



Akademia Górniczo – Hutnicza
im. Stanisława Staszica w Krakowie
Wydział Inżynierii Metali i Informatyki Przemysłowej

PRACA DOKTORSKA

Autor: mgr Bartłomiej Wierzba

Tytuł: Pole naprężeń generowane dyfuzją w układzie
powłoka-podłoże.

Promotor: Prof. dr hab. inż. Maciej Pietrzyk

Kraków 2006

SPIS TREŚCI

1. Spis oznaczeń i symboli	4
2. Wstęp i cel pracy	8
3. Przegląd literatury	11
3.1. Historia metody Darkena	11
3.2. Przegląd modeli opisujących dyfuzję w polu naprężeń	16
3.2.1. Model Larche'go Cahna	17
3.2.2. Model Stephensona	19
3.2.3. Model Beke'go	21
3.2.4. Inne modele	22
4. Pole naprężeń generowane dyfuzją. Model matematyczny	24
4.1. Równanie konstytutywne na strumień	24
4.1.1. Strumień dyfuzyjny	25
4.1.2. Strumień unoszenia	27
4.1.3. Strumień całkowity	28
4.2. Równanie bilansu masy	28
4.3. Relacje pomiędzy naprężeniami i odkształceniami	30
4.4. Potencjał mechaniczny	31
4.5. Równanie ruchu	32
4.6. Równanie energii	34
4.6.1. Podział równania energii	37
4.7. Warunki początkowe i brzegowe	38
4.8. Sformułowanie modelu	40
5. Rozwiązanie modelu	43
5.1. Metoda Różniczkowo Różnicowa (MRR)	43
6. Badania dyfuzji wzajemnej w układach Cu-Fe-Ni oraz Cr-Fe-Ni	46
6.1. Badanie dyfuzji wzajemnej w układzie Cu-Fe-Ni	46
6.2. Badanie dyfuzji wzajemnej w układzie Cr-Fe-Ni	49
7. Modelowanie dyfuzji wzajemnej z uwzględnieniem naprężeń w układach idealnych, zamkniętych	53
7.1. Porównanie obliczeń z modelem Beke'go. Dyfuzja wzajemna w układzie Si-Ge	54
7.2. Zastosowania	60
8. Modelowanie dyfuzji wzajemnej z uwzględnieniem naprężeń w układach nieidealnych, zamkniętych	61
8.1. Dyfuzja wzajemna w układzie Cu-Fe-Ni	62

8.2. Dyfuzja wzajemna w układzie Cr-Fe-Ni	77
8.3. Zastosowania	81
9. Dyskusja, porównanie z modelami literaturowymi	83
10. Podsumowanie i wnioski	86
11. Dalsze kierunki badań	88
12. Literatura	89

1. Spis oznaczeń i symboli

$\Sigma(t)$	- dziedzina problemu, $\Sigma(t) \subset \mathbb{R}^3$,
$\partial\Sigma(t)$	- brzeg dziedziny $\Sigma(t)$,
$\Sigma_i(t)$	- podprzestrzeń dziedziny $\Sigma(t)$, $\Sigma_i(t) \subset \Sigma(t)$,
$c_i(t, x)$	- stężenie molowe i -tego składnika, $c_i : [0, \infty) \times \Sigma \rightarrow [0, \infty)$,
$c(t, x)$	- stężenie molowe mieszaniny $\left(c = \sum_{i=1}^r c_i = \sum_{i=1}^r \frac{\rho_i}{M_i} \right)$, $c : [0, \infty) \times \Sigma \rightarrow [0, \infty)$,
$\rho_i(t, x)$	- gęstość i -tego składnika ($\rho_i = M_i c_i$), $\rho_i : [0, \infty) \times \Sigma \rightarrow [0, \infty)$,
$\rho(t, x)$	- gęstość mieszaniny, $\rho : [0, \infty) \times \Sigma \rightarrow [0, \infty)$,
$N_i(t, x)$	- ułamek molowy i -tego składnika $\left(N_i = \frac{c_i}{c} \right)$, $N_i : [0, \infty) \times \Sigma \rightarrow [0, 1]$,
M_i	- Masa molowa i -tego składnika, $M_i \in (0, \infty)$,
$\mathbf{v}_i^d(t, x)$	- prędkość dyfuzji i -tego składnika, $\mathbf{v}_i^d : [0, \infty) \times \Sigma \rightarrow \mathbb{R}^3$,
$\mathbf{v}_i(t, x)$	- prędkość całkowita i -tego składnika, $\mathbf{v}_i : [0, \infty) \times \Sigma \rightarrow \mathbb{R}^3$,

- $\boldsymbol{v}^\sigma(t, x)$ - prędkość deformacji,
 $\boldsymbol{v}^\sigma : [0, \infty) \times \Sigma \rightarrow \mathbb{R}^3$,
- $\boldsymbol{v}^D(t, x)$ - prędkość Darkena,
 $\boldsymbol{v}^D : [0, \infty) \times \Sigma \rightarrow \mathbb{R}^3$,
- $\boldsymbol{v}^{drift}(t, x)$ - prędkość dryftu,
 $\boldsymbol{v}^{drift} : [0, \infty) \times \Sigma \rightarrow \mathbb{R}^3$,
- $\boldsymbol{v}(t, x)$ - prędkość całkowita układu,
 $\boldsymbol{v} : [0, \infty) \times \Sigma \rightarrow \mathbb{R}^3$,
- $\boldsymbol{J}_i^d(t, x)$ - strumień dyfuzji i -tego składnika,
 $\boldsymbol{J}_i^d : [0, \infty) \times \Sigma \rightarrow \mathbb{R}^3$,
- $\boldsymbol{J}_i^D(t, x)$ - strumień Darkena i -tego składnika,
 $\boldsymbol{J}_i^D : [0, \infty) \times \Sigma \rightarrow \mathbb{R}^3$,
- $\boldsymbol{J}_i(t, x)$ - strumień całkowity i -tego składnika,
 $\boldsymbol{J}_i : [0, \infty) \times \Sigma \rightarrow \mathbb{R}^3$,
- $B_i(N_1, \dots, N_r)$ - ruchliwość i -tego składnika,
 $B_i : \prod_{k=1}^r [0, 1] \rightarrow [0, \infty)$,
- $D_i(N_1, \dots, N_r)$ - współczynnik dyfuzji i -tego składnika,
 $D_i : \prod_{k=1}^r [0, 1] \rightarrow [0, \infty)$,
- $\mu_i^{ch}(N_1, \dots, N_r)$ - potencjał chemiczny i -tego składnika,
 $\mu_i^{ch} : \prod_{k=1}^r [0, 1] \rightarrow \mathbb{R}$,
- $\mu_i^m(t, x)$ - potencjał mechaniczny i -tego składnika,
 $\mu_i^m : [0, \infty) \times \Sigma \rightarrow \mathbb{R}$,
- $\Omega_i^V(t, x)$ - objętość molowa i -tego składnika (dla $p = 1$ bara),
 $\Omega_i^V : [0, \infty) \times \Sigma \rightarrow [0, \infty)$,

$\Omega(t, x)$ - objętość molowa stopu,

$$\Omega : [0, \infty) \times \Sigma \rightarrow [0, \infty),$$

$\mathbf{u}(t, x)$ - wektor przemieszczeń,

$$\mathbf{u} : [0, \infty) \times \Sigma \rightarrow \mathbb{R}^3,$$

$\boldsymbol{\sigma}(t, x)$ - tensor naprężeń,

$$\boldsymbol{\sigma} : [0, \infty) \times \Sigma \times \Sigma \rightarrow \mathbb{R}^3 \times \mathbb{R}^3,$$

$\sigma_{ij}(t, x)$ - składowe tensora naprężeń,

$\boldsymbol{\varepsilon}(t, x)$ - tensor odkształceń,

$$\boldsymbol{\varepsilon} : [0, \infty) \times \Sigma \times \Sigma \rightarrow \mathbb{R}^3 \times \mathbb{R}^3,$$

$\varepsilon_{ij}(t, x)$ - składowe tensora odkształceń,

$p(t, x)$ - ciśnienie,

$$p : [0, \infty) \times \Sigma \rightarrow \mathbb{R},$$

λ, μ - współczynniki Lamego,

$$\lambda, \mu \in (0, \infty),$$

E - moduł Younga,

$$E \in (0, \infty),$$

ν - liczba Poissona,

$$\nu \in (0, \infty),$$

$\mathbf{f}^{ext}(t, x)$ - siły zewnętrzne działające na ciało,

$$\mathbf{f}^{ext} : [0, \infty) \times \Sigma \rightarrow \mathbb{R}^3$$

η - kinetyczny współczynnik lepkości,

$$\eta \in (0, \infty),$$

$\frac{D}{Dt}\Big|_{\mathbf{v}} = \frac{\partial}{\partial t} + \text{grad} \cdot \mathbf{v}$ - definicja pochodnej w sensie Lagrange'a względem prędkości \mathbf{v} ,

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

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

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

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

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

2. Wstęp i cel pracy

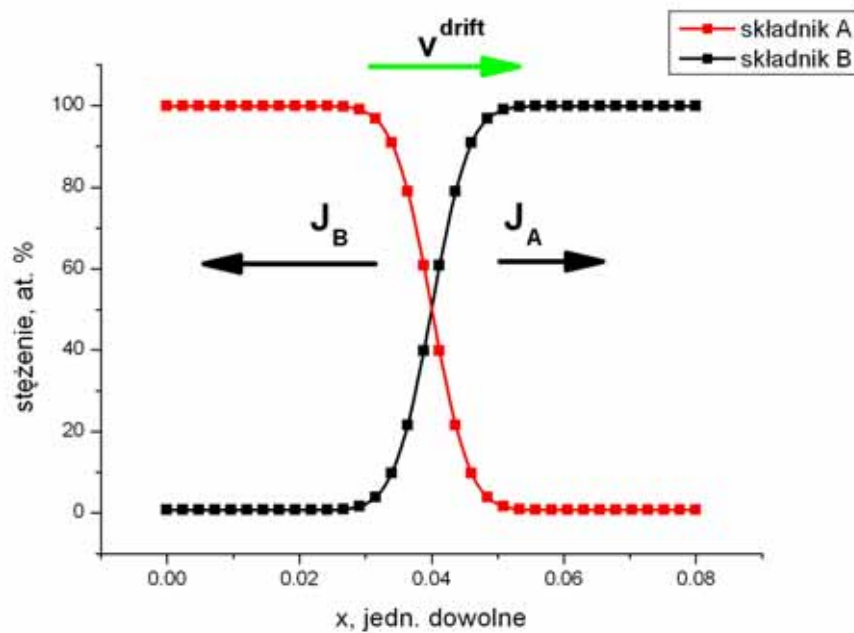
Doświadczenia przeprowadzane w XIX wieku pokazały, że zjawisko dyfuzji zachodzi nie tylko w gazach i cieczach, ale również w ciałach stałych. W 1855 roku Fick sformułował równania empiryczne określane dziś jako prawa Ficka¹ [25].

Całkowicie nowe podejście do zjawiska dyfuzji w układach wieloskładnikowych zapoczątkował swoim doświadczeniem Kirkendall. Eksperyment polegał na zbadaniu zjawiska dyfuzji pomiędzy Cu i Zn. Kirkendall wraz ze swoją studentką Alice Smigelskas [80] pokazał, że wakancje odgrywają decydującą rolę w zjawisku dyfuzji wzajemnej. W 1946 roku Kirkendall pokazał doświadczalnie, że zjawisko dyfuzji wzajemnej generuje ruch ośrodka. Wykazał on, że różne strumienie dyfuzyjne składników powodują przybywanie atomów (tworzenie węzłów sieci krystalicznej) po jednej stronie początkowej płaszczyzny kontaktu pary dyfuzyjnej i ich ubywanie po drugiej (anihilację węzłów sieci). Wnioskiem z tego doświadczenia było to, że podczas dyfuzji wzajemnej występuje ruch ośrodka (dryft, unoszenie) powodujący przesunięcie markerów. Od tego odkrycia zjawisko ruchu ośrodka podczas dyfuzji nazywamy zjawiskiem (efektem) Kirkendalla. Doświadczenia Kirkendalla odegrały decydującą rolę w rozwijaniu się teorii dyfuzji wzajemnej. W 1948 roku Darken wyjaśnił efekt Kirkendalla, poprzez zapostulowanie istnienia lokalnej prędkości dryftu w materiale [19] (dziś zwanej także prędkością Darkena, Kirkendalla, dryftu, unoszenia), Rys. 1. Zatem Darken prawie po wieku od odkrycia Ficka wykazał, że dyfuzja w ciele stałym jest jakościowo podobna do dyfuzji w cieczach. W dzisiejszych czasach prędkość Darkena (dryftu) jest powszechnie akceptowana przez naukowców, a przez niektórych nazywana jest konwekcją przez analogię do cieczy i gazów [85].

¹ I Prawo Ficka: $\mathbf{J} = -D \frac{\partial c}{\partial x}$

II Prawo Ficka: $\frac{\partial c}{\partial t} = -D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}$,

gdzie: \mathbf{J} , c , D oznacza odpowiednio strumień dyfuzji, stężenie oraz współczynnik dyfuzji.



Rys. 1. Efekt Kirkendalla w parze dyfuzyjnej złożonej z dwóch składników.

Problem dyfuzji wzajemnej i naprężeń można ogólnie określić jako mechanochemię faz skondensowanych. Problem był rozważany przez nieliczną grupę naukowców. Jednymi z pierwszych, a zarazem determinującymi aktualny stan wiedzy, są modele opublikowane przez Larche'go i Cahna [52,53,54], Stephensona [85] i Beke'go [4]. Modele te są w znacznym stopniu uproszczone uwzględniają, bowiem jedynie odkształcenia wywołane lepkością i praktycznie nie uwzględniają zmiany objętości.

Celem niniejszej pracy jest zastosowanie uogólnionej metody Darkena do modelowania (symulowania) złożonych procesów dyfuzyjnych w układach wieloskładnikowych z uwzględnieniem naprężeń (zmiany objętości) i lepkości oraz doświadczalne potwierdzenie efektywności modelu. Praca bazuje na równaniu bilansu pędu oraz energii mieszaniny/stopu, w której zachodzi dyfuzja. Bilans pędu oraz energii mieszaniny, w której zachodzi dyfuzja, implikuje pojawienie się nowego członu w równaniach Naviera-Lamé'go, mianowicie członu dyfuzyjnego. Poprawka ta oferuje nowe możliwości, pozwala modelować złożone procesy dyfuzyjnego transportu masy z uwzględnieniem generowanych w układzie naprężeń. Model jest zaimplementowany w formie rozwiązania numerycznego. Weryfikacja prezentowanej metody przeprowadzona jest dla wybranych materiałów.

Oprócz wartości poznawczej wyniki tych badań mają duże znaczenie aplikacyjne. Badane stale, AISI 304 oraz AISI 310S, pomimo szerokiego ich stosowania, są mało poznane pod względem własności transportowych oraz mechanicznych w 1373 K, a zrozumienie złożonych procesów transportowych oraz możliwość ilościowego opisu procesów dyfuzyjnych pozwoli zoptymalizować właściwości fizykochemiczne tych materiałów oraz prognozować ich zachowanie w dowolnie długich okresach czasu.

Praktycznym zastosowaniem opracowanej metody i oprogramowania jest możliwość przewidywania naprężeń w układzie powłoka-podłoże. W konsekwencji powstało narzędzie, pozwalające na wspomaganie projektowania technologii obróbki powierzchniowej materiałów. Pozwoli to na uzyskiwanie lepszych własności warstwy wierzchniej poprzez kontrolę procesów dyfuzji. Praktyczne zastosowanie powłok znajduje zastosowanie między innymi w przemyśle lotniczym (łopatki turbin), chemicznym i w energetyce. Dyfuzja determinuje często stabilność materiałów kompozytowych pracujących w wysokich temperaturach i wielu innych. We wszystkich wyżej wymienionych przypadkach istotnym czynnikiem degradacji jest dyfuzja pomiędzy materiałami o różnym składzie (stabilność termiczna układu materiał-powłoka ze względu na dyfuzję) i naprężenia powodujące pękanie, deformację itd.

Praca została podzielona na następujące zagadnienia. W rozdziale 3 przedstawiono rys historyczny dotyczący problemu dyfuzji, który doprowadził do powstania modelu Darkena. Ponadto, na podstawie ogólnych praw zachowania masy oraz pędu ośrodka, przedstawione są dotychczasowe modele opisujące dyfuzję w polu naprężeń. Rozdział 4 zawiera model prezentowany w tej pracy. Model ten bazuje na pełnych prawach (bez uproszczeń) zachowania masy, pędu oraz energii mieszaniny. W rozdziale 5 zostało przedstawione numeryczne rozwiązanie modelu za pomocą metody różniczkowo różnicowej (MRR). Rozdział 6 zawiera opis metody doświadczalnej wykonanej w celu doświadczalnego uzyskania profili dyfuzyjnych. Rozdziały 7 oraz 8 przedstawiają wyniki porównania doświadczeń z wynikami uzyskanymi z modelu. Pokazano różnicę pomiędzy układami idealnymi oraz nieidealnymi. Kolejny rozdział zawiera zwięzłe porównanie z dotychczasowymi modelami opisującymi problem dyfuzji pod wpływem naprężeń. W rozdziale 10 zostało umieszczone podsumowanie oraz wnioski wynikające z niniejszej pracy. Kolejny rozdział zawiera propozycję dalszych kierunków badań oraz propozycje rozwinięcia przedstawionego w pracy modelu. Rozdział 12 zawiera spis literatury.

3. Przegląd literaturowy

W rozdziale tym przedstawiony zostanie rys historyczny dotyczący problemu dyfuzji prowadzący do zdefiniowania matematycznego modelu Darkena. Przedstawione zostaną również modele, które najbardziej determinują aktualny stan wiedzy na temat procesu dyfuzji w polu naprężeń.

3.1. Historia metody Darkena

Najwcześniejsze obserwacje procesu transportu masy (jeszcze nie zdefiniowane jako dyfuzja) były opublikowane w 1684 roku przez Boyla [7]. Boyle opublikował swoje obserwacje dotyczące reakcji pomiędzy chromem, a siarką lub arsenikiem.

„istnieje proces powodujący... iż ciało stałe (siarka lub arsen) można rozpuścić w porach metalu (miedzianej monety) nadając jej trwały kolor... Aby przekonać niedowiarków, iż barwnik (siarka lub arsen) faktycznie uległ rozpuszczeniu w objętości metalu, a nie zabarwił jedynie powierzchni monety, pragnę podkreślić, że ćwierćpęsetka nie została stopiona... Obserwacja przekroju jasno pokazała, że złoty kolor wniknął na znaczną głębokość pod powierzchnią monety.,,

Dopiero po niemal dwóch wiekach zaczęto prowadzić bardziej systematyczne badania na temat dyfuzji. Głównym powodem był brak metod opisu ilościowego oraz praw przy pomocy których można było przedstawić wyniki doświadczalne.

W 1805 roku powstało równanie dyfuzji, tak zwane prawo Fouriera [27]:

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \kappa \operatorname{div} \operatorname{grad} T \quad (1)$$

Było ono podstawą dla teoretycznych i doświadczalnych badań procesów dyfuzyjnego przenoszenia ciepła. Ilościowe opisy procesu dyfuzji w gazach zapoczątkował Graham [32]. Zaobserwował on różne strumienie dyfuzyjne gazów przechodzących przez porowaty korek rozdzielający różne gazy. Podczas badania dyfuzji gazów przez korek Graham zauważył, że korek się przesunął (równoważąc ciśnienia po obu stronach). Można porównać przesunięcie korka podczas dyfuzji wzajemnej gazów z przesunięciem markera podczas badania dyfuzji wzajemnej w ciałach stałych. Oba procesy są wynikiem różnych strumieni dyfuzyjnych składników. Graham badał także dyfuzję soli w wodzie, wprowadził on technikę oraz termin dializa. Był on również pierwszym, który studiował

wnikanie wodoru do palladu. Niestety prawa empiryczne zdefiniowane przez Grahama mogły być wytłumaczone dopiero w drugiej połowie XIX wieku, za pomocą kinetycznej teorii gazów opracowanej przez Maxwella oraz Clausiusa. Zdefiniowali oni proces dyfuzji w gazie jako losowy ruch cząstek o pewnej średniej drodze swobodnej. Decydujące doświadczalne potwierdzenie teorii samodyfuzji Maxwella było możliwe dopiero przy użyciu technik radioizotopowych (traserów) zapoczątkowanych przez Hevesy'ego [36]. Istnienie matematycznego opisu przepływu ciepła zapostulowanego przez Fouriera, wyniki Grahama i innych zastymulowały Ficka do zapostulowania analogii pomiędzy przewodnictwem cieplnym a dyfuzją [25].

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \operatorname{div} \operatorname{grad} c \quad (2)$$

gdzie: c , D oznacza odpowiednio stężenie oraz współczynnik dyfuzji.

Zatem, w połowie XIX wieku koncepcja „równania dyfuzji” została ugruntowana w fizyce i chemii. Największym osiągnięciem Ficka było zdefiniowanie współczynnika dyfuzji. Wkrótce pozwoliło to na jednoznaczny pomiar i interpretowanie wartości D w warunkach różnych materiałów i mechanizmów dyfuzji.

Ilościowe badania dyfuzji w ciałach zapoczątkowały prace Roberts-Austen'a „Dyfuzja w metalach” [71]. Był on pierwszym, który studiował dyfuzję węgla w żelazie [72] oraz wpływ gradientu temperatury i prądu elektrycznego na proces dyfuzji [73]. Jednakże pierwsze modele opisujące dyfuzję w ciałach stałych zostały odkryte dopiero w latach 1920-1930.

Model dyfuzji na drodze bezpośredniej wymiany atomów w ciałach stałych (PbCl_2) był po raz pierwszy zapostulowany przez Hevesy'ego [36]. Pierwsza wersja mechanizmu wakancyjnego została zaproponowana przez Frenkla w roku 1924 [29]. Po niemal 100 latach praca Frenkla stanowi wciąż precyzyjny i stymulujący opis dyfuzji własnej. Frenkel napisał, iż „...jeżeli może zachodzić sublimacja atomów na zewnętrznej powierzchni metalu to również może ona mieć miejsce wewnątrz ciała krystalicznego. Dla atomów, które tworzą sieć krystaliczną ciała stałego proces ten może być nazywany „sublimacją wewnętrzną” lub dysocjacją. Atomy, które opuściły (w wyniku perturbacji rozkładu energii wewnętrznej) pozycje równowagowe (węzły sieci) mogą zostać pomiędzy innymi atomami w „stanie dysocjacji” lub zajmować opuszczone (wolne) położenia w sieci. Zatem można sobie wyobrazić, iż każdy atom może opuścić swoje miejsce w sieci krystalograficznej i zająć nowe np. sąsiadujące położenie. Zatem, podobnie jak w gazach i cieczach, również w

ciałach stałych, każdy atom porusza się w całej przestrzeni zajmowanej przez to ciało. Ten ruch, lub ta „zmiana miejsc”, może być rozważany jako rodzaj dyfuzji...”

W 1926 roku teoria (mechanizm Frenkla) została w pełni sformułowana [30]: atomy drgają wokół swoich regularnych lub nieregularnych (międzywęzłowych) pozycji równowagowych; atomy mogą przeskoczyć ze swoich pozycji regularnych do pozycji międzywęzłowych. Zarówno dyfundujące atomy jak i wakacje mogą losowo zmieniać swoje pozycje. Dyfundujące atomy mogą z powrotem zajmować pozycje regularne. Zatem Frenkel zaproponował współistnienie mechanizmów dyfuzji: wakansowego oraz międzywęzłowego. Wyprowadził on również równanie dyfuzji w przypadku mechanizmu międzywęzłowego. Do dziś model zaproponowany przez Frenkla [93] pozwala wyjaśnić procesy dyfuzji w ciałach stałych.

Mechanizm dyfuzji Frenkla był rozszerzany i analizowany przez wielu autorów. Istotnym krokiem było stwierdzenie, iż zdefektowanie jest powszechnym zjawiskiem w chemii. I tak, np. Frank i Turnbull [28] zaproponowali, iż atomy miedzi w germanie zajmują zarówno pozycje międzywęzłowe jak i regularne. *Dominującym dla dyfuzji atomów miedzi jest dysocjacja tych atomów z utworzeniem wakancji (mechanizm Frenkla) natomiast atomy miedzi w położeniu międzywęzłowym dyfundują niezależnie.* Główna różnica jest taka, że Frenkel nie sprecyzował materiału oraz jego wyprowadzenia były mniej szczegółowe.

Izotopy promieniotwórcze po raz pierwszy zostały użyte przez Hevesy'ego w 1920 roku do badania dyfuzji w PbCl_2 [36]. Hevesy oraz Gróth byli pierwszymi, którzy zauważyli, że istnieje istotna różnica pomiędzy dyfuzją dwóch różnych metali (zanieczyszczenia lub dyfuzja wzajemna w układzie Pb-Au [74]), a dyfuzją własną w ciałach stałych jak również w ciekłych metalach (Pb) [34,35]. W 1925 roku Hevesy jako pierwszy stwierdził szybką dyfuzję po granicach ziaren, używał w tym celu traseru (Th) w ołowiu [37]. W polikryształe ołowiu Hevesy oraz Obrutsheva zmierzili wartości D^* z przedziału 10^{-11} do 10^{-9} cm^2s^{-1} , podczas gdy w monokryształe ołowiu nie mogli oni zmierzyć wartości współczynnika dyfuzji własnej ($D < 10^{-13}$ cm^2s^{-1}). Wywnioskowali oni, że w obszarze granic ziaren pomiędzy kryształami występuje „amorficzny” materiał, który decyduje o szybkości dyfuzji.

W 1929 roku Schottky, Ulich oraz Wagner opublikowali podręcznik termodynamiki, który uważa się jako punkt startowy w chemii ciała stałego [76]. Ugruntował on jednoznacznie koncepcję zdefektowania wszystkich substancji, także

monokryształów oraz istnienie niestechiometrii. W następnym roku Wagner i Schottky opublikowali teorię uporządkowanego mieszania faz w układzie binarnym [97], oraz zaproponowali model defektów punktowych w takim układzie. W 1935 roku Schottky stwierdził, że założenie stechiometrycznej ilości defektów tworzonych w wyniku reakcji (np. tworzenie defektów Frenkla) nie jest uzasadnione [77]. Praca ta zapoczątkowała chemię defektów punktowych – modelowanie złożonych struktur defektów w kryształach jonowych i innych związkach.

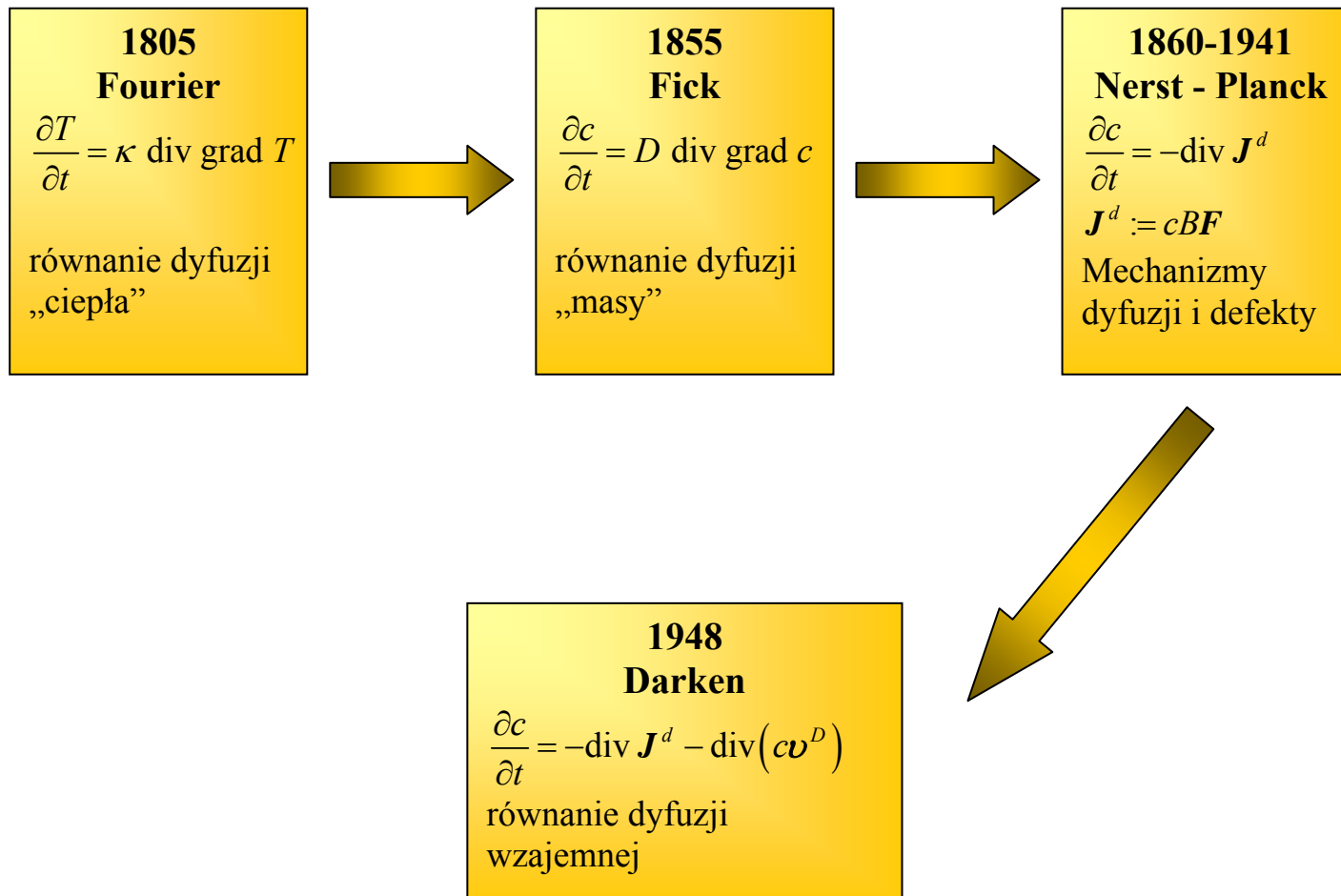
Kolejny etap, uogólnienie matematycznego opisu procesu dyfuzji, rozpoczął się na konferencji AIME w 1942 roku. Kirkendall zakomunikował tam, że podczas doświadczenia dyfuzji wzajemnej pomiędzy miedzią a mosiądzem, ośrodek uległ przesunięciu [48]. Johnson ogłosił (na podstawie badań dyfuzji w stopach Ag-Au), iż zmiana objętości (ruch stopu) występuje w otoczeniu płaszczyzny początkowego kontaktu srebra i złota [42]. W trakcie dyskusji Kirkendall zaproponował, że atomy srebra dyfundują szybciej niż atomy złota. Pierwszy doświadczalny dowód tego zjawiska był zaprezentowany w sławnej pracy Smigelskass i Kirkendalla [80] oraz później przez Silve i Mehla [78]. W 1948 roku Darken zaprezentował metodę opisu (teorię) procesu dyfuzji wzajemnej [19], która zapoczątkowała okres zaawansowanego matematycznego opisu transportu masy w ciałach stałych. Akceptacja konwekcji (dryftu) w ciałach stałych prowadzi bowiem do zastąpienia równania dyfuzji bardziej ogólną zależnością, prawem zachowania masy².

$$\frac{\partial c}{\partial t} = -\operatorname{div}(\mathbf{J}^d) - \operatorname{div}(c\mathbf{v}^D) \quad (3)$$

gdzie: \mathbf{v}^D , \mathbf{J}^d oznacza odpowiednio prędkość dryftu oraz strumień dyfuzji.

