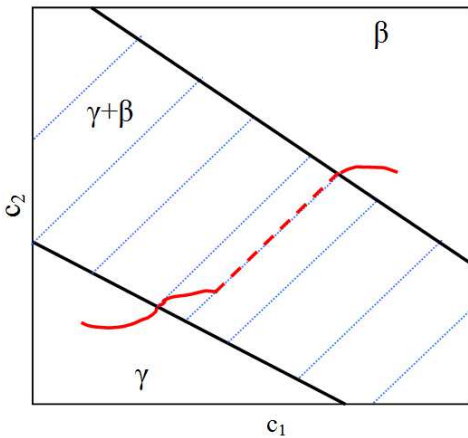
Ścieżka dyfuzji wyznaczona pomiędzy obszarem współistnienia dwóch faz z łączącą ten obszar fazą może charakteryzować się wystąpieniem izolowanego wydzielenia fazy międzymetalicznej (rys. 49.).



Rys. 49. Schemat możliwej ścieżki dyfuzji pomiędzy fazą  $\gamma$  i obszarem współistnienia faz  $\gamma + \beta$

**Twierdzenie 17.**

Ścieżka dyfuzji wyznaczona pomiędzy obszarem współistnienia dwóch faz z łączącą ten obszar fazą międzymetaliczną, przecinającą w początkowym swoim stadium konody pod pewnym kątem cechuje się wystąpieniem kolumnowych wydzieleni fazy międzymetalicznej (rys. 50).

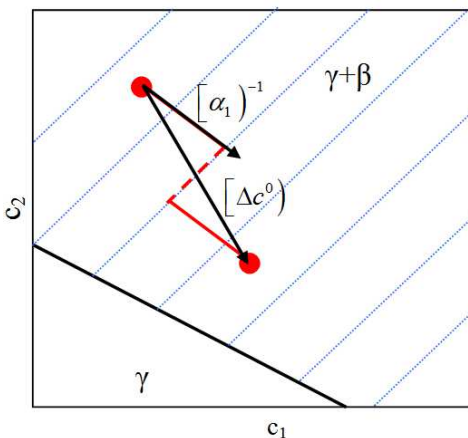


Rys. 50. Schemat ścieżki dyfuzji pomiędzy fazą  $\gamma$  i obszarem współistnienia faz  $\gamma + \beta$ , ścieżka dyfuzji przecina w początkowym swoim stadium konody pod pewnym kątem

**Twierdzenie 18.**

Ścieżka dyfuzji wyznaczona w obszarze współistnienia faz nie może zmienić kierunku przecinania sąsiednich konod.

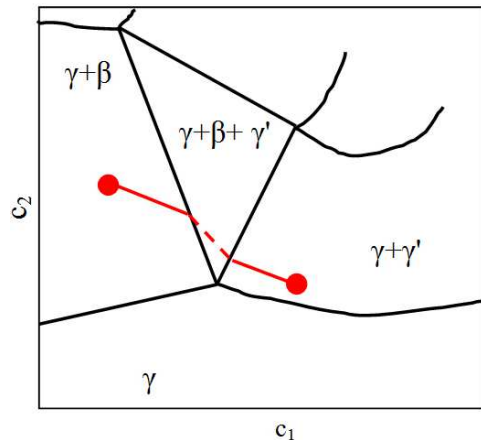
Z twierdzenia 18. wynika, że wektor stężenia składnika nie może zmienić swojego kierunku (rys. 51).



Rys. 51. Schemat ścieżki dyfuzji w obszarze współistnienia faz  $\gamma + \beta$  z zaznaczonym początkowym wektorem stężenia składnika  $[\Delta c^0]$

### Twierdzenie 19.

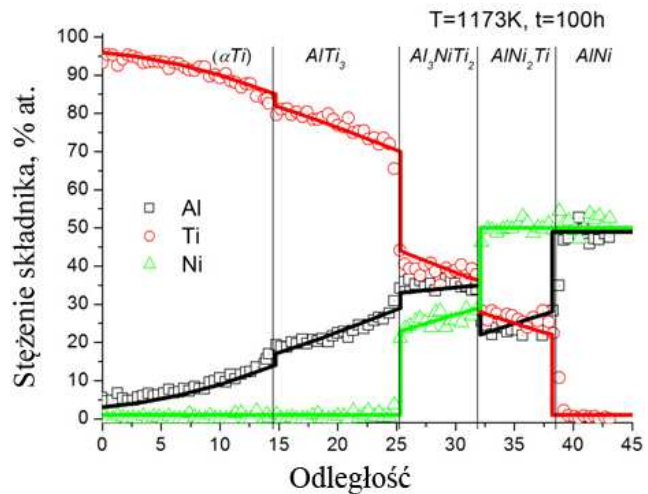
Ścieżka dyfuzji przechodząca przez obszar braku wzajemnej rozpuszczalności składników w stopach trójskładnikowych stanowi połączenie dwóch boków tego obszaru (w kształcie trójkąta) wzdłuż linii charakteryzującej równowagę termodynamiczną (rys. 52.). Ścieżka dyfuzji zgodnie z twierdzeniem 18. nie może przejść dwukrotnie przez obszar braku wzajemnej rozpuszczalności składników.



Rys. 52. Schemat ścieżki dyfuzji przechodzącej przez obszar braku wzajemnej rozpuszczalności składników w stopach trójskładnikowych

### Twierdzenie 20.

Na ścieżce dyfuzji można wyodrębnić segmenty odpowiadające tworzącym się fazom w procesie dyfuzji reakcyjnej. Segmenty te są definiowane odcinkiem pomiędzy punktami nieciągłości scharakteryzowanymi na wykresie zmiany masy w funkcji położenia (rys. 53.).



Rys. 53. Rozkład wartości stężenia składników Ti, Ni i Al w układzie Ti-NiAl, temperatura procesu  $T = 900^{\circ}C$ , czas  $t = 100$  h

### Twierdzenie 21.

Stopy trójskładnikowe są roztworami jedno-, dwu- lub trójfazowymi. Jednak wynikiem dyfuzji trójskładnikowego układu (np. para dyfuzyjna pomiędzy czystym Ti a stopem NiAl) mogą być tylko roztwory jednofazowe oraz obszary współistnienia dwóch faz.

Twierdzenie jest konsekwencją reguły faz Gibbsa – zależności obowiązującej dla każdego układu będącego w równowadze termodynamicznej. Łączy liczbę faz w układzie, liczbę składników niezależnych oraz liczbę stopni swobody [71]:

$$s = \alpha - \beta + 2 \quad (277)$$

gdzie:  $s$  – liczba stopni swobody,  $\alpha$  – liczba niezależnych składników,  $\beta$  – liczba faz układu.

W przypadku stopu trójskładnikowego przy stałym ciśnieniu i temperaturze, gdy możliwa jest zmiana tylko jego składu, reguła faz Gibbsa (równanie (277)) przyjmuje postać:

$$1 = 3 - \beta + 0 \Rightarrow \beta = 2 \quad (278)$$

Z zależności (278) wynika, że w stopie trójskładnikowym przy założeniu procesu izobarycznego jest możliwe wytworzenie tylko roztworu jednofazowego oraz obszaru współistnienia dwóch faz.

### Twierdzenie 22.

Granice międzyfazowe charakteryzujące się różną strukturą można sklasyfikować (ponumerować) ze względu na liczbę faz połączonych ścieżką dyfuzji. W stopach trójskładnikowych wyróżnia się granice międzyfazowe o typie 0, 1., 2. i 3.

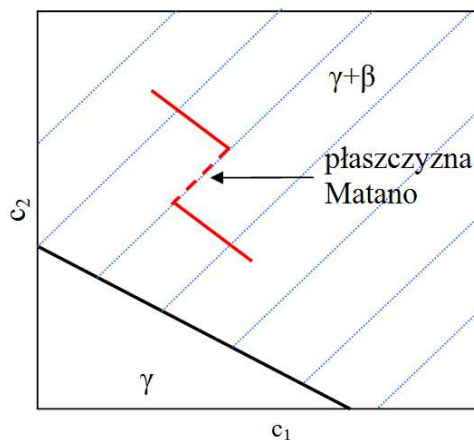
Poszczególne rodzaje granic międzyfazowych scharakteryzowano w twierdzeniach 23-25. Rodzaje granic zostały sklasyfikowane na podstawie liczby przecięć ścieżki dyfuzji z granicą faz, stąd m.in. granica typu 0 nie przecina żadnej granicy faz. Granica typu 1. przecina granicę faz jeden raz, np. ścieżka dyfuzji przebiega od roztworu jednofazowego do obszaru współistnienia dwóch faz.

### Twierdzenie 23.

Granice typu 0 występują wewnątrz jednej fazy lub obszarze współistnienia faz. Cechuje je ścieżka dyfuzji „zyg-zag” występująca na ścieżce składu przedstawionej na wykresie równowagi fazowej.

Granica typu 0 jest zdefiniowana dla pary dyfuzyjnej utworzonej ze stopów o składzie chemicznym znajdujących się wewnątrz tego samego obszaru współ-

istnienia faz. Charakteryzuje się gwałtowną zmianą wartości ułamka objętości fazy spowodowaną nieciągłością stężenia składnika w funkcji położenia. Zmiana stężenia na ścieżce dyfuzji jest zobrazowana za pomocą kształtu „zyg–zag”. Ścieżka dyfuzji w kształcie „zyg–zag” jednoznacznie określa położenie płaszczyzny Matano – płaszczyzny początkowego kontaktu pary dyfuzyjnej (rys. 54.).

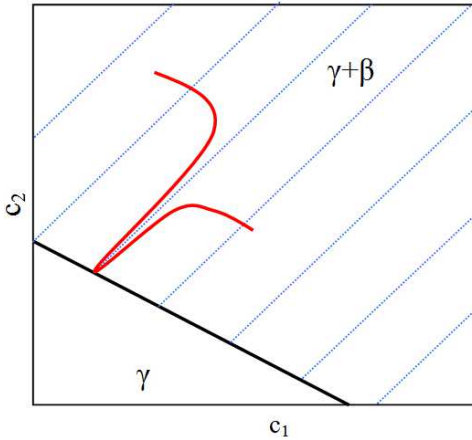


Rys. 54. Schemat granicy typu 0

Ustalone znane położenie płaszczyzny Matano umożliwia określenie prędkości i kierunku przemieszczania się granicy międzyfazowej podczas procesu dyfuzji reakcyjnej. Kształt ścieżki dyfuzji „zyg–zag” jest wynikiem analitycznego rozwiązania procesu dyfuzji w obszarze współistnienia dwóch faz [29]. W analizie procesu dyfuzji w takim przypadku należy również uwzględnić położenie granic międzyfazowych oraz konod pomiędzy sąsiednimi obszarami faz międzymetalicznych. Podstawową różnicę matematycznego rozwiązania procesu dyfuzji w jednej fazie oraz obszarze współistnienia faz jest liczba stopni swobody zdefiniowana regułą faz Gibbsa. W przestrzeni współistnienia faz jest o jeden stopień swobody mniej. Ścieżka dyfuzji składa się więc z dwóch prostych odcinków, a jej kształt nie przypomina litery S – jedna z wartości własnych diagonalnej macierzy współczynnika dyfuzji jest zerem. Rozwiązanie analityczne procesu dyfuzji z zerową wartością własną determinuje skokową zmianę wartości stężenia składników w położeniu płaszczyzny Matano. W przypadku gdy wartość współczynnika dyfuzji nie jest stała, stwierdzono wystąpienie artefaktu – „rogu” na jednym z końców ścieżki dyfuzji (rys. 55.).

Prawo zachowania masy jest podstawą analizy matematycznej dotyczącej przyczyny powstawania „rogu” na ścieżce dyfuzji. Można wykazać, że w położeniu płaszczyzny Matano średnia wartość stężenia zmierza do nieskończoności.

Efekt ten stwierdzono również w badaniach doświadczalnych w stopach trójskładnikowych [72].



Rys. 55. Schemat ścieżki dyfuzji z wystąpieniem „rogu” na jednym z jej końców

#### Twierdzenie 24.

Ścieżkę dyfuzji typu „zyg-zag” jednoznacznie określa położenie płaszczyzny Matano. Jednocześnie umożliwia ustalenie prędkości i kierunku przemieszczania się granic międzyfazowych.

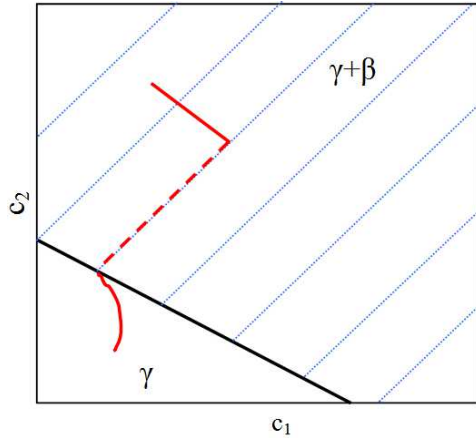
#### Twierdzenie 25.

Ścieżkę dyfuzji wyznaczonej w procesie dyfuzji reakcyjnej z uwzględnieniem zmiennej wartości współczynnika dyfuzji charakteryzuje występowanie artefaktu – „rogu” na jednym z jej końców. Przy małej zmienności wartości współczynnika dyfuzji artefakt ten jest trudny do identyfikacji.

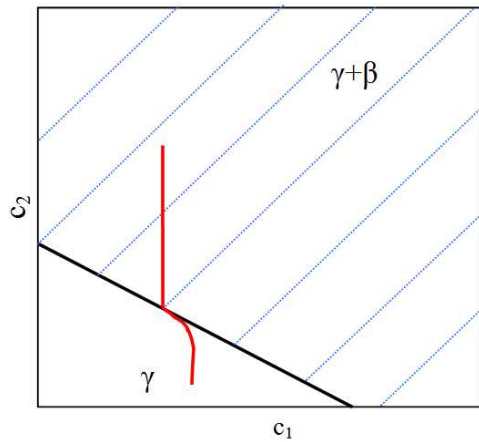
#### Twierdzenie 26.

Granice typu 1. występują pomiędzy fazą a obszarem współtstnienia dwóch faz. Charakteryzują się skokiem wartości stężenia składnika. Jest jednak wyjątek: skok nie występuje, gdy zwiększa się objętość względna obszaru współtstnienia dwóch faz (rys. 56. i 57.).





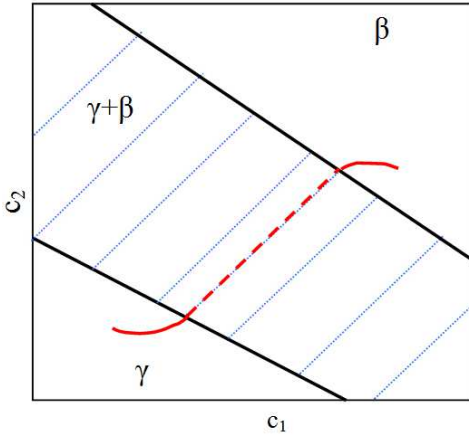
Rys. 56. Schemat granicy typu 1. – wzrost objętości względnej obszaru jednofazowego



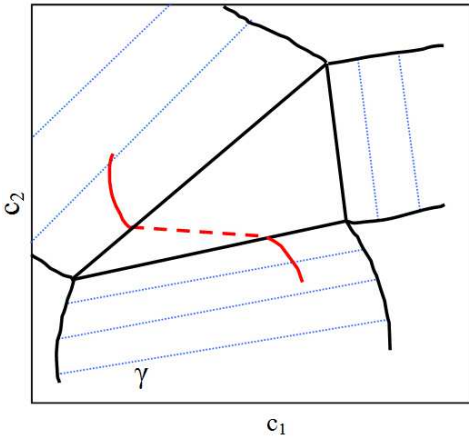
Rys. 57. Schemat granicy typu 1. – zwiększa się objętość obszaru współlistnienia dwóch faz

### Twierdzenie 27.

Granice typu 2. występują pomiędzy dwoma fazami międzymetalicznymi bez utworzenia obszaru współlistnienia tych faz – ścieżka dyfuzji przebiega przez konodę. Granica typu 2. powstanie również w procesie dyfuzji pomiędzy dwoma obszarami współlistnienia faz – wystąpi skok przez obszar braku wzajemnej rozpuszczalności składników (rys. 58. i 59.).



Rys. 58. Schemat granicy typu 2. – skok przez konodę

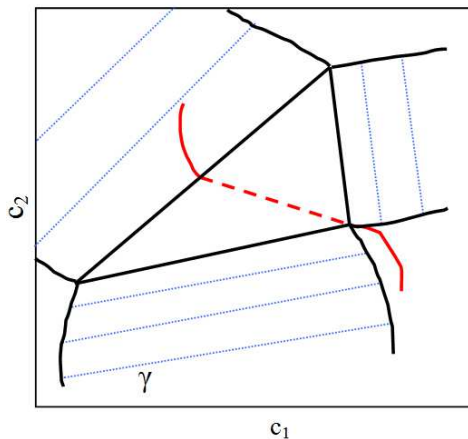


Rys. 59. Schemat granicy typu 2. – skok przez obszar braku wzajemnej rozpuszczalności składników

### Twierdzenie 28.

Granice typu 3. powstają przez połączenie ścieżki dyfuzji w obszarze współistnienia dwóch faz z „rogiem” obszaru cechującego się brakiem wzajemnej rozpuszczalności składników na wykresie równowagi fazowej (rys. 60.).

Przedstawione 28 twierdzeń stanowi podstawę charakteryzacji ścieżki dyfuzji zarówno w procesie dyfuzji wzajemnej – jednofazowej, jak i reakcyjnej – wielofazowej. Żadne jednak twierdzenie nie wskazuje, przez które obszary faz przechodzi ścieżka dyfuzji. Również nie podaje sposobu jednoznacznego ich wy-



Rys. 60. Schemat granicy typu 3.

znaczenia, tj. ustalenia, w jakim położeniu przetnie granicę międzyfazową. Konieczne są więc dodatkowe twierdzenia opisujące ścieżkę dyfuzji w złożonych stopach wielofazowych (rozdział 5.).



## 4. Produkcja entropii w wyznaczaniu ścieżki dyfuzji

### 4.1. Wprowadzenie

Termodynamika charakteryzuje zjawiska fizyczne występujące w stopach metali w skali makroskopowej z uwzględnieniem zmiany: objętości, ciśnienia, temperatury i stężenia ich składników. Ustala również stopień zależności pomiędzy tymi zmiennymi podczas zmiany warunków realizacji procesu. Do podstawowych zagadnień termodynamiki należy określenie stanu równowagi termodynamicznej w rozważanych układach. Stan równowagi jest niezależny zarówno od czasu, jak i innych zmiennych termodynamicznych. Stan równowagi układu charakteryzuje jego energia wewnętrzna, objętość oraz ułamki objętości jego składników.

Podstawą rozważań teoretycznych w termodynamice są dwa fundamentalne prawa: zachowania energii – pierwsze prawo termodynamiki oraz charakteryzujące entropię – drugie prawo termodynamiki. W matematycznym opisie zjawisk fizycznych występujących w układzie konieczne jest więc uwzględnienie tych dwóch praw. W rozdziale scharakteryzowano drugie prawo termodynamiki podczas wyznaczania jednoznacznej ścieżki dyfuzji w trakcie wygrzewania wieloskładnikowych stopów metali w wysokiej temperaturze. Stan równowagi układu można przedstawić wówczas za pomocą funkcji entropii:

$$S = S(U, V, c_k) \quad (279)$$

gdzie:  $S$  – entropia,  $U$  – energia wewnętrzna,  $V$  – objętość,  $c_k$  – stężenie składnika.