Schematycznie przedstawiony rys historyczny prowadzący do zdefiniowania metody Darkena przedstawia Rys. 2.

² Ponieważ w pracy reakcje chemiczne nie są analizowane, pominięto człon reakcyjny w równaniu (3).



Rys. 2. Rys historyczny prowadzący do zdefiniowania metody Darkena.

3.2. Przegląd modeli opisujących dyfuzję w polu naprężeń

Rozdział ten jest porównaniem modeli literaturowych determinujących aktualny stan wiedzy na temat procesu dyfuzji w polu naprężeń. Wyjściowymi równaniami do modelowania procesu dyfuzji w polu naprężeń są prawa zachowania masy (metoda Darkena) oraz pędu mieszaniny. W celu porównania modeli literaturowych reprezentujących aktualny stan wiedzy, pokazane zostaną uproszczenia dokonane przez autorów modeli w klasycznych prawach opisujących dynamikę ośrodka ciągłego (prawa zachowania masy oraz pędu). Taka metoda pozwala na zwarte omówienie złożonych modeli dyfuzji i naprężeń.

Podstawowym prawem uogólnionego modelu Darkena [39] jest prawo zachowania masy lub inaczej równanie ciągłości:

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = -\text{div}(c_i \mathbf{v}_i^d + c_i \mathbf{v}^D), \quad i = 1, \dots, r \quad (4)$$

gdzie: c_i , \mathbf{v}_i^d , \mathbf{v}^D jest odpowiednio stężeniem molowym, dyfuzyjną prędkością i -tego składnika oraz prędkością Darkena (zdefiniowaną przez Darkena w jego modelu).

Darken w swojej pracy zapostulował istnienie i jednoznaczność pewnej uśrednionej prędkości, którą nazwał prędkością dryftu (w tej pracy nazywać ją będziemy prędkością Darkena) [19]. W swojej pracy Darken wyznacza prędkość dryftu przy upraszczającym założeniu, że całkowite stężenie molowe mieszaniny jest stałe ($c = \sum_{i=1}^r c_i = \text{const.}$).

Wykorzystując to założenie oraz sumując wszystkie prawa zachowania masy składników (4), prędkość Darkena, \mathbf{v}^D , została zdefiniowana następująco [39]:

$$\frac{\partial}{\partial x} \left(c \mathbf{v}^D + \sum_{i=1}^r c_i \mathbf{v}_i^d \right) = 0 \quad (5)$$

Po scałkowaniu powyższej relacji otrzymujemy:

$$\mathbf{v}^D = \mathbf{v}^*(t) - \frac{1}{c} \sum_{i=1}^r c_i \mathbf{v}_i^d \quad (6)$$

gdzie: średnia prędkość $\mathbf{v}^*(t)$ zależy tylko od warunków brzegowych [39] i w układzie zamkniętym jest równa zero [12,13]. W konsekwencji, prędkość Darkena w układzie wieloskładnikowym zamkniętym jest dana zależnością:

$$\mathbf{v}^D = -\frac{1}{c} \sum_{i=1}^r c_i \mathbf{v}_i^d \quad (7)$$

W celu obliczenia prędkości dyfuzyjnej najdogodniejsze jest równanie Nernsta-Plancka (opisane szerzej w dalszej części pracy) [64,68]:

$$\mathbf{J}_i^d = c_i \mathbf{v}_i^d = -c_i B_i \text{grad}(\mu_i) \quad (8)$$

Uwzględniając to równanie i zależność (4) otrzymujemy metodę (model) zdefiniowany przez Darkena, opisujący dyfuzję wzajemną w wyniku działania lokalnych sił:

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = \text{div} \left[c_i B_i \text{grad}(\mu_i) \right] - \text{div}(c_i \mathbf{v}^D), \quad i = 1, \dots, r \quad (9)$$

gdzie: B_i , μ_i oznaczają odpowiednio ruchliwość (zdefiniowaną za pomocą relacji Nersta-Einsteina [22], $B_i = \frac{D_i}{RT}$) oraz całkowity potencjał i -tego składnika. Równanie (9) zostało zdefiniowane przy upraszczającym założeniu, że całkowite stężenie molowe mieszaniny jest stałe ($c = \text{const.}$).

Do opisanego pełnej dynamiki układu i wyznaczenia pola ciśnień potrzebne jest uwzględnienie prawa zachowania pędu w układzie. Prawo zachowania momentu pędu przedstawia równanie [24]:

$$\rho \left. \frac{D\mathbf{v}}{Dt} \right|_{\mathbf{v}} = \text{div}(\boldsymbol{\sigma}) - \rho \mathbf{f}^{ext} \quad (10)$$

gdzie: ρ , $\left. \frac{D\mathbf{v}}{Dt} \right|_{\mathbf{v}}$, $\boldsymbol{\sigma}$, \mathbf{f}^{ext} oznaczają odpowiednio gęstość mieszaniny, pochodną w sensie Lagrange'a, tensor naprężeń oraz siły zewnętrzne działające na ciało.

Na podstawie powyższych praw (9) oraz (10) przedstawione zostaną modele literaturowe, które najlepiej odzwierciedlają stan wiedzy, opisujące proces dyfuzji w polu naprężeń.

3.2.1. Model Larche'go Cahna

Pierwszym efektywnym modelem dyfuzji w polu naprężeń jest model zaproponowany przez Larche'go i Cahna [52], rozwijany następnie w latach 1982-1992 [53,54]. Autorzy ci badali wpływ naprężeń na dyfuzję w ciele stałym uwzględniając termodynamikę ośrodka. Wykazali oni, że naprężenia w trakcie dyfuzji nie pozwalają na korzystanie z I prawa Ficka. Podstawowym równaniem modelu Larche'go i Cahna jest

prawo zachowania masy (9). Pomija się w nim prędkość Darkena ($v^D = 0$) oraz część reakcyjną. Larche i Cahn opublikowali model jako problem dyfuzji dla jednego składnika ($r = 1$) w kryształach izotropowych. Przy przyjętych uproszczeniach prawo zachowania masy (9) przybiera następującą postać:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \operatorname{div} \left[cB \operatorname{grad} (\mu^{ch} + \mu^m) \right],$$

$$\left[\begin{array}{l} \text{ewolucja} \\ \text{stężenia} \end{array} \right] = \left[\begin{array}{l} \text{strumień dyfuzji} \\ \text{(w wyniku potencjałów} \\ \text{chemicznych i} \\ \text{mechanicznych)} \end{array} \right] \quad (11)$$

gdzie: c jest stężeniem molowym dyfundującego składnika, μ^{ch} potencjałem chemicznym. Potencjał mechaniczny został zdefiniowany jako $\mu^m = -3\Omega\eta p$ [52], gdzie η jest bezwymiarowym współczynnikiem określającym przemieszczenie się składników w układzie pod wpływem ciśnienia. Całkowity potencjał μ jest zdefiniowany jako suma potencjału chemicznego μ^{ch} oraz mechanicznego μ^m ($\mu = \mu^{ch} + \mu^m$).

Larche i Cahn w przyjęli w swoim modelu dla uproszczenia równowagę mechaniczną (stan parastacjonarny). Równanie ruchu (10) (przy założeniu, że zaniedbane są siły zewnętrzne) przybiera wówczas postać:

$$\operatorname{div} \sigma = 0 \quad (12)$$

W swoim modelu Larche i Cahn rozważają ciało lepko-sprężyste, przyjmując następujące relacje pomiędzy naprężeniami i odkształceniami³:

$$\sigma_{ij} = \frac{E}{(1+\nu)(1-\nu)} \varepsilon_{kk} \delta_{ij} + \frac{E}{1+\nu} \varepsilon_{ij} + \frac{E\eta(c-c_0)}{1-2\nu} \delta_{ij} \quad (13)$$

gdzie E i ν to odpowiednio moduł Younga i liczba Poissona, σ_{ij} , ε_{ij} oznaczają składowe tensorów naprężeń i odkształceń, c_0 jest stężeniem molowym składnika w chwili $t = 0$.

Model Larche'go Cahna jest modelem, który uwzględnia naprężenia jedynie w strumieniu dyfuzji za pomocą wprowadzenia potencjału mechanicznego. Model ten jest w znacznym stopniu uproszczony, zaniedbano w nim w szczególności pole prędkości Darkena.

³ W dalszych pracach związek między tensorem naprężeń i odkształceń spełnia prawo Hooke'a,

3.2.2. Model Stephensona

Model opublikowany przez Stephensona [85] w 1988 roku, jest jednym z pierwszych modeli pozwalającym na szacowanie ewolucji pola naprężeń podczas procesu dyfuzji wzajemnej. Stephenson uprościł swój model, aby uniknąć wielu matematycznych i numerycznych problemów.

Stephenson założył przepływ nieściśliwy $\text{div } \mathbf{v}^D = 0$. Co za tym idzie, zredukował on prawo zachowania masy (9) do następującej postaci:

$$\left. \frac{Dc_i}{Dt} \right|_{\mathbf{v}^D} = \text{div} \left[c_i B_i \text{grad} (\mu_i^{ch} + \mu_i^m) \right] \quad i = 1, \dots, r \quad (14)$$

gdzie potencjał mechaniczny został zdefiniowany jako: $\mu_i^m = \Omega_i p$ [85].

W celu wyznaczenia pola ciśnień podczas procesu dyfuzji wzajemnej, analogicznie jak Larche i Cahn, Stephenson założył lokalną równowagę mechaniczną (zaniedbano bezwładność układu oraz siły zewnętrzne, lub inaczej założono parastacjonarność):

$$\text{div } \boldsymbol{\sigma} = 0 \quad (15)$$

W celu wyznaczenia pola ciśnień w układzie Stephenson skorzystał z relacji Naviera-Lamè'go:

$$0 = \text{div } \boldsymbol{\sigma} = (\lambda + \mu) \text{grad div } \mathbf{u} + \mu \text{div grad } \mathbf{u} \quad (16)$$

Wykorzystując prawo Hooke'a ($\boldsymbol{\sigma} = (\lambda \text{tr } \boldsymbol{\varepsilon}) \mathbf{1} + 2\mu \boldsymbol{\varepsilon}$) oraz korzystając z tożsamości ($\text{rot rot } \mathbf{u} = \text{grad div } \mathbf{u} - \text{div grad } \mathbf{u}$) można pokazać, że:

$$0 = (\lambda + 2\mu) \text{grad} \left[\frac{1}{(3\lambda + 2\mu)} \text{tr}(\boldsymbol{\sigma}) \right] - \mu \text{rot rot } \mathbf{u} \quad (17)$$

Porządkując wyrazy oraz korzystając z relacji pomiędzy ciśnieniem a śladem tensora naprężeń ($p = -\frac{1}{3} \text{tr } \boldsymbol{\sigma}$) otrzymał on zależność:

$$\text{grad } p = -\frac{E}{6(1-\nu)} \text{rot rot } \mathbf{u} \quad (18)$$

Stephenson wykorzystuje model lepko-sprężysty dla ciała Maxwella. Przyjmuje mianowicie, że tensor odkształceń składa się z trzech części: sprężystej, plastycznej, gdzie opisana jest lepkość układu, oraz beznaprężeniowej („stress-free”), która opisuje odkształcenia w wyniku dyfuzji wzajemnej (zmiany stężeń składników):

$$\boldsymbol{\varepsilon}^{TOT} = \boldsymbol{\varepsilon}^E + \boldsymbol{\varepsilon}^P + \boldsymbol{\varepsilon}^{SF} \quad (19)$$

Całkowite odkształcenie objętościowe (dilatation) e^{TOT} oraz jego różniczka zostały zdefiniowane za pomocą relacji:

$$e^{TOT} = \frac{1}{3} \text{tr} \boldsymbol{\varepsilon}^{TOT},$$

$$\left. \frac{De^{TOT}}{Dt} \right|_{\mathbf{v}^D} = \frac{1}{3} \text{div} \mathbf{v}^D. \quad (20)$$

W swoich rozważaniach Stephenson postuluje, że część naprężeń generowanych w wyniku dyfuzji wzajemnej ulega relaksacji w wyniku odkształcenia plastycznego, które nie zmienia objętości układu. Różnica $e^{SF} - \Delta \varepsilon^P$, powoduje skręcenie ośrodka ($\text{rot} \mathbf{u} \neq 0$). W konsekwencji Stephenson postuluje, że:

$$\text{rot rot} \mathbf{u} \approx -\text{grad} (e^{SF} - \Delta \varepsilon^P) \quad (21)$$

gdzie: e^{SF} jest odkształceniem objętościowym typu „stress-free” a $\Delta \varepsilon^P$ jest skalarną wielkością, która definiuje diagonalne elementy lepkiego tensora odkształceń.

Wykorzystując to założenie wzór na ciśnienie (18) przyjmuje ostateczną postać:

$$p = \frac{E}{6(1-\nu)} (e^{SF} - \Delta \varepsilon^P) \quad (22)$$

Różniczkując po czasie wyrażenie (22) otrzymujemy:

$$\left. \frac{Dp}{Dt} \right|_{\mathbf{v}^D} = \frac{E}{6(1-\nu)} \left(\left. \frac{De^{SF}}{Dt} \right|_{\mathbf{v}^D} - \left. \frac{D\Delta \varepsilon^P}{Dt} \right|_{\mathbf{v}^D} \right) \quad (23)$$

Różniczkę $\Delta \varepsilon^P$ opisuje wyrażenie [85]:

$$\left. \frac{D\Delta \varepsilon^P}{Dt} \right|_{\mathbf{v}^D} = \frac{p}{4\eta}. \quad (24)$$

Beznaprężeniowe odkształcenia objętościowe („stress-free”) mogą zostać zdefiniowane poprzez stosunek stężenia molowego w materiale podczas procesu dyfuzji wzajemnej do stężenia molowego mieszaniny o jednorodnym składzie bez działania pola naprężeń:

$$e^{SF} = \frac{1}{3} \log \left(\frac{c}{c^{SF}} \right) \quad (25)$$

Wyznaczając różniczkę po czasie e^{SF} otrzymujemy:

$$\left. \frac{De^{SF}}{Dt} \right|_{\mathbf{v}^D} = \frac{1}{3c} \left. \frac{Dc}{Dt} \right|_{\mathbf{v}^D} - \frac{1}{3c^{SF}} \left. \frac{Dc^{SF}}{Dt} \right|_{\mathbf{v}^D} \quad (26)$$

Stephenson uprościł dalsze rozważania opuszczając pierwszy człon po prawej stronie równania (26) (zakłada on, że całkowite stężenie w mieszaninie jest stałe). Następnie przedstawiając drugi człon równania (26) za pomocą ułamków molowych $\frac{DN_i}{Dt}\Big|_{\mathbf{v}^D}$ można otrzymać⁴:

$$\frac{De^{SF}}{Dt}\Big|_{\mathbf{v}^D} = \frac{1}{3} \sum_{i=1}^r \left(\Omega_i \frac{Dc_i}{Dt}\Big|_{\mathbf{v}^D} \right) = \frac{1}{3} \sum_{i=1}^r \left\{ \Omega_i \operatorname{div} \left[c_i B_i \operatorname{grad} \left(\mu_i^{ch} + \mu_i^m \right) \right] \right\} \quad (27)$$

Ostatecznie Stephenson wyprowadził uproszczony układ równań różniczkowych opisujących problem dyfuzji wzajemnej w polu naprężeń (szukane ρ_i, p):

$$\frac{Dc_i}{Dt}\Big|_{\mathbf{v}^D} = \operatorname{div} \left[c_i B_i \operatorname{grad} \left(\mu_i^{ch} + \mu_i^m \right) \right] \quad i = 1, \dots, r, \quad (28)$$

$$\frac{Dp}{Dt}\Big|_{\mathbf{v}^D} = \frac{E}{6(1-\nu)} \left(\frac{1}{3} \sum_{i=1}^r \left(\Omega_i \frac{Dc_i}{Dt}\Big|_{\mathbf{v}^D} \right) - \frac{p}{4\eta} \right). \quad (29)$$

Przy założeniu, że odkształcenia sprężyste są dużo mniejsze od jedności, korzystając z równania (20) można wyprowadzić wzór na pole prędkości Darkena w układzie:

$$\operatorname{div} \mathbf{v}^D = \sum_{i=1}^r \left(\Omega_i \operatorname{div} \left[c_i B_i \operatorname{grad} \left(\mu_i^{ch} + \mu_i^m \right) \right] \right) \quad (30)$$

Stephenson pokazał, że powyższy model posiada rozwiązanie analityczne. Dla uproszczeń rozważał tylko system złożony z dwóch komponentów w układzie nieograniczonym.

3.2.3. Model Beke'go

Model zaproponowany przez Beke'go [4] (1996) bazuje na modelu opublikowanym przez Stephensona [85]. Beke zawęża swoje rozważania do układów dwuskładnikowych oraz skupia się na fizycznych aspektach problemu.

W przeciwieństwie do Stephensona Beke w prawie zachowania masy (9) uwzględnia prędkość Darkena. Wykorzystując zależność (9) prawo zachowania masy dla układu binarnego przyjmuje postać równania:

⁴ W pracy [83] Stephenson przyjmuje, że $\frac{c^{SF}}{c} \approx 1$

$$\left. \frac{Dc_i}{Dt} \right|_{\mathbf{v}^D} = \operatorname{div} \left[c_i B_i \operatorname{grad} (\mu_i^{ch} + \mu_i^m) \right] - c_i \operatorname{div} \mathbf{v}^D, \quad i = 1, 2 \quad (31)$$

Beke opierając się na modelu Stephensona przyjmuje model lepko-sprężysty dla ciała Maxwella, oraz dzieli tensor odkształceń na części: sprężystą, plastyczną oraz beznapreżeniową (19). Równanie opisujące ewolucję beznapreżeniowych odkształceń objętościowych („stress-free”), zaczerpnięte z modelu Stephensona (27), dla układu binarnego dana jest równaniem:

$$\left. \frac{De^{SF}}{Dt} \right|_{\mathbf{v}^D} = \frac{1}{3} \sum_{i=1}^2 \left(\Omega_i \operatorname{div} \left[c_i B_i \operatorname{grad} (\mu_i^{ch} + \mu_i^m) \right] \right) \quad (32)$$

Beke w przeciwieństwie do Stephensona wyznaczając pole prędkości dryftu (Darkena) bierze pod uwagę odkształcenia sprężyste, które wyznacza za pomocą prawa Hooke’a ($\boldsymbol{\sigma} = (\lambda \operatorname{tr} \boldsymbol{\varepsilon}) \mathbf{1} + 2\mu \boldsymbol{\varepsilon}$). Ostatecznie Beke podaje końcowy wzór opisujący pole prędkości Darkena w materiale:

$$\operatorname{div} \mathbf{v}^D = - \sum_{i=1}^2 \left(\Omega_i \operatorname{div} \left[c_i B_i \operatorname{grad} (\mu_i^{ch} + \mu_i^m) \right] \right) - 3 \frac{1-2\nu}{E} \left. \frac{Dp}{Dt} \right|_{\mathbf{v}^D} \quad (33)$$

Ewolucja ciśnienia dana jest równaniem (29) wyprowadzonym przez Stephensona, która w tym wypadku ma postać:

$$\left. \frac{Dp}{Dt} \right|_{\mathbf{v}^D} = \frac{E}{6(1-\nu)} \left(\frac{1}{3} \sum_{i=1}^2 \left(\Omega_i \operatorname{div} \left[c_i B_i \operatorname{grad} (\mu_i^{ch} + \mu_i^m) \right] \right) - \frac{p}{4\eta} \right). \quad (34)$$

Beke zwraca uwagę na charakterystykę obydwu procesów. Pierwszy to proces dyfuzji, który opisują prawa o charakterze lokalnym i drugi to problem naprężeń, który ma charakter nielokalny. Beke uważa, że interakcje pomiędzy zjawiskiem dyfuzji i naprężeniami są bardzo ważne nie tylko z punktu widzenia zrozumienia samego procesu, ale również w praktycznych aplikacjach [4]. Porównanie wyników uzyskanych z modelu Beke’go z modelem prezentowanym w niniejszej pracy znajduje się w rozdziale 7.1.

3.2.4. Inne modele

Powyższe modele były rozwijane przez innych autorów. Najczęściej do istniejących układów równań dodawano „drobne ulepszenia”, które nie zmieniały podstawowego układu równań różniczkowych. Modele opublikowane przez Larche’go Voorhees’a [55] oraz Philberta [67] opierały się na modelu Larche’go i Cahna. Autorzy ci

uwzględnili w ruchliwości dyfundującego składnika pole naprężeń. Ogólny wzór na tak zmodyfikowaną ruchliwość przyjmuje postać [55,67]:

$$B = B^0 + \beta \operatorname{tr}(\boldsymbol{\sigma}) + 2\gamma\sigma_{ij}. \quad (35)$$

gdzie: pierwszy człon po prawej stronie równania (35) jest „normalną” ruchliwością składnika, drugi człon opisuje efekt działania hydrostatycznego ciśnienia na ruchliwość dyfundującego składnika oraz ostatni człon opisuje wpływ naprężeń ścinających na ruchliwość składnika.

Według Vunalsa i Sekerki [95] oraz Nazarova i Miheeva [62], naprężenia ścinające mogą zmienić częstość efektywnych przeskoków atomów znajdujących się w pozycjach regularnych oraz międzywęzłowych. Taki efekt może mieć duży wpływ na dyfuzję powierzchniową, np. podczas propagacji pęknięcia [67].

Również model Beke’go był dalej rozwijany, głównie przez samego autora. Przedstawił on między innymi model opisujący zagadnienie dyfuzji reakcyjnej w polu naprężeń [88]. Beke w swojej pracy zwraca uwagę, że istnieją dwa źródła naprężeń: jedno związane ze zmianą objętości w wyniku powstawania nowej fazy oraz drugie związane z efektem Kirkendalla [89]. Wpływ naprężeń na wzrost faz jest złożony: 1) będą one zmieniać współczynniki dyfuzji w zależności od pola naprężeń (35), 2) do równania na strumień dyfuzji trzeba dopisać potencjał mechaniczny (9) oraz 3) zmienić warunki równowagi pomiędzy dwoma fazami.

Wpływ naprężeń na dyfuzję badano również w skali mikro (atomowej) [1,62,63]. Symulacje w skali mikro polegają na zbadaniu wpływu naprężeń na ruchliwość wakancji w kryształach, oraz jak zmieni się bariera energii aktywacji potrzebna do przeskoku atomu w sieci krystalograficznej.

Ponieważ wpływ naprężeń na proces dyfuzji ma duże znaczenie praktyczne, zaczęły pojawiać się prace doświadczalne, które są próbami oszacowania naprężeń podczas procesu dyfuzji. Efekty takie badano między innymi w układzie Si/SiGe [70]. Autorzy tej pracy zauważyli, że w tym materiale efekt naprężeń przyspiesza proces dyfuzji oraz konsekwentnie zmniejsza energię aktywacji [70]. Badano też szereg stopów dwuskładnikowych Ni-Zr [33]; CuNi [43]; Cd-Ni, Cu-Zn, AlSb [66] i innych. W wymienionych pracach doświadczalnych, pokazano, że pole naprężeń powstające podczas procesu dyfuzji jest realnym zjawiskiem, które występuje podczas tego procesu.

4. Pole naprężeń generowane dyfuzją. Model matematyczny.

Jak pokazano problemy dyfuzyjnego transportu masy były i są przedmiotem intensywnych badań. Istniejące modele nie wystarczają jednak do poprawnego ilościowego opisu rzeczywistych procesów. W szczególności bardzo nieliczne są prace naukowe, zarówno teoretyczne jak i doświadczalne, na temat dyfuzji wzajemnej w układach wieloskładnikowych z uwzględnieniem naprężeń. Ponieważ w obszarze współczesnych technologii stosowane są najczęściej tylko materiały wieloskładnikowe, możliwość ilościowego opisu procesów dyfuzyjnych ma istotne znaczenie praktyczne i pozwala zoptymalizować właściwości fizykochemiczne tych materiałów. Teorie zjawisk odpowiedzialnych za procesy dyfuzyjnego transportu masy umożliwiają kontrolowanie procesów zachodzących w materiałach z większą precyzją, umożliwiającą lepsze prognozowanie ich stabilności oraz właściwości. Badania dyfuzji mające charakter ilościowy wymagają stosowania zaawansowanych technik doświadczalnych oraz złożonego aparatu matematycznego. Postęp w tym zakresie, a co za tym idzie postęp w zakresie modelowania zjawisk zachodzących w materiałach wieloskładnikowych, które muszą cechować się zarówno dobrymi właściwościami mechanicznymi jak i stabilnością termiczną w agresywnym środowisku, jest ważnym wyzwaniem badawczym.

Rozdział ten jest poświęcony matematycznemu opisowi modelu dyfuzji wzajemnej w polu naprężeń dla układów r -składnikowych ($r \geq 2$) zaproponowanego przez autora niniejszej pracy.

4.1. Równanie konstytutywne na strumień

W celu ścisłego wyprowadzenia i rozwiązania modelu potrzebne jest zdefiniowanie wszystkich zmiennych. Całkowity strumień każdego ze składników jest tożsamościowo równy:

$$\mathbf{J}_i = \rho_i \mathbf{v}_i, \quad i = 1, \dots, r \quad (36)$$

Prędkość składnika \mathbf{v}_i , występująca w równaniu (36), jest zdefiniowana jako suma prędkości dyfuzyjnej oraz prędkości dryftu:

$$\mathbf{v}_i = \mathbf{v}_i^d + \mathbf{v}^{drift} \quad (37)$$

gdzie: \mathbf{v}_i całkowita prędkość i -tego składnika, \mathbf{v}_i^d prędkość dyfuzji i -tego składnika oraz \mathbf{v}^{drift} prędkość dryftu.

Na prędkość dryftu mają wpływ wszystkie składowe tensora naprężeń oraz siły zewnętrzne działające na ciało. W niniejszej pracy zapostulowano, że prędkość dryftu jest rezultatem prędkości wynikającej z deformacji materiału oraz prędkości Darkena⁵. Prędkość dryftu w materiale [15] została następująco zdefiniowana:

$$\mathbf{v}^{drift} = \mathbf{v}^D + \mathbf{v}^\sigma \quad (38)$$

gdzie: \mathbf{v}^D , \mathbf{v}^σ jest odpowiednio prędkością Darkena oraz prędkością wynikającą z deformacji. Po podstawieniu równania na prędkość całkowitą (37) oraz dryftu (38) do równania na strumień i -tego składnika (36) otrzymujemy ostateczny podział całkowitego strumienia \mathbf{J}_i oraz prędkości całkowitej \mathbf{v}_i każdego ze składników:

$$\mathbf{J}_i = \mathbf{J}_i^d + \rho_i \mathbf{v}^D + \rho_i \mathbf{v}^\sigma, \quad i = 1, \dots, r, \quad (39)$$

$$\mathbf{v}_i = \mathbf{v}_i^d + \mathbf{v}^D + \mathbf{v}^\sigma. \quad (40)$$

gdzie: $\mathbf{J}_i^d = \rho_i \mathbf{v}_i^d$ jest strumieniem dyfuzji i -tego składnika.

W niniejszym modelu w całkowitym strumieniu uwzględniono zatem strumień wynikający z deformacji materiału. Jest to nowe podejście w obliczeniach procesu dyfuzji wzajemnej i naprężeń. Pozwala skorygować strumień w materiale, w którym zachodzi lokalna deformacja.

4.1.1. Strumień dyfuzyjny

Strumień dyfuzyjny definiuje równanie Nernsta-Plancka [64,68]:

$$\mathbf{J}_i^d = \rho_i \mathbf{v}_i^d = \rho_i B_i \mathbf{F}_i \quad (41)$$

gdzie: B_i jest ruchliwością i -tego składnika, \mathbf{F}_i oznacza siły działające na i -ty składnik.

Ruchliwość i -tego składnika wyrażamy za pomocą współczynnika dyfuzji tego składnika, wykorzystując relację Nernsta-Einstaina [22]:

$$B_i = \frac{D_i}{kT} \quad (42)$$

⁵ Prędkość Darkena (prędkość unoszenia, Kirkenadala) – prędkość zdefiniowana przez Darkena w jego modelu, patrz strona: 17.

gdzie: D_i , k , T to odpowiednio współczynnik dyfuzji i -tego składnika, stała Boltzmannowa oraz temperatura.

Darken zapostulował, że dyfuzję wzajemną w układach wieloskładnikowych napędzają lokalne siły takie jak np. gradient potencjału chemicznego. W niniejszym modelu został wykorzystany bardziej ogólny postulat. Oprócz gradientu potencjału chemicznego na składnik działa również potencjał mechaniczny [16]:

$$\mathbf{F}_i = -\text{grad}(\mu_i^{ch} + \mu_i^m) \quad (43)$$

gdzie: μ_i^{ch} , μ_i^m oznacza odpowiednio potencjał chemiczny oraz potencjał mechaniczny działający na i -ty składnik. Jako pierwsze przybliżenie przyjęto, że potencjał mechaniczny⁶ opisuje [17]:

$$\mu_i^m = -\frac{3(1-\nu)}{(1+\nu)} \frac{\Omega_i^V \Omega}{\sum_{i=1}^r N_i \Omega_i^V} p. \quad (44)$$

gdzie: Ω_i^V oznacza objętość molową i -tego składnika (dla $p=1$ bara), Ω oznacza objętość molową mieszaniny, ν liczbę Poissona oraz p oznacza ciśnienie.

Powyższe równania definiują prędkość dyfuzyjną dla każdego ze składników:

$$\mathbf{v}_i^d = -B_i \text{grad}(\mu_i^{ch} + \mu_i^m), \quad i = 1, \dots, r. \quad (45)$$

Po uwzględnieniu (45) i podstawieniu do (41) otrzymujemy ostateczną postać równania na strumień dyfuzyjny każdego ze składników:

$$\mathbf{J}_i^d = -\rho_i B_i \text{grad}(\mu_i^{ch} + \mu_i^m), \quad i = 1, \dots, r. \quad (46)$$

Wprowadzenie potencjału mechanicznego we wzorze na strumień dyfuzji (46) pozwala na postulat, że również ciśnienie napędza proces dyfuzji wzajemnej. W definicji potencjału mechanicznego, w niniejszym modelu, uwzględniono możliwość zmiany objętości molowej składników w wyniku naprężeń, co jest nowym podejściem w porównaniu z innymi modelami literaturowymi.