Funkcja entropii jest jedną z najważniejszych w charakteryzacji termodynamicznej procesów nieodwracalnych. Maksimum tej funkcji określa stan równowagi. Można więc sformułować twierdzenie maksymalizacji entropii: *Dla dowolnego układu opisanego parametrami ekstensywnymi istnieje funkcja zwana entropią  $S$  zdefiniowana dla stanu równowagi. Przyjmuje wartości maksymalne dla parametrów ekstensywnych charakteryzujących układ niezmienniczy w czasie.* Twierdzenie o maksymalizacji entropii układu jest równoważne twierdzeniu o minimalizacji jego energii wewnętrznej.

Przyjęto, że entropia  $S$  jest termodynamiczną funkcją stanu, której różnicę można zdefiniować sumą entropii dostarczonej z zewnątrz oraz entropii wyprodukowanej wewnątrz podczas procesu dyfuzji [27, 60, 73]:

$$dS = dS_e + dS_i \quad (280)$$

gdzie:  $dS_e$  – entropia dostarczona z zewnątrz do układu,  $dS_i$  – entropia wyprodukowana wewnątrz układu.

Entropia wyprodukowana wewnątrz układu  $dS_i$  w procesie odwracalnym zgodnie z drugim prawem termodynamiki jest równa zero. W przypadku charakteryzowania procesu nieodwracalnego jest ona dodatnia, czyli:

$$dS_i \geq 0 \quad (281)$$

Drugi człon równania (280) charakteryzującego entropię ( $dS_e$ ) może być zarówno dodatni, jak i ujemny w zależności od stanu układu, np. w układzie, w którym nie ma wymiany masy i ciepła z otoczeniem,  $dS_e = 0$ .

Termodynamiczne równanie stanu pomimo możliwości wyznaczenia ekstremum nie określa jednak sposobu przejścia ewolucji układu do stanu równowagi. Jak dotąd nie rozwiązano zagadnień dotyczących ścieżki dyfuzji. Wymaga to zdefiniowania dodatkowego kryterium. Jednocześnie należy rozważyć:

- ustalenia, względem którego prawa układ uzyskuje stan równowagi – określony jest stan początkowy i końcowy, brak natomiast wiedzy o drodze układu do stanu równowagi,
- która z dróg prowadzących do stanu równowagi będzie przyjęta, jeżeli istnieje więcej niż jedna droga.

W zagadnieniu procesu dyfuzji reakcyjnej oznacza to wyznaczenie ścieżki dyfuzji – obszarów fazowych układu równowagi, przez które będzie przebiegać, a także ustalenie, w którym miejscu granicy między obszarami faz nastąpi przecięcie jej ze ścieżką dyfuzji oraz określenie możliwości tworzenia się obszaru współistnienia faz.

Termodynamika procesów nieodwracalnych zakłada, że dojście układu do stanu równowagi jest składową lokalnych stanów równowagowych. Oznacza to, że każdy stan, w jakim znajduje się układ, można przybliżyć lokalnym stanem równowagi. Entropia w stanie lokalnej równowagi w danym czasie będzie przyjmować maksymalne wartości. W przypadku procesu prowadzonego w warunkach stałego ciśnienia i temperatury energia wewnętrzna układu będzie przyjmować wartości minimalne. Inne twierdzenie o ekstremach wartości termodynamicznych zaproponował Gyarmati (1970) [74]. Badał on różnicę wartości pomiędzy funkcją

produkcji entropii  $\sigma = \sum J_i X_i$  i funkcją definiującą lokalne wartości siły działającej na układ  $\frac{1}{2} \sum \sum L_{ik} X_i X_k$ . Zaproponował rozwiązanie, zgodnie z którym maksimum różnicy wartości tych funkcji określa drogę prowadzącą do stanu równowagi procesu. Podobne twierdzenie przedstawił Ziegler (1963). Dotyczyło ono maksymalizacji prędkości produkcji entropii [75].

Zagadnienie jednoznacznego wyznaczenia ścieżki dyfuzji – charakterystyka obszarów faz, przez które przebiega w trójskładnikowych układach równowagi fazowej, jak dotąd jest nierozwiązane. Rozważania wskazują na konieczność wprowadzenia dodatkowej termodynamicznej zależności. Ustalono, że dodatkową zmienną jest lokalna maksymalizacja produkcji entropii. W dalszych rozdziałach przedstawiono autorski model jednoznacznie charakteryzujący ścieżki dyfuzji w stopach wielofazowych. Opracowana metoda ma zastosowanie zarówno dla stopów o znanej wartości energii Gibbsa, jak i dla tej przybliżonej z uwzględnieniem stężenia ich składników. Maksymalizacja produkcji entropii odpowiada więc wyznaczeniu kierunku wektora składu oraz lokalnej maksymalizacji strumienia dyfuzji w stopie.

## 4.2. Produkcja entropii – opis matematyczny

Prawo zachowania entropii dla procesów nieodwracalnych można przedstawić za pomocą funkcji ekstensywnych: masy i energii. Procesy nieodwracalne charakteryzują zmiany zachodzące samorzutnie w kierunku zmniejszenia bodźca wywołującego proces, procesy nieodwracalne – z określoną (skończoną) szybkością. Towarzyszy im rozproszenie energii, ilościowo określone wzrostem entropii. Prawo entropii (równanie (280)) w charakterze prawa zachowania uwzględniające strumienie entropii przyjmuje postać:

$$\left. \begin{aligned} S &= \int_V \rho s dV \\ d_e S &= - \int_{\Omega} J_s d\Omega = - \int_V \operatorname{div} J_s dV \\ d_i S &= \int_V \sigma dV \end{aligned} \right\} \quad (282)$$

gdzie:  $\rho$  – gęstość,  $s$  – entropia względna na jednostkę masy,  $J_s$  – całkowity strumień entropii,  $\sigma$  – produkcja entropii.

Po uwzględnieniu równania (282) w (280) entropię można określić za pomocą jej strumienia:

$$\int_V \left( \frac{\partial \rho s}{\partial t} + \text{div} J_s - \sigma \right) dV = 0 \quad (283)$$

Opuszczając znak całkowania, otrzymuje się zależność:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \rho s}{\partial t} &= -\text{div} J_s + \sigma \\ \sigma &\geq 0 \end{aligned} \quad (284)$$

Równanie (284) jest lokalną postacią drugiego prawa termodynamiki.

Określenie entropii układu wymaga ustalenia całkowitego strumienia entropii  $J_s$  oraz jej źródła zewnętrznego  $\sigma$ . Przyjęto, że entropia  $s$  na jednostkę masy jest funkcją zdefiniowaną za pomocą znanych parametrów układu: energii wewnętrznej  $u$ , objętości  $v$  i ułamków masy  $c_k$ :

$$s = s(u, v, c_k) \quad (285)$$

Różniczkowanie funkcji entropii prowadzi do równania określającego wartość energii wewnętrznej jako funkcji parametrów ekstensywnych:

$$Tds = du + pdv - \sum_{k=1}^n \mu_k dc_k \quad (286)$$

gdzie:  $p$  – ciśnienie,  $\mu_k$  – potencjał chemiczny składnika.

Przyjęto, że różniczkę zupełną w równaniu (286) można przedstawić w postaci różniczki Lagrange'a względem prędkości dryftu  $\left( \frac{Dx}{Dt} \Big|_v = \frac{\partial x}{\partial t} + v \text{grad } x \right)$ :

$$T \frac{Ds}{Dt} \Big|_v = \frac{Du}{Dt} \Big|_v + p \frac{Dv}{Dt} \Big|_v - \sum_{k=1}^n \mu_k \frac{Dc_k}{Dt} \Big|_v \quad (287)$$

Uwzględniając w równaniu (287) prawa zachowania masy, pędu i energii, otrzymuje się:



1) prawo zachowania masy

$$\frac{\partial \rho_k}{\partial t} = -\operatorname{div} J_k \quad (288a)$$

2) prawo zachowania pędu

$$\frac{1}{2} \frac{\partial \rho v^2}{\partial t} = -\operatorname{div} \left( \frac{1}{2} \rho v^2 v + P v \right) + P : \operatorname{grad} v + \sum_k \rho_k F_k v \quad (288b)$$

3) prawo zachowania energii

$$\frac{1}{2} \frac{\partial \rho u}{\partial t} = -\operatorname{div} (\rho u v + J_q) - P : \operatorname{grad} v + \sum_k J_k F_k \quad (288c)$$

gdzie:  $\rho_k$  i  $J_k$  – odpowiednio gęstość i strumień dyfuzji składnika  $k$ ,  $\rho$  – gęstość całkowita,  $\rho = \sum_{k=1}^n \rho_k$ ,  $v$  – prędkość dryftu,  $P$  – tensor naprężeń,  $F_k$  – siły zewnętrzne działające na układ.

Zależność (287) przyjmuje postać:

$$\rho \left. \frac{Ds}{Dt} \right|_v = -\frac{\operatorname{div} J_q}{T} - \frac{1}{T} \Pi : \operatorname{grad} v + \frac{1}{T} \sum_{k=1}^n J_k F_k + \frac{1}{T} \sum_{k=1}^n \mu_k \operatorname{div} J_k \quad (289)$$

gdzie  $\Pi$  – asymetryczny tensor naprężeń  $P$  zdefiniowany przekształceniem

$$P = pI + \Pi \quad (290)$$

natomiast  $I$  – macierz jednostkowa.

Po pogrupowaniu poszczególnych wyrażen w równaniu (289) entropię można wyrazić zależnością:

$$\rho \left. \frac{Ds}{Dt} \right|_v = -\frac{\operatorname{div} \left( J_q - \sum_{k=1}^n \mu_k J_k \right)}{T} - \frac{1}{T^2} J_q \operatorname{grad} T - \frac{1}{T} \sum_{k=1}^n J_k \left( T \operatorname{grad} \frac{\mu_k}{T} - F_k \right) - \frac{1}{T} \Pi : \operatorname{grad} v \quad (291)$$

Porównanie równań (284) i (291) jest podstawą do wyznaczenia strumienia i źródła entropii [76, 77]:

$$J_s = \frac{1}{T} \left( J_q - \sum_{k=1}^n \mu_k J_k \right) \quad (292)$$

$$\sigma = -\frac{1}{T^2} J_q \text{grad } T - \frac{1}{T} \sum_{k=1}^n J_k \left( T \text{grad} \frac{\mu_k}{T} - F_k \right) - \frac{1}{T} \Pi : \text{grad } v$$

Założono, że proces dyfuzji zachodzi w stałej temperaturze oraz że na układ nie działają dodatkowe siły zewnętrzne. Równanie na produkcję entropii można więc uprościć do postaci iloczynu strumienia i siły działającej na składnik układu:

$$\sigma = -\frac{1}{T} \sum_{k=1}^n J_k \text{grad} \mu_k \quad (293)$$

Podstawienie do równania (293) relacji na strumień dyfuzji umożliwia weryfikację drugiego prawa termodynamiki:

$$\sigma = -\frac{1}{T} \sum_{k=1}^n \left( -\rho_k \frac{D_k}{k_B T} \text{grad} \mu_k \right) \text{grad} \mu_k = \frac{1}{k_B T^2} \sum_{k=1}^n \rho_k D_k (\text{grad} \mu_k)^2 \geq 0 \quad (294)$$

Analiza równania (294) wskazuje, że produkcja entropii jest zawsze dodatnia. W przypadku stanu stacjonarnego produkcja entropii zmierza do zera – gradient potencjału chemicznego jest bliski zera.

Uwzględnienie teorii Onsagera w procesach nieodwracalnych strumienie definiuje się za pomocą iloczynu współczynnika fenomenologicznego i siły działającej na składnik:

$$J_i = \sum_{k=1}^n L_{ik} X_k \quad (295)$$

Równanie (295) wskazuje, że strumień składnika jest określony funkcją liniową. Analiza produkcji entropii (równania (294) i (295)) umożliwia zapis źródeł entropii w postaci liniowego równania Onsagera:

$$\sigma = \sum_{k=1}^n J_k X_k \quad (296)$$

Równanie (296) jest określone równaniem fenomenologicznym produkcji entropii. Przez uwzględnienie w nim równania na strumień (295) uzyskuje się postać kwadratową:

$$\sigma = \sum_{i=1}^n \sum_{k=1}^n L_{ik} X_i X_k \quad (297)$$

Produkcja entropii w takiej postaci spełnia dodatkowy warunek o nieujemności współczynnika fenomenologicznego. Przyjmując, że macierz współczynników fenomenologicznych jest symetryczna, a współczynniki na diagonalu są dodatnie, spełniony jest warunek:

$$L_{ii} L_{kk} \geq \frac{1}{4} (L_{ik} + L_{ki})^2 \quad (298)$$

Ponieważ wartość funkcji określającej produkcję entropii w procesie dyfuzji jest zawsze dodatnia oraz przyjmuje wartości maksymalne, za pomocą tej funkcji można wyznaczyć jednoznaczną ścieżkę dyfuzji w układach wielofazowych.

### 4.3. Dyskretyzacja w stopach jedno- i wielofazowych

Analiza równania określającego wartość produkcji entropii (równanie (293)) nie pozwala bezpośrednio zastosować go do wyznaczenia ścieżki dyfuzji. Gradient potencjału chemicznego charakteryzującego strumień dyfuzji należy więc zastąpić inną różnicą parametrów, np. różnicą stężenia składników. Ścieżka dyfuzji nie zależy bowiem od położenia w przestrzeni, ale od wartości stężenia składników układu.

Opracowano dwie różne interpretacje równania (293). Pierwsza umożliwi oszacowanie produkcji entropii w idealnych pod względem termodynamicznym stopach jednofazowych – aktywność termodynamiczna zostanie przybliżona stężeniem składników, druga natomiast określenie wartości produkcji entropii w stopach wielofazowych z uwzględnieniem wartości funkcji Gibbsa.

Równanie różniczkowe wyznaczające wartość produkcji entropii przy założeniu stałej temperatury i ciśnienia można scharakteryzować zależnością:

$$\sigma = -\frac{1}{T} \sum_{k=1}^n J_k \text{ grad} \mu_k \quad (299)$$

gdzie:  $J_k$  – strumień dyfuzji,  $\mu_k$  – potencjał chemiczny.

Równanie na strumień dyfuzji składnika przyjmuje postać [78, 79]:

$$J_i = c_i v_i = c_i B_i F_i \quad (300)$$

gdzie  $B_i$  – ruchliwość dyfundujących atomów  $i$ -tego składnika,  $v_i$  – prędkość przemieszczania się atomu wywołana działającą siłą  $F_i$  określoną zależnością:

$$F_i = -\text{grad}\mu_i \quad (301)$$

gdzie  $\mu_i$  – potencjał chemiczny  $i$ -tego składnika.

Wartość potencjału chemicznego w przypadku roztworu stałego wyraża się równaniem:

$$\mu_i = \mu_i^0 + k_B T \ln a_i \quad (302)$$

gdzie:  $\mu_i^0$  – potencjał chemiczny  $i$ -tego składnika w warunkach standardowych ( $\mu_i^0 = \text{const}$ ),  $a_i$  – aktywność termodynamiczna  $i$ -tego składnika.

Równanie (302) określające wartość potencjału chemicznego można również przedstawić za pomocą współczynnika aktywności  $\gamma_i$  ( $\gamma_i = a_i / c_i$ ):

$$\mu_i = \mu_i^0 + k_B T \ln(\gamma_i c_i) \quad (303)$$

Po uwzględnieniu równania (303) na strumień dyfuzji składnika w równaniu (300) otrzymuje się:

$$J_i = -c_i B_i k_B T \text{ grad} \ln a_i \quad (304)$$

gdzie  $k_B$  – stała Boltzmana.

### Produkcja entropii w idealnych stopach jednofazowych

Przyjęto, że tworzący się roztwór stały w procesie dyfuzji jest doskonały – podczas jego powstawania w warunkach izotermicznych i izobarycznych nie zachodzi zmiana objętości. Dlatego wartość potencjału chemicznego w tym przypadku można wyrazić wprost za pomocą stężenia składnika:

$$\mu_i = \mu_i^0 + k_B T \ln c_i \quad (305)$$

Uwzględniając zależność (305) w równaniu na strumień składnika dla roztworu doskonałego, otrzymuje się:

$$J_i = -c_i B_i k_B T \text{ grad } \ln c_i \quad (306)$$

Można zatem zdefiniować cząstkowy współczynnik dyfuzji  $D_i^I$  składnika i wyrazić jego wartość zależnością:

$$D_i^I = B_i k_B T \quad (307)$$

Po podstawieniu równań (307) i (306) do równania na produkcję entropii (299) uzyskano zależność:

$$\sigma = k_B \sum_{k=1}^n \frac{D_k^I}{c_k} (\text{grad } c_k)^2 \quad (308)$$

Przyjęto, że w przestrzeni dyskretnej gradient wartości stężenia składnika można przybliżyć różnicą masy w zadanych obszarach:

$$\text{grad } c_k \approx \frac{c_k(x_{i+1}, t) - c_k(x_i, t)}{x_{i+1} - x_i} = \frac{\Delta c_k}{\Delta x} \quad (309)$$

gdzie  $x_i$  – położenie punktu w obszarze wyznaczania gradientu funkcji  $c_k(x, t)$ .

Uwzględniając w równaniu (308) zależność (309), otrzymuje się zdyskretyzowaną postać określającą wartość produkcji entropii:

$$\bar{\sigma} = \sigma(\Delta x)^2 = k_B \sum_{k=1}^n \frac{D_k^I}{c_k} (\Delta c_k)^2 \quad (310)$$

Ustalenie wartości równania (310) w granicy wartości początkowego stężenia składników wyznacza kierunek i zwrot wektora składu masy określającego ścieżkę dyfuzji.

### Produkcja entropii w stopach wielofazowych

Zależność określająca wartość produkcji entropii dla stopów, w których tworzą się fazy pośrednie w procesie dyfuzji, przybiera bardziej złożoną postać [62]. Przyjęto, że fazy międzymetaliczne charakteryzuje małe odstępstwo od składu stechiometrycznego, co umożliwia w równaniu na produkcję entropii uwzględ-

nienie wartości potencjału chemicznego. W ogólnym przypadku wartość produkcji entropii po podstawieniu równania na strumień dyfuzji (300) i (301) do równania (299) można wyznaczyć z zależności:

$$\sigma = \frac{1}{T} \sum_{k=1}^n c_k B_k \text{grad} \mu_k \text{ grad} \mu_k \quad (311)$$

Gradient potencjału chemicznego można przekształcić do postaci równoważnej przez wyznaczenie wartości różniczki tego potencjału względem stężenia składnika:

$$\text{grad} \mu_k = \sum_{j=1}^n \frac{\partial \mu_k}{\partial c_j} \text{grad} c_j \quad (312)$$

W rozważaniach przyjęto założenie formalne: w symulacji numerycznej procesu dyfuzji reakcyjnej siłą napędzającą transport masy jest wartość różnicy potencjału chemicznego i jego wartości równowagowej. W praktyce trudno jednak wyznaczyć wartość tej różnicy potencjałów. Przyjmuje się więc aproksymację uwzględniającą stałej w fazie wartości energii Gibbsa w funkcji stężenia składnika w sąsiednich fazach układu. Dla stopów wieloskładnikowych przy założeniu stałej temperatury i stałego ciśnienia procesu dyfuzji można zatem zdefiniować energię Gibbsa [80] – termodynamiczną funkcję stanu:

$$G(n_1, \dots, n_r) = n_1 \mu_1 + n_2 \mu_2 + \dots + n_r \mu_r \quad (313)$$

gdzie  $n_i$  – liczba moli składnika.