⁶ Potencjał mechaniczny - określa siły wynikające z działania pola naprężeń przy założeniu, że $\text{rot} \mathbf{t} = 0$ (patrz rozdział 4.4).

4.1.2. Strumień unoszenia

Prędkość Darkena jest średnią prędkością, która kompensuje niezbilansowane strumienie dyfuzyjne. W niniejszej pracy zapostulowano bardziej ogólną postać prędkości Darkena [15] poprzez uwzględnienie różnych objętości molowych składników oraz deformacji występującej w materiale.

W celu wprowadzenia różnych objętości molowych składników Ω_i^V zapostulowano prawo Vegarda jako równanie stanu dla nie zdeformowanego kryształu:

$$\Omega^V = \sum_{i=1}^r N_i \Omega_i^V \quad (47)$$

gdzie: $N_i = \frac{c_i}{c}$, Ω_i^V oznacza odpowiednio ułamek molowy oraz stałą objętość molową i -tego składnika.

Wprowadzenie prawa Vegarda jako równania stanu oraz założenie, że objętość układu może ulec zmianie, implikuje bardziej ogólną postać prędkości Darkena [15]:

$$\mathbf{v}^D = - \frac{\sum_{i=1}^r N_i \Omega_i^V \mathbf{v}_i^d}{\sum_{i=1}^r N_i \Omega_i^V} \quad (48)$$

Prędkość dyfuzyjna i -tego składnika, \mathbf{v}_i^d , w (48) dana jest równaniem (45), zatem prędkość Darkena zależy od naprężeń powstających w materiale.

Wykorzystując równanie na prędkość Darkena (48) otrzymujemy końcową postać prawa opisującego strumień unoszenia (Darkena):

$$\mathbf{J}_i^D = \rho_i \mathbf{v}^D = -\rho_i \frac{\left(\sum_{i=1}^r N_i \Omega_i^V \mathbf{v}_i^d \right)}{\left(\sum_{i=1}^r N_i \Omega_i^V \right)} \quad (49)$$

Zapostulowanie w niniejszej pracy działania pola naprężeń, które mogą zmienić objętość materiału, spowodowało potrzebę uwzględnienia poprawki pozwalającej w prawidłowy sposób wyznaczyć prędkość Darkena. Poprawka przedstawiona w niniejszym modelu pozwala na obliczenie pola prędkości Darkena przy założeniu różnych objętości składników. W przeciwieństwie do modelu Darkena oraz innych modeli literaturowych, nie zakłada się stałego całkowitego stężenia molowego w materiale ($c = \sum_{i=1}^r c_i \neq \text{const.}$).

4.1.3. Strumień całkowity

Wykorzystując równania na strumień dyfuzyjny (46) oraz strumień Darkena (49) otrzymujemy końcowy wzór na całkowity strumień dla każdego ze składników:

$$\mathbf{J}_i = \mathbf{J}_i^d + \rho_i \mathbf{v}^D + \rho_i \mathbf{v}^\sigma, \quad i = 1, \dots, r$$

$$\mathbf{J}_i = -\rho_i B_i \text{grad}(\mu_i^{ch} + \mu_i^m) - \rho_i \frac{\left(\sum_{i=1}^r N_i \Omega_i^V \mathbf{v}_i^d \right)}{\left(\sum_{i=1}^r N_i \Omega_i^V \right)} + \rho_i \mathbf{v}^\sigma, \quad i = 1, \dots, r. \quad (50)$$

W celu wyznaczenia całkowitego strumienia składnika w prezentowanym modelu zaproponowano po raz pierwszy poprawki, dzięki którym możliwe stało się uwzględnienie zmiany objętości materiału podczas procesu dyfuzji wzajemnej. Całkiem odmiennym, w porównaniu z innymi modelami literaturowymi, jest uwzględnienie zmiany objętości w prędkości Darkena oraz dopisanie do całkowitego strumienia wyrażenia opisującego strumień składnika w wyniku deformacji materiału.

4.2. Równanie bilansu masy

Podstawowym prawem w modelu, tak jak w modelu Darkena, jest prawo zachowania masy. Dla badanych układów, w których pomijane są reakcje jądrowe, chemiczne i efekty relatywistyczne, równanie bilansu masy ma charakter prawa fizycznego (zachowania masy). Masa $m(t)$, zawarta w objętości $\Sigma_i(t)$ dla układów wieloskładnikowych w czasie t dana jest z definicji zależnością:

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

Wykorzystując twierdzenie Liouville⁷ [9] powyższe równanie można przekształcić do następującej postaci:

$$\frac{d}{dt} \int_{\Sigma_i(t)} \rho \, dx = \int_{\Sigma_i(t)} \left[\frac{\partial \rho}{\partial t} + \text{div}(\rho \mathbf{v}) \right] dx = 0 \quad (52)$$

⁷ Twierdzenie Liouville – jeżeli funkcje $\mathbf{v}: [0, \infty) \times \mathbb{R}^3 \rightarrow \mathbb{R}^3$ oraz $\rho: [0, \infty) \times \mathbb{R}^3 \rightarrow \mathbb{R}^3$ są funkcjami ciągłymi (różniczkowalnymi), wtedy zachodzi relacja:

$$\frac{d}{dt} \int_{\Sigma_i(t)} \rho \mathbf{v} \, dx = \int_{\Sigma_i(t)} \left\{ \mathbf{v} \left[\frac{\partial \rho}{\partial t} + \text{div}(\rho \mathbf{v}) \right] + \rho \left(\frac{\partial \mathbf{v}}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \text{grad} \mathbf{v} \right) \right\} dx$$

Ponieważ powyższy związek jest prawdziwy dla dowolnej objętości to musi także obowiązywać dla objętości elementarnej, możemy zatem opuścić znak całki:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \operatorname{div}(\rho \mathbf{v}) = 0 \quad (53)$$

Wykorzystując fakt, że $\rho = \sum_{i=1}^r \rho_i$ oraz $\rho \mathbf{v} = \sum_{i=1}^r \rho_i \mathbf{v}_i$, otrzymujemy lokalne prawo zachowania masy dla poszczególnych składników:

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

Mówi ono, że zmiana gęstości składnika po czasie jest proporcjonalna do dywergencji jego strumienia. W jednym wymiarze wymiana masy jest możliwa tylko w jednym kierunku, zatem równanie (54) przyjmuje postać:

$$\frac{\partial \rho_i}{\partial t} = -\frac{\partial J_i}{\partial x}, \quad i = 1, \dots, r \quad (55)$$

Prawo zachowania masy (54) może zostać zapisane za pomocą różniczki Lagrangea względem prędkości dryftu. Z równań (39) i (54) otrzymujemy:

$$\left. \frac{D\rho_i}{Dt} \right|_{\mathbf{v}^{drift}} = -\operatorname{div} \mathbf{J}_i^d - \rho_i \operatorname{div} \mathbf{v}^D - \rho_i \operatorname{div} \mathbf{v}^\sigma \quad i = 1, \dots, r \quad (56)$$

Po podstawieniu do (56) równania na strumień dyfuzji (46) otrzymujemy ostateczne prawo zachowania masy dla procesu dyfuzji wzajemnej z naprężeniami:

$$\left. \frac{D\rho_i}{Dt} \right|_{\mathbf{v}^{drift}} = \operatorname{div} \left[\rho_i B_i \operatorname{grad} (\mu_i^{ch} + \mu_i^m) \right] - \rho_i \operatorname{div} \mathbf{v}^D - \rho_i \operatorname{div} \mathbf{v}^\sigma \quad i = 1, \dots, r \quad (57)$$

gdzie: $\mathbf{v}^{drift} = \mathbf{v}^D + \mathbf{v}^\sigma$, B_i to prędkość dryftu oraz ruchliwość i -tego składnika, μ_i^{ch} , μ_i^m to odpowiednio potencjał chemiczny oraz potencjał mechaniczny i -tego składnika zdefiniowany równaniem (44).

W prezentowanym modelu równanie (57) jest pełnym prawem zachowania masy dla dyfuzji wzajemnej, bez żadnych uproszczeń występujących w innych modelach literaturowych. Prawo to pozwala na obliczenie ewolucji stężenia składnika podczas procesu dyfuzji wzajemnej z uwzględnieniem naprężeń. W równaniu tym uwzględniono fakt, że objętość materiału może ulec zmianie.

4.3. Relacje pomiędzy naprężeniami i odkształceniami

W niniejszej pracy oparto się na liniowej teorii sprężystości w celu opisanie pola naprężeń w materiale. Założono, że przemieszczenia są małe, co za tym idzie we wzorze na tensor odkształceń można pominąć człony nieliniowe. Załóżmy, że \mathbf{H} jest gradientem przemieszczeń, $\mathbf{u} = \mathbf{x} - \mathbf{X}$, gdzie: \mathbf{x} oraz \mathbf{X} oznaczają odpowiednio wektor współrzędnych w konfiguracji początkowej oraz w konfiguracji aktualnej, wtedy:

$$\mathbf{H} = \text{grad } \mathbf{u} \quad (58)$$

Tensor odkształceń definiujemy jako:

$$\boldsymbol{\varepsilon} = \frac{1}{2}(\mathbf{H} + \mathbf{H}^T) \quad (59)$$

lub:

$$\boldsymbol{\varepsilon} = \frac{1}{2}(\text{grad } \mathbf{u} + \text{grad } \mathbf{u}^T) \quad (60)$$

Równanie konstytutywne liniowej teorii sprężystości ma formę liniowego związku:

$$\boldsymbol{\sigma} = \mathbf{C} \cdot \boldsymbol{\varepsilon} \quad (61)$$

gdzie: $\boldsymbol{\sigma}$ jest tensorem naprężeń Cauchy'ego a \mathbf{C} jest tensorem sztywności (sprężystości).

W niniejszym modelu zakładamy izotropowość materiału⁸, w szczególności badane będą mono i polikryształy o strukturze regularnej. W takim kryształach każdą deformację przedstawić można bowiem za pomocą dwóch wektorów. W rezultacie potrzebne są tylko dwa parametry do zapisania równania konstytutywnego.

Przyjmując parametry Lamé'go otrzymujemy klasyczną postać równania konstytutywnego dla izotropowego materiału liniowo sprężystego, znaną jako prawo Hooke'a [10]:

$$\boldsymbol{\sigma} = (\lambda \text{tr } \boldsymbol{\varepsilon}) \mathbf{1} + 2\mu \boldsymbol{\varepsilon} \quad (62)$$

gdzie: $\mathbf{1}$ oznacza tensor jednostkowy, λ i μ oznaczają współczynniki Lamé'go zdefiniowane:

$$\lambda = \frac{\nu E}{(1+\nu)(1-2\nu)} \quad \text{ i } \quad \mu = \frac{E}{2(1+\nu)} \quad (63)$$

gdzie: E oznacza moduł Younga a ν oznacza liczbę Poissona.

Obliczając dywergencje tensora naprężeń $\boldsymbol{\sigma}$, równanie (62), otrzymujemy [24]:

$$\text{div } \boldsymbol{\sigma} = (\lambda + \mu) \text{grad div } \mathbf{u} + \mu \text{div grad } \mathbf{u} \quad (64)$$

⁸ własności mają być jednakowe w każdym kierunku

Ciśnienie definiujemy jako jedną trzecią śladu tensora naprężeń:

$$p = -\frac{1}{3} \operatorname{tr} \boldsymbol{\sigma} \quad (65)$$

Powyższe relacje służą do opisanie pola naprężeń występujących podczas dyfuzji wzajemnej w stopach i roztworach stałych o strukturze regularnej. Wykorzystane zostało prawo Hooke'a dla izotropowego materiału liniowo sprężystego.

4.4. Potencjał mechaniczny

Potencjał mechaniczny może zostać zdefiniowany za pomocą równania (64). Z tożsamości: $\operatorname{rot} \operatorname{rot} \mathbf{u} = \operatorname{grad} \operatorname{div} \mathbf{u} - \operatorname{div} \operatorname{grad} \mathbf{u}$, wynika:

$$\operatorname{div} \boldsymbol{\sigma} = (\lambda + 2\mu) \operatorname{grad} \operatorname{div} \mathbf{u} - \mu \operatorname{rot} \operatorname{rot} \mathbf{u} \quad (66)$$

Korzystając z definicji tensora odkształceń (60) otrzymujemy:

$$\operatorname{div} \boldsymbol{\sigma} = (\lambda + 2\mu) \operatorname{grad} \operatorname{tr}(\boldsymbol{\varepsilon}) - \mu \operatorname{rot} \operatorname{rot} \mathbf{u} \quad (67)$$

Wyznaczając tensor odkształceń z (62) i podstawiając do (67) otrzymujemy:

$$\operatorname{div} \boldsymbol{\sigma} = \frac{(\lambda + 2\mu)}{(3\lambda + 2\mu)} \operatorname{grad} \operatorname{tr}(\boldsymbol{\sigma}) - \mu \operatorname{rot} \operatorname{rot} \mathbf{u} \quad (68)$$

Korzystając z relacji na ciśnienie (65) oraz podstawiając współczynniki Lamé'go (63) ostatecznie otrzymujemy:

$$\operatorname{div} \boldsymbol{\sigma} = -\frac{3(1-\nu)}{(1+\nu)} \operatorname{grad} p - \mu \operatorname{rot} \operatorname{rot} \mathbf{u} \quad (69)$$

W prezentowanym modelu nieuwzględnione zostają skręcenia materiału, zatem w równaniu (69) możemy opuścić człon $\operatorname{rot} \operatorname{rot} \mathbf{u}$, w wyniku tego otrzymujemy:

$$\operatorname{div} \boldsymbol{\sigma} = -\frac{3(1-\nu)}{(1+\nu)} \operatorname{grad} p \quad (70)$$

Ostatecznie potencjał mechaniczny dla całego układu można zapisać jako [17]:

$$\mu^m = \int_{\Sigma(t)} \operatorname{div} \boldsymbol{\sigma} = -\frac{3(1-\nu)}{(1+\nu)} p \quad (71)$$

Ponieważ dopuszczamy zmianę objętości w wyniku naprężeń oraz przyjmujemy, że obowiązuje prawo Vegarda, konieczne jest uwzględnienie faktu, że objętość molowa składnika jest funkcją naprężeń. Potencjał mechaniczny składnika przybiera postać przedstawioną w równaniu (44) [17]:

$$\mu^m = \sum_{i=1}^r \mu_i^m = -\frac{3(1-\nu)}{(1+\nu)} \sum_{i=1}^r \frac{\Omega_i^V \Omega}{\Omega^V} p \quad (44)$$

Potencjał mechaniczny zdefiniowany równaniem (71) wynika z prawa Hooke'a dla izotropowego materiału liniowo sprężystego. Potencjał mechaniczny wykorzystywany jest w równaniu opisującym energię układu oraz w równaniu na strumień dyfuzji. Zapostulowano, że potencjał mechaniczny napędza proces dyfuzji wzajemnej.

4.5. Równanie ruchu

Kolejnym równaniem opisującym model jest zasada zachowania pędu. Pęd masy w objętości $\Sigma_i(t)$ dla układu wieloskładnikowego tożsamościowo jest równy:

$$[\text{pęd w } \Sigma_i(t)] = \int_{\Sigma_i(t)} \sum_{i=1}^r \rho_i \mathbf{v}_i \, dx = \int_{\Sigma_i(t)} \rho \mathbf{v} \, dx. \quad (72)$$

Korzystając z drugiego prawa dynamiki Newtona, które mówi, że zmiana pędu ciała w objętości $\Sigma_i(t)$ jest proporcjonalna do całkowitej siły działającej na to ciało \mathbf{F}_{total} , możemy zapisać:

$$\mathbf{F}_{total} = \frac{d}{dt} \int_{\Sigma_i(t)} \rho \mathbf{v} \, dx. \quad (73)$$

Zakładam, że w modelu następujące siły działają na ciało w objętości $\Sigma_i(t)$ [15]:

a) Siły powierzchniowe, \mathbf{F}_σ , zdefiniowane:

$$\mathbf{F}_\sigma = \int_{\partial \Sigma_i(t)} \boldsymbol{\sigma} \, da = \int_{\Sigma_i(t)} \text{div } \boldsymbol{\sigma} \, dx \quad (74)$$

gdzie: $\boldsymbol{\sigma}$ jest tensorem naprężeń Cauchy'ego.

b) Zewnętrzne siły działające na ciało o objętości $\Sigma_i(t)$:

$$\mathbf{F}_{ext} = \sum_{i=1}^r \int_{\Sigma_i(t)} \rho_i \mathbf{f}^{ext} \, dx = - \int_{\Sigma_i(t)} \sum_{i=1}^r \rho_i \text{grad } V^{ext} \, dx = - \int_{\Sigma_i(t)} \rho \text{grad } V^{ext} \, dx \quad (75)$$

c) Siły lepkości działające na ciało⁹ o objętości $\Sigma_i(t)$:

⁹ Równanie konstytutywne na strumień lepkościowy zależy od dostępnych danych, może on np. mieć postać:

$$\mathbf{F}_\eta = \frac{1}{2} \eta_{iklm} \left(\frac{\partial \mathbf{v}_i^{drift}}{\partial x_k} + \frac{\partial \mathbf{v}_k^{drift}}{\partial x_l} \right), \text{ gdzie: } \eta_{iklm} \text{ jest kinetycznym tensorem lepkości [50].}$$

$$\mathbf{F}_\eta = - \int_{\Sigma_i(t)} \operatorname{div}(\eta \operatorname{grad} \mathbf{v}^{drift}) dx \quad (76)$$

gdzie: η oznacza współczynnik lepkości.

Całkowita siła działająca na ciało w objętości $\Sigma_i(t)$ jest równa sumie sił opisanych poprzez równania (74), (75) i (76):

$$\mathbf{F}_{total} = \mathbf{F}_\sigma + \mathbf{F}_\eta + \mathbf{F}_{ext} \quad (77)$$

Podstawiając równania (74), (75), (76) oraz (77) do równania (73) otrzymujemy:

$$\frac{d}{dt} \int_{\Sigma_i(t)} \rho \mathbf{v} dx = \int_{\Sigma_i(t)} \operatorname{div} \boldsymbol{\sigma} dx - \int_{\Sigma_i(t)} \operatorname{div}(\eta \operatorname{grad} \mathbf{v}^{drift}) dx - \int_{\Sigma_i(t)} \rho \operatorname{grad} V^{ext} dx \quad (78)$$

Korzystając z twierdzenia Liouville'a¹⁰, lewa strona równania (78) przyjmuje postać:

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \int_{\Sigma_i(t)} \rho \mathbf{v} dx &= \int_{\Sigma_i(t)} \left\{ \mathbf{v} \left[\frac{\partial \rho}{\partial t} + \operatorname{div}(\rho \mathbf{v}) \right] + \rho \left(\frac{\partial \mathbf{v}}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \operatorname{grad} \mathbf{v} \right) \right\} dx = \\ &= \int_{\Sigma_i(t)} \left[\frac{\partial \rho \mathbf{v}}{\partial t} + \mathbf{v} \operatorname{div}(\rho \mathbf{v}) + \rho \mathbf{v} \cdot \operatorname{grad} \mathbf{v} \right] dx = \int_{\Sigma_i(t)} \left[\frac{\partial \rho \mathbf{v}}{\partial t} + \operatorname{div}(\rho \mathbf{v} \otimes \mathbf{v}) \right] dx \end{aligned} \quad (79)$$

Podstawiając równanie (79) do równania (78) otrzymujemy:

$$\begin{aligned} \int_{\Sigma_i(t)} \left[\frac{\partial \rho \mathbf{v}}{\partial t} + \operatorname{div}(\rho \mathbf{v} \otimes \mathbf{v}) \right] dx &= \\ &= \int_{\Sigma_i(t)} \operatorname{div} \boldsymbol{\sigma} dx - \int_{\Sigma_i(t)} \operatorname{div}(\eta \operatorname{grad} \mathbf{v}^{drift}) dx - \int_{\Sigma_i(t)} \rho \operatorname{grad} V^{ext} dx \end{aligned} \quad (80)$$

Ponieważ powyższe równanie powinno być spełnione dla dowolnej objętości to musi także obowiązywać dla objętości elementarnej, możemy zatem opuścić znak całkowania, otrzymujemy lokalną zasadę zachowania pędu:

$$\frac{\partial \rho \mathbf{v}}{\partial t} + \operatorname{div}(\rho \mathbf{v} \otimes \mathbf{v}) = \operatorname{div} \boldsymbol{\sigma} - \operatorname{div}(\eta \operatorname{grad} \mathbf{v}^{drift}) - \rho \operatorname{grad} V^{ext} \quad (81)$$

Wykorzystując równanie ciągłości (56) można pokazać, że:

$$\rho \frac{D\mathbf{v}}{Dt} \Big|_{\mathbf{v}} = \operatorname{div}(\boldsymbol{\sigma} - \eta \operatorname{grad} \mathbf{v}^{drift}) - \rho \operatorname{grad} V^{ext} \quad (82)$$

W modelu opisywanym w niniejszej pracy, w celu opisanego dynamiki układu (przyspieszenia) wykorzystano równanie ruchu. W porównaniu z innymi modelami

¹⁰ Twierdzenie Liouville: Strona 28, odnośnik 7.

literaturowymi nie założono parastacjonarności (nie zaniedbano przyspieszenia) procesu dyfuzji wzajemnej.

4.6. Równanie energii

Prawo zachowania energii (zachowania ładunku) wyprowadza się uwzględniając prawo zachowania masy (56) oraz prawo zachowania pędu (82).

Całkowita energia, $e(t)$, układu o objętości $\Sigma_i(t)$ jest sumą energii kinetycznej, $e_k(t)$, energii wewnętrznej, $e_l(t)$ oraz energii potencjalnej $e_p(t)$:

$$e(t) = e_k(t) + e_l(t) + e_p(t) \quad (83)$$

Energię kinetyczną, $e_k(t)$, poruszającej się masy w objętości $\Sigma_i(t)$ definiujemy:

$$e_k(t) = \int_{\Sigma_i(t)} \frac{1}{2} \rho \mathbf{v}^2 dx \quad (84)$$

Zakładając, że energia wewnętrzna U jest funkcją entropii S , objętości Ω , oraz masy wszystkich składników w opisywanym układzie m_i , $i = 1, \dots, r$ [79] możemy zapisać następującą relację:

$$U = U(S, \Omega, m_1, m_2, \dots, m_r) \quad (85)$$

Jeżeli założymy, że objętość układu jest stała (w szczególności objętość jednostkowa) wtedy relację (85) można zapisać w następujący sposób:

$$\varepsilon^\Omega = \varepsilon^\Omega(s^\Omega, \rho_1, \rho_2, \dots, \rho_r) \quad (86)$$

gdzie: ε^Ω i s^Ω oznaczają odpowiednio energię wewnętrzną oraz entropię na jednostkę objętości. Konsekwentnie kalorymetryczne równanie stanu przyjmuje postać:

$$\varepsilon^\Omega = \rho \varepsilon = \varepsilon^\Omega(\rho s, \rho_1, \rho_2, \dots, \rho_r) \quad (87)$$

gdzie: ε i s oznaczają odpowiednio energię wewnętrzną oraz entropię na jednostkę masy.

Wykorzystując równanie Gibbsa [31]:

$$d(\varepsilon^\Omega) = Td(s^\Omega) + \sum_{i=1}^r \mu_i d\rho_i \quad (88)$$

oraz relacje (87) można napisać:

$$d(\rho \varepsilon) = Td(\rho s) + \sum_{i=1}^r \mu_i d\rho_i = Td(\rho s) + \sum_{i=1}^r (\mu_i^{ch} + \mu_i^m) d\rho_i \quad (89)$$

gdzie: μ_i^{ch} , μ_i^m i μ_i oznaczają odpowiednio potencjał chemiczny, mechaniczny odpowiadający deformacji ciała oraz chemiczno-mechaniczny. Potencjał mechaniczny można zdefiniować za pomocą ciśnienia jak pokazano w równaniu (44).

Po scałkowaniu równania Gibbsa otrzymujemy [79]:

$$\rho\varepsilon = Ts\rho + \sum_{i=1}^r \mu_i \rho_i = Ts\rho + \sum_{i=1}^r \mu_i^{ch} \rho_i + \sum_{i=1}^r \mu_i^m \rho_i \quad (90)$$

Ostatecznie otrzymujemy wyrażenie na energię wewnętrzną układu w objętości $\Sigma_i(t)$:

$$e_1 = \int_{\Sigma_i(t)} \rho\varepsilon \, dx = \int_{\Sigma_i(t)} \left(Ts\rho + \sum_{i=1}^r \mu_i \rho_i \right) dx = \int_{\Sigma_i(t)} \left(Ts\rho + \sum_{i=1}^r \mu_i^{ch} \rho_i + \sum_{i=1}^r \mu_i^m \rho_i \right) dx \quad (91)$$

Energia potencjalna układu jest zdefiniowana jako potencjał układu na jednostkę masy:

$$e_p = \int_{\Sigma_i(t)} \sum_{i=1}^r \rho_i V^{ext} \, dx = \int_{\Sigma_i(t)} \rho V^{ext} \, dx. \quad (92)$$

Z zasady zachowania energii dla układu wynika, że przyrost energii całkowitej w jednostce czasu jest równy strumieniowi energii z zewnątrz oraz pracy sił zewnętrznych:

$$\begin{aligned} & \frac{d}{dt} \int_{\Sigma_i(t)} \left(\frac{1}{2} \rho \mathbf{v}^2 + Ts\rho + \sum_{i=1}^r \mu_i^{ch} \rho_i + \sum_{i=1}^r \mu_i^m \rho_i + V^{ext} \rho \right) dx = \\ & = \int_{\partial\Sigma_i(t)} \boldsymbol{\sigma} \cdot \boldsymbol{\nu} da - \int_{\partial\Sigma_i(t)} \eta \text{grad} \mathbf{v}^{drift} \cdot \boldsymbol{\nu} da - \int_{\Sigma_i(t)} \text{div} \mathbf{J}_q \, dx = \\ & = \int_{\Sigma_i(t)} \text{div} (\boldsymbol{\sigma} \cdot \boldsymbol{\nu} - \eta \text{grad} \mathbf{v}^{drift} \cdot \boldsymbol{\nu} - \mathbf{J}_q) \, dx \end{aligned} \quad (93)$$

gdzie \mathbf{J}_q jest strumieniem ciepła.

Stosując do lewej strony równania (93) twierdzenie Liouville¹¹ otrzymujemy:

$$\begin{aligned} & \int_{\Sigma_i(t)} \left[\frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{1}{2} \rho \mathbf{v}^2 + T\rho s + \sum_{i=1}^r \rho_i \mu_i^{ch} + \sum_{i=1}^r \mu_i^m \rho_i + \rho V^{ext} \right) + \right. \\ & \left. + \text{div} \left(\frac{1}{2} \rho \mathbf{v}^2 \mathbf{v} + Ts\rho \mathbf{v} + \mathbf{v} \sum_{i=1}^r \rho_i \mu_i^{ch} + \mathbf{v} \sum_{i=1}^r \mu_i^m \rho_i + \rho \mathbf{v} V^{ext} \right) \right] dx = \\ & = \int_{\Sigma_i(t)} \text{div} (\boldsymbol{\sigma} \cdot \boldsymbol{\nu}) \, dx - \int_{\Sigma_i(t)} \text{div} (\eta \text{grad} \mathbf{v}^{drift} \cdot \boldsymbol{\nu}) \, dx - \int_{\Sigma_i(t)} \text{div} \mathbf{J}_q \, dx \end{aligned} \quad (94)$$

Ponieważ powyższe prawo jest prawdziwe dla dowolnej objętości to także musi obowiązywać dla objętości elementarnej, zatem możemy opuścić znak całkowania:

¹¹ Twierdzenie Liouville: Strona 28, odnośnik 7.

$$\begin{aligned}
 & \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{1}{2} \rho \mathbf{v}^2 + Ts \rho + \sum_{i=1}^r \rho_i \mu_i^{ch} + \sum_{i=1}^r \mu_i^m \rho_i + \rho V^{ext} \right) = \\
 & = -\operatorname{div} \left(\frac{1}{2} \rho \mathbf{v}^2 \mathbf{v} + Ts \rho \mathbf{v} + \mathbf{v} \sum_{i=1}^r \rho_i \mu_i^{ch} + \mathbf{v} \sum_{i=1}^r \mu_i^m \rho_i + \rho \mathbf{v} V^{ext} \right) + \\
 & + \operatorname{div}(\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{v}) - \operatorname{div}(\eta \operatorname{grad} \mathbf{v}^{drift} \cdot \mathbf{v}) - \operatorname{div} \mathbf{J}_q
 \end{aligned} \tag{95}$$

Następnie, wykorzystując prawo zachowania masy (56), powyższe równanie można przekształcić następująco:

$$\sum_{i=1}^r \rho_i \frac{D}{Dt} \left(\frac{1}{2} \mathbf{v}^2 + Ts + \mu_i^{ch} + \mu_i^m + V^{ext} \right) \Big|_{\mathbf{v}} = \operatorname{div}(\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{v}) - \operatorname{div}(\eta \operatorname{grad} \mathbf{v}^{drift} \cdot \mathbf{v}) - \operatorname{div} \mathbf{J}_q \tag{96}$$

Po rozpisaniu lewej strony równania (96) otrzymujemy:

$$\begin{aligned}
 \rho \mathbf{v} \frac{D \mathbf{v}}{Dt} \Big|_{\mathbf{v}} + \sum_{i=1}^r \rho_i \frac{D}{Dt} (Ts + \mu_i^{ch} + \mu_i^m + V^{ext}) \Big|_{\mathbf{v}} = \\
 = \operatorname{div}(\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{v}) - \operatorname{div}(\eta \operatorname{grad} \mathbf{v}^{drift} \cdot \mathbf{v}) - \operatorname{div} \mathbf{J}_q
 \end{aligned} \tag{97}$$

Następnie mnożąc obustronnie równanie ruchu (82) przez prędkość całkowitą \mathbf{v} , oraz podstawiając do równania (97), otrzymujemy końcową postać lokalnego prawa zachowania energii w układzie:

$$\begin{aligned}
 \sum_{i=1}^r \rho_i \frac{D}{Dt} (Ts + \mu_i^{ch} + \mu_i^m + V^{ext}) \Big|_{\mathbf{v}} = \\
 = \boldsymbol{\sigma} : \operatorname{grad} \mathbf{v} - \eta \operatorname{grad} \mathbf{v}^{drift} : \operatorname{grad} \mathbf{v} + \rho \mathbf{v} \operatorname{grad} V^{ext} - \operatorname{div} \mathbf{J}_q
 \end{aligned} \tag{98}$$

Przyjmując założenie, że zewnętrzne pole sił nie zależy od czasu [$V^{ext} = V^{ext}(x)$], prawo zachowania energii przybiera zredukowaną postać:

$$\begin{aligned}
 \rho \frac{D Ts}{Dt} \Big|_{\mathbf{v}} + \sum_{i=1}^r \rho_i \frac{D \mu_i^m}{Dt} \Big|_{\mathbf{v}} + \sum_{i=1}^r \rho_i \frac{D \mu_i^{ch}}{Dt} \Big|_{\mathbf{v}} = \\
 = \boldsymbol{\sigma} : \operatorname{grad} \mathbf{v} - \eta \operatorname{grad} \mathbf{v}^{drift} : \operatorname{grad} \mathbf{v} - \operatorname{div} \mathbf{J}_q
 \end{aligned} \tag{99}$$

Prawo zachowania energii, wynikające z bilansu masy oraz pędu, może posłużyć do wyznaczenia potencjału mechanicznego w odmienny sposób niż ten zapostulowany w rozdziale 4.4. Wyznaczenie potencjału mechanicznego za pomocą bilansu energii układu daje nowe możliwości dotyczące proponowanego modelu.