Przez wprowadzenie ilorazu funkcji Gibbsa i całkowitej liczby moli w układzie określa się wartość funkcji Gibbsa na jednostkę masy:

$$g = \frac{G}{n} = c_1 \mu_1 + c_2 \mu_2 + \dots + c_r \mu_r \quad (314)$$

Różniczkowanie równania (314) względem stężenia umożliwia uzyskanie zależności:

$$\left. \begin{array}{l} \frac{\partial g}{\partial c_1} = \mu_1 \\ \frac{\partial g}{\partial c_2} = \mu_2 \\ \dots\dots \\ \frac{\partial g}{\partial c_r} = \mu_r \end{array} \right\} \quad (315)$$

Wartość potencjału chemicznego składnika można więc wyznaczyć przez określenie różniczki funkcji Gibbsa. Po podstawieniu równania (315) do zależności określającej wartość gradientu potencjału chemicznego (312) otrzymuje się:

$$\text{grad}\mu_k = \sum_{j=1}^n \frac{\partial^2 g}{\partial c_k \partial c_j} \text{grad } c_j \quad (316)$$

Równanie na wartość produkcji entropii można również przedstawić w postaci:

$$\sigma = \frac{1}{T} \sum_{k=1}^n c_k B_k \left( \sum_{j=1}^n \frac{\partial^2 g}{\partial c_k \partial c_j} \text{grad } c_j \right)^2 \quad (317)$$

W przypadku stopów, dla których wartość gradientu stężenia jest bliska zeru – fazy międzymetaliczne o małym odstępstwie od składu stechiometrycznego, ważne jest zminimalizowanie błędów numerycznych przy wyznaczaniu wartości potencjału chemicznego. Nie można zatem stosować bezpośrednio równania (317). Wprowadzono natomiast analogiczne przybliżenie, jakie przyjęto dla stopów jednofazowych. Produkcja entropii w fazie (v) jest wówczas zdefiniowana równaniem:

$$\sigma^{(v)} = \frac{1}{T} \sum_{k=1}^n c_k^{(v)} B_k^{(v)} \left( \text{grad}\mu_k^{(v)} \right)^2 \quad (318)$$

Gradient potencjału chemicznego zastąpiono różnicą jego wartości. Zależność na produkcję entropii można zapisać w postaci dyskretnej:

$$\bar{\sigma}^{(v)} = \sigma^{(v)} \left( \Delta x^{(v)} \right)^2 = \frac{1}{T} \sum_{k=1}^n c_k^{(v)} B_k^{(v)} \left( \Delta\mu_k^{(v)} \right)^2 \quad (319)$$

W równaniu (319) występuje różnica potencjału chemicznego w funkcji położenia. W zależności od dyskretyzacji jest wyznaczana z wartości energii Gibbsa dwóch lub trzech sąsiadujących fazach międzymetalicznych.

Stadium początkowym dyskretyzacji jest przedstawienie równania (319) w postaci równoważnej za pomocą iloczynu wartości bezwzględnej potencjału chemicznego składnika:

$$\bar{\sigma}^{(v)} = \sigma^{(v)} (\Delta x)^2 = \frac{1}{T} \sum_{k=1}^r c_k^{(v)} B_k^{(v)} \left| \Delta\mu_k^{(v)} \right| \left| \Delta\mu_k^{(v)} \right| \quad (320)$$

Podczas określenia wartości entropii w fazie  $\nu$  należy uwzględnić w aproksymacji wartości energii Gibbsa w sąsiednich fazach:  $\nu-1$  oraz  $\nu+1$ . Różnice potencjału chemicznego można wówczas przedstawić jako zmianę tego potencjału w danej fazie:

$$\bar{\sigma}^{(\nu)} = \sigma^{(\nu)} (\Delta x)^2 = \frac{1}{T} \sum_{k=1}^r N_k^{(\nu)} B_k^{(\nu)} \left| \mu_k^{(\nu)} - \mu_k^{(\nu-1)} \right| \left| \mu_k^{(\nu+1)} - \mu_k^{(\nu)} \right| \quad (321)$$

Przez uwzględnienie w równaniu (321) zależności wyznaczającej wartość potencjału chemicznego w funkcji energii Gibbsa  $\mu_i^{(\nu)} = \frac{\partial g^{(\nu)}}{\partial c_i^{(\nu)}}$  uzyskuje się równanie produkcji entropii w postaci różniczkowej:

$$\bar{\sigma}^{(\nu)} = \frac{1}{T} \sum_{i=1}^r c_i^{(\nu)} B_i^{(\nu)} \left| \frac{\partial g^{(\nu)}}{\partial c_i^{(\nu)}} - \frac{\partial g^{(\nu-1)}}{\partial c_i^{(\nu-1)}} \right| \left| \frac{\partial g^{(\nu+1)}}{\partial c_i^{(\nu+1)}} - \frac{\partial g^{(\nu)}}{\partial c_i^{(\nu)}} \right| \quad (322)$$

Podstawiając za różniczki energii Gibbsa odpowiadające różnice w formie dyskretnej w fazach sąsiednich, otrzymuje się:

$$\bar{\sigma}^{(\nu)} = \frac{1}{T} \sum_{i=1}^r c_i^{(\nu)} B_i^{(\nu)} \left| \frac{g^{(\nu+1)} - g^{(\nu)}}{c_i^{(\nu+1)} - c_i^{(\nu)}} - \frac{g^{(\nu)} - g^{(\nu-1)}}{c_i^{(\nu)} - c_i^{(\nu-1)}} \right| \left| \frac{g^{(\nu+1)} - g^{(\nu)}}{c_i^{(\nu+1)} - c_i^{(\nu)}} - \frac{g^{(\nu)} - g^{(\nu-1)}}{c_i^{(\nu)} - c_i^{(\nu-1)}} \right| \quad (323)$$

Równanie (323) charakteryzuje produkcję entropii w układzie wielofazowym, gdzie gradient stężenia w fazie jest zbieżny do zera. Aproksymacja uwzględnia dane termodynamiczne – wartości energii Gibbsa. Określona wartość produkcji entropii zależy tylko od zmiany wartości energii w funkcji stężenia składnika w fazie oraz wartości współczynnika dyfuzji.

#### 4.4. Maksymalna produkcja entropii – wyznaczenie wektora składu

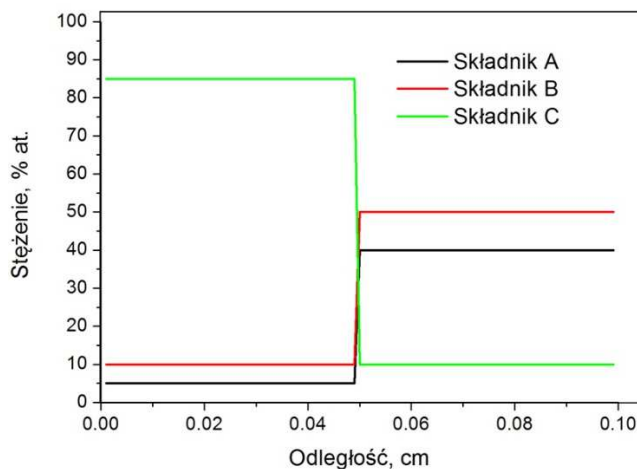
Analizę numeryczną wyznaczania produkcji entropii i jej maksymalizację dla trójskładnikowego teoretycznego układu jednofazowego prowadzono z uwzględnieniem równania (310). Określono wektor składu oraz jego kierunek i zwrot w procesie dyfuzji. Analiza tego procesu dyfuzji stanowiła podstawy opracowania algorytmu umożliwiającego oszacowanie kierunku wektora określającego ścieżkę



dyfuzji. Kontrolę działania algorytmu wykonano dla układu trójskładnikowego charakteryzującego się właściwościami kinetycznymi (tab. 2., rys. 61.).

Tabela 2. Właściwości kinetyczne dla hipotetycznego układu trójskładnikowego

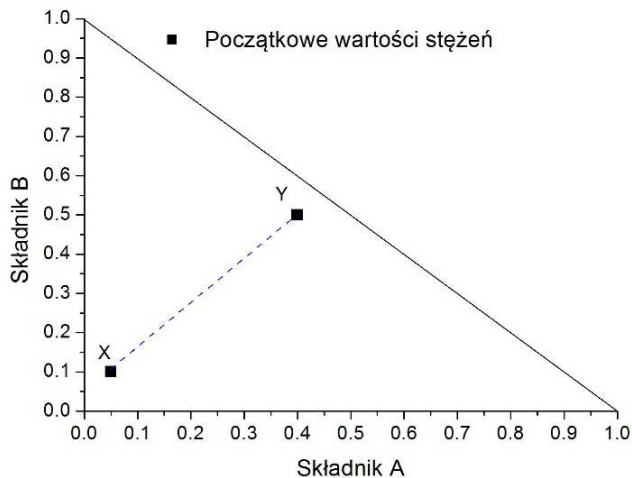
Składnik	Początkowe stężenie, % at.		Współczynnik dyfuzji
A	5	40	$1.0 \cdot 10^{-10}$
B	10	50	$1.0 \cdot 10^{-11}$
C	85	10	$5.0 \cdot 10^{-12}$



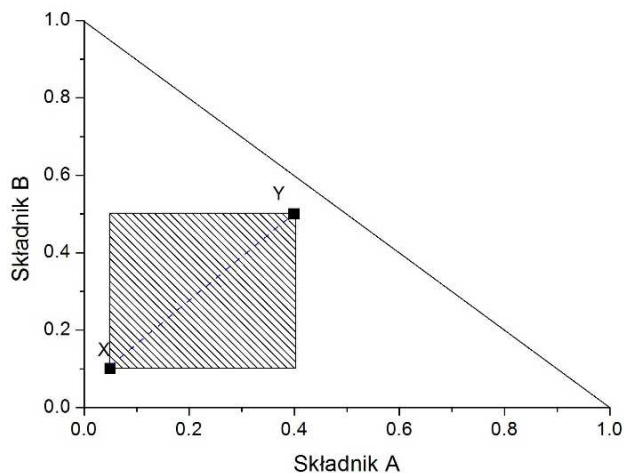
Rys. 61. Rozkład początkowy stężenia składnika w funkcji odległości

Algorytm określenia wektora składu w układzie trójskładnikowym

1. Wyznaczenie linii X–Y łączącej brzegowe wartości stężenia składnika (rys. 62.).
2. Wykreślenie obszaru, w jakim może zachodzić dyfuzja – prostokąt o dwóch wierzchołkach X i Y. W przypadku dyfuzji wstępującej dyfuzja zachodzi wbrew gradientowi stężenia, ścieżka dyfuzji może wyjść poza zdefiniowany obszar (rys. 63.).
3. Wyznaczanie okręgów (długość wypadkowego wektora składu jest ta sama, równa promieniowi okręgu) wewnątrz zdefiniowanego obszaru o środku odpowiednio w punkcie X i Y (rys. 64.).

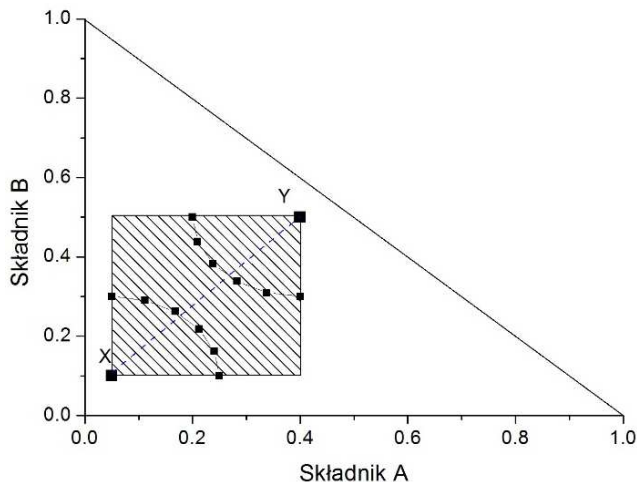


Rys. 62. Brzegowe wartości stężenia składnika X, Y w trójskładnikowym układzie A-B-C

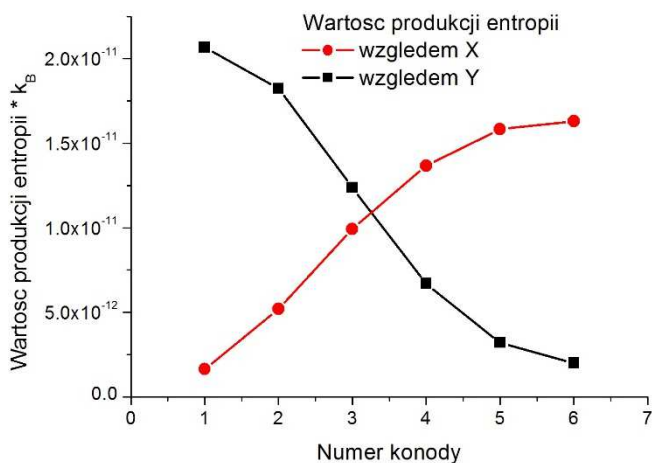


Rys. 63. Obszar w którym może zachodzić dyfuzja w układzie A-B-C o brzegowych wartościach stężenia składnika X i Y

4. Wyznaczanie wartości produkcji entropii w punktach na okręgach o środkach w punktach X i Y (rys. 65.).



Rys. 64. Okręgi wyznaczone w zdefiniowanym obszarze poszukiwań



Rys. 65. Wyznaczone wartości produkcji entropii w punktach na okręgach o środkach w punktach X i Y

Wartości produkcji entropii wyznaczone na podstawie równania (310) w punktach określonych na okręgach o środkach odpowiednio w punktach X i Y przedstawiono w tab. 3. i 4.

Tabela 3. Produkcja entropii względem punktu X dla punktów położonych na okręgu o środku w punkcie X i promieniu 0,1

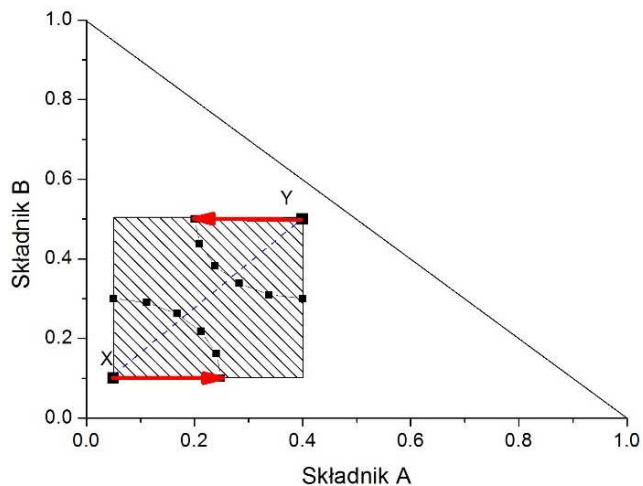
Stężenie składnika			Numer konody	Produkcja entropii * $k_B$
A	B	C		
0.25	0.1	0.65	1	1.64103E-12
0.240211	0.161803	0.597985	2	5.19414E-12
0.211803	0.217557	0.57064	3	9.93155E-12
0.167557	0.261803	0.57064	4	1.36797E-11
0.111803	0.290211	0.597985	5	1.5829E-11
0.05	0.3	0.65	6	1.63077E-11

Tabela 4. Produkcja entropii względem punktu  $Y$  dla punktów położonych na okręgu o środku w punkcie  $Y$  i promieniu 0,1

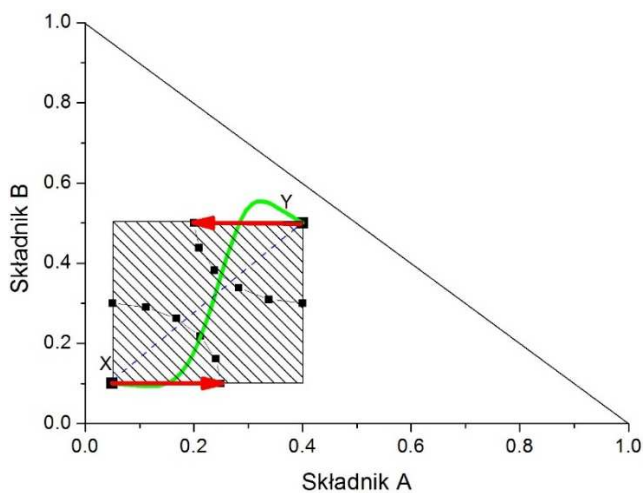
Stężenie składnika			Numer konody	Produkcja entropii * $k_B$
A	B	C		
0.2	0.5	0.3	1	2.06667E-11
0.20979	0.4382	0.35201	2	1.8235E-11
0.2382	0.38244	0.37936	3	1.23804E-11
0.28244	0.3382	0.37936	4	6.69588E-12
0.3382	0.30979	0.35201	5	3.19926E-12
0.4	0.3	0.3	6	2E-12

Na podstawie obliczeń wykonanych zgodnie z opracowanym algorytmem określono rozkład wartości produkcji entropii oraz wyznaczono maksymalne jej wartości względem numeru konody (rys. 65.). Analiza wyników wskazuje, że maksymalna wartość produkcji entropii charakteryzuje granice zdefiniowanego obszaru poszukiwań. Podkreślić należy, że wyniki obliczeń są zgodne z przyjętymi twierdzeniami dotyczącymi określenia ścieżki dyfuzji w stopach trójskładnikowych.

- Wyznaczanie współrzędnych punktu dla maksymalnej wartości produkcji entropii. W wyniku połączenia punktów  $X$  i  $Y$ , tj. brzegowych wartości stężeń układu, z obliczoną maksymalną wartością produkcji entropii otrzymuje się wektor składu (rys. 66.). Określone wektory składu umożliwiają wyznaczenie kierunku procesu dyfuzji wzajemnej, a także ścieżki dyfuzji w kształcie litery  $S$ . Wykonano obliczenia numeryczne i wyznaczono ścieżkę dyfuzji dla czasu procesu 100 h i danych zestawionych w tabeli 2. Przeprowadzono analizę porównawczą otrzymanych wyników obrazujących ścieżkę dyfuzji oraz wyznaczonych wektorów składów. Ustalono, że zwrot wektora składu charakteryzuje wybrzuszenie ścieżki dyfuzji (rys. 67.).

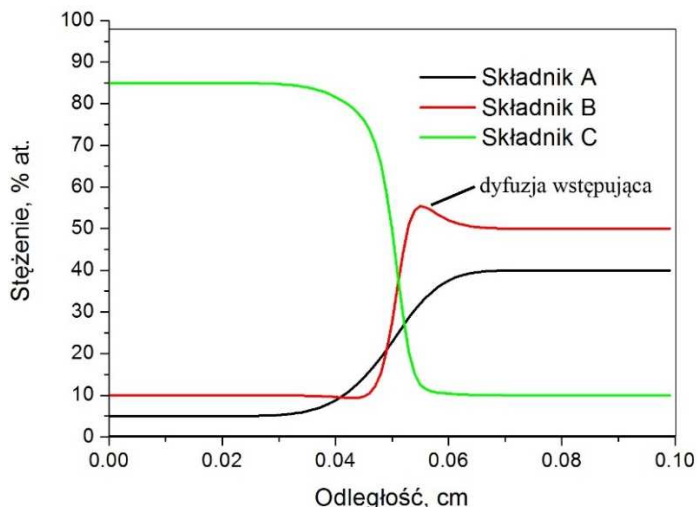


Rys. 66. Wyznaczony wektor składu dla trójskładnikowego układu A-B-C



Rys. 67. Ścieżka dyfuzji dla czasu procesu 100 h – linia przerywana, naniesiono wektor składu

W przedstawionych rozważaniach ścieżka dyfuzji (rys. 68.) opuściła zdefiniowany obszar poszukiwań, co oznacza, że dyfuzja zaszła wbrew gradientowi stężenia – jest to zjawisko dyfuzji wstępującej (rys. 68.)