4.6.1. Podział równania energii

Ponieważ w niniejszym modelu rozważamy procesy izotermiczne ($T = \text{const.}$), równanie energii dogodnie jest podzielić na dwie części [51]: mechaniczną oraz cieplną. Wtedy lokalne prawo zachowania energii (99) można przedstawić za pomocą dwóch równań:

$$\sum_{i=1}^r \frac{\partial (\mu_i^{ch} + \mu_i^m) \rho_i}{\partial t} = - \sum_{i=1}^r \text{div} [(\mu_i^{ch} + \mu_i^m) \rho_i \mathbf{v}] + \boldsymbol{\sigma} : \text{grad} \mathbf{v} \quad (100)$$

$$\frac{\partial Ts \rho}{\partial t} = - \text{div} (Ts \rho \mathbf{v}) - \eta \text{grad} \mathbf{v}^{drift} : \text{grad} \mathbf{v} - \text{div} \mathbf{J}_q \quad (101)$$

Powyższe równania muszą spełniać kalorymetryczne równanie stanu. Powinno zostać uwzględnione rozpraszanie się energii w wyniku dyfuzji. Zarówno proces dyfuzji jak i tworzenia defektów nie zmienia energii wewnętrznej układu. W szczególności praca sił wewnętrznych powodująca dyfuzję powoduje produkcję entropii [69]. Podobnie tworzenie defektów punktowych odbywa się kosztem energii termicznej. Wykorzystując relację Gibbsa-Duhema [79]:

$$s^\Omega dT = - \sum_{i=1}^r \rho_i d\mu_i \quad (102)$$

oraz korzystając z (87) można zapisać zwięzłą postać relacji opisującej zmianę energii termicznej:

$$\rho s dT = - \sum_{i=1}^r \rho_i d\mu_i = - \sum_{i=1}^r \rho_i d(\mu_i^{ch} + \mu_i^m) \quad (103)$$

Energia rozproszona w wyniku dyfuzji¹² przyjmuje postać [59]:

$$\dot{\mathbf{w}}_{diffusion} = \sum_{i=1}^r \mathbf{J}_i^d X_i \quad (104)$$

gdzie: X_i oznacza uogólnioną siłę powodującą dyfuzję

Czyli w analizowanym przypadku dyfuzji wzajemnej:

$$\dot{\mathbf{w}}_{diffusion} = - \sum_{i=1}^r \rho_i \mathbf{v}_i^d \text{grad} \mu_i = - \sum_{i=1}^r \rho_i \mathbf{v}_i^d \text{grad} (\mu_i^{ch} + \mu_i^m) \quad (105)$$

Powinna ona zostać uwzględniona w równaniach (100) oraz (101), ale w taki sposób, żeby nie zmieniała całkowitego bilansu energii w układzie. Po uwzględnieniu (105) otrzymujemy ostateczny podział równania energii:

¹² Np.: praca wykonana przez siły napędzające proces dyfuzji wzajemnej.

$$\sum_{i=1}^r \rho_i \frac{D \mu_i^{ch}}{Dt} \Big|_{\mathbf{v}} + \sum_{i=1}^r \rho_i \frac{D \mu_i^m}{Dt} \Big|_{\mathbf{v}} = \boldsymbol{\sigma} : \text{grad} \mathbf{v} + \sum_{i=1}^r \rho_i \mathbf{v}_i^d \text{grad} (\mu_i^{ch} + \mu_i^m) \quad (106)$$

$$\rho \frac{D T_s}{Dt} \Big|_{\mathbf{v}} = -\eta \text{grad} \mathbf{v}^{drift} : \text{grad} \mathbf{v} - \sum_{i=1}^r \rho_i \mathbf{v}_i^d \text{grad} (\mu_i^{ch} + \mu_i^m) - \text{div} \mathbf{J}_q \quad (107)$$

Powyższy podział (przekształcenia) nie zmienia całkowitej energii w układzie. Po dodaniu do siebie rozseparowanych członów (106) oraz (107) otrzymujemy lokalne prawo zachowania energii dla całego układu (99).

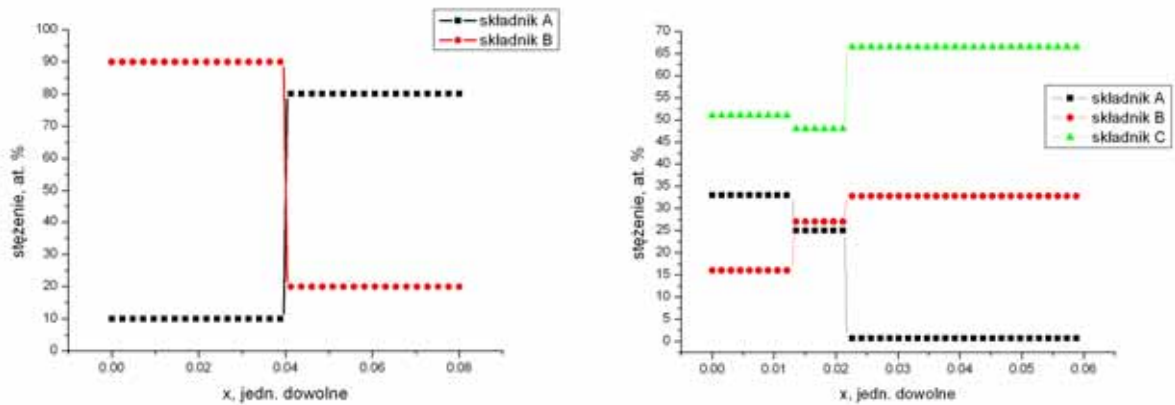
4.7. Warunki początkowe i brzegowe

Do poprawnego rozwiązania modelu dyfuzji wzajemnej z naprężeniami, opisanego równaniami różniczkowymi cząstkowymi, potrzebne jest określenie warunków początkowych i brzegowych, które jednoznacznie wyznaczą rozwiązanie modelu.

Warunki początkowe są dane poprzez:

1) rozkłady gęstości poszczególnych składników, jako funkcje skokowe lub dowolny układ punktów dany zbiorem, w chwili $t = 0$., Rys. 3:

$$\rho_i(0, x) = \rho_i^0(x) \quad \text{dla } i = 1, 2, \dots, r \quad (108)$$



Rys. 3. Przykładowe, początkowe rozkłady stężeń dla układu 2 i 3 składnikowego.

2) w pracy przyjęto, iż początkowe rozkłady strumieni spełniają warunek:

$$\sum_{i=1}^r \rho_i(0, x) \mathbf{v}^{drift}(0) + \sum_{i=1}^r \rho_i(0, x) \mathbf{v}_i^d(0, x) = 0 \quad (109)$$

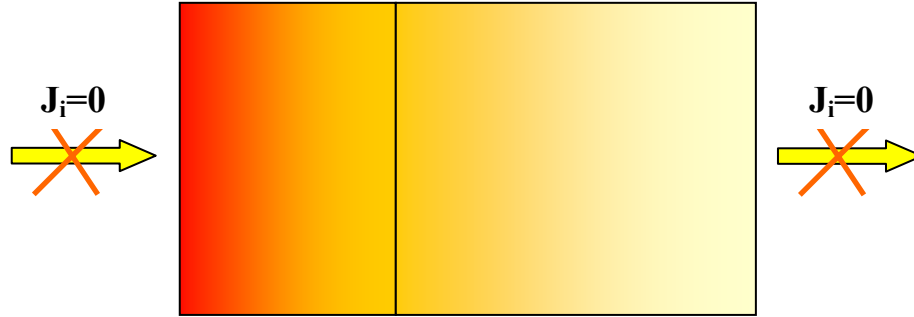
3) Początkowe położenie granic mieszaniny:

$$\partial \Sigma(0) \quad (110)$$

4) Początkowy rozkład naprężeń w mieszaninie:

$$\boldsymbol{\sigma}(0, x) = \overset{0}{\boldsymbol{\sigma}}(x) \quad (111)$$

Warunki brzegowe: odpowiadają warunkom brzegowym dla swobodnego układu zamkniętego, Rys. 4.



Rys. 4. Układ zamknięty, strumień na brzegach jest równy zero.

1) strumienie na brzegach równe zero:

$$\mathbf{J}_i[t, \partial \Sigma(t)] = 0 \quad \text{dla } t \in [0, t^k], \quad i = 1, 2, \dots, r \quad (112)$$

Nie ma przepływu masy przez brzegi.

2) prędkość brzegów mieszaniny jest równa prędkości dryftu na brzegu:

$$\partial \dot{\Sigma}(t) = \mathbf{v}^{drift}[t, \partial \Sigma(t)] \quad (113)$$

3) stałe ciśnienie na brzegach dla każdego czasu:

$$p[t, \partial \Sigma(t)] = const. \quad \text{dla } t \in [0, t^k] \quad (114)$$

Warunki początkowe są warunkami zwykle zadawanymi podczas rozwiązywania problemu dyfuzji. Warunki brzegowe są warunkami dobranymi do niniejszego modelu opisującego dyfuzję wzajemną z naprężeniami w układach zamkniętych.

4.8. Sformułowanie modelu

Przedstawiony model dyfuzji wzajemnej z naprężeniami można zwięźle scharakteryzować w podany poniżej sposób:

dane:

- Współczynniki dyfuzji składników stałe, bądź jako funkcje stężeń $D_i [c_1(t, x), \dots, c_r(t, x)]$, dla $i = 1, \dots, r$,
- Dane termodynamiczne (aktywności termodynamiczne) jako funkcje stężeń $a_i [c_1(t, x), \dots, c_r(t, x)]$, dla $i = 1, \dots, r$,
- Objętości molowe składników $\Omega_1, \dots, \Omega_r$, dla $i = 1, \dots, r$, dla warunków normalnych ($p = 1 \text{ bar}$),
- Masy molowe składników M_1, \dots, M_r , dla $i = 1, \dots, r$,
- Moduł Younga,
- Liczba Poissona.

Warunki początkowe:

- Początkowy rozkład gęstości dany zbiorem punktów :

$$\rho_i(0, x) = \rho_i^0(x) \quad \text{dla } i = 1, 2, \dots, r,$$

- Początkowe rozkłady strumieni spełniają warunek:

$$\sum_{i=1}^r \rho_i(0, x) \mathbf{v}^{drift}(0) + \sum_{i=1}^r \rho_i(0, x) \mathbf{v}_i^d(0, x) = 0,$$

- Początkowe położenie granic mieszaniny:

$$\partial \Sigma(0)$$

- Początkowy rozkład naprężeń w mieszaninie¹³:

$$\sigma(0, x) = \sigma^0(x)$$

¹³ Gdy do obliczenia ciśnienia używamy równania ruchu (82), możliwe jest podanie warunków początkowych na ciśnienie (pole naprężeń)

Warunki brzegowe:

- Strumienie na brzegach równe zero (układ zamknięty, Rys. 4),

$$\mathbf{J}_i [t, \partial\Sigma(t)] = 0 \quad \text{dla } t \in [0, t^k], \quad i = 1, 2, \dots, r$$
- Prędkość brzegów mieszaniny jest równa prędkości dryftu na brzegu:

$$\partial\dot{\Sigma}(t) = \mathbf{v}^{drift} [t, \partial\Sigma(t)]$$
- Ciśnienie na brzegach równe stałej wartości:

$$p [t, \partial\Sigma(t)] = const. \quad \text{dla } t \in [0, t^k]$$

Prawa fizyczne:

- Wyrażenie na strumienie składników (równanie Nernsta-Plancka):

$$\mathbf{J}_i^d = -\rho_i B_i \text{grad}(\mu_i^{ch} + \mu_i^m), \quad i = 1, \dots, r. \quad (46)$$

- Prawo zachowania masy (bilans masy):

$$\left. \frac{D\rho_i}{Dt} \right|_{\mathbf{v}^{drift}} = \text{div} [\rho_i B_i \text{grad}(\mu_i^{ch} + \mu_i^m)] - \rho_i \text{div} \mathbf{v}^D - \rho_i \text{div} \mathbf{v}^\sigma, \quad (57)$$

$$i = 1, \dots, r$$

- Prawo zachowania pędu (bilans pędu):

$$\rho \left. \frac{D\mathbf{v}}{Dt} \right|_{\mathbf{v}} = \text{div}(\boldsymbol{\sigma} - \eta \text{grad} \mathbf{v}^{drift}) - \rho \text{grad} V^{ext} \quad (82)$$

- Prawo zachowania energii (bilans energii):

$$\rho \left. \frac{DTs}{Dt} \right|_{\mathbf{v}} + \sum_{i=1}^r \rho_i \left. \frac{D\mu_i^m}{Dt} \right|_{\mathbf{v}} + \sum_{i=1}^r \rho_i \left. \frac{D\mu_i^{ch}}{Dt} \right|_{\mathbf{v}} = \quad (99)$$

$$= \boldsymbol{\sigma} : \text{grad} \mathbf{v} - \eta \text{grad} \mathbf{v}^{drift} : \text{grad} \mathbf{v} - \text{div} \mathbf{J}_q$$

szukane:

- Gęstości składników jako funkcje czasu i położenia $\rho_1(t, x), \dots, \rho_r(t, x)$,
- Prędkość dryftu, jako funkcja czasu i położenia $\mathbf{v}^{drift}(t, x)$,
- Rozkład pola naprężeń (ciśnienia), jako funkcja czasu i położenia $p(t, x)$.

W zaprezentowanym w niniejszym rozdziale modelu zastosowano uogólnioną metodę Darkena w połączeniu z równaniami Naviera-Lamè'go. Zmodyfikowane równania Naviera-Lamè'go z dodatkowym członem dyfuzyjnym oferują nowe możliwości. Najistotniejszą jest modelowanie złożonych procesów dyfuzyjnego transportu masy z uwzględnieniem występujących naprężeń w układzie. Model ten opiera się na pełnym, bez uproszczeń jak w innych modelach literaturowych, prawie zachowania masy oraz pędu. Równanie energii przedstawione w niniejszym modelu może posłużyć do wyznaczenia potencjału mechanicznego w układzie.

5. Rozwiązanie modelu

Opracowany w pracy model opiera się na układzie równań różniczkowych cząstkowych drugiego rzędu. Metody przybliżonego rozwiązania układów równań różniczkowych można podzielić na dwie zasadnicze, różne klasy. Pierwszą, rzadko używaną w rachunku różniczkowym, jest klasa metod zmierzających do rozwiązania analitycznego. To znaczy takiego, w którym staramy się znaleźć funkcję opisującą zagadnienie, np. rozwinięcie w szereg potęgowy. Metoda ta jest bardzo rzadko używana, ponieważ możemy ją zastosować tylko do bardzo wąskiej grupy zagadnień. Druga klasa rozwiązywania zagadnień różniczkowych polega na dyskretyzacji (tablicowaniu) problemu, klasę tą nazywamy klasą metod różnicowych. Rozwiązanie modelu dyfuzji wzajemnej z uwzględnieniem naprężeń oparto na rozwiązaniu metodami różnicowymi. W szczególności metodą różniczkowo-różnicową.

5.1. Metoda Różniczkowo Różnicowa (MRR)

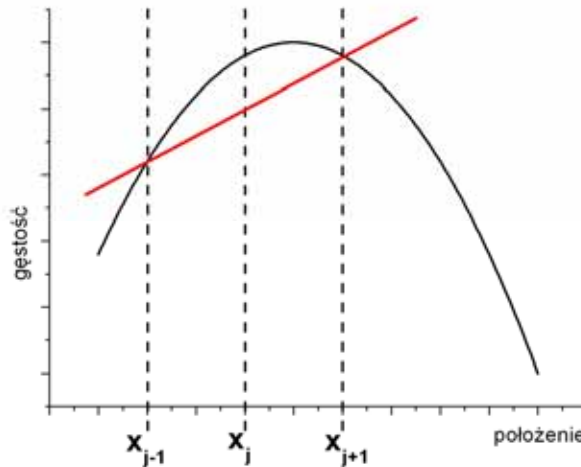
Do rozwiązania problemu dyfuzji wzajemnej z naprężeniami użyto metody różniczkowo-różnicowej (MMR), która należy do klasy metod różnicowych. Polega ona na znalezieniu przybliżonego rozwiązania w pewnych punktach x_i , punktach dyskretyzacji (punktach siatki). Rozpatrując w tych punktach dane równania różniczkowe oraz zastępując występujące w nich różniczki ilorazami różnicowymi otrzymujemy przybliżone wartości rozwiązania.

Przystępując do modelowania danego zagadnienia opisanego równaniami różniczkowymi potrzebujemy określić siatkę zawierającą się w dziedzinie problemu, na której będą wykonywane obliczenia. Siatkę możemy skonstruować na dwa sposoby. Możemy założyć, że węzły (punkty) siatki są równoodległe lub, co przy rozwiązywaniu niektórych zagadnień daje lepsze rezultaty, miejscowo ją zagęścić.

Założmy, że szukane zagadnienie rozwiązujemy w jednym wymiarze, wtedy dziedziną problemu jest przedział $[x_L, x_R]$. Wyznaczenie punktów siatki (węzłów) polega na podzieleniu dziedziny (przedziału) na N poddziedzin (podprzedziałów) $[x_i, x_{i+1}]$, $i = 0, 1, \dots, N-1$. Metody różnicowe polegają na przybliżaniu różniczek poprzez zastosowanie ilorazów różnicowych [40]. Założmy, że $\rho_i^j(x, t)$ jest gęstością i -tego

składnika, w węźle j . Różniczkę cząstkową $\frac{\partial \rho_i^j(x,t)}{\partial x}$ obliczamy z ilorazu różnicowego (schematu centralnego), Rys. 5, zdefiniowanego w następujący sposób:

$$\frac{\partial \rho_i^j}{\partial x} \approx \frac{\rho_i^{j+1} - \rho_i^{j-1}}{x^{j+1} - x^{j-1}} \quad (115)$$



Rys. 5. Graficzne przedstawienie ilorazu różnicowego (różnica centralna)

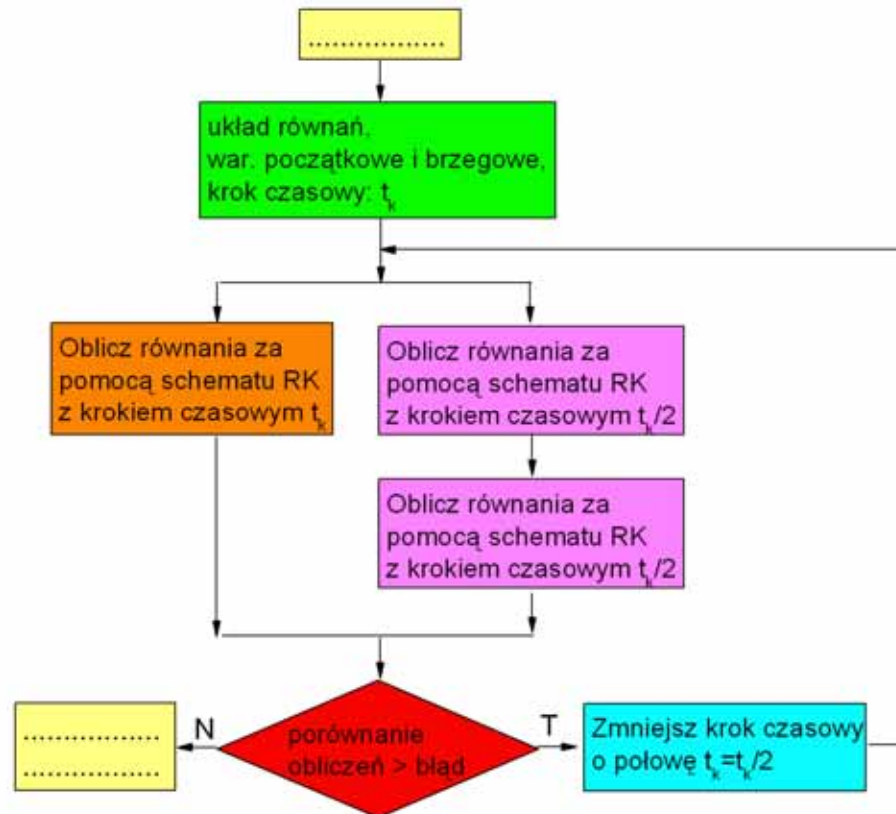
Wykorzystując powyższą dyskretyzację i stosując ją do wszystkich różniczek występujących w równaniach oraz wszystkich węzłów siatki otrzymujemy przepis na numeryczne rozwiązanie problemu.

W celu wyznaczenia ewolucji czasowej szukanego problemu, czyli rozwiązaniu równania (116), gdzie $\frac{\partial^t \rho_i^j}{\partial t}$ jest różniczką gęstości i -tego składnika w węźle j w zadanym czasie t :

$$\frac{\partial^t \rho_i^j}{\partial t} = f_i^j(x,t) \quad (116)$$

gdzie: $f_i^j(x,t)$ jest prawą stroną równania (54), zastosowano metodę Rungego-Kutty-Felhberga [65]. Metoda ta jest metodą wykorzystującą schemat całkowania Rungego-Kutty (RK) rzędu 4, z adaptacyjnym krokiem czasowym. W każdym kroku czasowym szukany układ równań jest rozwiązywany dwa razy, na początku całkowanie odbywa się po całym kroku czasowym a następnie dwukrotnie po zmniejszeniu kroku czasowego o połowę.

Po wykonaniu obliczeń, jeżeli błąd powstały z porównania obydwu metod jest duży zostaje zmniejszony krok czasowy całkowania, w przeciwnym wypadku krok czasowy jest zwiększany. Algorytm opisujący metodę Runge-Kutta-Felberg'a pokazano na Rys. 6.



Rys. 6. Graficzne przedstawienie działania algorytmu Runge-Kutta-Felberg'a.

6. Badania dyfuzji wzajemnej w układach Cu-Fe-Ni oraz Cr-Fe-Ni

W celu sprawdzenia poprawności modelu matematycznego zweryfikowano jego wyniki z wynikami pochodzącymi z badań eksperymentalnych procesu dyfuzji wzajemnej. Wybrano dwa układy trójskładnikowe Cu-Fe-Ni oraz Cr-Fe-Ni. Charakteryzują się one dobrą znajomością danych termodynamicznych [2,75] oraz współczynników dyfuzji [20,26]. Wyniki eksperymentalne dla układu Cu-Fe-Ni zostały zaczerpnięte z pracy [2], dla układu Cr-Fe-Ni z pracy [50].

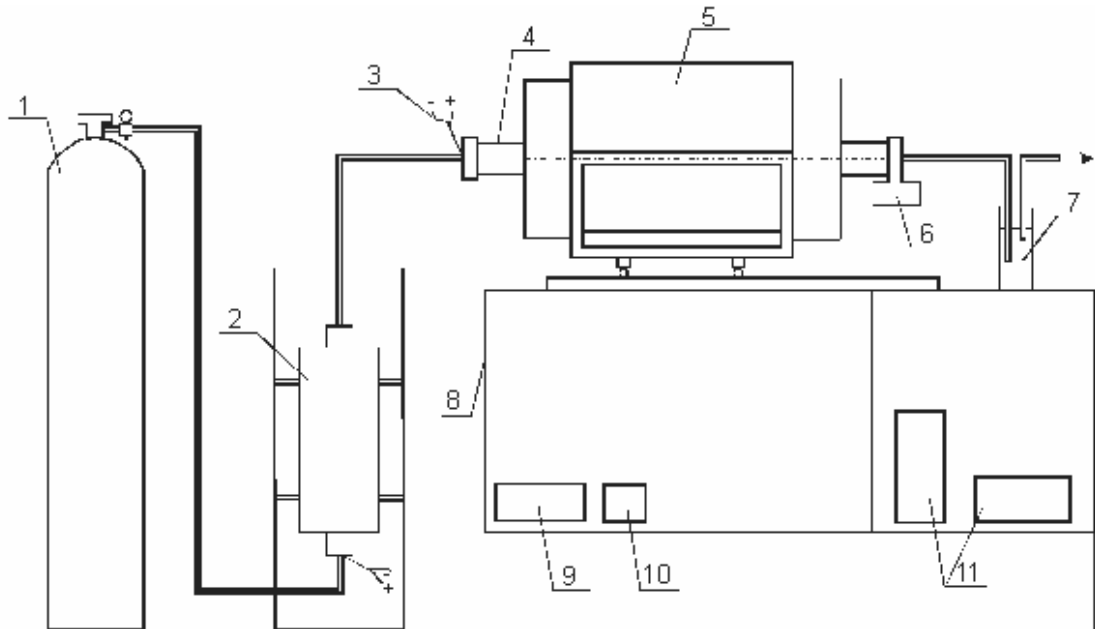
6.1. Badanie dyfuzji wzajemnej w układzie Cu-Fe-Ni.

Do wykonania stopów Cu-Fe-Ni użyto metali Cu, Fe oraz Ni o czystości 99.99 % wag. pochodzących z Goodfellow, Cambridge, Wielka Brytania. W celu wyprodukowania układu trójskładnikowego Cu-Fe-Ni, w Laboratory of Solid State Chemistry and Materials Science (Eindhoven University of Technology, Holandia) wykonane zostały najpierw stopy dwuskładnikowe Cu-Ni oraz Fe-Ni. Stopy te zostały wykonane z czystych metali w piecu łukowym. W celu uniknięcia procesu utleniania stopów doświadczenie wykonano w atmosferze argonu. Aby otrzymane wlewki posiadały jednorodny skład zostały one poddane wyżarzaniu dyfuzyjnemu w temperaturze 1273 K w atmosferze argonu przez 250 godzin. Po wyżarzaniu dyfuzyjnym otrzymane stopy zostały pocięte na dyski o grubości około 1.5mm. W celu sprawdzenia jednorodności składu w poszczególnych dyskach wykonano analizę stężeń (EDS) która wykazała, że stopy są jednorodne na całej powierzchni. W tabeli 1 zebrano dane dotyczące składów stopów użytych do wykonania par dyfuzyjnych. Analiza chemiczna została wykonana w Eindhoven University of Technology, maksymalny błąd składów stopów wynosi 0.1% wag [2].

Tabela 1. Składy stopów użytych do wykonania par dyfuzyjnych.

Składy stopów, [% wag.] Cu-Ni		Składy stopów, [% wag.] Fe-Ni	
Cu	Ni	Fe	Ni
41.9	58.1	80.3	19.7
52	48	50.4	49.6
86	14	24.1	75.9

Badania procesu dyfuzji wzajemnej wykonano na aparaturze do dyfuzyjnej obróbki cieplnej, Rys. 7. Głównymi elementami aparatury są: komora robocza (rura alundowa), układ grzewczy, układ umożliwiający kontrolowany przepływ argonu przez komorę roboczą oraz konstrukcja nośna.



Rys. 7. Schemat aparatury do dyfuzyjnej obróbki cieplnej [2]: 1) butla z argonem, 2) oczyszczalnik argonu, 3) termopara sterująca, 4) komora robocza, 5) piec sylitowy, 6) śluza do szybkiego chłodzenia próbek, 7) przepływomierz, 8) konstrukcja nośna, 9) miernik pokazujący wskazanie termopary sterującej, 10) amperomierz pokazujący natężenie prądu w obwodzie zasilania pieca, 11) łącznik tyrystorowy i regulator temperatury.

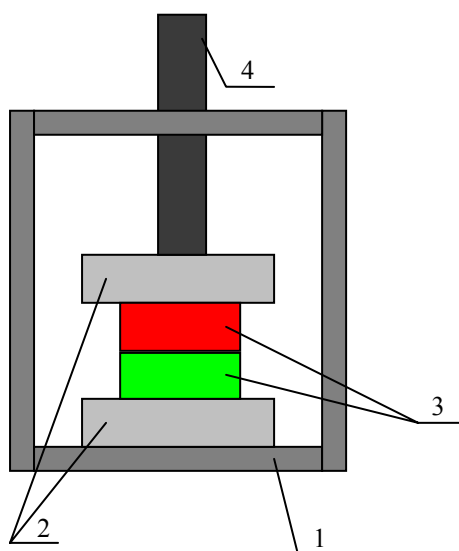
Pary dyfuzyjne zostały umieszczone w komorze roboczej (rurze alundowej), której końce zamknięte zostały za pomocą szczelnych kołnierzy. W celu zminimalizowania zanieczyszczenia argonu tlenem komora robocza, z jednej strony, podłączona została z oczyszczalnikiem argonu (składa się on z kolumny zawierającej ogrzane do temperatury 973 K wióry żelaza). Z drugiej strony jest ona podłączona z przepływomierzem oraz śluzą do szybkiego chłodzenia próbek. Połączenie z przepływomierzem zapewnia nieduże nadciśnienie argonu w komorze roboczej.

Rura alundowa umieszczona została w piecu sylitowym PSR-1, który wraz z układem zasilającym oraz sterownikiem temperatury Shinko FCD-13A tworzy układ

grzewczy aparatury. Dzięki miernikowi napięcia oraz prądu możliwe jest odczytanie wskazań termopary sterującej PtRh10 oraz prądu w obwodzie zasilania pieca.

Przed przystąpieniem do doświadczenia przygotowane dyski zostały przeszlifowane na papierach ściernych SiC o malejącej gradacji do 1500 włącznie oraz wypolerowane mechanicznie za pomocą pasty diamentowej. Po polerowaniu zostały one wymyte etanolem i wysuszone strumieniem powietrza.

W celu wyprodukowania układu Cu-Fe-Ni przygotowane dyski zetknięto wypolerowanymi powierzchniami i umieszczono pomiędzy dwoma dyskami alundowymi. Dyski alundowe izolowały parę dyfuzyjną od uchwytu molibdenowego, w którym umieszczono cały układ, Rys 8.



Rys. 8. Schemat układu składającego się z 1) uchwytu molibdenowego, 2) dysków alundowych, 3) elementów tworzących parę dyfuzyjną oraz 4) docisku [2].

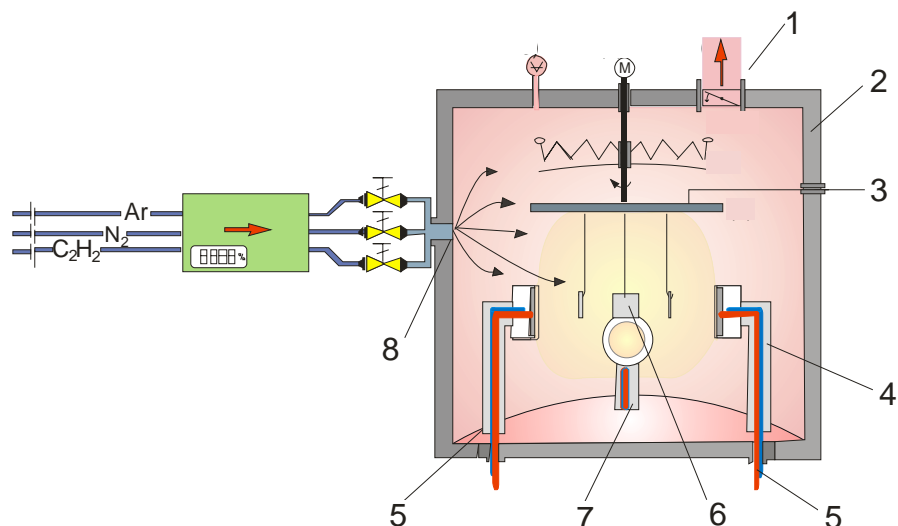
Pokazany układ wraz z uchwytem molibdenowym umieszczono w rurze alundowej. Przed przystąpieniem do wyżarzania dyfuzyjnego przez jedną godzinę przepuszczano argon w celu usunięcia powietrza z układu. Następnie piec wraz z próbką grzano do osiągnięcia temperatury 1273 K z prędkością około 20 deg min⁻¹. Po ustalonym czasie trwania doświadczenia piec wyłączano, wyjmowano próbkę i chłodzono wodą. Następnie w celu przeprowadzenia analizy ilościowej próbka była przecinana prostopadłe do początkowej płaszczyzny kontaktu.

Analiza rozkładów stężeń składników w wykonanych parach dyfuzyjnych wykonana została za pomocą mikroskopu skaningowego XL30 firmy Philips, wyposażonego w analizator energii EDS Oxford Link Isis (Energy Dispersive Spectrometer) oraz wykorzystano program "SEMQuant", dostarczony wraz z analizatorem, w Instytucie Metalurgii i Inżynierii Materiałowej PAN. W celu wyznaczenia rozkładów stężeń składników przeprowadzono ilościową analizę punktową (pomiar natężenia linii charakterystycznego promieniowania rentgenowskiego poszczególnych pierwiastków przy nieruchomej wiązce elektronów [90]) dla kilkudziesięciu punktów każdej pary dyfuzyjnej, w kierunku równoległym do kierunku zachodzenia dyfuzji.

Zastosowano również normalizację wyników (czyli takie zmiany stężenia, aby ich suma w ułamkach wagowych była równa jeden). Zastosowana w programie "SEMQuant" metoda normalizacji sprawia, że najsilniej jest zmieniane stężenie tego pierwiastka, który wyznaczony został z najmniejszą precyzją [2].

6.2. Badanie dyfuzji wzajemnej w układzie Cr-Fe-Ni.

Układ trójskładnikowy Cr-Fe-Ni powstał na bazie stali AISI 304 (Fe-9Ni-19Cr), na którą metodą magnetronową nakładano powłokę ze stali AISI 310S (Fe-20Ni-25Cr) modyfikowanej dodatkami Ir i Re [50]. Powłoki wykonano w Instytucie Inżynierii Materiałowej, Wydział Mechaniczny, Politechnika Łódzka. Grubość powłok wynosiła 8 μm . Schemat aparatury do osadzania powłok metodą magnetronową przedstawia Rys. 9.



Rys. 9. Schemat urządzenia do nakładania powłok [50]: 1 – połączenie komory osadzania, 2 – komora osadzania, 3 – napęd stolika, 4 – magnetrony, 5 – chłodzenie magnetronu, 6 – próbka, 7 – zasilacz polaryzacji stolika, 8 – wlot gazów.

Przygotowanie podłoża ze stali AISI 304 do doświadczenia polegało na wycięciu z blachy o grubości 0.5 mm próbek o wymiarach 10x10mm. Po wymyciu ich w acetonie i w myjce ultradźwiękowej włożono je do urządzenia (firmy Hoch Vakuum Dresden typ B90) służącego do nakładania powłok. Aparat ten posiada cztery magnetrony o średnicach 100mm rozmieszczonych symetrycznie względem osi komory. Tarcze trzech z magnetronów wykonano ze stali AISI 310S, na których umieszczono dodatkowo koncentrycznie pierścienie z czystego Ir lub Re, ostatnia tarcza była wykonana z aluminium [50].

W celu uniknięcia procesu utleniania podczas nakładania powłok całe doświadczenie przeprowadzane było w atmosferze argonu. Bezpośrednio przed procesem osadzania, przez kilka minut, przeprowadzono proces oczyszczania jonowego poprzez podanie na podłoże ujemnego potencjału. Natężenie i kształt pola magnetycznego oraz ciśnienie gazu silnie wpływa na wielkość stref osadzania plazmy. Kierowanie strumieniem plazmy na obrabiany materiał umożliwia pole magnetyczne wchodzące w przestrzeń pomiędzy katodą i podłożem. Czas osadzania powłok dla każdego procesu wynosił jedną godzinę.

Następnie w celu zbadania procesu dyfuzji wzajemnej sporządzone próbki w układzie Fe-Ni-Cr|powłoka zostały zatopione w ampułkach kwarcowych, które poddano wyżarzaniu dyfuzyjnemu. Aparaturę służącą do wyżarzania dyfuzyjnego przedstawia Rys. 7. Doświadczenie polegało na nagraniu pieca do temperatury 1373 K z prędkością około

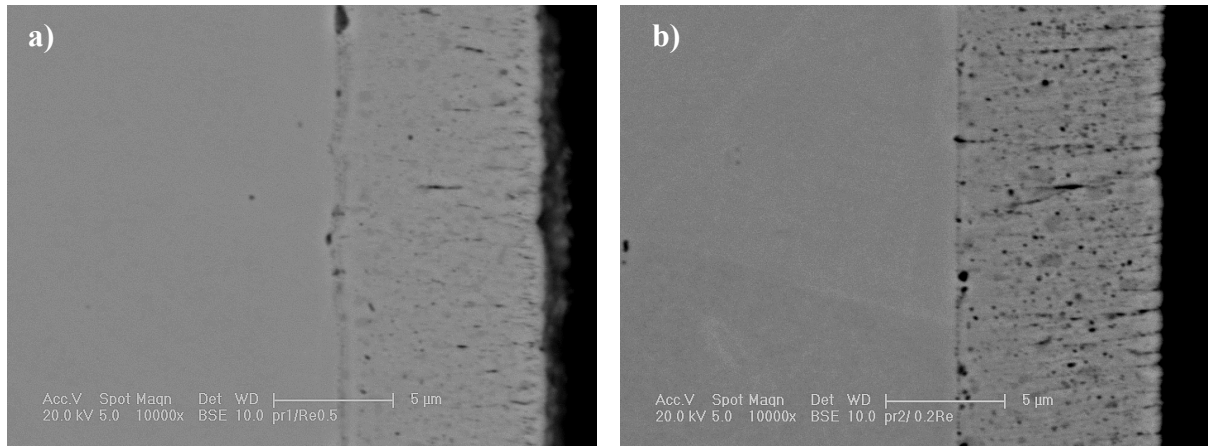
20 deg min⁻¹. następnie ampułki kwarcowe z zatopioną parą dyfuzyjną umieszczono w rurze alundowej, którą umieszczono w środku strefy grzania pieca. Po ustalonym czasie trwania doświadczenia piec wyłączano, wyjmowano próbkę i chłodzono powietrzem. Następnie w celu przeprowadzenia analizy ilościowej próbka była przecinana prostopadłe do początkowej płaszczyzny kontaktu.

Analiza rozkładów stężeń składników w wykonanych parach dyfuzyjnych wykonana została za pomocą mikroskopu skaningowego w Instytucie Metalurgii i Inżynierii Materiałowej PAN, wyposażonego w analizator energii EDS Oxford Link Isis (Energy Dispersive Spectrometer), opisanym na stronie 49. Dane o początkowych stężeniach składników w parach dyfuzyjnych (stal AISI 304|powłoka) pokazano w tabeli 2.

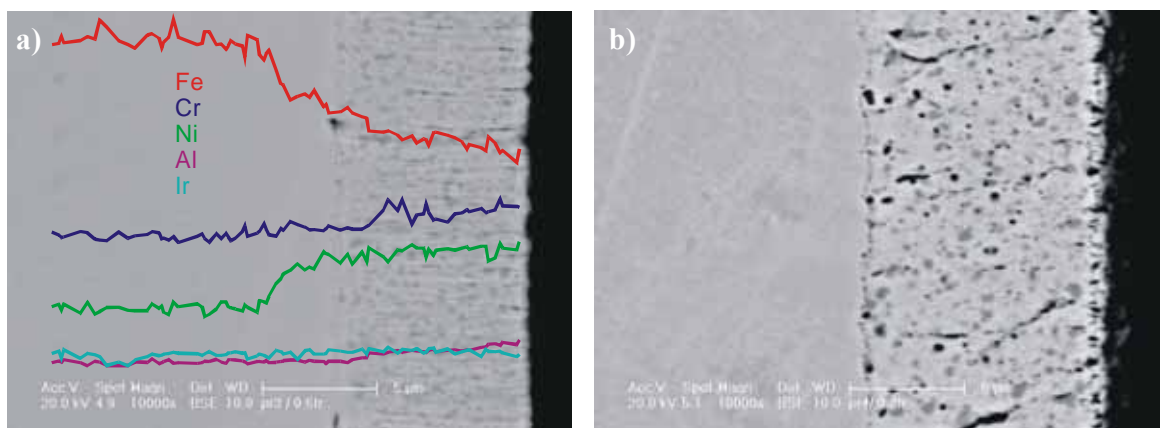
Tabela 2. Dane o początkowych stężeniach par dyfuzyjnych w układzie Fe-Ni-Cr, temperatura procesu 1373 K, gdzie AISI 304: Fe-8.5Ni-20Cr (w % at), AISI 310S: Fe-19Ni-26.5Cr (w % at).

Stężenia składników w parze dyfuzyjnej, [% at.]	Czas trwania procesu [h]
SS304 SS310+3.08Al+0.51Re	1
SS304 SS310+4.02Al+0.23Re	1
SS304 SS310+3.12Al+0.53Ir	1
SS304 SS310+3.17Al+0.22Ir	1

Po wykonaniu procesu wyżarzania dyfuzyjnego sprawdzono, czy powłoka nie uległa zniszczeniu i czy wykazuje dobrą adhezję do podłoża. Przekrój poprzeczny przebadanych par dyfuzyjnych przedstawione zostały na Rys. 10 - 11.



Rys. 10. Przekrój poprzeczny próbek po procesie wyżarzania [50] a) AISI 304|AISI 310S+3.08Al+0.51Re, b) AISI 304|AISI 310S+4.02 Al+0.23Re.



Rys. 11. Przekrój poprzeczny próbek po procesie wyżarzania [50] a) AISI 304|AISI 310S+3.12Al+0.53Ir, linie oznaczają rozkłady stężeń składników, b) AISI 304|AISI 310S+3.17Al+0.22Ir.

7. Modelowanie dyfuzji wzajemnej z uwzględnieniem naprężeń w układach idealnych, zamkniętych

Przedstawiony model w niniejszej rozprawie zostanie zastosowany do układów idealnych pod względem termodynamicznym ($c_i = a_i$). Symulacje uzyskane z proponowanego przez autora modelu zostały zweryfikowane (porównane) z wynikami obliczeń przedstawionymi przez Beke'go [4].

Symulacje procesu dyfuzji wzajemnej wykonuje się w tak zwanym układzie idealnym pod względem termodynamicznym z braku znajomości funkcji termodynamicznych. Potencjał termodynamiczny (chemiczny) występujący w równaniu na strumień dyfuzyjny każdego ze składników (43) da się przedstawić za pomocą aktywności termodynamicznych:

$$\mu_i^{ch} = \mu_i^0 + RT \ln a_i. \quad (117)$$

gdzie: μ_i^{ch} , μ_i^0 oznaczają odpowiednio potencjał termodynamiczny (chemiczny) oraz standardowy potencjał chemiczny składnika (potencjał chemiczny czystego składnika) w warunkach normalnych, R oznacza stałą gazową, T - temperaturę, w której zachodzi proces dyfuzji oraz a_i aktywności termodynamiczne (są funkcją stężenia).

W układach idealnych aktywności termodynamiczne przyrównujemy do stężenia molowego składnika $a_i = c_i$ i w konsekwencji otrzymujemy wzór na potencjał termodynamiczny jako funkcję stężenia [26]:

$$\mu_i^{ch} = \mu_i^0 + RT \ln c_i. \quad (118)$$

Podstawiając wyrażenie na potencjały termodynamiczne (chemiczne) (118) do równania na strumień dyfuzji (46) oraz zapisując to równanie w równoważnej formie wykorzystując stężenia molowe, otrzymujemy:

$$\mathbf{J}_i^d = -c_i B_i \text{grad} [\mu_i^0 + RT \ln c_i + \mu_i^m], \quad i = 1, \dots, r. \quad (119)$$

Uwzględniając fakt, że standardowy potencjał chemiczny składnika μ_i^0 jest stały, oraz wykorzystując relację Nernsta-Einstaina (42) otrzymujemy:

$$\mathbf{J}_i^d = -D_i \text{grad} c_i - c_i B_i \text{grad} \mu_i^m, \quad i = 1, \dots, r. \quad (120)$$

Powyższe wyrażenie (120) przy założeniu, że w modelu nie zostają uwzględnione naprężenia (potencjał mechaniczny jest równy zero), jest nazywane w literaturze I prawem Ficka [25].

Rozdział ten pokazuje poprawność działania modelu Darkena z uwzględnieniem naprężeń własnych działających w materiale z poprawką pozwalającą uwzględnić różne objętości molowe składników.

7.1. Porównanie obliczeń z modelem Beke'go. Dyfuzja wzajemna w układzie Si-Ge.

Symulacje zostały przeprowadzone dla par dyfuzyjnych Si-Ge (40Si-60Ge|Si, Ge|Si) dla temperatury 700 K. Dla weryfikacji proponowanego modelu w niniejszej pracy oparto się na danych zaczerpniętych z modelu zaproponowanego przez Beke'go [3]. Dane na temat par dyfuzyjnych zostały przedstawione w tabeli 3.

Tabela 3. Zestawienie danych dla par dyfuzyjnych Si-Ge [3], temperatura procesu 700 K.

Para dyfuzyjna, [% at.]	Czas trwania procesu [h]
40Si-60Ge Si	2.78
40Si-60Ge Si	27.8
40Si-60Ge Si	111.1
Ge Si	0.07
Ge Si	1.11
Ge Si	2.78

W celu wykonania symulacji dla układu Si-Ge w temperaturze 700 K użyto następujących danych:

- masy molowe składników: $M_{Si} = 28.085$, $M_{Ge} = 72.64$ [g mol⁻¹].
- objętości molowe poszczególnych składników w układzie Si-Ge: $\Omega_{Si} = 8.0385$, $\Omega_{Ge} = 12.3512$ [cm³ mol⁻¹].

Objętości molowe składników w danej temperaturze T zostały policzone za pomocą relacji: $\Omega_i(T) = \frac{M_i}{\rho_i(T)}$, gdzie M_i oraz $\rho_i(T)$ oznaczają odpowiednio masę molową oraz gęstość i -tego składnika. Znając temperaturę topnienia T_i^m , gęstość w temperaturze topnienia ρ_i^m oraz współczynnik rozszerzalności cieplnej k_i dla każdego ze składników można wyznaczyć ich gęstości w danej temperaturze T [57]:

$$\rho_i(T) = \rho_i^m - k_i(T - T_i^m). \quad (121)$$

Dane potrzebne do wyznaczenia gęstości składników w układzie Si-Ge zebrano w tabeli 4.

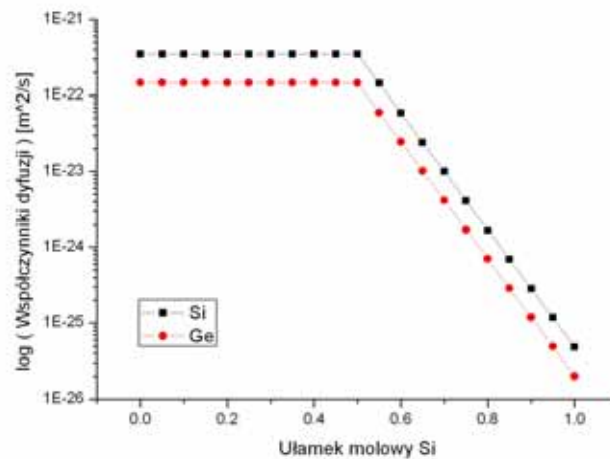
Tabela 4. Dane potrzebne do wyznaczenia gęstości składników w układzie Si-Ge w temperaturze 700 K [57].

Składnik	T_i^m [K]	ρ_i^m [g cm ⁻³]	k_i [g cm ⁻³ K ⁻¹]
Si	1687	2.57	0.000936
Ge	1211.25	5.6	0.00055

c) współczynniki dyfuzji składników w układzie Si-Ge.

W niniejszej pracy współczynniki dyfuzji składników w układzie Si-Ge w temperaturze 700 K uzyskano z pracy Beke'go i współautorów [3]. Jak pokazano na Rys. 12 współczynniki dyfuzji w badanym układzie w zakresie stężeń krzemu $0 \leq c_{Si} < 0.5$ są stałe. Dla stężenia krzemu z zakresu $0.5 \leq c_{Si} \leq 1$ współczynniki dyfuzji w układzie Si-Ge zależą eksponencjalnie¹⁴ od stężenia [3].

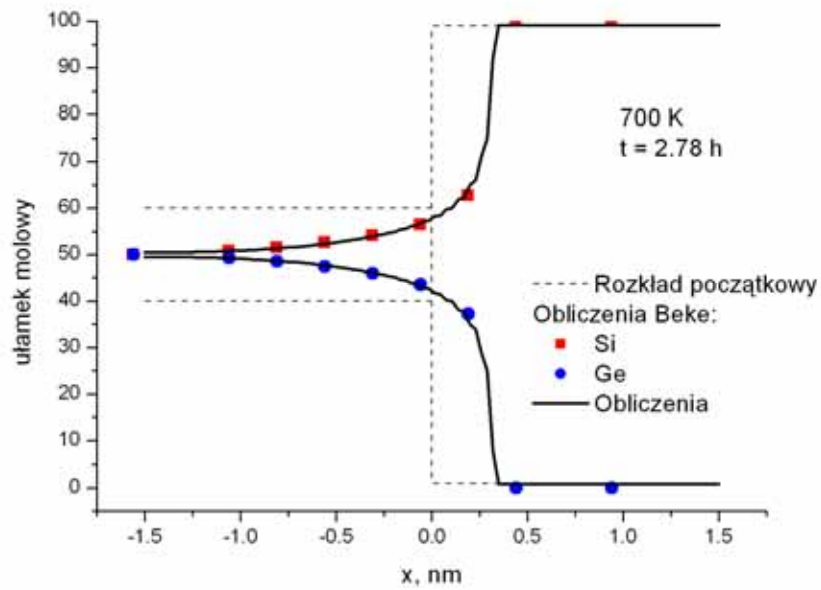
¹⁴ Liniowa zależność współczynników dyfuzji przedstawiona na Rys. 12 wynika z założenia skali logarytmicznej.



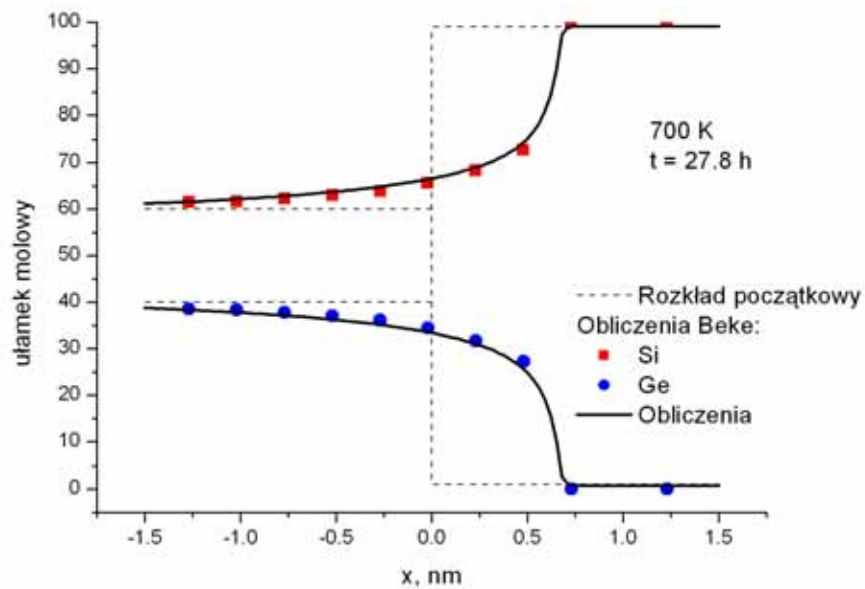
Rys. 12. Współczynniki dyfuzji wykorzystane do obliczeń dla par dyfuzyjnych w układzie Si-Ge w temperaturze 700 K [3].

- d) moduł Younga: $E = 84$ GPa [3,99].
- e) liczba Poissona: $\nu = 0.3$ [3],
- f) grubość pary dyfuzyjnej: 3 nm,

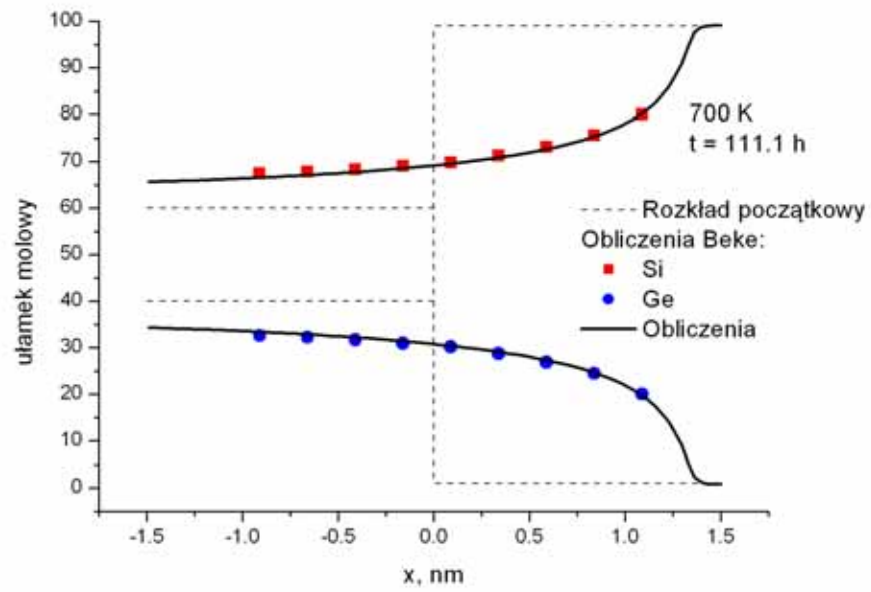
Wykorzystując powyższe dane zasymulowano procesu dyfuzji wzajemnej w polu naprężeń w układzie Si-Ge w temperaturze 700 K. Na Rys. 13 - 18 pokazano obliczone rozkłady stężeń składników dla poszczególnych par dyfuzyjnych oraz rozkłady stężeń składników z pracy Beke i współautorów [3].



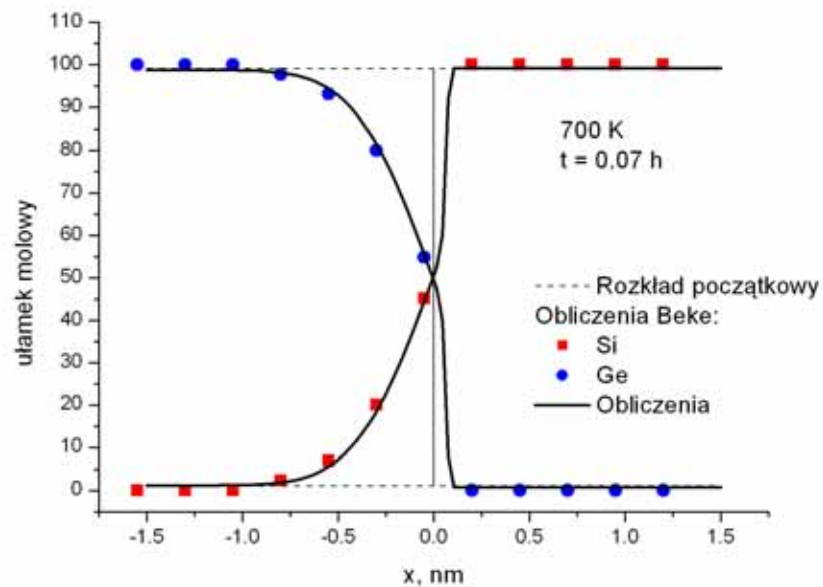
Rys. 13. Porównanie wyników symulacji z obliczeniami Beke i in. [3] dla pary dyfuzyjnej 40Si-60Ge|Si.



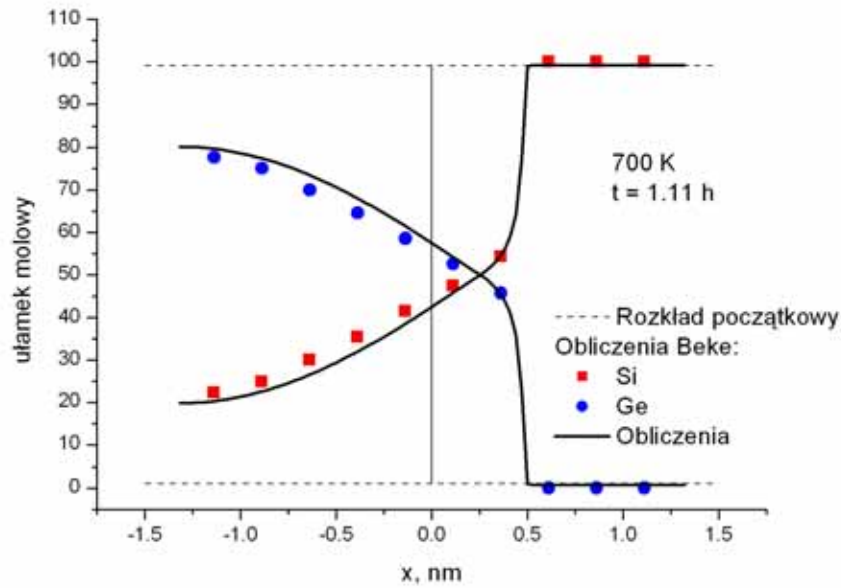
Rys. 14. Porównanie wyników symulacji z obliczeniami Beke i in. [3] dla pary dyfuzyjnej 40Si-60Ge|Si.



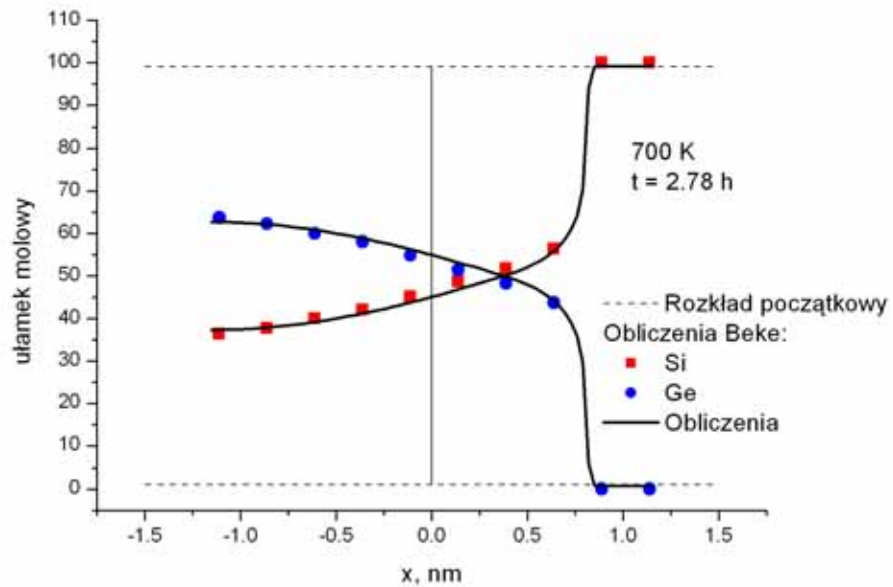
Rys. 15. Porównanie wyników symulacji z obliczeniami Beke i in. [3] dla pary dyfuzyjnej 40Si-60Ge|Si.



Rys. 16. Porównanie wyników symulacji z obliczeniami Beke i in. [3] dla pary dyfuzyjnej Ge|Si.



Rys. 17. Porównanie wyników symulacji z obliczeniami Beke i in. [3] dla pary dyfuzyjnej Ge|Si.



Rys. 18. Porównanie wyników symulacji z obliczeniami Beke i in. [3] dla pary dyfuzyjnej Ge|Si.

Przedstawione symulacje komputerowe pokazują, iż prezentowany w niniejszej pracy model dyfuzji wzajemnej z uwzględnieniem generowanych w układzie naprężeń daje dobre rezultaty w przypadku układu Si-Ge, oraz jest porównywalny z symulacjami uzyskanymi przez Beke'go.

7.2. Zastosowania

Stopy na bazie Si i Ge są szeroko stosowane w elektronice. Szybki rozwój współczesnej techniki stawia szczególne i stałe wymagania w odniesieniu do metalicznych materiałów konstrukcyjnych przeznaczonych do pracy w wysokich temperaturach w różnych środowiskach. Praktyczne zastosowanie stopu na bazie Si-Ge znalazł przemysł półprzewodnikowy [6], stop ten przeznaczony jest do celów radiokomunikacyjnych oraz urządzeń elektronicznych pracujących z zegarami o częstotliwości setek gigaherców. Na bazie tego stopu będą produkowane między innymi procesory Intela.

8. Modelowanie dyfuzji wzajemnej z uwzględnieniem naprężeń w układach nieidealnych, zamkniętych

W celu poprawnego symulowania wpływu naprężeń na badany materiał należy znać współczynniki dyfuzji oraz potencjały chemiczne lub aktywności termodynamiczne każdego ze składników, dane zazwyczaj jako funkcje ułamków molowych. Równanie na strumień dyfuzji (46) przyjmuje wtedy postać:

$$\mathbf{J}_i^d = -\rho_i B_i \text{grad} [\mu_i^{ch}(N_1, \dots, N_r) + \mu_i^m], \quad i = 1, \dots, r. \quad (46)$$

gdzie: $\mu_i^{ch} = \mu_i^{ch}(N_1, \dots, N_r)$ oznacza potencjał termodynamiczny i -tego składnika jako funkcja ułamków molowych wszystkich składników w układzie.