Rys. 68. Rozkład stężenia składnika w funkcji odległości dla czasu procesu 100 h i danych zestawionych w tabeli 1.

Przedstawiony algorytm wyznaczania wektora składu – określenie jego zwrotu i kierunku, odzwierciedla zmianę stężenia składnika w procesie dyfuzji w układzie trójskładnikowym. Wektor ten jest czynnikiem, który określa maksymalny strumień składnika. W dalszych rozważaniach w analizie układów wielofazowych uwzględniono wektor składu. Istotnym czynnikiem jest tu geometryczne położenie tego wektora względem granicy obszaru współistnienia dwóch faz (rozdział 5.).

## 4.5. Stopy wielofazowe – wyznaczenie ścieżki dyfuzji

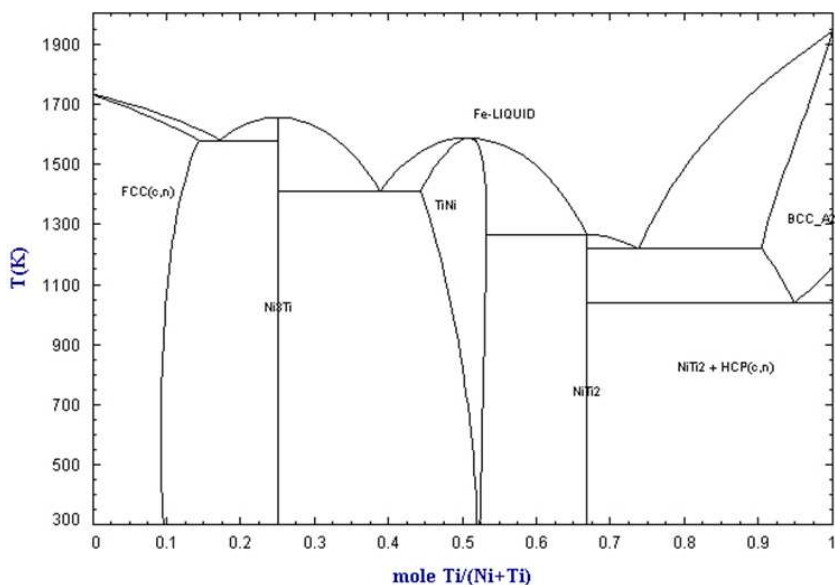
Ścieżki dyfuzji są również wyznaczane w stopach wielofazowych. W dwuskładnikowych układach równowagi fazowej ścieżką dyfuzji jest linia prosta przechodząca przez cały zakres stężenia składników. Ścieżkę dyfuzji określa temperatura wygrzewania dyfuzyjnego. Analiza matematyczna ścieżek dyfuzji w stopach dwuskładnikowych – maksymalizacja produkcji entropii będzie podstawą do rozwiązania szczególnie istotnego problemu dotyczącego sekwencji powstawania faz międzymetalicznych w procesie dyfuzji. Ustalenie wartości produkcji entropii dla każdej z możliwych faz układu równowagi fazowej oraz uporządkowanie względem uzyskanych wartości stanowi kryterium określenia sekwencji ich powstawania w procesie dyfuzji.

Prowadzono analizę procesu dyfuzji w wielofazowych dwuskładnikowych układach Ni-Ti oraz Fe-Ti. Celem było potwierdzenie przyjętej hipotezy, że war-

tość produkcji entropii odpowiada sekwencji zarodkowania wydzieleni faz międzymetalicznych. Wyznaczono również wartości współczynnika dyfuzji Wagnera. Przyjęte pary dyfuzyjne łącznie tworzą skomplikowany układ trójskładnikowy Ti-Fe-Ni, który jest celem analizy oraz weryfikacji przyjętego modelu wyznaczania ścieżki dyfuzji w układach trójskładnikowych wielofazowych [62].

### Para dyfuzyjna Ni-Ti

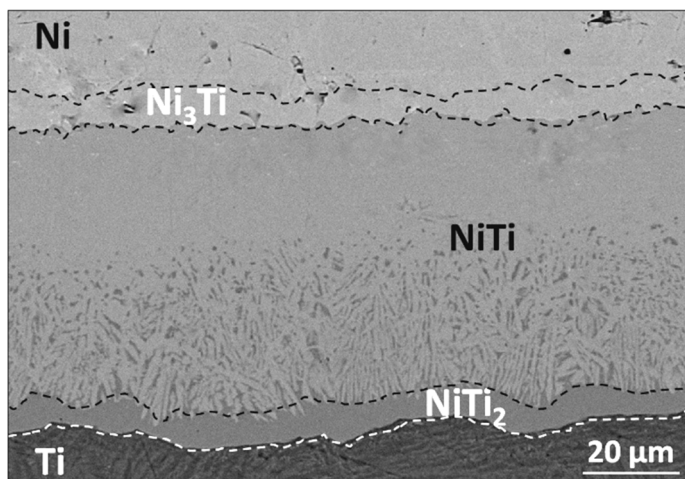
Do badań przyjęto parę dyfuzyjną stworzoną z czystych pierwiastków Ni oraz Ti. Prowadzono wygrzewanie dyfuzyjne w atmosferze argonu w temperaturze 900°C i czasie 100 h. W badaniach mikrostruktury stwierdzono zarodkowanie wydzieleni trzech faz międzymetalicznych zgodnie z wykresem równowagi fazowej Ni-Ti (rys. 69.).



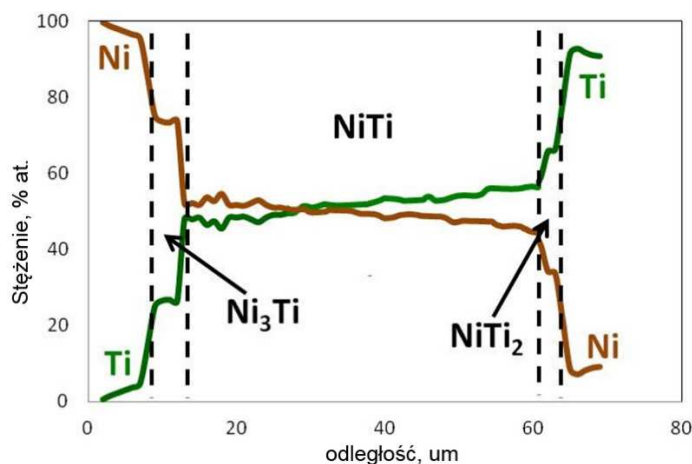
Rys. 69. Wykres równowagi fazowej układu dwuskładnikowego Ni-Ti

Określono objętości wydzieleni powstałych faz międzymetalicznych. Wykazano największą ilość względną dla fazy NiTi w parze dyfuzyjnej Ni-Ti (szerokość warstwy NiTi ~80  $\mu\text{m}$ ) (rys. 70.).

Ustalono, że widoczne skoki na wykresie stężenia w funkcji położenia (rys. 71.) odpowiadają granicom międzyfazowym zobrazowanym na obrazie mikrostruktury połączenia dyfuzyjnego pary Ni-Ti (rys. 71.).



Rys. 70. Mikrostruktura połączenia dyfuzyjnego pary Ni-Ti, temperatura  $T = 900^{\circ}\text{C}$ , czas  $t = 100\text{ h}$



Rys. 71. Rozkład stężenia Ni i Ti w stopie dwuskładnikowym po procesie dyfuzji, temperatura  $T = 900^{\circ}\text{C}$ , czas  $t = 100\text{ h}$

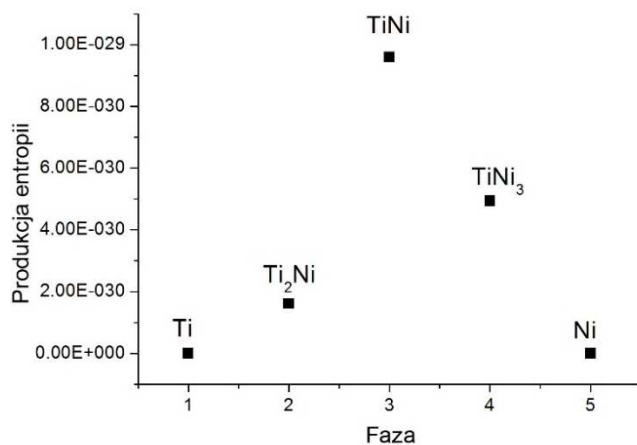
Otrzymane wyniki badań eksperymentalnych były podstawą do określenia wartości współczynnika dyfuzji Wagnera. Rezultaty prowadzonej analizy matematycznej prowadzącej do oszacowania współczynnika dyfuzji oraz przyjętych termodynamicznych wartości energii Gibbsa [81] zebrano w tab. 5.

Przez określenie wartości produkcji entropii w każdej z faz międzymetalicznych układu dwuskładnikowego ustalono sekwencję ich zarodkowania w procesie dyfuzji (rys. 72.). Dla stopu Ni-Ti wyznaczono następującą sekwencję zarodkowania kryształów: faza  $\text{TiNi} \rightarrow \text{TiNi}_3 \rightarrow \text{Ti}_2\text{Ni}$ .



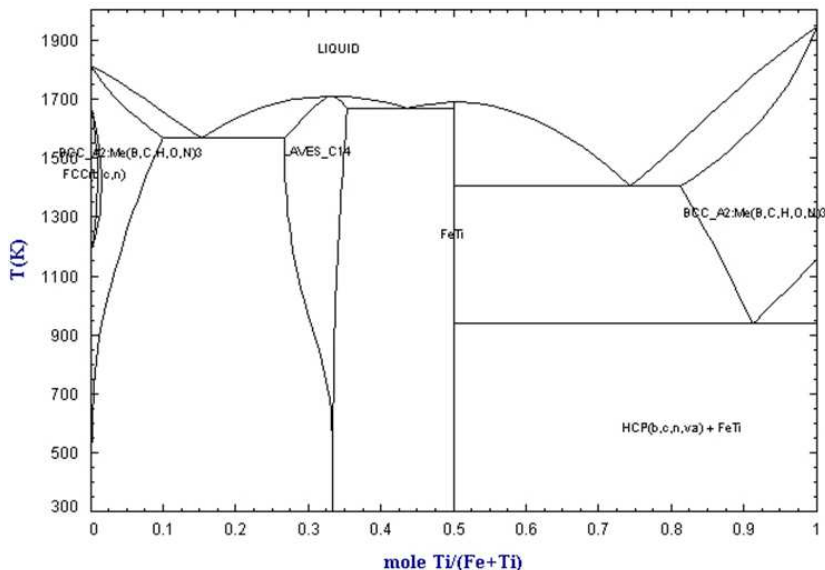
Tabela 5. Właściwości termodynamiczne charakteryzujące proces zarodkowania wydzieleni faz w układzie Ni-Ti

Faza, $j$	Zakres zmienności ułamka molowego	Energia Gibbsa [kJ mol <sup>-1</sup> ]	Produkcja entropii, $\sigma^{(v)}$	Współczynnik dyfuzji Wagnera, $\tilde{D}_{Ni,Ti}^j$ , [cm <sup>2</sup> ·s <sup>-1</sup> ]
Ti	0,04 (0–0.04)	-58.303	–	–
Ti <sub>2</sub> Ni	0,01 (0.33–0.34)	-223.030	$1.6 \cdot 10^{-30}$	$1.22 \cdot 10^{-12}$
TiNi	0,07 (0.47–0.54)	-173.137	$9.6 \cdot 10^{-30}$	$2.91 \cdot 10^{-11}$
TiNi <sub>3</sub>	0,01 (0.75–0.76)	-348.145	$4.9 \cdot 10^{-30}$	$1.62 \cdot 10^{-12}$
Ni	0,05 (0.95–1)	-58.982	–	–

Rys. 72. Wartość produkcji entropii w zależności od rodzaju fazy międzymetalicznej w dwuskładnikowym stopie Ni-Ti – wygrzewanie dyfuzyjne, temperatura  $T = 900^\circ\text{C}$ , czas  $t = 100$  h

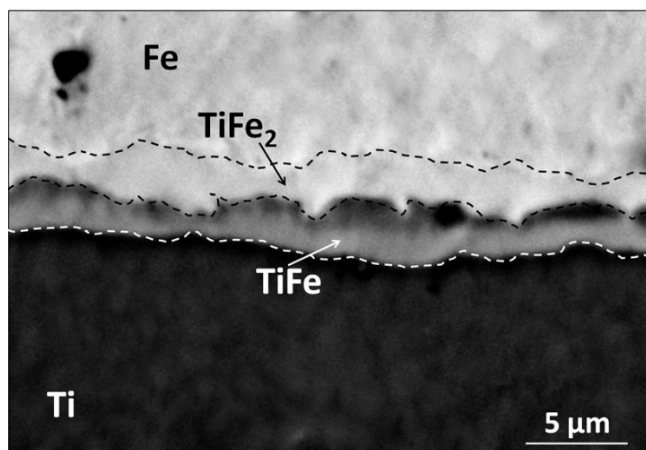
### Para dyfuzyjna Fe-Ti

Proces wygrzewania dyfuzyjnego dwuskładnikowej pary dyfuzyjnej Fe-Ti w temperaturze  $900^\circ\text{C}$  w czasie 100 h powoduje zarodkowanie i wzrost kryształów dwóch faz międzymetalicznych TiFe i TiFe<sub>2</sub> zgodnie z wykresem równowagi fazowej (rys. 73.).



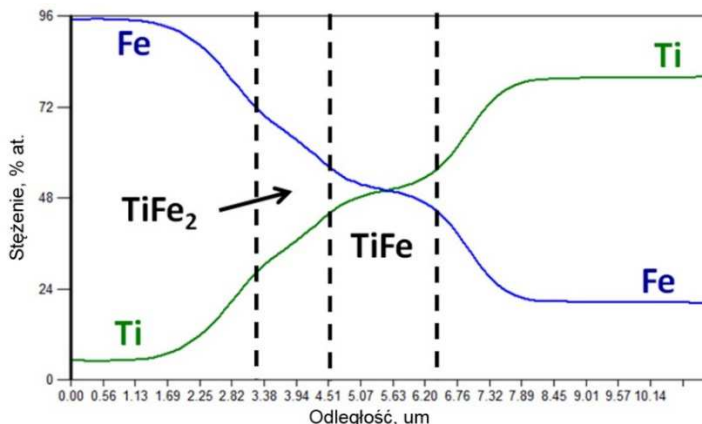
Rys. 73. Wykres równowagi fazowej dwuskładnikowego układu Fe-Ti

Badania mikroskopowe połączenia dyfuzyjnego Fe-Ti (rys. 74.) wykazały, że warstwy założone z wydzieleni faz  $\text{TiFe}_2$  i  $\text{TiFe}$  mają zbliżoną szerokość. Świadczy to o podobnych wartościach współczynnika dyfuzji w fazie.



Rys. 74. Mikrostruktura połączenia dyfuzyjnego układu Fe-Ti po wygrzewaniu, temperatura  $T = 900^\circ\text{C}$ , czas  $t = 100\text{ h}$

Stwierdzono także, że wartości stężenia składników ulegają zmianie zgodnie z funkcją monotoniczną (rys. 75.).



Rys. 75. Rozkład stężenia Ni i Ti w stopie dwuskładnikowym po procesie dyfuzji, temperatura  $T = 900^{\circ}\text{C}$ , czas  $t = 100\text{ h}$

Otrzymane wyniki badań eksperymentalnych stanowiły podstawę oszacowania wartości współczynnika dyfuzji składników oraz produkcji entropii (tab. 6.).

Tabela 6. Właściwości termodynamiczne charakteryzujące proces zarodkowania wydzieleni faz w układzie Fe-Ti

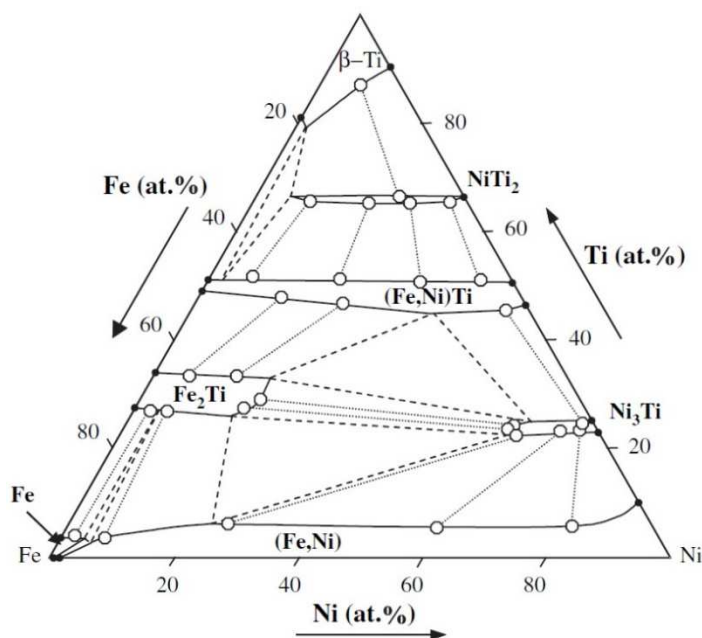
Faza, $j$	Zakres zmienności ułamka molowego	Energia Gibbsa [kJ mol <sup>-1</sup> ]	Produkcja entropii, $\bar{\sigma}^{(v)}$	Współczynnik dyfuzji Wagnera, $\tilde{D}_{Ni,Ti}^j$ , [cm <sup>2</sup> ·s <sup>-1</sup> ]
Ti	0.19 (0-0.19)	-58.303	–	–
TiFe	0.02 (0.48-0.5)	-145.438	$9.0 \cdot 10^{-37}$	$2.96 \cdot 10^{-14}$
TiFe <sub>2</sub>	0,07 (0.65-0.72)	-101.965	$2.6 \cdot 10^{-34}$	$2.48 \cdot 10^{-14}$
Fe	0.04 (0.96-1)	-56.656	–	–

Wartość produkcji entropii w poszczególnych fazach międzymetalicznych analogicznie do przypadku stopu Ti-Ni determinuje sekwencję zarodkowania faz międzymetalicznych:  $\text{TiFe}_2 \rightarrow \text{TiFe}$ .

Analiza matematyczna prowadząca do wyznaczenia sekwencji powstawania faz w układach dwuskładnikowych stanowi podstawę do rozwiązania zagadnienia dyfuzji w układach trójskładnikowych. Podobnie wykazano, że przy znanej wartości produkcji entropii w fazach można wyznaczyć ścieżkę dyfuzji i sekwencję zarodkowania faz w trójskładnikowych wykresach równowagi fazowej na przykładzie stopu Fe-Ni-Ti.

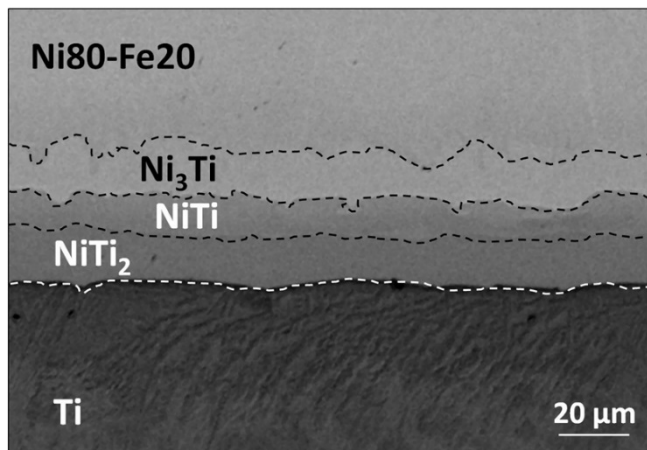
## Para dyfuzyjna Fe-Ni-Ti

Prowadzono badania trójskładnikowej pary dyfuzyjnej wytworzonej w procesie wygrzewania tytanu i stopu NiFe o różnej początkowej wartości stężenia składników: Ni<sub>80</sub>Fe<sub>20</sub> i Ni<sub>48</sub>Fe<sub>52</sub>. Wygrzewanie dyfuzyjne prowadzono w temperaturze 900°C w czasie 100 h. Stosowano ochronną atmosferę argonu. Uzyskane wyniki badań eksperymentalnych były podstawą weryfikacji przyjętej hipotezy dotyczącej wyznaczenia ścieżki dyfuzji w trójskładnikowych stopach wielofazowych. Przyjęta hipoteza uwzględniała maksimum wartości produkcji entropii w tworzących się wydzieleniach faz międzymetalicznych. Opierając się na wykresie równowagi fazowej układu trójskładnikowego (rys. 76.), ustalono rodzaj faz międzymetalicznych tworzących się w procesie wygrzewania dyfuzyjnego: NiTi<sub>2</sub> → (Fe,Ni)Ti → Fe<sub>2</sub>Ti → Ni<sub>3</sub>Ti.



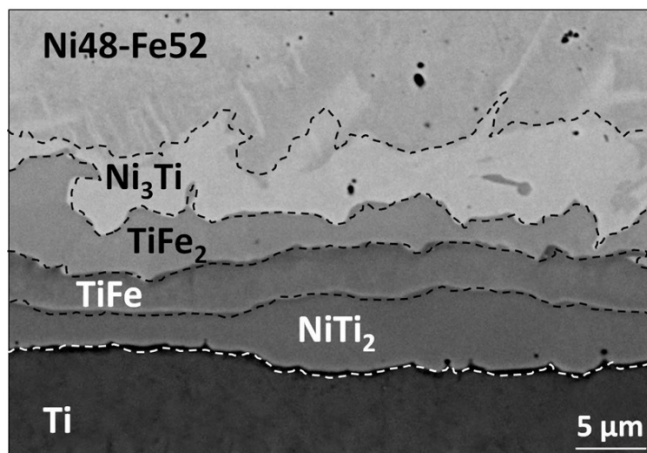
Rys. 76. Wykres równowagi fazowej układu trójskładnikowego Fe-Ni-Ti, temperatura  $T = 900^{\circ}\text{C}$ , na podstawie [82]

Analiza wyników badań eksperymentalnych pozwoliła na oszacowanie objętości względnych poszczególnych faz międzymetalicznych NiTi<sub>2</sub>, (Fe,Ni)Ti, Fe<sub>2</sub>Ti i Ni<sub>3</sub>Ti w procesie wygrzewania dyfuzyjnego. Również wyznaczono stężenie składnika Ni, Fe i Ti w funkcji odległości. Badania mikroskopowe połączenia dyfuzyjnego Ni<sub>80</sub>Fe<sub>20</sub>-Ti wskazują, że składnikami fazowymi mikrostruktury są wytworzone kryształy trzech faz międzymetalicznych: NiTi<sub>2</sub>, NiTi i Ni<sub>3</sub>Ti (rys. 77.).



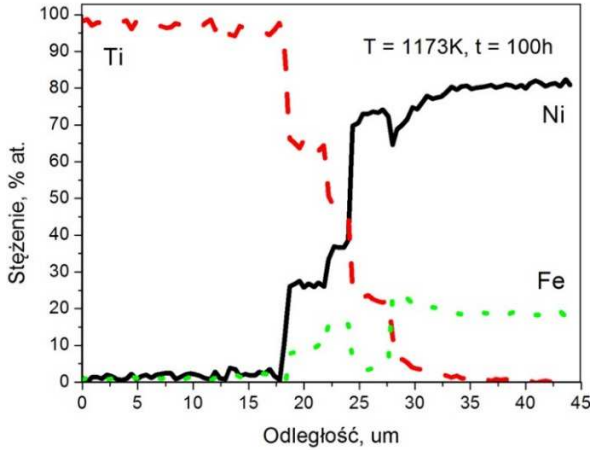
Rys. 77. Mikrostruktura połączenia dyfuzyjnego Ti- Ni80Fe20, temperatura  $T = 900^\circ\text{C}$ , czas  $t = 100$  h

Analiza obrazu mikrostruktury połączenia Ni48Fe52-Ti wskazuje na występowanie czterech składników fazowych mikrostruktury fazy międzymetalicznej:  $\text{NiTi}_2$ ,  $\text{FeTi}$ ,  $\text{Fe}_2\text{Ti}$  i  $\text{Ni}_3\text{Ti}$  (rys. 78.).

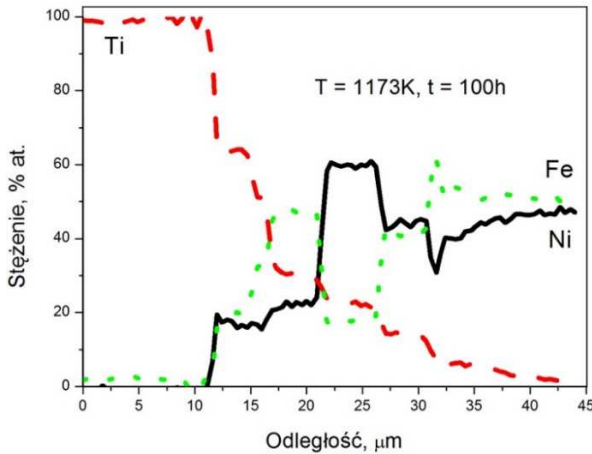


Rys. 78. Mikrostruktura połączenia dyfuzyjnego Ti- Ni48Fe52, temperatura  $T = 900^\circ\text{C}$ , czas  $t = 100$  h

Jednocześnie określono rozkład wartości stężenia składnika Ti, Ni i Fe w funkcji odległości dla połączeń dyfuzyjnych Ti - Ni80Fe20 (rys. 79.) oraz Ti- Ni48Fe52 (rys. 80.). Stwierdzono, że zmiana wartości stężenia Ti jest zgodna z funkcją monotoniczną. Zmiana pozostałych składników, pierwiastków Fe i Ni była zarówno dodatnia, jak i ujemna w funkcji odległości.



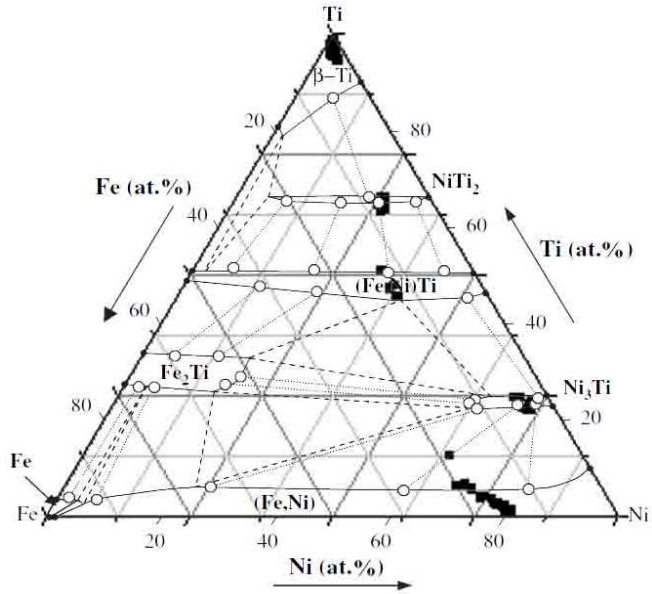
Rys. 79. Rozkład stężenia Ni, Fe i Ti w trójskładnikowym stopie Ni<sub>80</sub>Fe<sub>20</sub>-Ti, temperatura  $T = 900^{\circ}\text{C}$ , czas  $t = 100\text{ h}$



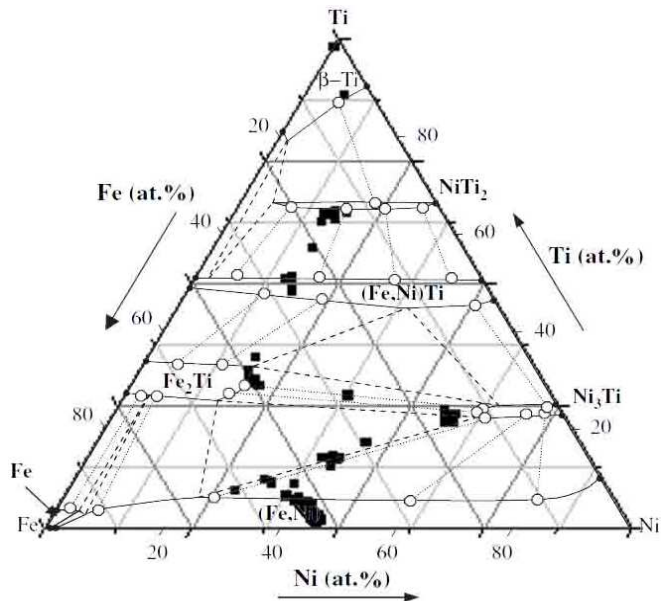
Rys. 80. Rozkład stężenia Ni, Fe i Ti w trójskładnikowym stopie Ni<sub>48</sub>Fe<sub>52</sub>-Ti, temperatura  $T = 900^{\circ}\text{C}$ , czas  $t = 100\text{ h}$

Po uwzględnieniu uzyskanych wartości stężenia składników Ni, Fe i Ti ustalono ścieżkę dyfuzji w wytworzonym połączeniu dyfuzyjnym dla pary dyfuzyjnej Ni<sub>80</sub>Fe<sub>20</sub>-Ti i Ni<sub>48</sub>Fe<sub>52</sub>-Ti. Ustalono, że ścieżka dyfuzji w zależności od początkowego składu chemicznego podłoża przechodzi sekwencję różnych faz międzymetalicznych. Dla wytworzonego połączenia dyfuzyjnego Ni<sub>80</sub>Fe<sub>20</sub>-Ti określono ścieżkę dyfuzji: Ni<sub>80</sub>Fe<sub>20</sub> → Ni<sub>3</sub>Ti → NiTi → NiTi<sub>2</sub> → Ti (rys. 81.). Ścieżka dyfuzji połączenia Ni<sub>48</sub>Fe<sub>52</sub>-Ti wytworzyła sekwencje czterech faz międzymetalicznych: Ni<sub>48</sub>Fe<sub>52</sub> → Ni<sub>3</sub>Ti → TiFe<sub>2</sub> → TiFe → NiTi<sub>2</sub> → Ti (rys. 82.).

Rys. 81. Ścieżka dyfuzji w procesie dyfuzji reakcyjnej w warstwie połączenia dyfuzyjnego Ti-Ni80Fe20, temperatura  $T = 900^{\circ}\text{C}$ , czas  $t = 100$  h

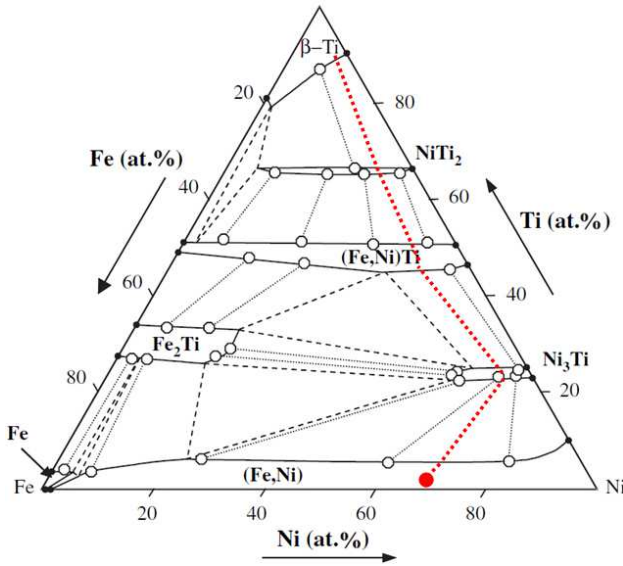


Rys. 82. Ścieżka dyfuzji w procesie dyfuzji reakcyjnej w warstwie połączenia dyfuzyjnego Ti- Ni48Fe52, temperatura  $T = 900^{\circ}\text{C}$ , czas  $t = 100$  h



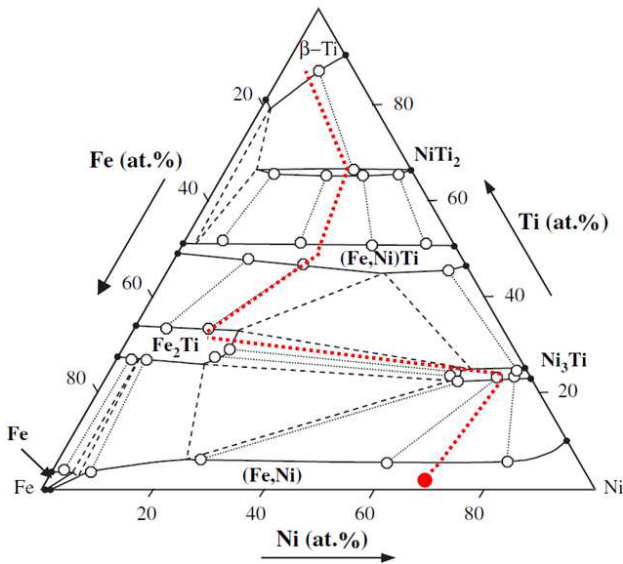
Aby dokonać weryfikacji przyjętej hipotezy dotyczącej wyznaczania ścieżki dyfuzji metodą maksymalizacji produkcji entropii, wykonano obliczenia wartości produkcji entropii dla trzech możliwych przypadków ścieżki dyfuzji w trójskładnikowym stopie wielofazowym Fe-Ni-Ti. W obliczeniach przyjęto, że ścieżka dyfuzji może przechodzić przez następującą sekwencję faz:

1) podłoże  $\rightarrow$   $\text{Ni}_3\text{Ti}$   $\rightarrow$   $(\text{Fe},\text{Ni})\text{Ti}$   $\rightarrow$   $\text{NiTi}_2$   $\rightarrow$   $\text{Ti}$  (rys. 83.)



Rys. 83. Ścieżka dyfuzji od podłoża do Ti według schematu 1.:  
podłoże  $\rightarrow$   $\text{Ni}_3\text{Ti}$   $\rightarrow$   $(\text{Fe},\text{Ni})\text{Ti}$   $\rightarrow$   $\text{NiTi}_2$   $\rightarrow$   $\text{Ti}$

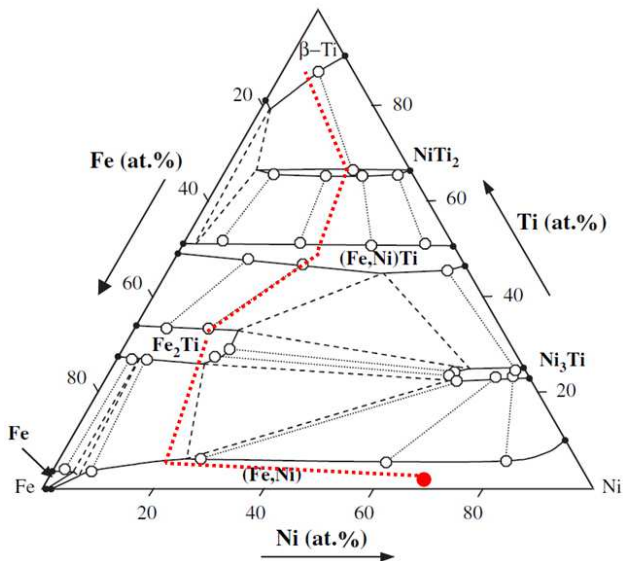
2) podłoże  $\rightarrow$   $\text{Ni}_3\text{Ti}$   $\rightarrow$   $\text{Fe}_2\text{Ti}$   $\rightarrow$   $(\text{Fe},\text{Ni})\text{Ti}$   $\rightarrow$   $\text{NiTi}_2$   $\rightarrow$   $\text{Ti}$  (rys. 84.)



Rys. 84. Ścieżka dyfuzji od podłoża do Ti według schematu 2.:  
podłoże  $\rightarrow$   $\text{Ni}_3\text{Ti}$   $\rightarrow$   $\text{Fe}_2\text{Ti}$   $\rightarrow$   $(\text{Fe},\text{Ni})\text{Ti}$   $\rightarrow$   $\text{NiTi}_2$   $\rightarrow$   $\text{Ti}$



3) podłoże  $\rightarrow$   $\text{Fe}_2\text{Ti}$   $\rightarrow$   $(\text{Fe,Ni})\text{Ti}$   $\rightarrow$   $\text{NiTi}_2$   $\rightarrow$   $\text{Ti}$  (rys. 85.)



Rys. 85. Ścieżka dyfuzji od podłoża do Ti według schematu 3.:  
podłoże  $\rightarrow$   $\text{Fe}_2\text{Ti}$   $\rightarrow$   $(\text{Fe,Ni})\text{Ti}$   $\rightarrow$   $\text{NiTi}_2$   $\rightarrow$   $\text{Ti}$

W obliczeniach przyjęto wartości współczynnika dyfuzji Wagnera i dane termodynamiczne (tab. 6.). Wartości produkcji entropii wyznaczono, podstawiając do równania (323) dane dla każdej z możliwych ścieżek dyfuzji w zależności od składu chemicznego stopu podłoża (tab. 7.).

Uzyskane wyniki analizy numerycznej – wartości produkcji entropii są zbliżone w przypadku obliczeń prowadzonych według schematów 1. i 2. W obliczeniach uwzględniono średnie wartości stężenia składników w poszczególnych fazach międzymetalicznych, co mogło prowadzić do błędu numerycznego. Dodatkowo, analiza wyników eksperymentalnych wskazuje, że ścieżka dyfuzji zależy od początkowych wartości stężeń składników oraz kolejności powstawania faz międzymetalicznych w parze dyfuzyjnej. Pomimo błędów numerycznych analiza wartości produkcji entropii w parze dyfuzyjnej pomiędzy Ti a podłożem  $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$  poprawnie wskazuje, że maksymalną produkcję entropii cechuje ścieżka według schematu 1., natomiast do podłoża  $\text{Ni}_{48}\text{Fe}_{52}$  maksymalną produkcję entropii cechuje ścieżka według schematu 2. Obliczenie produkcji entropii dla każdej ze ścieżek oraz ustalenie ścieżki o największej wartości produkcji entropii umożliwia poprawne określenie przebiegu procesu dyfuzji (tab. 8.). Wykazano jednocześnie, że maksimum produkcji entropii może być dodatkową zależnością termodynamiczną w ustalaniu drogi prowadzącej do stanu równowagi stopu trójskładnikowego w procesie dyfuzji reakcyjnej.