Ze wzoru na różniczkowanie przez części otrzymujemy następujące wyrażenie na strumień:

$$\mathbf{J}_i^d = -\rho_i B_i \left(\sum_{j=1}^r \frac{\partial \mu_i^{ch}}{\partial N_j} \text{grad} N_j \right) - \rho_i B_i \text{grad} \mu_i^m, \quad i = 1, \dots, r. \quad (122)$$

Wyznaczenie aktywności składników jest bardzo czasochłonne i kosztowne, dlatego w praktyce wykorzystuje się metody półempiryczne do wyznaczenia tych wartości. Do najbardziej zaawansowanych należy metoda CALPHAD [44,45], która wyznacza entalpię swobodną układu w danej temperaturze jako funkcję ułamków molowych.

$$G = {}^{ref}G + {}^{id}G + {}^{ex}G + {}^{mag}G. \quad (123)$$

gdzie: ${}^{ref}G = \sum_i {}^0G_i N_i$ oznacza standardową entalpię swobodną, 0G_i entalpię swobodną

dla czystego składnika oraz N_i ułamek molowy i -tego składnika, ${}^{id}G = RT \sum_i N_i \ln(N_i)$ -

entalpia swobodna mieszania dla roztworu idealnego, ${}^{ex}G$ - nadmiarowa entalpia

swobodna mieszania oraz ${}^{mag}G = RT \ln(\beta + 1) g(\tau)$ oznacza magnetyczną entalpię

swobodną, β jest średnim momentem magnetyczny oraz $\tau = T/T_c$, T_c oznacza

temperatura Curie dla materiałów ferromagnetycznych. Nadmiarową entalpię swobodną,

${}^{ex}G$, w równaniu (123) dla układu trój-składnikowego można wyrazić jako [26,45]:

$$\begin{aligned}
 G^{ex}(N_1, N_2, N_3) = & N_1 N_3 (1 - N_2)^{-1} (N_1 C_{13} + N_3 C_{31}) + \\
 & + N_2 N_3 (1 - N_1)^{-1} (N_2 C_{23} + N_3 C_{32}) + \\
 & + N_1 N_2 (1 - N_3)^{-1} (N_1 C_{12} + N_2 C_{21})
 \end{aligned} \tag{124}$$

gdzie: $C_{ij}, (i, j) \in \{1, 2, 3\}$ są parametrami regularnymi dla dwuskładnikowych roztworów ij .

Parametry te są stałe w danej temperaturze.

Na podstawie znanej entalpii swobodnej dla układu trój-składnikowego (124) można obliczyć potencjały termodynamiczne poszczególnych składników [45]:

$$\begin{aligned}
 \mu_1 = & G + (1 - N_1) \frac{\partial G}{\partial N_1} - N_2 \frac{\partial G}{\partial N_2} \\
 \mu_2 = & G - N_1 \frac{\partial G}{\partial N_1} + (1 - N_2) \frac{\partial G}{\partial N_2} \\
 \mu_3 = & G - N_1 \frac{\partial G}{\partial N_1} - N_2 \frac{\partial G}{\partial N_2}
 \end{aligned} \tag{125}$$

Mając dane powyższe potencjały chemiczne, po obliczeniu różniczek względem ułamków molowych, można wyznaczyć strumień każdego ze składników.

8.1. Dyfuzja wzajemna w układzie Cu-Fe-Ni

Symulacje zostały przeprowadzone dla stopu Cu-Fe-Ni w temperaturze 1273 K. Dla weryfikacji proponowanego modelu w niniejszej rozprawie oparto się na danych doświadczalnych opisanych w rozdziale 6 [2]. Szczegółowe dane na temat początkowych stężeń składników w parach dyfuzyjnych oraz czas trwania doświadczeń przedstawiono w tabeli 5.

Tabela 5. Zestawienie danych dla par dyfuzyjnych Cu-Fe-Ni, temperatura procesu 1273 K.

Para dyfuzyjna, [% wag.]	Czas trwania procesu [h]
14Ni-86Cu 75.9Ni-24.1Fe	170
48Ni-52Cu 19.7Ni-80.3Fe	170
58.1Ni-41.9Cu 75.9Ni-24.1Fe	170
58.1Ni-41.9Cu 49.6Ni-50.4Fe	170
58.1Ni-41.9Cu Fe	170
Cu 49.6Ni-50.4Fe	170
48Ni-52Cu 49.6Ni-50.4Fe	170
Cu 19.7Ni-80.3Fe	170

Zweryfikowanie wyników doświadczalnych z wynikami uzyskanymi z symulacji oparto na porównaniu rozkładów stężeń składników. Do przeprowadzenia symulacji użyto następujących danych:

- masy molowe składników: $M_{Cu} = 63.546$, $M_{Fe} = 55.847$, $M_{Ni} = 58.693$ [g mol⁻¹].
- objętości molowe poszczególnych składników w układzie Cu-Fe-Ni: $\Omega_{Cu} = 8.0384$, $\Omega_{Fe} = 7.6631$, $\Omega_{Ni} = 7.2102$ [cm³ mol⁻¹].

Analogicznie jak w przypadku układu Si-Ge obliczone zostały objętości molowe poszczególnych składników w układzie Cu-Fe-Ni. Dane potrzebne do wyznaczenia gęstości składników w układzie Cu-Fe-Ni w temperaturze 1273 K przedstawiono w tabeli 6.

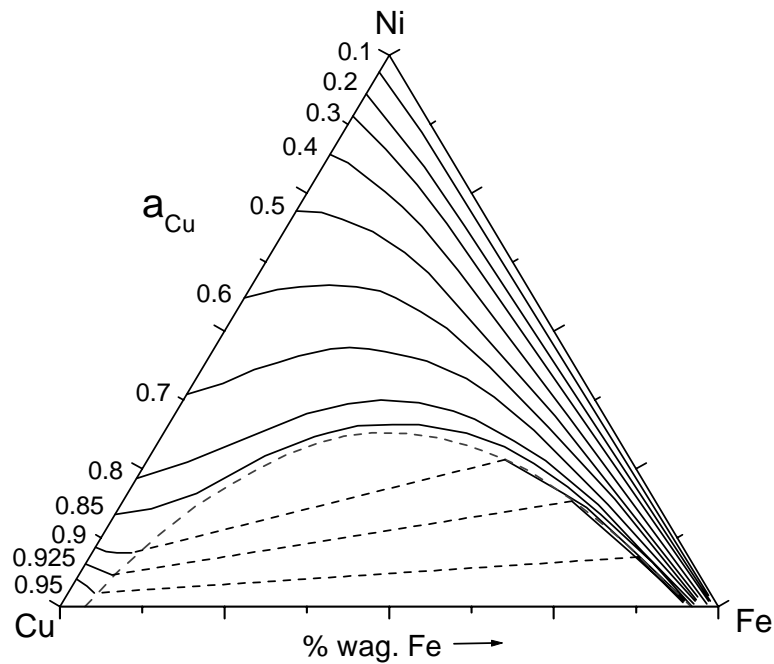
Tabela 6. Dane potrzebne do wyznaczenia gęstości składników w układzie Cu-Fe-Ni w temperaturze 1273 K.

Składnik	T_i^m [K]	ρ_i^m [g cm ⁻³]	k_i [g cm ⁻³ K ⁻¹]
Cu	1084.62	8.02	0.000609
Fe	1811	6.98	0.000572
Ni	1728	7.81	0.000726

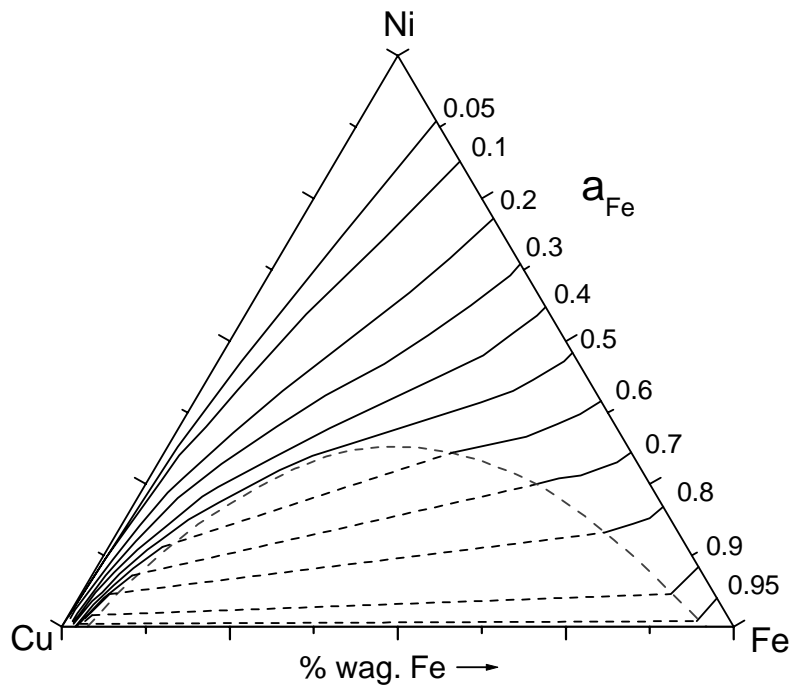
c) aktywności składników.

Wiele publikacji zawiera dane dotyczące aktywności termodynamicznych składników w układzie Cu-Fe-Ni w temperaturze 1273 K [38,41,49,59,60,61,75,82,94,96]. W niniejszej rozprawie w celu symulowania zjawiska dyfuzji wzajemnej w układzie Cu-Fe-Ni w 1273 K w atmosferze 1 bara (10^5 Pa) wykorzystane zostały dane z pracy Rönkä i in. [75]. Dane termodynamiczne otrzymane przez tych autorów zostały potwierdzone wynikami doświadczalnymi [75] oraz wynikami otrzymanymi przez Janssona [41].

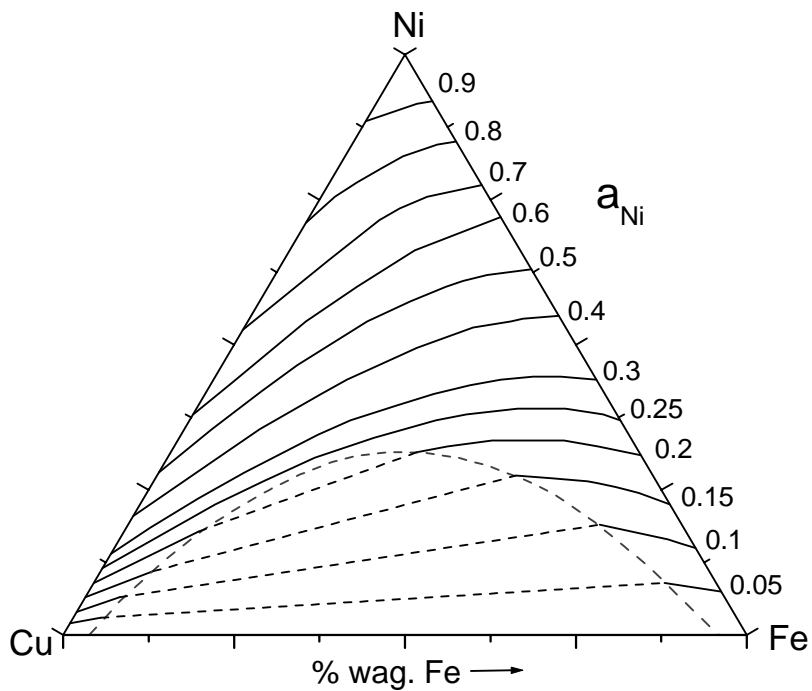
Linie izoaktywności, obliczone przez van Loo i in [75], w odniesieniu do czystego składnika dla układu regularnego, odpowiednio dla Cu, Fe oraz Ni dla temperatury 1273 K przy ciśnieniu $p = 1$ bara przedstawione zostały na Rys. 19 – 21.



Rys. 19. Linie izoaktywności Cu w układzie Cu-Fe-Ni dla temperatury 1273 K [75]. Linia przerywaną zaznaczono obszar ograniczonej mieszalności.



Rys. 20. Linie izoaktywności Fe w układzie Cu-Fe-Ni dla temperatury 1273 K [75]. Linia przerywaną zaznaczono obszar ograniczonej mieszalności.



Rys. 21. Linie izoaktywności Ni w układzie Cu-Fe-Ni dla temperatury 1273 K [75]. Linia przerywaną zaznaczono obszar ograniczonej mieszalności.

d) współczynniki dyfuzji składników.

Współczynniki dyfuzji składników w stopie Cu-Fe-Ni zaczerpnięto z badań doświadczalnych metodą traserową [20,26]. Jest to metoda, która na podstawie pomiarów rozkładów aktywności promieniotwórczej radioizotopów pozwala na obliczenie współczynników dyfuzji w badanym materiale [26].

e) moduł Younga.

Uśrednione wartości modułu Younga dla układu Cu-Fe-Ni zostały oszacowane na podstawie znajomości danych dla stopów dwuskładnikowych Fe-Ni oraz Ni-Cu oraz dla czystych składników [5,57,83,84]. Oszacowane wartości modułu Younga przedstawiono w Tabeli 7.

Tabela 7. Uśrednione wartości modułu Younga dla przebadanych par dyfuzyjnych w układzie Fe-Ni-Cu w temperaturze 1273 K.

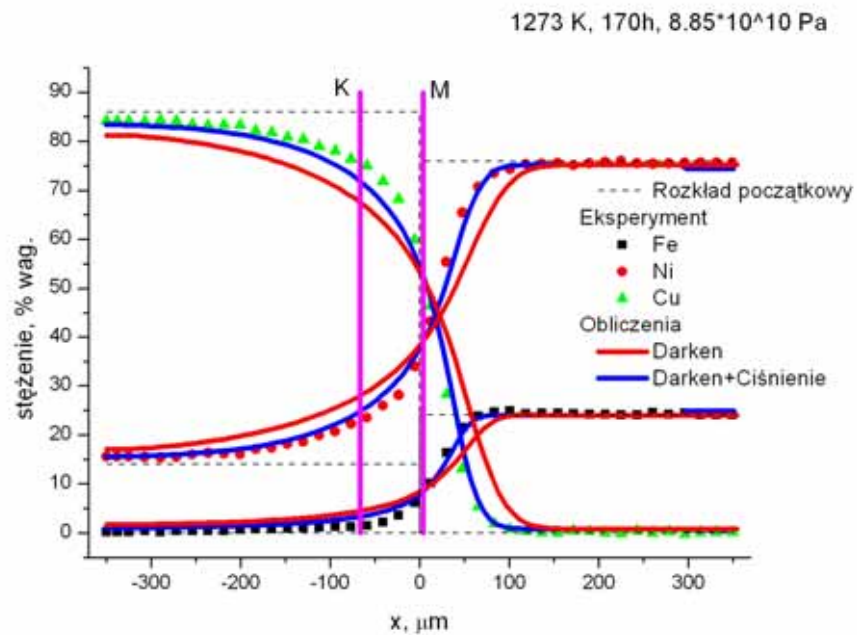
Para dyfuzyjna, [% wag.]	Średni moduł Younga, GPa
14Ni-86Cu 75.9Ni-24.1Fe	88.5
48Ni-52Cu 19.7Ni-80.3Fe	102.5
58.1Ni-41.9Cu 75.9Ni-24.1Fe	108.5
58.1Ni-41.9Cu 49.6Ni-50.4Fe	110
58.1Ni-41.9Cu Fe	110
Cu 49.6Ni-50.4Fe	80
48Ni-52Cu 49.6Ni-50.4Fe	107.5
Cu 19.7Ni-80.3Fe	77.5

f) liczba Poissona: $\nu = 0.29$ [56,91].

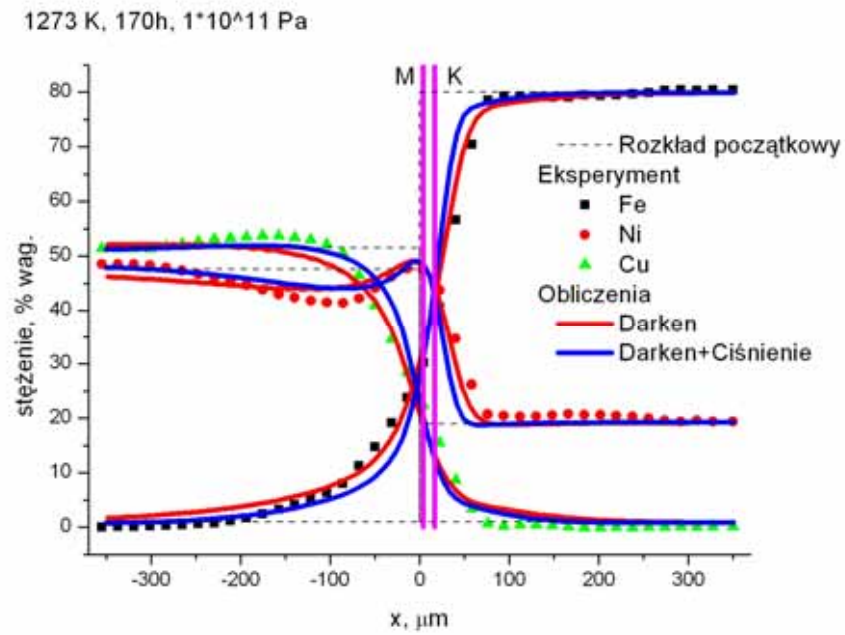
g) grubość pary dyfuzyjnej: $2 \text{ mm} \pm 0.1$.

Wykorzystując powyższe dane wykonano symulacje procesu dyfuzji wzajemnej w polu naprężeń w układzie Cu-Fe-Ni w temperaturze 1273 K. Na Rys. 22 - 29 porównano: 1) obliczone rozkłady stężeń składników dla poszczególnych par dyfuzyjnych z uwzględnieniem naprężeń, modelem przedstawionym w niniejszej pracy (linia niebieska), 2) profile koncentracji uzyskane z uogólnionej metody Darkena [39], bez wpływu pola

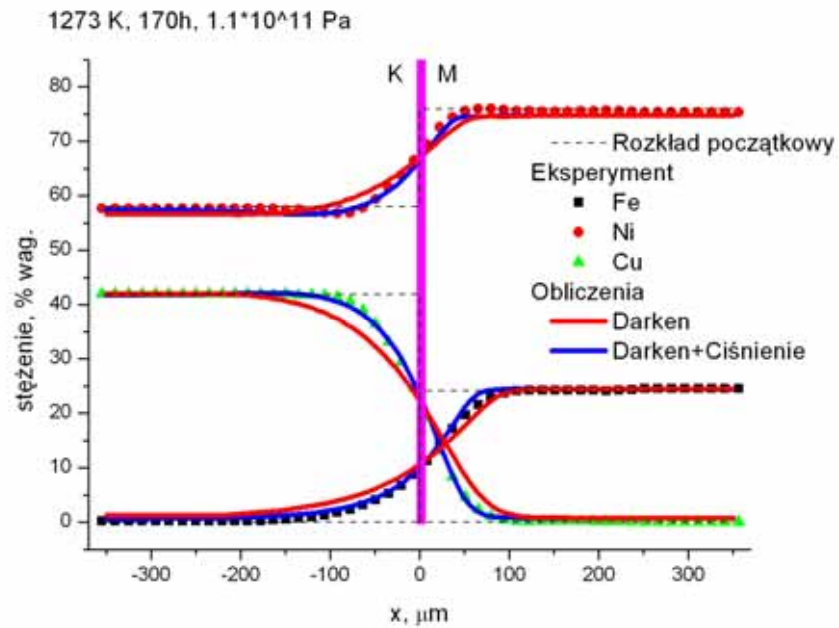
naprężeń (linia czerwona) oraz 3) doświadczalne rozkłady stężeń składników (punkty). Pokazano również położenie płaszczyzn matano (M) oraz kirkendalla (K). Poniższe wykresy pokazują, że obliczone rozkłady stężeń przy użyciu metody proponowanej w tej rozprawie dają lepszą zgodność z rozkładami doświadczalnymi w porównaniu z uogólnioną metodą Darkena bez wpływu pola naprężeń.



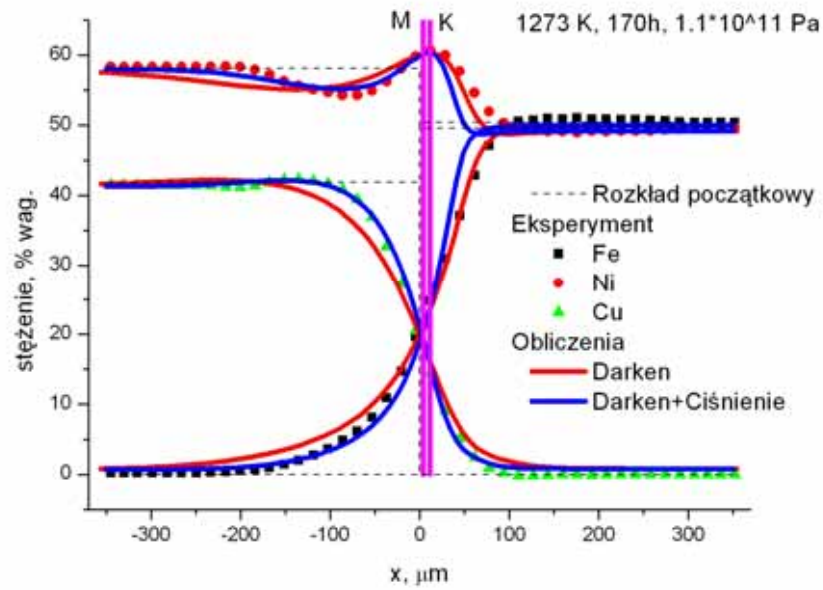
Rys. 22. Porównanie wyników symulacji z danymi doświadczalnymi [2] dla pary dyfuzyjnej ^{14}Ni - ^{86}Cu | $^{75.9}\text{Ni}$ - $^{24.1}\text{Fe}$.



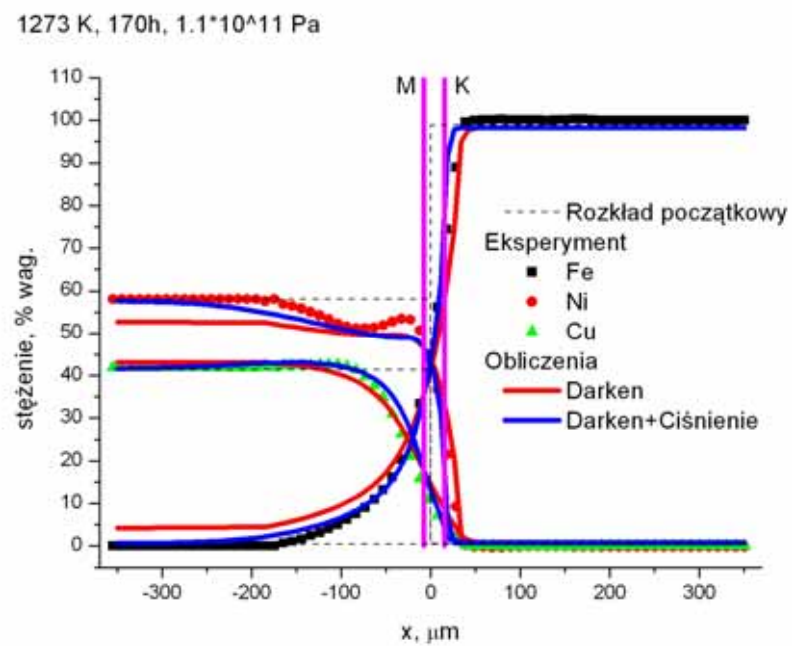
Rys. 23. Porównanie wyników symulacji z danymi doświadczalnymi [2] dla pary dyfuzyjnej 48Ni-52Cu | 19.7Ni-80.3Fe.



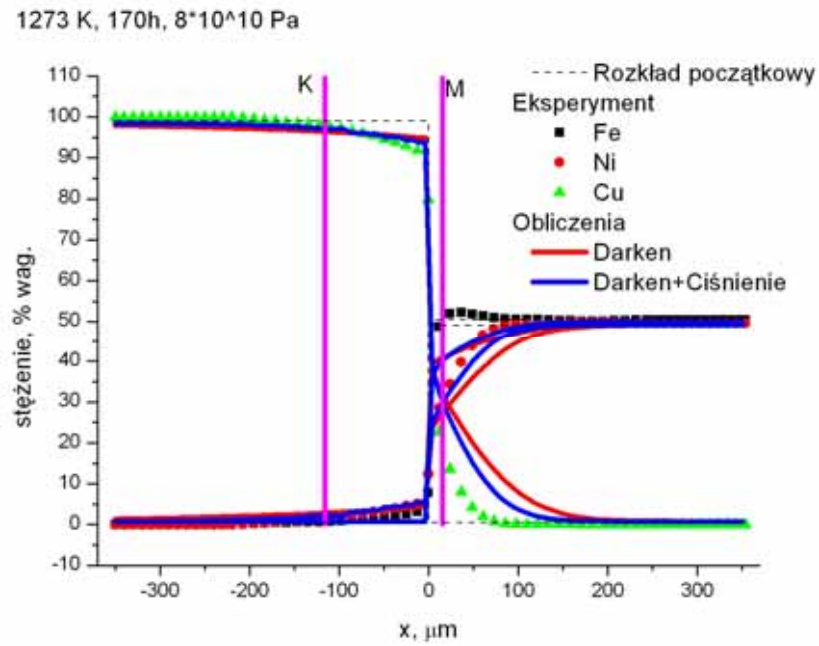
Rys. 24. Porównanie wyników symulacji z danymi doświadczalnymi [2] dla pary dyfuzyjnej 58.1Ni-41.9Cu | 75.9Ni-24.1Fe.



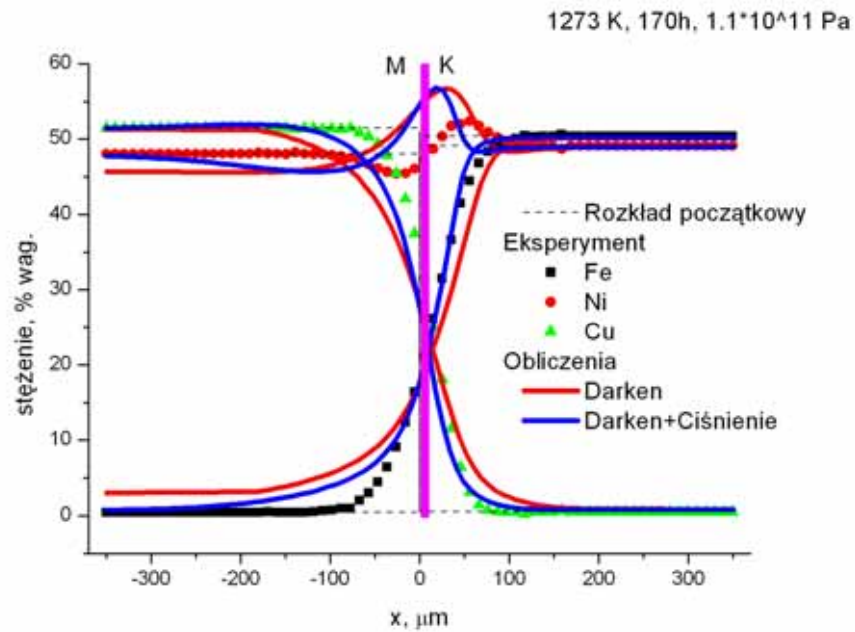
Rys. 25. Porównanie wyników symulacji z danymi doświadczalnymi [2] dla pary dyfuzyjnej 58.1Ni-41.9Cu | 49.6Ni-50.4Fe.



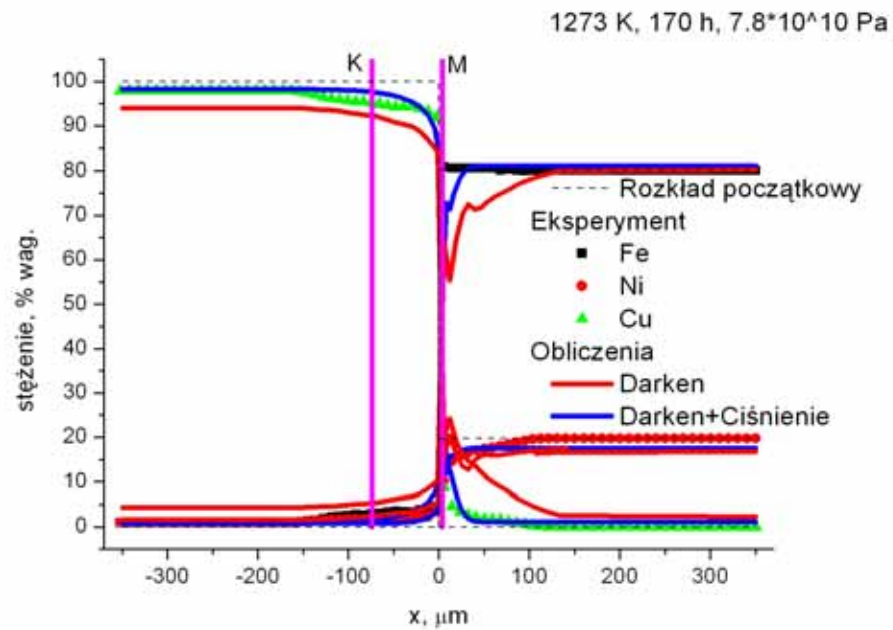
Rys. 26. Porównanie wyników symulacji z danymi doświadczalnymi [2] dla pary dyfuzyjnej 58.1Ni-41.9Cu | Fe.



Rys. 27. Porównanie wyników symulacji z danymi doświadczalnymi [2] dla pary dyfuzyjnej Cu |49.6Ni-50.4Fe.

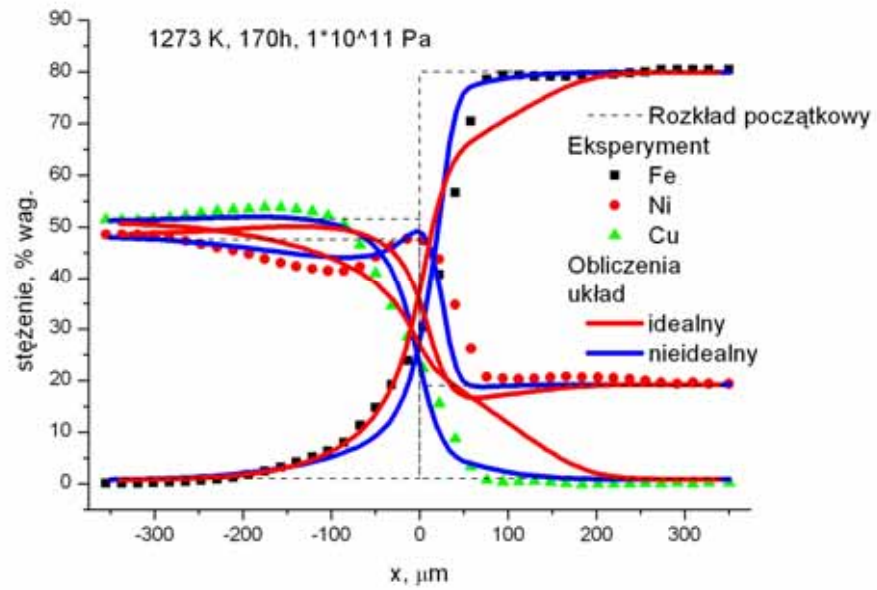


Rys. 28. Porównanie wyników symulacji z danymi doświadczalnymi [2] dla pary dyfuzyjnej 48Ni-52Cu | 49.6Ni-50.4Fe.