Tabela 7. Właściwości kinetyczno-termodynamiczne stopu Fe-Ni-Ti w temperaturze 900°C

Faza, <i>j</i>	Średnie stężenie Ti	Średnie stężenie Ni	Średnie stężenie Fe	Energia Gibbsa [kJ mol <sup>-1</sup> ]	Współczynnik dyfuzji Wagnera, $\tilde{D}_{Ni,Ti}^j$ , [cm <sup>2</sup> ·s <sup>-1</sup> ]
Ti	1	0	0	-58.303	–
NiTi <sub>2</sub>	0.65	0.26	0.09	-223.030	1.22 · 10 <sup>-12</sup>
NiTi	0.46	0.37	0.17	-173.137	2.91 · 10 <sup>-11</sup>
Ni <sub>3</sub> Ti	0.23	0.71	0.06	-348.145	1.62 · 10 <sup>-12</sup>
Ni <sub>80</sub> Fe <sub>20</sub>	0	0.8	0.2	-58.516	–
Ti	1	0	0	-58.303	–
NiTi <sub>2</sub>	0.63	0.165	0.205	-223.030	1.22 · 10 <sup>-12</sup>
FeTi	0.495	0.17	0.335	-145.438	2.96 · 10 <sup>-14</sup>
Fe <sub>2</sub> Ti	0.305	0.215	0.48	-101.965	2.48 · 10 <sup>-14</sup>
Ni <sub>3</sub> Ti	0.225	0.59	0.185	-348.145	1.62 · 10 <sup>-12</sup>
Ni <sub>48</sub> Fe <sub>52</sub>	0	0.48	0.52	-57.772	–

Tabela 8. Produkcja entropii dla ścieżek dyfuzji w zależności od składu chemicznego stopu podłoża

Podłoże	Produkcja entropii, $\bar{\sigma}^{(v)}$		
	ścieżka dyfuzji według schematu 1.	ścieżka dyfuzji według schematu 2.	ścieżka dyfuzji według schematu 3.
Ni <sub>80</sub> Fe <sub>20</sub>	1.59 · 10 <sup>-28</sup>	1.52 · 10 <sup>-28</sup>	1.46 · 10 <sup>-32</sup>
Ni <sub>48</sub> Fe <sub>52</sub>	6.43 · 10 <sup>-29</sup>	8.64 · 10 <sup>-29</sup>	2.42 · 10 <sup>-32</sup>

## 4.6. Jednoznaczne wyznaczenie ścieżki dyfuzji w stopach wieloskładnikowych i wielofazowych

Jak dotąd przedstawiono zależność opisującą maksimum produkcji entropii oraz jej zastosowanie do wyznaczenia ścieżki dyfuzji w układach wielofazowych (podrozdziały 4.4 i 4.5). W analizie nie uwzględniono jednak miejsca przecięcia się granicy faz ze ścieżką dyfuzji, ale jedynie średnie wartości stężenia składnika w fazie. Wykazano, że produkcja entropii jako kwadrat strumienia dyfuzji wskazuje sekwencję zarodkowania faz międzymetalicznych. W tym podrozdziale opracowano metodę uwzględniającą zależność produkcji entropii, umożliwiającą wyznaczenie zarówno ścieżki dyfuzji, jak i sekwencji powstawania faz w wielofazowych układach potrójnych. Dodatkowo, metoda ta pozwoli na określenie miejsca

przecięcia się ścieżki dyfuzji z granicą faz. W metodzie tej uwzględniono także model Darkena oraz modele wzrostu ziarna poszczególnych składników fazowych.

Analiza równania (308) pozwala na stwierdzenie, że produkcja entropii jest funkcją kwadratu strumienia dyfuzji składnika. Oznacza to, że jej maksimum jest ściśle związane z maksymalnym strumieniem dyfuzji.

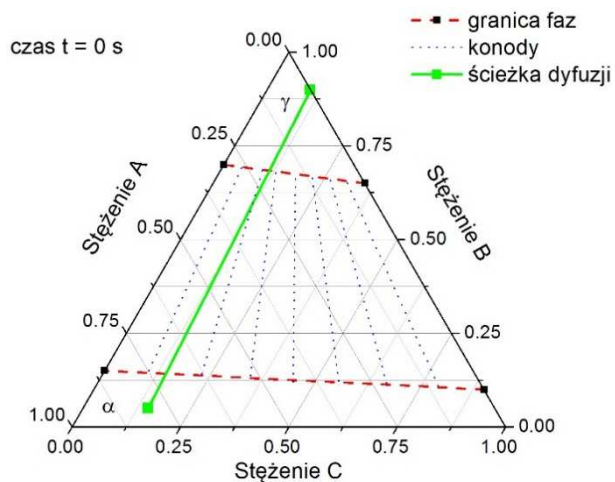
Maksymalny strumień dyfuzji wyznacza główny wektor składu. Można zatem sformułować następującą hipotezę: proces dyfuzji w układach wieloskładnikowych podąża w kierunku głównego wektora składu, jednocześnie podąża w kierunku maksymalnego strumienia – maksymalnej produkcji entropii. Obliczenia wartości maksymalnej produkcji entropii można więc sprowadzić do zagadnienia optymalizacyjnego opisanego normą:

$$\sigma = -\frac{1}{T} \sum_{i=1}^r \frac{J_i^2}{B_i c_i} \approx \omega \left\| \frac{N^{eq} - N}{\kappa} \right\| \quad (324)$$

gdzie:  $\omega$ ,  $\kappa$  – funkcje wagowe,  $N$ ,  $N^{eq}$  – wektory składu odpowiednio dla danego czasu  $t$  i w równowadze termodynamicznej.

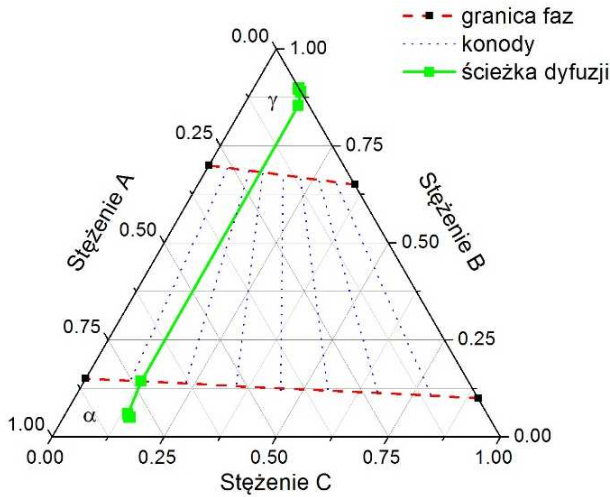
Podczas wyznaczania ścieżki dyfuzji na wykresie równowagi fazowej Gibbsa należy uwzględnić wartości głównego wektora składu. Granice międzyfazowe oraz funkcje definiujące konody za pomocą metody Darkena umożliwiają określenia ścieżki dyfuzji. Algorytm postępowania obejmuje cztery kroki:

1. Wyznaczanie linii łączącej początkowe stężenie składników – początkową ścieżkę dyfuzji (rys. 86.).



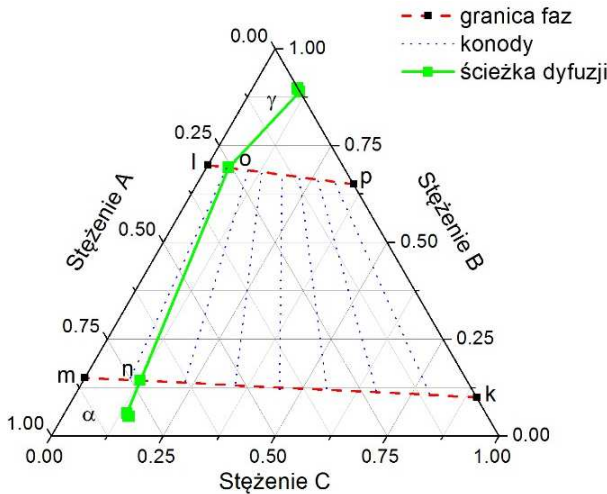
Rys. 86. Wykres równowagi fazowej układu trójskładnikowego – linia łącząca początkowe stężenie składników

2. Rozwiązanie równań definiujących proces dyfuzji – metoda Darkena do spełnienia warunku brzegowego, gdy ścieżka dyfuzji jest zbliżona do granicy międzyfazowej:  $\|N^{eq} - N\| \leq \varepsilon$ , gdzie  $\varepsilon \approx 10^{-10}$  (rys. 87.).



Rys. 87. Wykres równowagi fazowej układu trójskładnikowego – ścieżka dyfuzji wyznaczona metodą Darkena dla warunku brzegowego  $\|N^{eq} - N\| \leq \varepsilon$

3. Wyznaczanie konody dla danych funkcji w przestrzeni dwufazowej. Założenie stałości potencjału chemicznego na konodzie pozwala na określenie wektora stężenia po drugiej stronie konody (rys. 88.).



Rys. 88. Wykres równowagi fazowej układu trójskładnikowego – wyznaczanie konody dla danych funkcji w przestrzeni dwufazowej

Wartości stężenia dla początku i końca konody można wyznaczyć po przyjęciu odpowiednich proporcji stężeń na granicy faz oraz funkcji opisujących granicę międzyfazowe. Przyjmując, że długość odcinka  $|m n|$  jest proporcjonalna do odcinka  $|l p|$  otrzymuje się:

$$\frac{|m n|}{|m k|} = \frac{|l p|}{|l o|} \quad (325)$$

Ułamek molowy składnika na końcu konody  $k$  w punkcie  $o$  (rys. 88.) w fazie  $\gamma - N_A(\gamma, o)$  można wyznaczyć zgodnie z zależnością:

$$N_A(\gamma, o) = N_A(\gamma, l) + |l o| \frac{N_A(\gamma, p) - N_A(\gamma, l)}{|l p|} \quad (326)$$

Analogicznie do składnika  $B$  wartość ułamka molowego tego składnika na granicy faz w miejscu przecięcia jej z konodą wyznacza się z zależności:

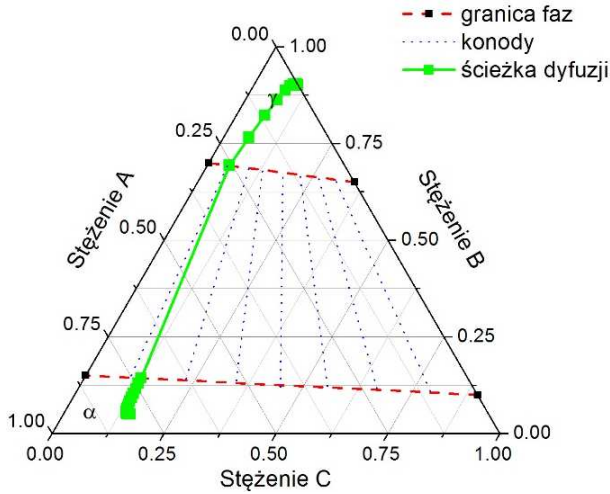
$$N_B(\gamma, o) = N_B(\gamma, l) + |l o| \frac{N_B(\gamma, p) - N_B(\gamma, l)}{|l p|} \quad (327)$$

4. Założenie warunków brzegowych Dirichleta na końcach konody zgodnie z zależnością:

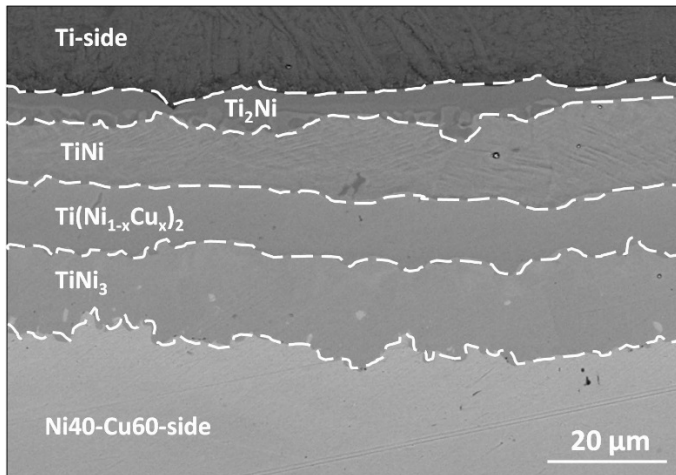
$$\begin{cases} N_i = N_i(\alpha, k) \\ N_i = N_i(\gamma, k) \end{cases} \quad \text{dla } i = A, B, C \quad (328)$$

pozwała na kontynuację obliczeń metodą Darkena (rys. 89.).

Przedstawiony algorytm obliczeń został poddany weryfikacji na podstawie wyników badań eksperymentalnych pary dyfuzyjnej Ni40Cu60-Ti. Prowadzono wygrzewanie dyfuzyjne w temperaturze 850°C w czasie 160 h. Stosowano piec rurowy i ochronną atmosferę argonu. Dzięki uzyskanym wynikom mikrostruktury (rys. 90., 91.) wyznaczono ścieżki dyfuzji oraz sekwencje powstawania faz międzymetalicznych.

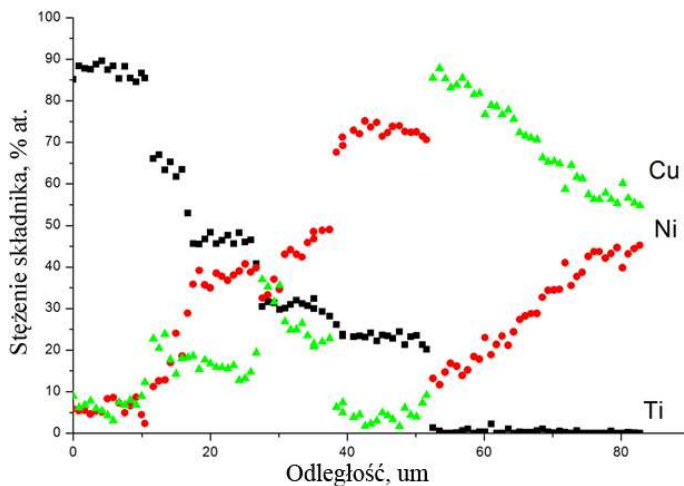


Rys. 89. Wykres równowagi fazowej układu trójskładnikowego – założone warunki brzegowe Dirichleta na końcach konody



Rys. 90. Mikrostruktura połączenia dyfuzyjnego Ni40Cu60-Ti, temperatura  $T = 850^{\circ}\text{C}$ , czas  $t = 100\text{ h}$

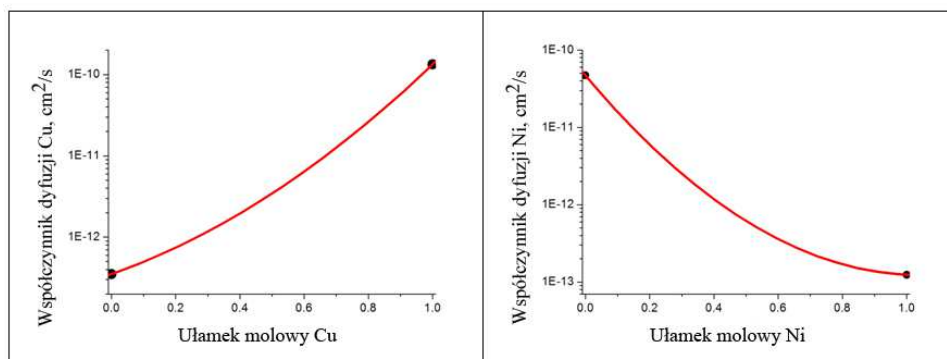
Ustalona ścieżka dyfuzji przechodzi kolejno:  $\text{Ni40Cu60} \rightarrow \text{TiNi}_3 \rightarrow \text{Ti}(\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x)_2 \rightarrow \text{TiNi} \rightarrow \text{Ti}_2\text{Cu} \rightarrow \text{Ti}$ . Ścieżkę dyfuzji wyznaczono za pomocą algorytmu opartego na głównym wektorze składu. Uwzględniono współczynniki dyfuzji Wagnera (tab. 9.) oraz funkcje opisujące konody. W stopie Ni-Cu uwzględniono współczynniki dyfuzji w funkcji ułamka molowego (rys. 92.).



Rys. 91. Rozkład stężenia składników Cu, Ni i Ti połączenia dyfuzyjnego Ni40Cu60-Ti, temperatura  $T = 850^{\circ}\text{C}$ , czas  $t = 100\text{ h}$

Tabela 9. Współczynniki dyfuzji Wagnera składników Cu, Ni i Ti połączenia dyfuzyjnego Ni40Cu60-Ti, temperatura  $T = 850^{\circ}\text{C}$

Faza	Ni	Cu	Ti
$(\alpha\text{Ti})$	–	–	$2.3 \cdot 10^{-12}$
TiNi <sub>3</sub>	$D_{\text{Ni}}^{\text{Ti}} = 1.42 \cdot 10^{-12}$	$D_{\text{Cu}}^{\text{Ti}} = 5.25 \cdot 10^{-13}$	$D_{\text{Ti}}^{\text{Ti}} = 7.17 \cdot 10^{-13}$
$\tau_1 (\text{Ti}(\text{Ni}_x\text{Cu}_{1-x})_2)$	$D_{\text{Ni}}^{\text{Ti}} = 2.57 \cdot 10^{-13}$	$D_{\text{Cu}}^{\text{Ti}} = 5.44 \cdot 10^{-13}$	$D_{\text{Ti}}^{\text{Ti}} = 6.30 \cdot 10^{-13}$
TiNi	$D_{\text{Ni}}^{\text{TiNi}} = 1.89 \cdot 10^{-13}$	$D_{\text{Cu}}^{\text{TiNi}} = 4.05 \cdot 10^{-13}$	$D_{\text{Ti}}^{\text{TiNi}} = 6.82 \cdot 10^{-13}$
Ti <sub>2</sub> Cu	$D_{\text{Ni}}^{\text{Ti}_2\text{Cu}} = 1.39 \cdot 10^{-14}$	$D_{\text{Cu}}^{\text{Ti}_2\text{Cu}} = 2.18 \cdot 10^{-13}$	$D_{\text{Ti}}^{\text{Ti}_2\text{Cu}} = 1.91 \cdot 10^{-13}$



Rys. 92. Współczynniki dyfuzji wewnętrznej Ni i Cu w funkcji ułamka molowego Ni i Cu, temperatura  $T = 850^{\circ}\text{C}$  [70]

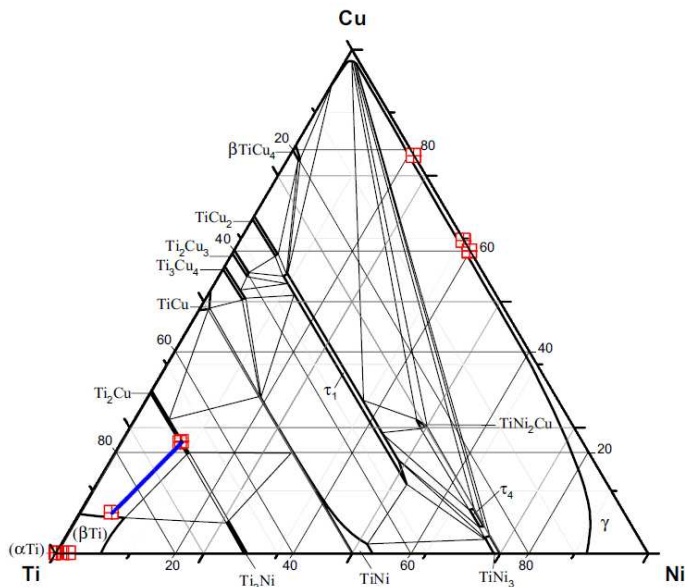
Analizowane połączenie dyfuzyjne Ni40Cu60-Ti po jednej stronie zawiera dwuskładnikowy stop Ni40Cu60. W takim przypadku należy określić zgodnie z prawem zachowania masy możliwe miejsce przecięcia się ścieżki dyfuzji z granicą fazową. Dokonując obliczeń prawa zachowania masy na granicy, należy znaleźć wartość ułamka molowego Ni i Cu w stopie NiCu na granicy, tak aby wartość różniczki  $\frac{dX^{NiCu|\tau_4}}{dt}$  była dodatnia (równanie (329)). Dodatnia wartość prędkości przesuwania się granicy fazowej określa szybkość reakcji prowadzącej do wytworzenia kryształów fazy  $\tau_4$ .

$$\left(N_i^{NiCu} - N_i^{\tau_4}\right) \frac{dX^{NiCu|\tau_4}}{dt} = -D_i^{NiCu} \frac{\partial N_i^{NiCu}}{\partial x} + D_i^{\tau_4} \frac{\partial N_i^{\tau_4}}{\partial x} \quad \text{dla } i = Ni \quad (329)$$

Korzystając z równania (329), oszacowano wartości stężeń Cu oraz Ni, jakie należy przyjąć na granicy w dalszych obliczeniach:  $N_{Ni} = 21$ ,  $N_{Cu} = 79\%$  at.

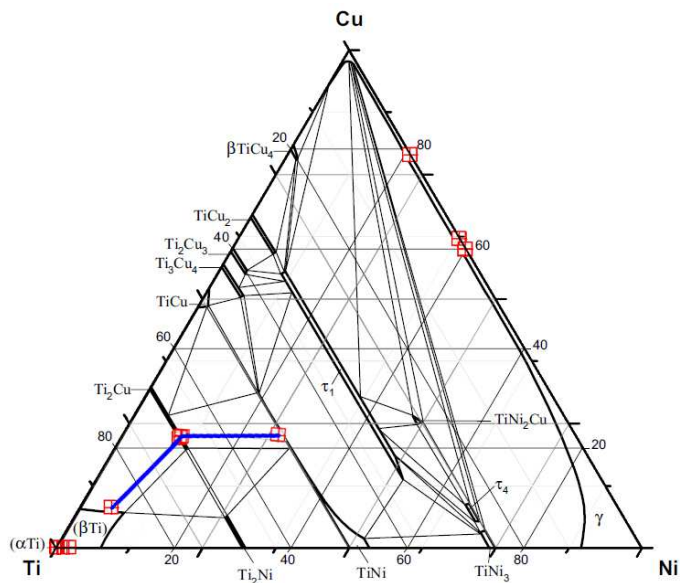
Dzięki znanym wartościom stężenia pierwiastków Ni i Cu w stopie NiCu oraz metodzie Darkena możliwe jest spełnienie warunku brzegowego, gdy ścieżka dyfuzji jest zbliżona do granicy międzyfazowej. Wyznaczono pierwszą konodę pomiędzy Ti i  $Ti_2Cu$  (rys. 93.).

Obliczenia realizowano przy uwzględnieniu warunków brzegowych Dirichleta. Wyznaczono początek drugiej konody łączącej  $Ti_2Cu$  i  $TiNi$  (rys. 94.)

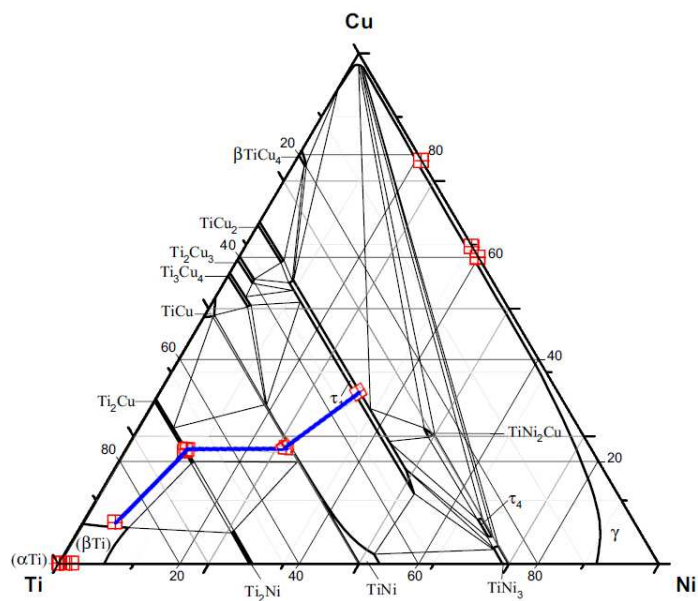


Rys. 93. Wykres równowagi fazowej układu trójskładnikowego Ti-Ni-Cu dla połączenia dyfuzyjnego Ni40Cu60-Ti – wyznaczona pierwsza konoda pomiędzy Ti i  $Ti_2Cu$





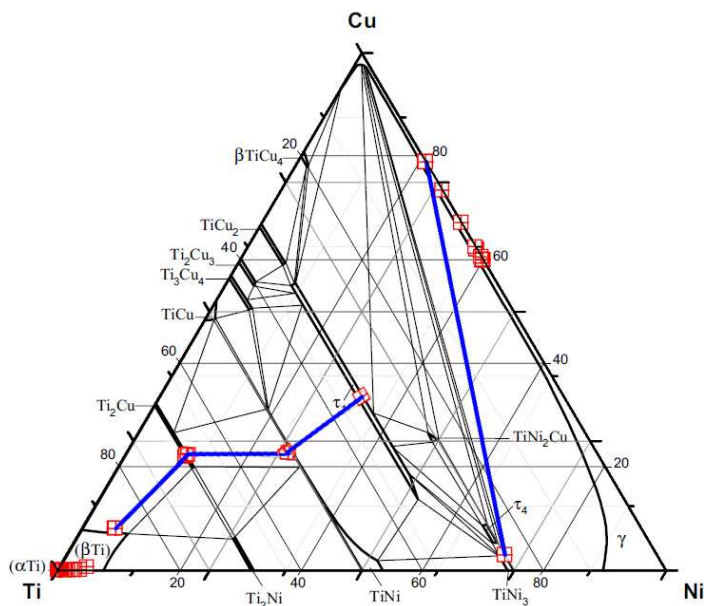
Rys. 94. Wykres równowagi fazowej układu trójskładnikowego Ti-Ni-Cu dla połączenia dyfuzyjnego Ni40Cu60-Ti – wyznaczono drugą konodę łączącą  $Ti_2Cu$  i  $TiNi$



Rys. 95. Wykres równowagi fazowej układu trójskładnikowego Ti-Ni-Cu dla połączenia dyfuzyjnego Ni40Cu60-Ti – wyznaczono konodę łączącą  $Ti$  i fazę  $\tau_1$

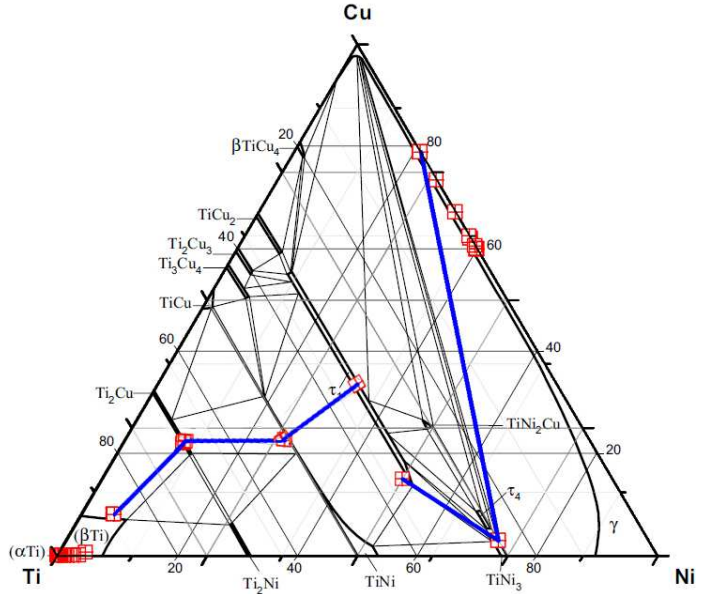
W kolejnych krokach zgodnie z algorytmem wyznaczono ścieżkę dyfuzji pomiędzy Ti a fazą  $\tau_1$  (rys. 95.)

Analiza prawa zachowania masy na granicy między fazami  $\tau_1$  i stopem NiCu wskazuje, że nie jest możliwy bezpośredni skok ścieżki dyfuzji między tymi składnikami faz. Gdyby takie połączenie było prawdziwe, prowadziłoby do zwiększenia objętości czystej miedzi w stopie CuNi. Analiza numeryczna wskazuje jednak, że w kolejnym kroku zostanie wykonany skok pomiędzy NiCu i  $\text{TiNi}_3$  (rys. 96.). Algorytm wyznacza ścieżkę dyfuzji pomiędzy  $\text{TiNi}_3$  a fazą  $\tau_1$  (rys. 97.).

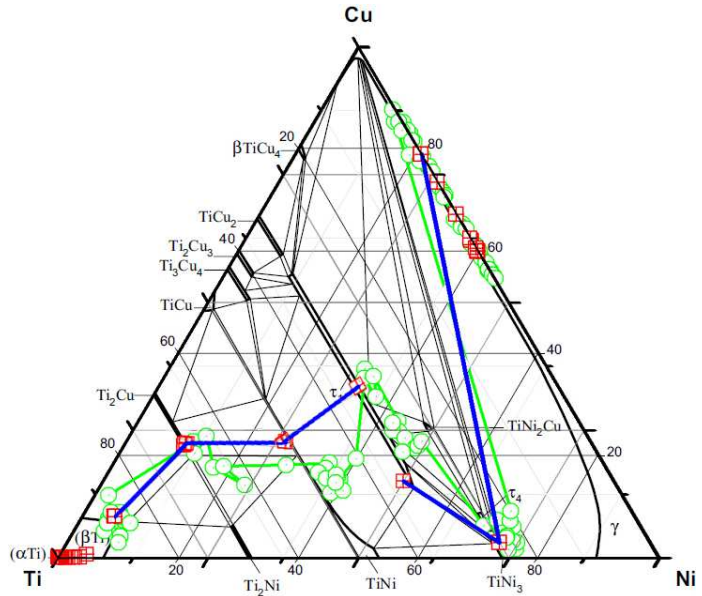


Rys. 96. Wykres równowagi fazowej układu trójskładnikowego Ti-Ni-Cu dla połączenia dyfuzyjnego  $\text{Ni}_{40}\text{Cu}_{60}\text{-Ti}$  – wyznaczono konodę łączącą NiCu i  $\text{TiNi}_3$

Analiza otrzymanych wyników pozwala na scharakteryzowanie sekwencji zarodkowania faz międzymetalicznych. W połączeniu dyfuzyjnym  $\text{Ni}_{40}\text{Cu}_{60}\text{-Ti}$  wyznaczono sekwencję  $\text{Ti} \rightarrow \text{Ti}_2\text{Cu} \rightarrow \text{TiNi} \rightarrow \tau_1$  oraz  $\text{NiCu} \rightarrow \text{TiNi}_3$ , a następnie połączenie faz  $\tau_1$  i  $\text{TiNi}_3$ . Na rysunku 98. porównano obliczoną ścieżkę dyfuzji z wynikami badań eksperymentalnych.



Rys. 97. Wykres równowagi fazowej układu trójskładnikowego Ti-Ni-Cu dla połączenia dyfuzyjnego Ni40Cu60-Ti – wyznaczono konodę łączącą  $\text{TiNi}_3$  i fazę  $\tau_1$



Rys. 98. Wykres równowagi fazowej układu trójskładnikowego Ti-Ni-Cu dla połączenia dyfuzyjnego Ni40Cu60-Ti: linia niebieska – obliczona ścieżka dyfuzji, linia zielona – eksperymentalna ścieżka dyfuzji

Przedstawiony algorytm umożliwił scharakteryzowanie ścieżki dyfuzji w wielofazowym układzie Ti-Ni-Cu. Porównanie wyników analizy numerycznej z wynikami badań eksperymentalnych wskazuje na poprawne matematyczne zdefiniowanie problemu transportu masy. Za pomocą algorytmu określono również kolejność powstawania kryształów faz międzymetalicznych.

## 5. Dodatkowe twierdzenia charakteryzujące ścieżkę dyfuzji

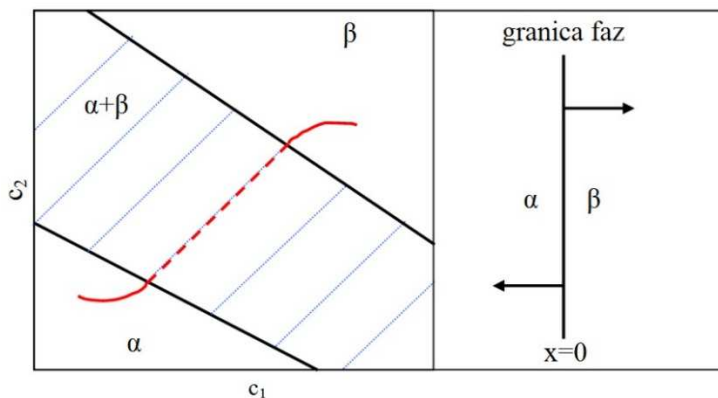
Na podstawie badań własnych autor proponuje dodatkowe twierdzenia charakteryzujące nierozwiązany dotychczas problem kolejności tworzenia kryształów nowych faz pośrednich w stopach trójskładnikowych oraz wyjaśnienia którądy przejdzie ścieżka dyfuzji na wykresie fazowym Gibbsa. Zapisano dodatkowe twierdzenia dotyczące ścieżki dyfuzji.

### Twierdzenie 29.

Kierunek głównego wektora własnego  $[\alpha_1]^{-1}$  o największym znaczeniu względem granicy faz determinuje utworzenie obszaru dwufazowego pomiędzy fazami  $\alpha$  i  $\beta$ .

Przyjęto założenie o lokalnej równowadze termodynamicznej. Możliwe są cztery różne przejścia ścieżki dyfuzji pomiędzy dwoma fazami  $\alpha$  i  $\beta$ :

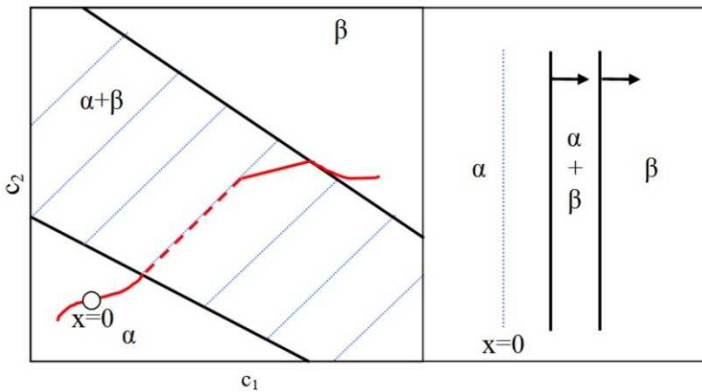
1. Ścieżka dyfuzji przechodzi przez konodę (rys. 99.).



Rys. 99. Schemat ścieżki dyfuzji przechodzącej przez konodę pomiędzy fazami  $\alpha$  i  $\beta$

Konoda określa płaszczyznę Matano. Granica międzyfazowa pomiędzy fazami  $\alpha$  i  $\beta$  przesuwa się w jednym kierunku, zgodnie ze zwrotem drugiego wektora własnego (założono, że wektory własne są kolejno uporządkowane względem wartości odpowiadających im wartości własnych). Wektory główne w fazie  $\alpha$  i  $\beta$  mają ten sam kierunek – równoległy do konody, natomiast ich zwrot jest przeciwny.

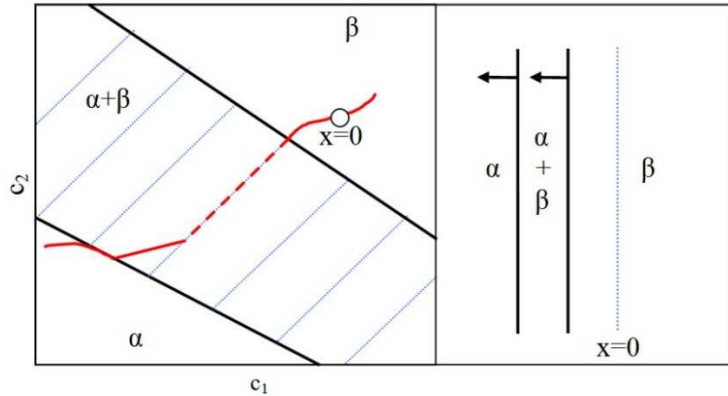
- Ścieżka dyfuzji od fazy  $\alpha$  przechodzi przez konodę, natomiast od fazy  $\beta$  tworzy się przestrzeń współlistnienia faz  $\alpha + \beta$  (rys. 100.).



Rys. 100. Schemat ścieżki dyfuzji przechodzącej od fazy  $\alpha$  przez konodę, od fazy  $\beta$  tworzy się przestrzeń dwufazowa  $\alpha + \beta$

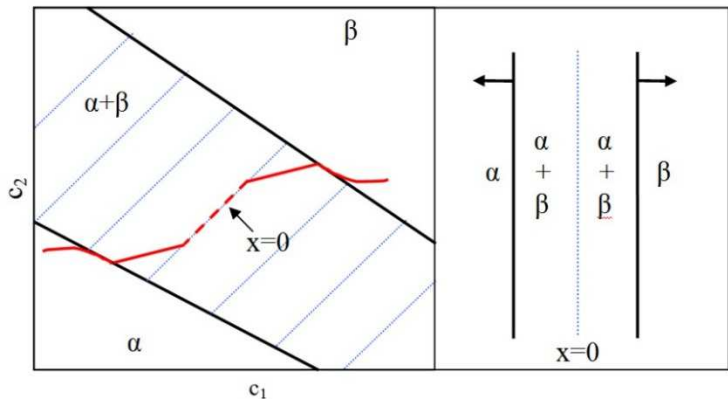
Granica międzyfazowa pomiędzy  $\alpha$  i  $\beta$  przesuwa się w kierunku fazy  $\beta$ . Proces dyfuzji powoduje utworzenie przestrzeni dwufazowej  $\alpha + \beta$ . Kierunek głównego wektora własnego w fazie  $\alpha$  jest równoległy do konody, natomiast kierunek tego wektora w fazie  $\beta$  jest prostopadły do konody. Wektor główny jest więc styczny do granicy międzyfazowej w fazie  $\beta$ .

- Ścieżka dyfuzji od fazy  $\beta$  przechodzi przez konodę, natomiast od fazy  $\alpha$  tworzy się przestrzeń współlistnienia faz  $\alpha + \beta$  (rys. 101.). Punkt 3. jest analogiczny do punktu 2.



Rys. 101. Schemat ścieżki dyfuzji przechodzącej od fazy  $\beta$  przez konodę, do fazy  $\alpha$  tworzy się przestrzeń dwufazowa  $\alpha + \beta$

4. Ścieżka dyfuzji zarówno od fazy  $\alpha$  i  $\beta$  przechodzi przez obszar dwufazowy  $\alpha + \beta$  (rys. 102.).



Rys. 102. Schemat ścieżki dyfuzji przechodzącej przez obszar dwufazowy  $\alpha + \beta$  od fazy  $\alpha$  i  $\beta$

Granice międzyfazowe pomiędzy fazami  $\alpha$  i  $\beta$  przemieszczają się w tym samym kierunku. Zwrot wektorów głównych w fazie  $\alpha$  i  $\beta$  jest jednak przeciwny. Powoduje to zwiększenie względnej objętości obszaru dwufazowego zarówno od fazy  $\alpha$ , jak i fazy  $\beta$ . Wektory główne od fazy  $\alpha$  i fazy  $\beta$  są styczne do granicy międzyfazowej – prostopadłe do konody.

Wykazano, że możliwa jest również geometryczna interpretacja twierdzenia 29. Obszar współistnienia faz  $\alpha + \beta$  tworzy się wtedy, kiedy ścieżka dyfuzji jest styczna do granicy międzyfazowej.