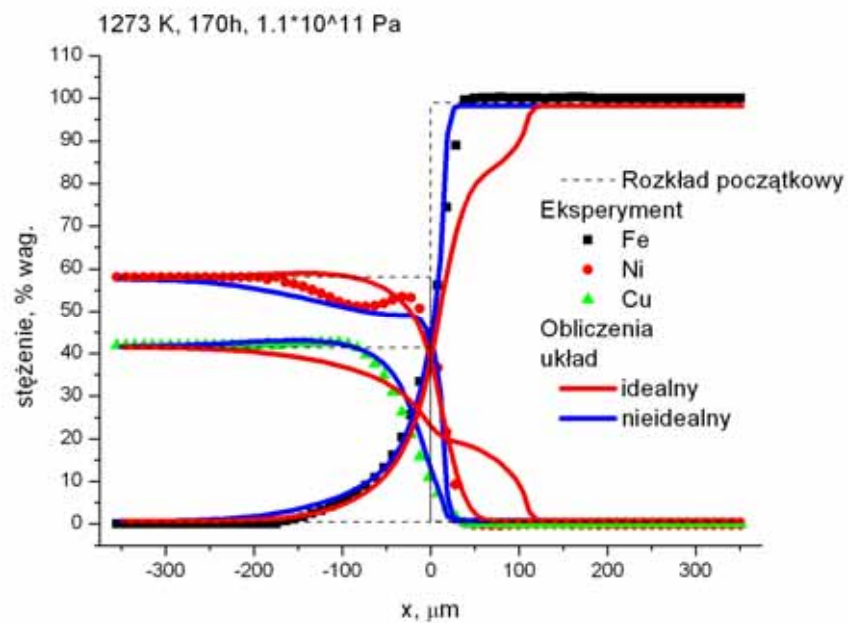


Rys. 29. Porównanie wyników symulacji z danymi doświadczalnymi [2] dla pary dyfuzyjnej Cu |19.7Ni-80.3Fe.

Na Rys. 30 - 31 pokazano porównanie obliczeń dla układu idealnego (potencjały chemiczne składników zdefiniowane zostały za pomocą stężeń, równanie (118)) z układem nieidealnym pod względem termodynamicznym (potencjały chemiczne składników obliczone za pomocą metody CALPHAD [44,45]). Przedstawione wyniki pokazują, że układy idealne mają niedostateczne dopasowanie profili stężeń do wyników doświadczalnych w porównaniu z profilami uzyskanymi poprzez modelowanie układów nieidealnych.

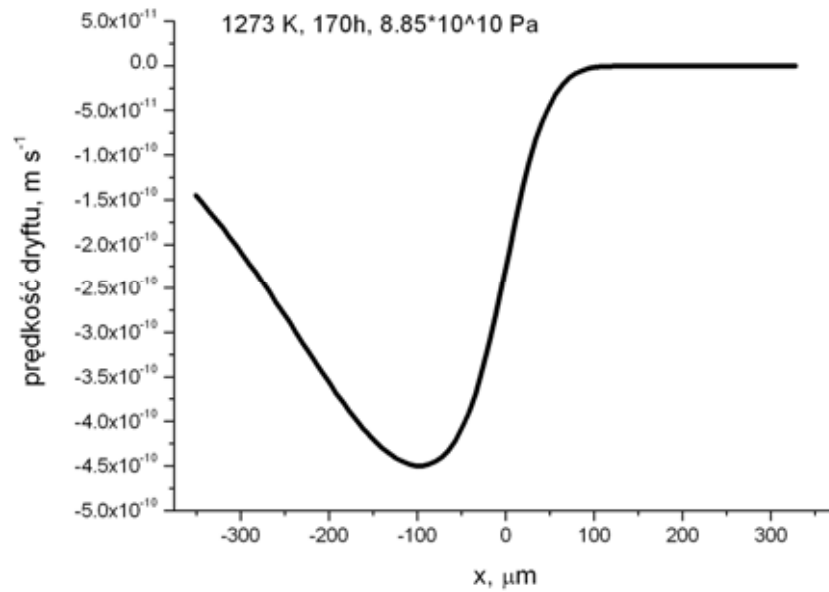


Rys. 30. Porównanie wyników symulacji dla układu idealnego i nieidealnego dla pary dyfuzyjnej 48Ni-52Cu | 19.7Ni-80.3Fe.

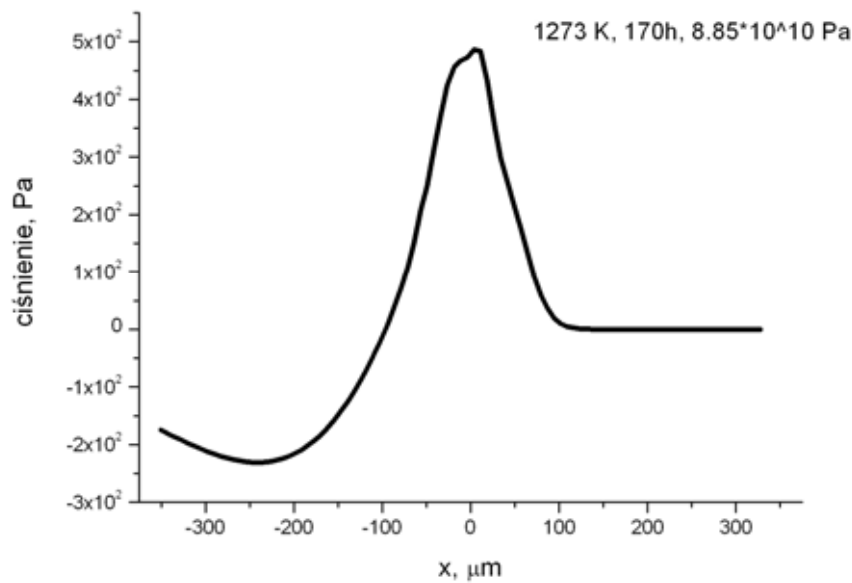


Rys. 31. Porównanie wyników symulacji dla układu idealnego i nieidealnego dla pary dyfuzyjnej 58.1Ni-41.9Cu | Fe.

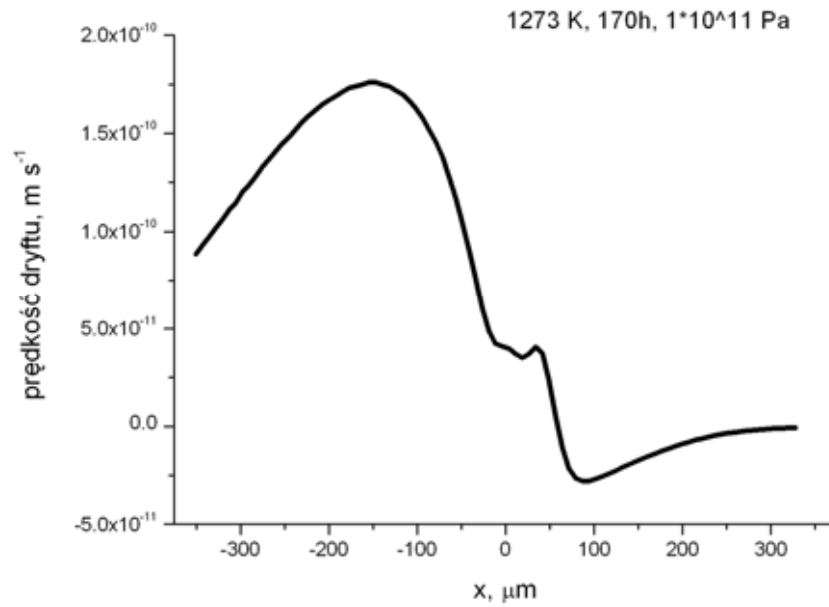
Przedstawiony w niniejszej rozprawie model posiada również możliwość obliczenia prędkości dryftu oraz ciśnienia w funkcji czasu i położenia. Rozkłady prędkości dryftu i ciśnienia dla przykładowych par dyfuzyjnych pokazano na Rys. 32 - 35.



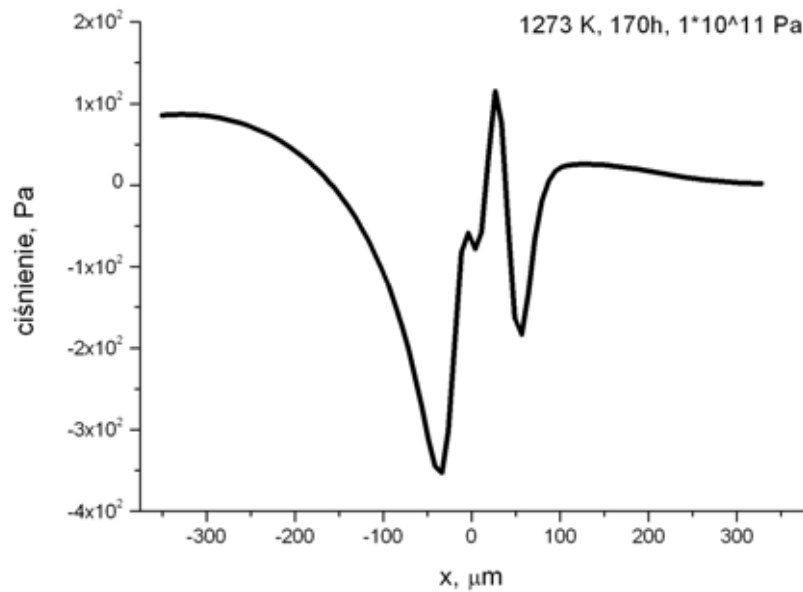
Rys. 32. Rozkład prędkości unoszenia (dryftu) dla pary dyfuzyjnej $^{14}Ni-^{86}Cu|^{75.9}Ni-^{24.1}Fe$.



Rys. 33. Rozkład ciśnienia dla pary dyfuzyjnej $^{14}Ni-^{86}Cu|^{75.9}Ni-^{24.1}Fe$.



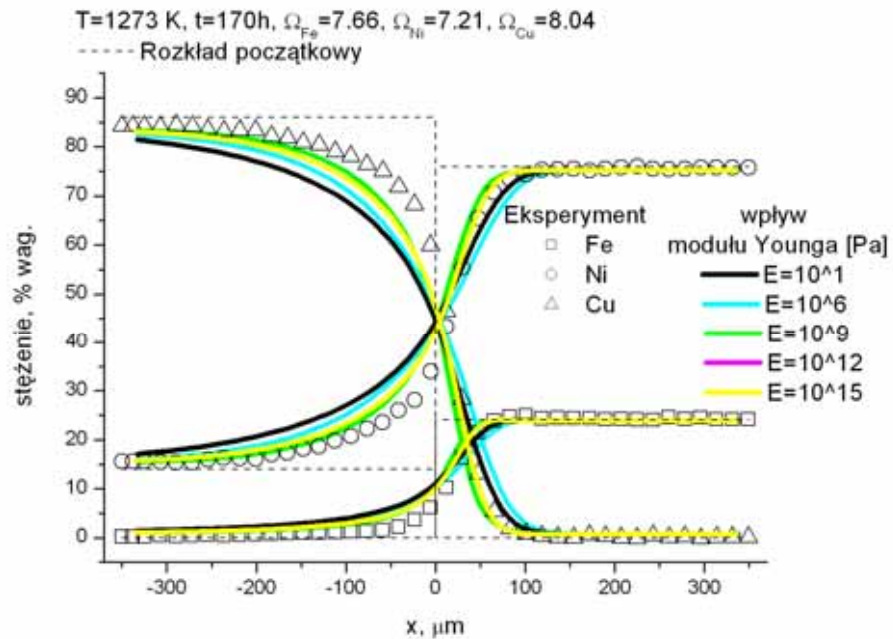
Rys. 34. Rozkład prędkości unoszenia (dryftu) dla pary dyfuzyjnej 48Ni-52Cu | 19.7Ni-80.3Fe.



Rys. 35. Rozkład ciśnienia dla pary dyfuzyjnej 48Ni-52Cu | 19.7Ni-80.3Fe.

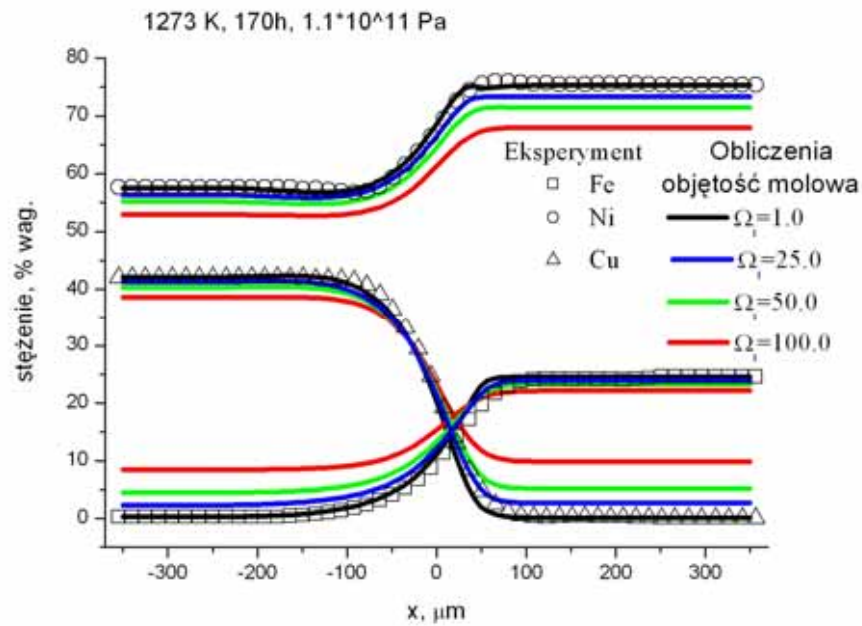
Wpływ modułu Younga na obliczone rozkłady stężeń składników dla wybranych par dyfuzyjnych przedstawiono na Rys. 36. Jak widać na tym rysunku moduł Younga w znaczący sposób może zmienić obliczone rozkłady stężeń składników. Zaczynając analizę od wartości 10^1Pa można zauważyć, że wyniki symulacji odpowiadają wynikom

uzyskiwanym z uogólnionej metody Darkena, bez wpływu ciśnienia. Zwiększając moduł Younga obliczone rozkłady koncentracji zbliżają się do rezultatów uzyskanych z doświadczenia [98]. Po przekroczeniu pewnej „krytycznej” wartości moduł Younga nie wpływa znacząco na obliczone rozkłady dyfuzyjne, a efekt naprężeń na obliczone rozkłady dyfuzyjne jest stały.



Rys. 36. Wpływ modułu Younga na obliczone profile koncentracji dla dla pary dyfuzyjnej 14Ni-86Cu | 75.9Ni-24.1Fe .

Ponieważ proponowany model uwzględnia możliwość podawania różnych objętości molowych składników, na Rys. 37 pokazano wpływ tych parametrów na obliczone profile stężeń składników. Analogicznie jak w przypadku modułu Younga cząstkowe objętości molowe składników wpływają na wyniki obliczeń rozkładów stężeń.



Rys. 37. Wpływ cząstkowych objętości molowych na obliczone profile koncentracji dla dla pary dyfuzyjnej 58.1Ni-41.9Cu | 75.9Ni-24.1Fe.

Jak pokazano na Rys. 36 i 37 bardzo ważne jest, aby podczas symulowania zjawiska dyfuzji i naprężeń wyznaczone zostały odpowiednie stałe fizyko-chemiczne. Podanie niewłaściwego modułu Younga lub niewłaściwych cząstkowych objętości molowych składników może spowodować uzyskanie błędnych wyników symulacji.

Dobrą zgodność rozkładów symulowanych z doświadczalnymi uzyskano wykorzystując model proponowany w niniejszej rozprawie dla układów nieidealnych. W większości przypadków symulacje z uwzględnieniem pola naprężeń dały lepsze dopasowanie profili stężeń z danymi doświadczalnymi w porównaniu z uogólnioną metodą Darkena nie uwzględniającą ciśnienia. W niektórych przypadkach (np. 48Ni-52Cu | 49.6Ni-50.4Fe) obydwie metody nie dają zadowalających wyników. Może to być spowodowane błędem wynikającym z pomiarów lub interpretacji wyników doświadczalnych.

8.2. Dyfuzja wzajemna w układzie Cr-Fe-Ni

Proponowany w niniejszej rozprawie model dyfuzji wzajemnej z uwzględnieniem naprężeń został również zweryfikowany na podstawie doświadczalnych rozkładów stężeń dla układu Cr-Fe-Ni|powłoka w temperaturze 1373 K [50]. Układ ten bazuje na stali SS304 (Fe-9Ni-19Cr), na którą nałożono powłoki ze stali SS310 (Fe-20Ni-25Cr), powłoki te są dodatkowo modyfikowane domieszkami Ir i Re.

Szczegółowe dane na temat początkowych stężeń składników w parach dyfuzyjnych oraz czas trwania doświadczeń przedstawiono w tabeli 8.

Tabela 8. Zestawienie danych dla par dyfuzyjnych Cr-Fe-Ni|powłoka, temperatura procesu 1373 K.

Para dyfuzyjna, [% at.]	Czas trwania procesu [h]
SS304 SS310+3.08Al+0.51Re	1
SS304 SS310+4.02Al+0.23Re	1
SS304 SS310+3.12Al+0.53Ir	1
SS304 SS310+3.17Al+0.22Ir	1

Zweryfikowanie wyników doświadczalnych z wynikami uzyskanymi z symulacji oparto na porównaniu rozkładów stężeń składników. Do przeprowadzenia symulacji użyto następujących danych:

- a) masy molowe składników: $M_{Cr} = 51.996$, $M_{Fe} = 55.847$, $M_{Ni} = 58.693$, $M_{Al} = 26.98$, $M_{Ir} = 192.22$, $M_{Re} = 186.207$ [g mol⁻¹].
- b) objętości molowe poszczególnych składników w układzie Cr-Fe-Ni|powłoka: $\Omega_{Cr} = 7.1250$, $\Omega_{Fe} = 7.6631$, $\Omega_{Ni} = 7.2102$, $\Omega_{Al} = 11.7516$, $\Omega_{Ir} = 8.7804$, $\Omega_{Re} = 8.0013$ [cm³ mol⁻¹].

Analogicznie jak w przypadku układu Si-Ge obliczone zostały objętości molowe poszczególnych składników w układzie Cr-Fe-Ni|powłoka. Dane potrzebne do wyznaczenia gęstości składników w układzie Cr-Fe-Ni|powłoka w temperaturze 1373 K przedstawiono w tabeli 9.

Tabela 9. Dane potrzebne do wyznaczenia gęstości składników w układzie Cr-Fe-Ni|powłoka w temperaturze 1373 K.

Składnik	T_i^m [K]	ρ_i^m [g cm ⁻³]	k_i [g cm ⁻³ K ⁻¹]
Cr	2180	6.3	0.0011
Fe	1811	6.98	0.000572
Ni	1728	7.81	0.000726
Al	933.32	2.38	0.000233
Ir	2719	19.0	0.002
Re	3459	18.9	0.002

c) aktywności składników [21,26,45].

W celu wyznaczenia strumieni dyfuzyjnych (122) w układzie Cr-Fe-Ni|powłoka trzeba obliczyć pochodne cząstkowe potencjałów termodynamicznych (125) względem ułamków molowych składników $\partial\mu_i/\partial N_j$, $i \in \{1,2,3\}$, $j \in \{1,2\}$.

Dają się one wyrazić jako drugie pochodne entalpii swobodnej:

$$\begin{aligned} \frac{\partial\mu_1}{\partial N_1} &= (1-N_1) \frac{\partial^2 G}{\partial N_1^2} - N_2 \frac{\partial^2 G}{\partial N_2 \partial N_1}, & \frac{\partial\mu_1}{\partial N_2} &= -N_2 \frac{\partial^2 G}{\partial N_2^2} + (1-N_1) \frac{\partial^2 G}{\partial N_2 \partial N_1}, \\ \frac{\partial\mu_2}{\partial N_1} &= -N_1 \frac{\partial^2 G}{\partial N_1^2} + (1-N_2) \frac{\partial^2 G}{\partial N_2 \partial N_1}, & \frac{\partial\mu_2}{\partial N_2} &= (1-N_2) \frac{\partial^2 G}{\partial N_2^2} - N_1 \frac{\partial^2 G}{\partial N_2 \partial N_1}, \\ \frac{\partial\mu_3}{\partial N_1} &= -N_1 \frac{\partial^2 G}{\partial N_1^2} - N_2 \frac{\partial^2 G}{\partial N_2 \partial N_1}, & \frac{\partial\mu_3}{\partial N_2} &= -N_2 \frac{\partial^2 G}{\partial N_2^2} - N_1 \frac{\partial^2 G}{\partial N_2 \partial N_1}, \end{aligned} \quad (126)$$

Parametry roztworu regularnego C_{ij} , $(i,j) \in \{1,2,3\}$ [J mol⁻¹] można przedstawić jako funkcje temperatury [2,26,45,46,47]:

$$\begin{aligned} C_{FeNi} &= C_{21}(T) = 2095 - 3.8369 \cdot 10^{-3} T^2 + 1.63532 \cdot 10^{-6} T^3, & T &\in (0,1800K) \\ C_{NiFe} &= C_{12}(T) = -34861 + 2.4439 \cdot 10^{-2} T^2 - 1.04159 \cdot 10^{-5} T^3, & T &\in (0,1800K) \\ C_{CrNi} &= C_{31}(T) = -8380 + 4.69364 \cdot 10^{-3} T^2 - 7.81393 \cdot 10^{-6} T^3, & T &\in (0,1800K) \\ C_{NiCr} &= C_{13}(T) = -25140 + 9.49077 \cdot 10^{-3} T^2 - 2.61079 \cdot 10^{-6} T^3, & T &\in (0,1800K) \\ C_{FeCr} &= C_{23}(T) = 7416 - 6.285T, & T &\in (800,1700K) \\ C_{CrFe} &= C_{FeCr} \end{aligned} \quad (127)$$

d) stałe współczynniki dyfuzji składników: $D_{Cr} = 2.79 \cdot 10^{-15}$, $D_{Fe} = 1.92 \cdot 10^{-15}$,

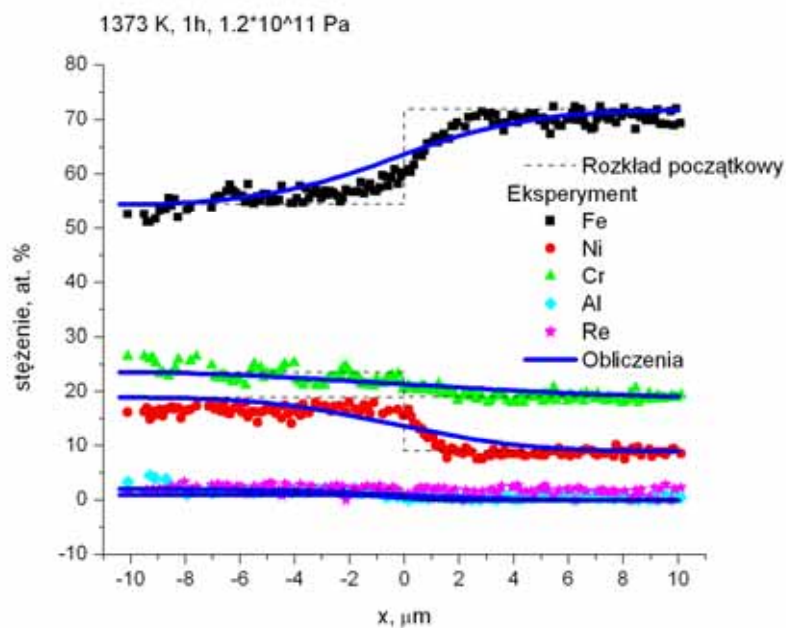
$$D_{Ni} = 1.1 \cdot 10^{-15}, D_{Al} = 1.0 \cdot 10^{-15}, D_{Ir} = 1.0 \cdot 10^{-15}, D_{Re} = 1.0 \cdot 10^{-15} \text{ [m}^2 \text{ s}^{-1}\text{]}.$$

h) moduł Younga: $E = 120$ GPa.

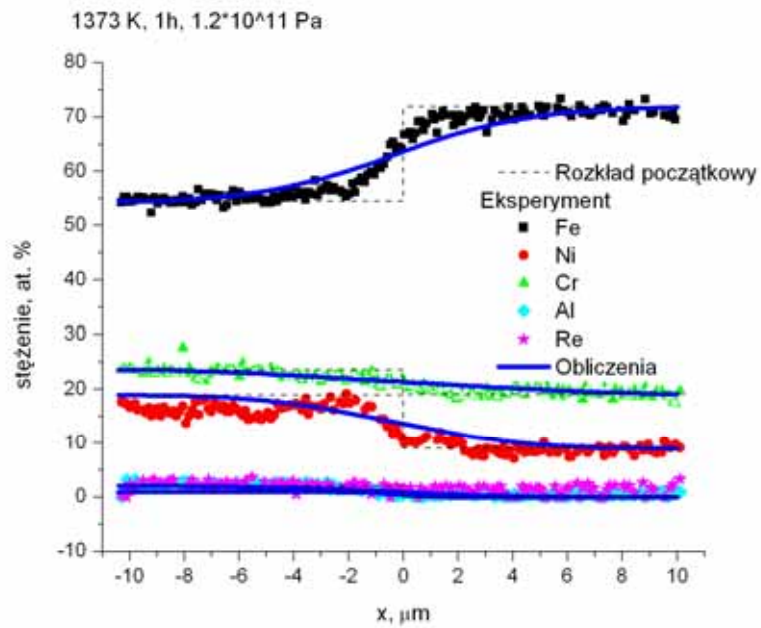
Analogicznie jak w przypadku układu Cu-Fe-Ni oszacowano uśrednioną wartość modułu Younga dla układu Cr-Fe-Ni|powłoka. Został on oszacowany na podstawie znajomości danych dla stopów dwuskładnikowych Fe-Ni oraz Ni-Cr oraz dla czystych składników [5,11,57,83,84,91].

- e) liczba Poissona: $\nu = 0.29$ [56, 91],
- f) grubość pary dyfuzyjnej: 0.5mm+powłoka 8 μ m,

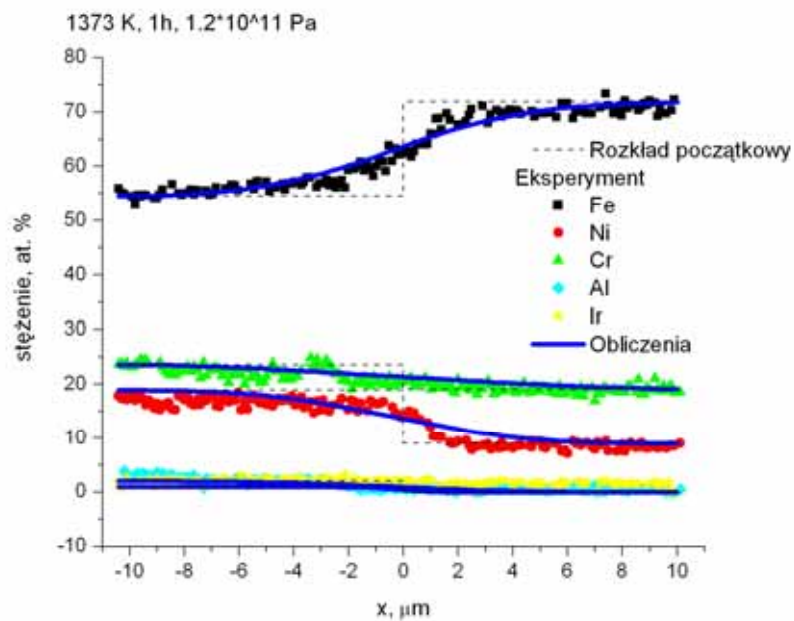
Wykorzystując powyższe dane wykonano symulacje procesu dyfuzji wzajemnej w polu naprężeń w układzie Cr-Fe-Ni|powłoka w temperaturze 1373 K. Na Rys. 38 - 41 porównano: 1) obliczone rozkłady stężeń składników dla poszczególnych par dyfuzyjnych z uwzględnieniem naprężeń, modelem przedstawionym w niniejszej pracy (linia niebieska) oraz 2) doświadczalne rozkłady stężeń składników (punkty). Poniższe wykresy pokazują, że obliczone rozkłady stężeń przy użyciu metody proponowanej w niniejszej rozprawie dają dobrą zgodność z rozkładami doświadczalnymi.



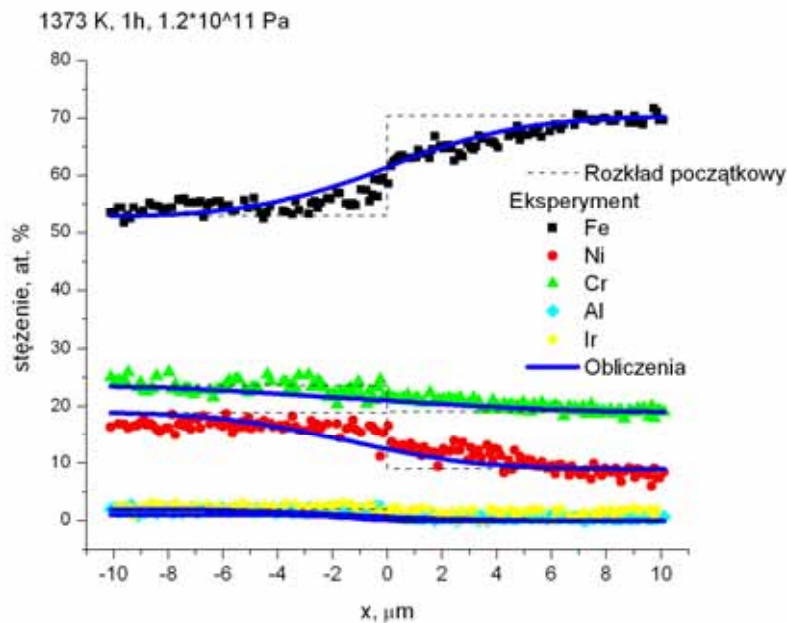
Rys. 38. Porównanie wyników symulacji z danymi doświadczalnymi [50] dla pary dyfuzyjnej SS304|SS310+3.08Al+0.51Re.