### **Twierdzenie 30.**

Maksymalna wartość produkcji entropii determinuje kierunek zmiany stężenia podczas procesu dyfuzji.

Twierdzenie to wynika z definicji produkcji entropii (rozdział 4.) oraz rozkładu macierzy wartości współczynnika dyfuzji na macierz diagonalną – wyznaczenie głównego wektora własnego. Największą wartością składową równania na produkcję entropii cechuje się strumień dyfuzji składnika o największej wartości współczynnika dyfuzji i gradientie stężenia. Ustalenie maksymalnej wartości produkcji entropii umożliwia więc wyznaczenie kierunku zmiany stężenia w procesie dyfuzji

### **Twierdzenie 31.**

Wartość produkcji entropii determinuje sekwencję przejścia ścieżki dyfuzji przez fazy międzymetaliczne.

W stopach dwuskładnikowych dla nieskończonego czasu trwania procesu dyfuzji zostaną utworzone wszystkie kryształy nowych faz pośrednich. Ustala się wartości produkcji entropii w fazie – określa się wartość strumienia dyfuzji, a więc wartość iloczynu współczynnika dyfuzji i gradientu stężenia składnika. Uzyskane wartości porządkuje się od największej do najmniejszej. Wyznacza się tym samym kolejność powstawania nowych faz pośrednich.

Należy podkreślić, że nie wszystkie fazy w stopach wieloskładnikowych są tworzone podczas procesu dyfuzji. Wyznaczenie kolejności zarodkowania kryształów nowych faz pośrednich jest trudne do prognozowania. Uwzględnienie twierdzenia 29. i 30. oraz wprowadzenie obliczeń zgodnie z algorytmem (podrozdział 4.8) pozwala jednak na scharakteryzowanie kolejności powstawania faz pośrednich.



## 6. Podsumowanie

Proces dyfuzji obecnie nie jest wystarczająco scharakteryzowany przy uwzględnieniu zależności fizycznych. Rozkłady wartości stężenia składnika można wyznaczyć w prosty sposób tylko w przypadku wieloskładnikowych układów jednofazowych metodą Darkena lub Onsagera. Dla wielofazowych układów dwuskładnikowych znane są metody matematyczne, za pomocą których można szacować sekwencje powstawania kryształów faz pośrednich oraz określać objętości tych nowo powstałych faz. Zwiększenie liczby składników powoduje podwyższenie stopnia złożoności modeli trudnych do realizacji numerycznej.

Przedstawione metody Onsagera i Darkena mogą stanowić podstawy matematycznego modelowania złożonych procesów określania dyfuzji m.in. do obliczenia stężenia składnika stopu w obszarze wielofazowym. Wyznaczenie wartości i wektorów własnych macierzy współczynników dyfuzji umożliwiło określenie głównego wektora składu. Wektor ten wskazuje miejsce przecięcia ścieżki dyfuzji z granicami faz.

Przedstawiono również metodę odwrotną, która definiuje współczynnik dyfuzji Wagnera. Metodą tą wyznacza się wartości współczynnika dyfuzji fazy układu, którą cechuje małe odstępstwo od składu stechiometrycznego.

Prowadzone rozważania wskazują jednocześnie na wiele nierozwiązanych zagadnień dotyczących ścieżki dyfuzji – kierunku przebiegu procesu. W monografii scharakteryzowano zależność opisującą maksimum produkcji entropii. Zastosowano ją do jednoznacznego wyznaczenia ścieżki dyfuzji w stopach wielofazowych. Produkcję entropii uwzględniono w procesie dyfuzji. Dzięki wprowadzeniu tej nowej dodatkowej zależności ustalono podstawy doboru przez naturę ścieżki dyfuzji. Przyjęta w obliczeniach produkcja entropii pozwoliła na wyznaczenie sekwencji powstawania faz międzymetalicznych podczas procesu dyfuzji.

W wyniku prowadzonych badań opracowano dodatkowe twierdzenia charakteryzujące ścieżkę dyfuzji. Dotyczyły one przede wszystkim nierozwiązanych zagadnień: możliwości tworzenia obszaru współistnienia faz i określenia przecięcia ścieżki dyfuzji z granicą międzyfazową. Rozwiązaniem zagadnienia jest geometryczne wyznaczenie ścieżki dyfuzji. Dla prostego przypadku obszar dwufazowy będzie utworzony, gdy ścieżka dyfuzji będzie styczną do granicy międzyfazowej. Oznacza to, że wektor główny (maksimum produkcji entropii, maksymalny strumień) jest prostopadły do konody pomiędzy dwoma sąsiednimi fazami. Przyjęto zatem hipotezę, że dzięki znanemu wektorowi głównemu składu można przewidywać przebieg ścieżki dyfuzji.

Należy jednak prowadzić dalsze badania nad uogólnieniem przedstawionego modelu ścieżki dyfuzji w celu wyznaczenia jej w układach  $r$ -składnikowych ( $r > 3$ ). Dodatkowo, model można uzupełnić o analizę matematyczną i numeryczną opisującą morfologię powstałych kryształów faz międzymetalicznych w przestrzeniach rzeczywistych – trójwymiarowych. W tym celu można uwzględnić metodę Phase-Field.

# Literatura

- [1] Mrowec S.: Teoria dyfuzji w stanie stałym. Państwowe Wydawnictwo Naukowe, Warszawa 1989.
- [2] Blicharski M.: Wstęp do inżynierii materiałowej. Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Kraków 2006.
- [3] Jarzębski Z.M.: Dyfuzja w metalach i stopach. Wydawnictwo Śląsk, Katowice 1987.
- [4] Zener C: Imperfections in nearly perfect crystals. J.Wiley and Sons, New York 1952.
- [5] Wert C.A., Zener C.: Interstitial atomic diffusion coefficients. Phys. Rev. 76 (1949) 1169-1175.
- [6] Fick A.E.: Über diffusion. Prog. Ann, 94 (1855) 59
- [7] Wierzba B: Modelowanie procesów transportu masy. Oficyna Wydawnicza Politechniki Rzeszowskiej, Rzeszów 2016.
- [8] Kirkendall E.O.: Diffusion of zinc in alpha brass. Trans AIME 147 (1942) 104.
- [9] Sieniawski J., Cyunczyk A.: Fizykochemia przemian fazowych. Oficyna Wydawnicza Politechniki Rzeszowskiej, Rzeszów 2008.
- [10] Darken L.S.: Diffusion, mobility and their interrelation through free energy in binary metallic systems. Trans. AIME 174 (1948) 184.
- [11] Schiesser W.E.: The numerical method of lines. Academic Press, San Diego 1991.
- [12] Jankowscy J.M.: Przegląd metod numerycznych. Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Warszawa 1981.
- [13] Kirkaldy J.S., Brown L.C: Diffusion behaviour in ternary, multiphase systems. Can. Met. Quart. 1 (1963) 89-115.
- [14] van Loo F.J.J.: Multiphase diffusion in binary and ternary solid-state systems. Prog. Solid State Chem. 20 (1990) 47-99.
- [15] Tkacz-Śmiech K., Wierzba B., Nowotnik A., Danielewski M: Modelowanie i symulacje obróbki cieplno-chemicznej superstopów na bazie niklu. Inżynieria Materiałowa 33 (2012) 613-617.
- [16] Kirkaldy J.S., Brown L.S: Diffusion in the condensed state. Can. Metall. Q. 2 (1963) 89.
- [17] Morral J.E.: Diffusion path theorems for ternary diffusion couples. Met. Mat. Trans. A 43A (2012) 3462.
- [18] 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.
- [19] Kulkarni Nagraj S., Iswaran C.V., DeHoff Robert T.: Intrinsic diffusion simulation for single-phase, multicomponent systems. Acta Materialia 53 (2005) 4097.
- [20] Gusak A.M., Storozhuk N.V.: Competition of  $K$  and  $F$  sinks during void formation. The Physics of Metals and Metallography 114 (2013) 197.

- [21] Fischer F.D., Svoboda J.: Diffusion of elements and vacancies in multi-component systems. *Progress in Material Science* 60 (2014) 338.
- [22] 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.
- [23] Brenner H.: Proposal of a critical test of the Navier-Stokes-Fourier paradigm for compressible fluid continua. *Int. J. Eng. Sci.* 54 (2012) 67.
- [24] Murch G.E., Belova I.V.: Phenomenological coefficients in solid-state diffusion. An introduction. *Diffusion Fundamentals* 2 (2005) 8.1-8.13.
- [25] Manning J.R.: Correlation effects and activation energies for diffusion in alloys. *Z. Naturforsch.* 26a (1971) 69.
- [26] Danielewski M., Wierzba B.: Thermodynamically consistent bi-velocity mass transport phenomenology. *Acta Materialia* 58 (2010) 6717.
- [27] Prigogine I., Defay R.: *Chemical thermodynamics*. Longmans Green and CO, London 1951.
- [28] Danielewski M., Wierzba B.: Modeling the interdiffusion and reactive-diffusion processes in multicomponent systems. *MMTB* 39 (2008) 629-638.
- [29] Hopfe W.D., Morral J.E.: Zigzag diffusion paths in multiphase diffusion couples. *Acta Metall. Mater.* 42 (1994) 3887.
- [30] Chorin A.J., Marsden J.E.: *A mathematical introduction to fluid mechanics*. Springer-Verlag, New York 1990.
- [31] Gelfand I.M.: *Wykłady z algebry liniowej*. PWN, Warszawa 1974.
- [32] Kirkaldy K.S., Young D.J.: *Diffusion in the condensed state*. Institute of Metals, London 1987.
- [33] Thompson M.S., Morral J.E.: The effect of composition on interdiffusion in ternary alloys. *Acta Metall.* 34 (1986) 339.
- [34] Danielewski M., Wierzba B.: The unified description of interdiffusion in solids and liquids. *Journal of Phase Equilibria and Diffusion* 26 (2005), 573.
- [35] Balluffi R.W., Allen S.M., Carter W.C., Kemper R.A.: *Kinetics of Materials*. J. Wiley & Sons, New York 2005.
- [36] Gusak A., Wierzba B., Danielewski M.: Competition between Kirkendall shift and backstress in interdiffusion revisited – simple analytic model. *Phil. Mag.* 94 (2014) 1153.
- [37] Wierzba B., Wędrychowicz S., Nowak W.J., Wierzba P., Grzesik Z.: The voids formation in Ni–Cu alloys. *International Journal for Multiscale Computational Engineering* 15 (2017) 285.
- [38] Sieniawski J., Cyunczyk A.: *Fizykochemia przemian fazowych*. Oficyna Wydawnicza Politechniki Rzeszowskiej, Rzeszów 2008.
- [39] Wierzba B., Skibiński W., Wędrychowicz S., Wierzba P.: The voids kinetic during diffusion process. *Physica A* 433, (2015), 268.
- [40] Stoloff N.S.: Iron aluminides. Present status and future prospects. *Mater. Sci. Eng.* A258 (1998) 1.
- [41] 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.
- [42] Kirkendall E.O.: Diffusion of zinc in alpha brass. *Trans AIME*, 147 (1942) 104.

- [43] Wierzba B., Skibiński W.: The intrinsic diffusivities in multi component systems. *Physica A* 440 (2015) 100.
- [44] Tu K.N., Mayer J.W., Feldman L.C.: *Electronic thin film science for electrical engineers and materials scientists*. Macmillan, New York 1992.
- [45] Kattner U.R.: The thermodynamic modeling of multicomponent phase equilibria. *JOM*, 49 (1997) 14.
- [46] Raghavan V.: Al-Cu-Ni (Aluminum-Copper-Nickel). *JPEDAV* 27 (2006) 389.
- [47] Rabkin E., Semenov V.N., Winkler A.: Percolation effects during interdiffusion in the Cu-NiAl system. *Acta Materialia* 50 (2002) 3227.
- [48] Karunaratne 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
- [49] Gusak A.M.: *Diffusion-controlled solid state reactions in alloys. Thin Films, and Nanosystems*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co, Germany 2010.
- [50] Gupta P.K., Cooper A.R.: The [D] matrix for multi-component diffusion. *Physica* 54 (1971) 39.
- [51] Wierzba B., Tkacz-Śmiech K.: Diffusion zone formation in aluminized MAR-247 from Bi-velocity Phase Field Method. *Physica A* 392 (2013) 1100.
- [52] Wierzba B., Tkacz-Śmiech K., Nowotnik A.: Reactive mass transport during the aluminization of Rene-80. *Chem. Vap. Deposition* 19 (2013) 267.
- [53] 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.
- [54] Danielewski M., Wierzba B.: The unified description of interdiffusion in solids and liquids. *Journal of Phase Equilibria and Diffusion* 26 (2005) 573.
- [55] Boltzmann L.: Zur Integration der Diffusionsgleichung bei Variablen Diffusions-coefficienten. *Ann. Physik.* 53 (1894) 959.
- [56] Matano C.: On the relation between the diffusion-coefficients and concentrations of solid metals (the nickel-copper system). *Jap. J. Phys.* 8 (1933) 109.
- [57] Sauer F., Freise V.: Diffusion in binären Gemischen mit Volumenänderung. *Z. Electrochem* 66 (1962) 353.
- [58] Wagner C.: The evaluation of data obtained with diffusion couples of binary single-phase and multiphase systems. *Acta Metallurgica* 17 (1969) 99.
- [59] Paul A.: *The Kirkendall effect in solid state diffusion*. Technische Universiteit Eindhoven, Netherlands 2004.
- [60] De Groot S.R., Mazur P.: *Non-Equilibrium Thermodynamics*. North-Holland, Amsterdam 1962.
- [61] Balluffi R.W., Allen S.M., Carter W.C., Kemper R.A.: *Kinetics of Materials*. J. Wiley & Sons, New York 2005.
- [62] Wierzba B., Nowak W. J., Serafin D.: The interface reaction between Titanium and Iron-Nickel alloys. *HTMP 2018 (w druku)*.
- [63] Wierzba B., Nowak W.J., Serafin D.: The sequence of the phase growth during diffusion in Ti based systems. *HTMP 2018 (w druku)*.
- [64] Wierzba B.: Phase competition in ternary Ti-Ni-Al system. *Physica A* 454 (2016) 110-116.

- [65] 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.
- [66] Rhines F.N.: Quantitative microscopy. *Metals Technology*, Feb. 1940.
- [67] Clark J.B., Rhines F.N.: Diffusion layer formation in the ternary system aluminum–magnesium–zinc. *Trans. ASM* 51 (1959) 199.
- [68] Opial Z., Algebra wyższa. PWN, Warszawa 1974.
- [69] Fujita H., Gosting L.: An exact solution of the equations for free diffusion in three-component systems with interacting flows, and its use in evaluation of the diffusion coefficients. *J. Am. Chem. Soc.* 79 (1956) 1099-1106.
- [70] Wierzba B., Skibiński W.: The interdiffusion in copper-nickel alloys. *Journal of Alloys and Compounds* 687 (2016) 104-108.
- [71] Bielański A.: Podstawy chemii nieorganicznej. PWN, Warszawa 2002.
- [72] Yeung C.W., Hopfe W.D., Morral J.E., Romig Jr A.D.: Interdiffusion in high temperature two phase Ni–Cr–Al Coating Alloys. *Mater. Sci. Forum* 163-165 (1994) 5.
- [73] Callen H.B.: Thermodynamics and an introduction to thermostatistics. J. Wiley & Sons, New York 1985.
- [74] Gyarmati I.: Nonequilibrium thermodynamics. Springer, Berlin 1970.
- [75] Ziegler H.: A possible generalization of Onsager's theory. *Progress in Solid Mechanics* 4 (1963) 2.
- [76] Wierzba B.: The Kirkendall effect in single-phase multicomponent systems. Dependence on drift and entropy distribution. *Phil. Mag.* 94 (2014) 611.
- [77] Wierzba B., Danielewski M.: Entropy production during interdiffusion under internal stress. *Phil. Mag.* 91 (2011) 3228.
- [78] Nernst W.: Die elektromotorische Wirksamkeit der Ionen. *Z. Phys. Chem. (N.F.)* 4 (1889) 129.
- [79] Planck M.: Ueber die Erregung von Electricitat und Wärme in Electrolyten. *Annu. Rev. Phys. Chem.* 40 (1890) 561.
- [80] Prigogine I., Defay R., Chemical thermodynamics. Longmans Green and Co, London 1954.
- [81] Barin I.: Thermochemical data of pure substances, third ed. VCH Publishers Inc., New York 1995.
- [82] Riani P., Cacciamani G., Thebaut Y., Lacaze J.: Phase equilibria and phase transformations in the Ti-rich corner of the Fe–Ni–Ti system. *Intermetallics* 14 (2006) 1226.

# Ścieżka dyfuzji w trójskładnikowych układach równowagi fazowej

## Streszczenie

W monografii przedstawiono najnowsze trendy 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 metody Darkena i Onsagera. Metody te umożliwiają matematyczne sformułowanie procesu transportu masy w układach jednofazowych. W stopach wielofazowych matematyczne modele są dużo bardziej skomplikowane. W wielofazowych układach dwuskładnikowych znane są metody matematyczne szacowania sekwencji powstawania kryształów faz pośrednich oraz określania objętości tych nowo powstałych faz. Zwiększenie liczby składników powoduje podwyższenie stopnia złożoności modeli trudnych do realizacji numerycznej.

Przedstawione metody Onsagera i Darkena mogą stanowić podstawy matematycznego modelowania złożonych procesów dyfuzji, m.in. do obliczenia stężenia składnika stopu w obszarze wielofazowym. Wyznaczenie wartości i wektorów własnych macierzy współczynnika dyfuzji umożliwia określenie głównego wektora składu. Wektor ten wskazuje miejsce przecięcia ścieżki dyfuzji z granicami faz.

W monografii przedstawiono twierdzenia charakteryzujące ścieżkę dyfuzji w stopach trójskładnikowych. Dodatkowo, na podstawie badań własnych zaproponowano trzy dodatkowe twierdzenia definiujące wyznaczenie wektora składu. Zdefiniowano również warunki, które prowadzą do utworzenia obszaru dwufazowego. Pokazano, że wartość produkcji entropii determinuje sekwencję przejścia ścieżki dyfuzji przez fazy międzymetaliczne.

W monografii szczególnie nacisk położono na ilościowe modele transportu masy. Opracowanie takich modeli fizycznych wymaga zarówno zastosowania rozległej wiedzy doświadczalnej, jak i matematycznej. Główną trudnością jest duża złożoność opisywanych problemów oraz nie zawsze rozwiązane podstawy fizyczne procesu.

## **The diffusion path in the ternary systems**

### **A b s t r a c t**

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, Darken and Onsager models are presented in the monograph. This models are used to calculate the diffusion process in one-phase systems. In multiphase systems the models are much more complicated. In multiphase two component systems the mathematical description allow to determine the unknown competition and kinetic of phases. However, in three component multiphase systems such methods are not known. The mathematical description is much more complicated.

The generalized Darken and Onsager methods can be the basis of for modeling of multi-component and multiphase diffusion process. They allow for the determination of the concentration in each phase as well as in two-phase region. It was shown, that the determination of the vector and eigenvalue of the diffusion matrix allow for definition of the main composition vector. This vector determine the position of the intersection of the phase boundary with the diffusion path.

In the monograph the theorems describing the diffusion path in ternary systems was presented. Additionally, the 3 new theorems was proposed. This theorems define the composition vector based on the entropy production calculations. It was presented, that the entropy production determine the competition of the phases in ternary systems.

The monograph shows the quantitative models of the diffusion process (mass transport problems). Presented models are characterized by high complexity of mathematical treatment.