Rys. 39. Porównanie wyników symulacji z danymi doświadczalnymi [50] dla pary dyfuzyjnej SS304|SS310+4.02Al+0.23Re.



Rys. 40. Porównanie wyników symulacji z danymi doświadczalnymi [50] dla pary dyfuzyjnej SS304|SS310+3.12Al+0.53Ir.



Rys. 41. Porównanie wyników symulacji z danymi doświadczalnymi [50] dla pary dyfuzyjnej SS304|SS310+3.17Al+0.22Ir.

Przedstawione porównania wyników badań doświadczalnych z obliczeniami procesu dyfuzji wzajemnej w polu naprężeń pokazują, iż prezentowany w niniejszej rozprawie model daje dobre odwzorowanie w przypadku badanego układu Fe-Ni-Cr|powłoka.

8.3. Zastosowania

Praktycznym zastosowaniem opracowanej metody i oprogramowania jest możliwość przewidywania rozkładu stężeń składników podczas procesu dyfuzji wzajemnej z uwzględnieniem pola naprężeń (ciśnień). Możliwe jest również przewidywanie rozkładu ciśnień w układzie powłoka podłoże. W konsekwencji powstało narzędzie, pozwalające na wspomaganie projektowania technologii powlekania materiałów, co pozwala na uzyskiwanie specjalnych własności warstwy wierzchniej poprzez kontrolę procesów dyfuzji. Praktyczne zastosowanie powłok ma miejsce między innymi w przemyśle lotniczym (łopatki turbin), w energetyce (powłoki natryskiwane cieplnie lub nagrzewane na wybrane powierzchnie kotłów energetycznych), materiałach kompozytowych pracujących w wysokich temperaturach i wielu innych. We wszystkich wyżej

wymienionych przypadkach istotnym czynnikiem degradacji jest dyfuzja pomiędzy materiałami o różnym składzie (stabilność termiczna materiału ze względu na dyfuzję).

9. Dyskusja, porównanie z modelami literaturowymi

Rozdział ten jest porównaniem modelu proponowanego w niniejszej rozprawie z modelami Larche’go Cahna, Stephensona i Beke’go. Przyjmując, że przedstawiony w niniejszej pracy model jest najbardziej ogólny, na jego podstawie przedstawione zostaną uproszczenia przyjęte w innych modelach literaturowych. Bazując na ogólnych prawach zachowania masy (56), pędu (82) oraz definicji strumienia dyfuzji (46) wyróżnione zostaną (przekreślone czerwoną linią) wyrażenia, które nie były brane pod uwagę przez innych autorów.

- a) We wszystkich wyżej wymienionych modelach (łącznie z proponowanym w niniejszej rozprawie) równanie na strumień dyfuzji uwzględnia strumień wynikający z potencjałów chemicznych oraz potencjałów mechanicznych. Zatem we wszystkich modelach uwzględniono w strumieniu dyfuzji działanie pola naprężeń. Różnicą pomiędzy modelami jest definicja potencjału mechanicznego. Tylko w modelu proponowanym w niniejszej rozprawie w potencjale mechanicznym uwzględniono deformację ośrodka. W pozostałych modelach, to znaczy Larche’go Cahna, Stephensona i Beke’go założono, że naprężenia nie zmieniają objętości układu. Równanie na strumień dyfuzji we wszystkich modelach ma postać:

$$\begin{aligned}
 \mathbf{J}_i^d &= -\rho_i B_i \text{grad}(\mu_i^{ch}) - \rho_i B_i \text{grad}(\mu_i^m), \quad i = 1, \dots, r \\
 \left[\begin{array}{c} \text{strumień} \\ \text{dyfuzji} \end{array} \right] &= - \left[\begin{array}{c} \text{strumień} \\ \text{wynikający} \\ \text{z potencjałów} \\ \text{chemicznych} \end{array} \right] - \left[\begin{array}{c} \text{strumień} \\ \text{wynikający} \\ \text{z potencjałów} \\ \text{mechanicznych} \end{array} \right] \quad (46)
 \end{aligned}$$

- b) Zmiany strumienia całkowitego wynikające z deformacji ośrodka. W prezentowanym w niniejszej rozprawie modelu po raz pierwszy, w celu wyznaczenia całkowitego strumienia składnika zaproponowano poprawki, dzięki którym możliwe stało się uwzględnienie zmiany objętości materiału podczas procesu dyfuzji wzajemnej. Całkiem odmiennym, w porównaniu z innymi modelami literaturowymi, jest uwzględnienie zmiany objętości w prędkości Darkena oraz dopisanie do całkowitego strumienia wyrażenia opisującego strumień

składnika w wyniku deformacji materiału. Ostatecznie najbardziej ogólna (bez żadnych uproszczeń) forma prawa zachowania masy, prezentowana w niniejszej rozprawie, przybiera postać:

$$\frac{\partial \rho_i}{\partial t} = - \operatorname{div} \mathbf{J}_i^d - \operatorname{div}(\rho_i \mathbf{v}^D) - \operatorname{div}(\rho_i \mathbf{v}^\sigma) \quad i = 1, \dots, r$$

$$\left[\begin{array}{c} \text{zmiana} \\ \text{gęstości} \end{array} \right] = - \left[\begin{array}{c} \text{strumień} \\ \text{dyfuzyjny} \end{array} \right] - \left[\begin{array}{c} \text{strumień} \\ \text{Darkena} \end{array} \right] - \left[\begin{array}{c} \text{strumień} \\ \text{deformacji} \end{array} \right] \quad (56)$$

Najbardziej uproszczoną postać prawa zachowania masy przedstawili w swoim modelu Larche i Cahn. Badali oni wpływ naprężeń na dyfuzję w ciele stałym uwzględniając termodynamikę ośrodka. Całkowicie, w prawie zachowania masy, pominięta została prędkość dryftu. Konsekwentnie nie badali oni zmian procesu dyfuzji wynikających ze strumieni Darkena oraz deformacji. Prawo zachowania masy zdefiniowane przez Larche'go i Cahn'a przyjmuje postać:

$$\frac{\partial \rho_i}{\partial t} = - \operatorname{div} \mathbf{J}_i^d - \operatorname{div}(\rho_i \mathbf{v}^D) - \operatorname{div}(\rho_i \mathbf{v}^\sigma) \quad i = 1, \dots, r$$

$$\left[\begin{array}{c} \text{zmiana} \\ \text{gęstości} \end{array} \right] = - \left[\begin{array}{c} \text{strumień} \\ \text{dyfuzyjny} \end{array} \right] - \left[\begin{array}{c} \text{strumień} \\ \text{Darkena} \end{array} \right] - \left[\begin{array}{c} \text{strumień} \\ \text{deformacji} \end{array} \right] \quad (56)$$

Kolejnym, w porządku chronologicznym, jest model zaproponowany przez Stephensona, który założył przepływ nieściśliwy $\operatorname{div} \mathbf{v}^D = 0$. Co za tym idzie Stephenson zredukował prawo zachowania masy (56) do następującej postaci:

$$\frac{\partial \rho_i}{\partial t} = - \operatorname{div} \mathbf{J}_i^d - \rho_i \operatorname{div} \mathbf{v}^D - \mathbf{v}^D \operatorname{grad} \rho_i - \operatorname{div}(\rho_i \mathbf{v}^\sigma) \quad i = 1, \dots, r$$

$$\left[\begin{array}{c} \text{zmiana} \\ \text{gęstości} \end{array} \right] = - \left[\begin{array}{c} \text{strumień} \\ \text{dyfuzyjny} \end{array} \right] - \left[\begin{array}{c} \text{strumień} \\ \text{Darkena} \end{array} \right] - \left[\begin{array}{c} \text{strumień} \\ \text{deformacji} \end{array} \right] \quad (56)$$

Stephenson w odróżnieniu od Larche'go i Cahn'a analizował zatem strumień Darkena w mieszaninie nieściśliwej. W prawie zachowania masy zostawił on człon $\mathbf{v}^D \operatorname{grad} \rho_i$.

Następnym modelem jest model zaproponowany przez Beke'go. W modelu tym Beke analizuje cały strumień Darkena, konsekwentnie prawo zachowania masy przyjmuje postać:

$$\frac{\partial \rho_i}{\partial t} = - \operatorname{div} \mathbf{J}_i^d - \operatorname{div}(\rho_i \mathbf{v}^D) - \operatorname{div}(\rho_i \mathbf{v}^\sigma) \quad i = 1, \dots, r$$

$$\begin{bmatrix} \text{zmiana} \\ \text{gęstości} \end{bmatrix} = - \begin{bmatrix} \text{strumień} \\ \text{dyfuzyjny} \end{bmatrix} - \begin{bmatrix} \text{strumień} \\ \text{Darkena} \end{bmatrix} - \begin{bmatrix} \text{strumień} \\ \text{deformacji} \end{bmatrix} \quad (56)$$

c) W celu uniknięcia wielu numerycznych trudności przy rozwiązywaniu problemu transportu masy w polu naprężeń Larche i Cahn, Stephenson oraz Beke założyli parastacjonarność procesu. Zaniedbano w tych modelach lokalne przyspieszenia układu (bezwładność). Konsekwentnie prawo zachowania momentu pędu w trzech wyżej wymienionych modelach przyjmuje zredukowaną postać:

$$\rho \frac{D\mathbf{v}}{Dt} \Big|_v = \operatorname{div}(\boldsymbol{\sigma}) - \operatorname{div}(\eta \operatorname{grad} \mathbf{v}^{drift}) - \rho \operatorname{grad} V^{ext}$$

$$\begin{bmatrix} \text{zmiana} \\ \text{całkowitej} \\ \text{prędkości} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \text{siły} \\ \text{powierzchniowe} \end{bmatrix} - \begin{bmatrix} \text{siły} \\ \text{lepkości} \end{bmatrix} - \begin{bmatrix} \text{siły} \\ \text{zewnątrzne} \end{bmatrix} \quad (82)$$

W modelu zaproponowanym w niniejszej pracy brane jest pod uwagę całe prawo zachowania momentu pędu. Takie podejście lepiej odwzorowuje dynamikę układu, w którym badane jest zjawisko dyfuzji w polu naprężeń. Pełne prawo zachowania momentu pędu przedstawia następujące równanie:

$$\rho \frac{D\mathbf{v}}{Dt} \Big|_v = \operatorname{div}(\boldsymbol{\sigma}) - \operatorname{div}(\eta \operatorname{grad} \mathbf{v}^{drift}) - \rho \operatorname{grad} V^{ext}$$

$$\begin{bmatrix} \text{zmiana} \\ \text{całkowitej} \\ \text{prędkości} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \text{siły} \\ \text{powierzchniowe} \end{bmatrix} - \begin{bmatrix} \text{siły} \\ \text{lepkości} \end{bmatrix} - \begin{bmatrix} \text{siły} \\ \text{zewnątrzne} \end{bmatrix} \quad (82)$$

Powyższe graficzne przedstawienie uproszczeń w modelach literaturowych, które najwierniej odzwierciedlają aktualny stan wiedzy na temat procesu dyfuzji w polu naprężeń, pokazuje, że dokonano w nich wielu uproszczeń, które nie pozwalały na badanie ewolucji dyfuzji w realnych materiałach w sposób prawidłowy. Model zaproponowany w niniejszej rozprawie, dzięki wyeliminowaniu uproszczeń, zastosowany został do symulacji realnych procesów zachodzących w materiale podczas procesu transportu masy w polu naprężeń. Wyniki symulacji porównane z wynikami doświadczalnymi pokazane były w poprzednich rozdziałach.

10. Podsumowanie i wnioski

Przedstawiony został model dyfuzji wzajemnej z uwzględnieniem naprężeń powstających w materiale. Za pomocą modelu możliwe jest przewidywanie ewolucji stężeń, prędkości dryftu oraz ciśnienia. Zmodyfikowane równanie Naviera-Lamé'go z dodatkowym członem dyfuzyjnym oferuje nowe możliwości. Najistotniejszą jest modelowanie złożonych procesów dyfuzyjnego transportu masy z uwzględnieniem generowanych w układzie naprężeń.

Pokazano, że opisany model dyfuzji wzajemnej z uwzględnieniem pola naprężeń posiada rozwiązanie. Rozwiązano go numerycznie za pomocą metody różnicowo różniczkowej w jednym wymiarze. Powstałe oprogramowanie pozwala na symulowanie procesu dyfuzji wzajemnej w polu naprężeń dla r -składnikowych układów. W niniejszej rozprawie pokazano rozwiązanie dla układów dwu-składnikowych (Si-Ge) oraz trój-składnikowych (Cu-Fe-Ni oraz Cr-Fe-Ni).

Model został zweryfikowany przez porównanie z danymi uzyskanymi z innych modeli dla układów idealnych Si-Ge (rozdział 7) oraz z danymi doświadczalnymi dla układów nieidealnych Cu-Fe-Ni oraz Cr-Fe-Ni (rozdział 8). Zaprezentowane w niniejszej pracy przykłady pokazały, że model dobrze odwzorowuje proces dyfuzji wzajemnej w polu naprężeń.

Przykłady zaprezentowane w niniejszej rozprawie pokazują, że model i powstałe oprogramowanie posiada duży potencjał w opisywaniu problemu dyfuzji wzajemnej. Jest efektywnym narzędziem mogącym uwzględniać znajomość danych termodynamicznych, mechanicznych oraz kinetycznych systemu. Dane kinetyczne – dyfuzyjności składników – mogą być wyznaczone np. poprzez metody traserowe [20], poprzez zastosowanie metody inverse, gdy znane są doświadczalne profile stężeń, lub na podstawie znajomości mechanizmu dyfuzji [18]. Dane termodynamiczne mogą zostać zaczerpnięte z oprogramowania takiego jak: Thermo-Calc [87, 92], FactSage [23] lub CALPHAD [44,45].

Prawo zachowania energii, wynikające z bilansu masy oraz pędu, może posłużyć do wyznaczenia potencjału mechanicznego w odmienny sposób niż ten zapostulowany w rozdziale 4.5. Wyznaczenie potencjału mechanicznego za pomocą bilansu energii układu daje nowe możliwości dotyczące proponowanego modelu np. rozszerzenie modelu do opisu elektro migracji, dyfuzji w elektrolitach.

Uwzględnienie w modelu (prawie zachowania energii oraz równaniu na strumień) pola elektrycznego pozwoli na symulowanie wielu rzeczywistych procesów. Symulacje te pozwolą na efektywne modelowanie i przewidywanie zachowania materiałów mających praktyczne zastosowania między innymi elektrod jonoselektywnych oraz materiałów elektrodowych.

Rozszerzenie modelu do symulowania dyfuzji w polu naprężeń dla układów wielofazowych pozwoli na przewidywanie zachowania wielu materiałów powszechnie używanych w przemyśle. Przykładem takich materiałów są układy na bazie FeAl. Cechują się one dobrą odpornością na korozję, utlenianie, niskimi kosztami wytwarzania [86]. Pole naprężeń generowane dyfuzją w układach wielofazowych może znacząco wpływać na tworzenie i rozrost tych faz. Dzięki symulacji takich materiałów możliwe stanie się przewidywanie najkorzystniejszych dodatków stopowych oraz ich udział w materiale w celu zminimalizowania niepożądanych efektów takich jak np. korozja.

11. Dalsze kierunki badań

Sformułowany w niniejszej pracy model jest ogólny i nadaje się do dalszego rozbudowywania. Ciekawymi propozycjami dalszych badań są:

1. Modelowanie procesu dyfuzji wzajemnej z naprężeniami w trzech wymiarach, za pomocą metody elementów skończonych, co umożliwi lepsze odwzorowanie rzeczywistych procesów.
2. Uwzględnienie w modelu pola elektrycznego. Czyli modelowanie dyfuzji wzajemnej pod działaniem pól chemicznego, mechanicznego i elektrycznego. Proponowany wzór na strumień przyjąłby postać [14]:

$$\mathbf{J}_i^d = -\rho_i B_i \text{grad}(\mu_i^{ch} + \mu_i^m - F z_i V), \quad i = 1, \dots, r \quad (128)$$

gdzie: z_i oznacza ładunek i -tego składnika, V - potencjał elektryczny oraz F stałą Faradaya.

Pole elektryczne może zostać obliczone za pomocą równania Poissona:

$$\text{div grad } V(t, x) = -\frac{\rho(t, x)}{\varepsilon(c)} \quad (129)$$

gdzie: $\rho(t, x) = F \sum_{j=1}^r z_j c_j(t, x)$, w równaniu Gaussa jest gęstością ładunku, r – liczbą

składników, $\varepsilon(c)$ – przenikalnością dielektryczną ośrodka zależną od stężeń.

Powyższy układ równań pozwoli na opisanie elektro-mechano-chemicznego transportu masy.

3. Modelowanie dyfuzji reakcyjnej pod działaniem pól elektro-mechano-chemicznego.
4. Badanie i doświadczalna weryfikacja wpływu warunków brzegowych na proces dyfuzji wzajemnej w polu naprężeń.

12. Literatura

- [1] Aziz M. J.: "Pressure and Stress Effects on Diffusion in Si", Defect and Diffusion Forum, **153-155**, 1998, s. 1
- [2] Bachorczyk-Nagy R.: "Metody wyznaczania współczynników dyfuzji i ewolucja składu w stopach wieloskładnikowych", Praca doktorska, AGH, Kraków 2002.
- [3] Beke D. L., Nemes P., Erdelyi Z., Szabó I. A., Langer D.G.: "Stress effects and non-linearities in diffusional mixing of multilayers", Mat. Res. Soc. Symp. Proc., **527**, 1998, s. 99
- [4] Beke D. L.: "Why Diffusion and Stresses", Defect and Diffusion Forum, **129-130**, 1996, s. 9
- [5] Béranger G., Duffaut F., Morlet J., Tiers J-F., eds., The Iron-Nickel Alloys, Intercept LTD, 1996.
- [6] Blicharski M.: "Wstęp do inżynierii materiałowej", Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Warszawa, 2003.
- [7] Boyle R.: "Experiments and Considerations about the Porosity of Bodies in Two Essays" (1684).
- [8] Buchowski H., Ufnalski W., "Przemiany i równowagi fazowe. Termodynamika roztworów", Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, Warszawa, 1994.
- [9] Chorin A. J., Marsden J. E.: "A Mathematical Introduction to Fluid Mechanics", Springer-Verlag, New York 1990 (Section 1, § 1.1).
- [10] Cottrell A. H., "The mechanical properties of matter", John Wiley & Sons Inc., New York, 1964.
- [11] Dandekar D. P., Martin A. G.: "Temperature dependence of flexural and torsional elastic constants of two nickel-based superalloys", Journal of Materials Science, **25**, 1990, s. 3321
- [12] Danielewski M., Holly K., Krzyżański W.: "Interdiffusion in r-Component ($r > 2$) One Dimensional Mixture Showing Constant Concentration", Polish J. Chemistry, **68**, 1994, s. 2031
- [13] Danielewski M., Krzyżański W.: "The Conservation of Momentum and Energy in Open Systems, Diffusional Approach to the Mass Transport in Solids", Phys. Stat. Sol., **145**, 1994, s. 351

- [14] Danielewski M., Pietrzyk M., Wierzba B.: "Electro-Mechano-Chemistry; Transport Problem in Four Time Scales", Mat. Conf. E-MRS, 4-8 lipiec 2006, Warszawa, s.176
- [15] Danielewski M., Wierzba B.: "The Unified Description of Interdiffusion in Solids and Liquids", J. of Phase Equilibria and Diffusion, **26**, 2005, s. 573
- [16] Danielewski M., Wierzba B., Bachorczyk-Nagy R., Pietrzyk M.: "Three-Dimensional Interdiffusion under Stress Field in Fe-Ni-Cu Alloys", J. of Phase Equilibria and Diffusion, in print, 2006,
- [17] Danielewski M., Wierzba B., "(Inter)Diffusion and Stress; Different Time Scales and Methods", Mat. Conf. DS 2006, 19-22 lipiec 2006, Lillafüred, Hungary, s.27
- [18] Danielewski M., Wierzba B.: "Diffusion and Stress in Tungsten; different time scales", Defect and Diffusion Forum, in print, 2006
- [19] Darken L. S.: "Diffusion, Mobility and Their Interrelation through Free Energy in Binary Metallic Systems", Trans. A.I.M.E., **174**, 1948, s. 184
- [20] Divinski S. V., Hisker F., Herzig C., Filipek R., Danielewski M.: "Self- and Interdiffusion in Ternary Cu-Fe-Ni Alloys", Defect and Diffusion Forum, **237-240**, 2005, s. 50
- [21] Duh J. G., Dayananda M. A.: "Interdiffusion in Fe-Ni-Cr Alloys at 1100°C" Diffusion and Defect Data, **39**, 1985, s. 1
- [22] Einstein A.: "Über die von der molekularkinetischen Theorie der Wärme geforderte Bewegung von in ruhenden Flüssigkeiten suspendierten Teilchen", Annalen der Physik, **17**, 1905, s. 549
- [23] FactSage is a registered trade mark of ESM Software, Inc.
- [24] Feynman R. P., Leighton R. B., Sands M., "The Feynman Lectures on Physics", Addison-Wesley Publishing company Inc., London, 1964.
- [25] Fick A. E.: "über diffusion", Prog. Ann., **94**, 1855, s. 59
- [26] Filipek R.: Ceramics: "Modelowanie dyfuzji w układach wieloskładnikowych", **90**, Polskie Towarzystwo Ceramiczne, Kraków, 2005.
- [27] Fourier J. B. J.: "in Oeuvres de Fourier", Vol. 1, (Didot, Paris, 1822) s. 508.
- [28] Frank F. C., Turnbull D.: "Mechanism of Diffusion of Copper in Germanium", Phys. Rev. **104**, 1956, s. 617
- [29] Frenkel J.: "Theorie der Adsorption und verwandter Erscheinungen", Z. f. Physik, **26**, 1924, s. 117

- [30] Frenkel J.: "Über die Wärmebewegung in festen und flüssigen Körpern", *Z. f. Physik*, **35**, 1926, s. 652
- [31] Gibbs J. W.: "A method of geometrical representation of the thermodynamic properties of substances by means of surfaces", *Trans. Conn. Acad.*, **2**, 1873, s. 382
- [32] Graham T.: "On the Law of Diffusion of Gases", *Phil. Mag.*, **2**, 1833, s. 175
- [33] Greer A. L.: "Interdiffusion in Metallic Multilayers", *Defect and Diffusion Forum*, **143-147**, 1997, s. 557
- [34] Gróh J., Hevesy G.: "Die Selbstdiffusionsgeschwindigkeit des geschmolzenen Eblis", *Ann. Phys.*, **368**, 1920, s. 85
- [35] Gróh J., Hevesy G.: "Die Selbstdiffusion in festem Blei", *Ann. Phys.*, **370**, 1921, s. 216
- [36] Hevesy G.: "Die Platzwechselgeschwindigkeit der Ionen in Kristall.", *Z. f. Physik*, **2**, 1920, s. 148
- [37] Hevesy G., Obrutsheva A.: "Die. Selbstdiffusion in festen Kristallen", *Nature*, **115**, 1925, s. 674
- [38] Hoch M.: "Application of the Hoch-Arpschhofen model to the thermodynamics of the Cu-Ni-Sn, Cu-Fe-Ni, Cu-Mg-Al, and Cu-Mg-Zn systems", *CALPHAD*, **11**, 1987, s. 237
- [39] Holly K., Danielewski M.: "Interdiffusion in Solids, Free Boundary Problem for r-Component One Dimensional Mixture Showing Constant Concentration", *Phys. Rev. B*, **50**, 1994, s. 13336
- [40] Jankowska J., Jankowski M.: "Przegląd metod i algorytmów numerycznych. Część 1.", wyd. Naukowo-Techniczne, Warszawa, 1981.
- [41] Jansson Å., TRITA-MAC-0340, Materials Research Centre, The Royal Institute of Technology, Stockholm, s. 1-14, 1987.
- [42] Johnson W. A., *Trans AIME*, **147**, 1942, s. 331
- [43] Kaganovskii Yu. S., Paritskaya L. N., Grenko A. O.: "The Effect of Stress on the Evolution of Macrostep Morphology during Surface Interdiffusion", *Defect and Diffusion Forum*, **129-130**, 1996, s. 313
- [44] Kattner U. R.: "The Thermodynamic Modeling of Multicomponent Phase Equilibria", *JOM*, **49(12)**, 1997, s. 14
- [45] Kaufman L., Bernstein B., "Computer Calculations of Phase Diagrams with Special Reference to Refractory Materials", Academic Press, New York, 1970.

- [46] Kaufman L., Nesor H.: "Treatise on Solid State Chemistry", ed. N.B. Hannay, Plenum Press, **5**, 1975, s. 179
- [47] Kaufman L., Proceedings of the fourth calphad meeting Workshop on computer based coupling of thermochemical and phase diagram data held 18–22 August 1975 at the National Bureau of Standards, Gaithersburg, Maryland, CALPHAD, **1**, 1977, s. 7
- [48] Kirkendall E. O.: "Diffusion of zinc in alpha brass", Trans AIME, **147**, 1942, s. 104
- [49] Köster W., Dannöhl W., Z. Metallk., **27**, 1939, s. 220
- [50] Kucharska B., Wendler B., Danielewski M.: "Charakterystyka powłok na osnowie stali AISI 310S osadzanych metodą rozpylania magnetronowego na podłożu ze stali AISI 304", Inżynieria Materiałowa, **3**, 2006, s. 463
- [51] Landau L. D., Lifszyc E. M.: "Theory of elasticity", Nauka, Moscow, 1987.
- [52] Larché F. C., Cahn J. W.: "The Effect of Self-Stress on Diffusion in Solids", Acta metall., **30**, 1982, s. 1835
- [53] Larché F. C., Cahn J. W.: "Interactions of Composition and Stress in Crystalline Solids", Acta metall., **33**, 1985, s. 331
- [54] Larché F. C., Cahn J. W.: "Phase changes in a thin plate with non-local self-stress effects", Acta metall. mater., **40**, 1992, s. 947
- [55] Larché F. C., Voorhees P. W.: "Diffusion and Stress: Basic Thermodynamics", Defect and Diffusion Forum, **129-130**, 1996, s. 31
- [56] Ledbetter H. M., Kim S. A.: "Low-temperature manganese contributions to the elastic constants of face-centred-cubic Fe-Cr-Ni stainless steel", Journal of Materials Science, **23**, 1988, s. 2129
- [57] Lide D. R.: "CRC Handbook of Chemistry and Physics", 79th Edition, 1998-1999.
- [58] Lopez V. M., Sano N., Sakurai T., Hirano K.: "A study of phase decomposition in Cu-Ni-Fe alloys", Acta metall. mater., **41**, 1993, s. 265
- [59] Marder M. P., "Condensed Matter Physics", John Wiley & Sons Inc., New York, 2000.
- [60] Meijering J. L.: "Calculation of the nickel-chromium-copper phase diagram from binary data", Acta Metall., **5**, 1957, s. 257
- [61] Mey S.: "Thermodynamic re-evaluation of the Cu-Ni system", CALPHAD, **16**, 1992, s. 255

- [62] Nazarov A. V., Miheev A. A.: "Effect of Elastic Stress Field on Diffusion", Defect and Diffusion Forum, **143-147**, 1997, s. 177
- [63] Nazarov A. V., Ganchenkova M. G., Mikheev A. A.: "Theory of Diffusion under Pressure", Defect and Diffusion Forum, **194-199**, 2001, s. 49
- [64] Nernst W.: "Die elektromotorische Wirksamkeit der Ionen", Z. Phys. Chem., **4**, 1889, s. 129
- [65] Numerical Recipes in C, Web site: <http://www.nr.com>.
- [66] Paritskaya L. N., Bogdanov V. V.: "Stress-Sensitive Effects in Diffusion Zone", Defect and Diffusion Forum, **129-130**, 1996, s. 79
- [67] Philibert J., "Diffusion and Stress", Defect and Diffusion Forum, **129-130**, 1996, s. 3
- [68] Planck M.: "Ber die potentialdifferenz zwischen zwei verdünnten Lösungen binärer elektrolyte", Ann. Phys. Chem., **40**, 1890, s. 561
- [69] Prigogine I.: "Irreversibility as a Symmetry-breaking Process", Nature, **246**, 1973, s. 67
- [70] Prokes S. M., Wang K. L.: "Interdiffusion measurements in asymmetrically strained SiGe/Si superlattices", Appl. Phys. Lett., **56**, 1990, s. 2628
- [71] Roberts-Austen W. C.: "Bakerian Lecture: On the Diffusion of Metals", Proc. Royal Soc., **A187**, 1896, s. 383
- [72] Roberts-Austen W. C., J. Iron Steel Inst., **1**, 1896, s. 1
- [73] Roberts-Austen W. C., Proc. Phil. Soc. Glasgow, **31**, 1900, s. 152
- [74] Roberts-Austen W. C.: "Bakerian Lecture: On the Diffusion of Metals", Phil. Trans. Roy. Soc. (London), **187**, 1896, s. 404
- [75] Rönkä K. J., Kodentsov A. A., Loon P. J. J., Kivilahti J. K., Loo F. J. J.: "Thermodynamic and Kinetic Study of Diffusion Paths in the System Cu-Fe-Ni", Metall. Trans. A, **27A**, 1996, s. 2229
- [76] Schottky W., Ulich H., Wagner C.: "Thermodynamik, die Lehre von den Kreisprozessen, den physikalischen und chemischen Veränderungen und Gleichgewichten" (Verlag Julius Springer, Berlin 1929).
- [77] Schottky W., Z. phys. Chemie, **B29**, 1935, s. 335
- [78] Silva L. C. C., Mehl R. F.: "Interface and marker movements in diffusion in solid solutions of metals", Trans. AIME, **191**, 1951, s. 155

- [79] Slattery J. C., "Momentum, energy, and Mass Transfer in Continua", McGraw-Hill, New York, 1971.
- [80] Smigelskas A. D., Kirkendall E.: "Zinc Diffusion in Alpha Brass", Trans. A.I.M.E., **171**, 1947, s. 130
- [81] Sobczyk L., Kiszka A., "Chemia fizyczna dla przyrodników", PWN, Warszawa, 1981.
- [82] Spencer P., Hack K., Moser Z., Zakulski W.: "Calculation of the fcc/liquid phase equilibria in the Fe-Cu-Ni system", CALPHAD, **9**, 1985, s. 191
- [83] Steel. A Handbook for Materials Research and Engineering Springer-Verlag, Verlag Stahleisen, vol. **1**, Germany 1992.
- [84] Steel. A Handbook for Materials Research and Engineering. Springer-Verlag, Verlag Stahleisen, vol. **2**, Germany 1993.
- [85] Stephenson G. B.: "Deformation during Interdiffusion", Acta metall., **36**, 1988, s. 2663
- [86] Stoloff N. S.: "Iron aluminides: present status and future prospects", Mater. Sci. Eng., **A258**, 1998, s. 1.
- [87] Sundman B., Jansson B., Anderson J. O.: "The Thermo-Calc Databank System", CALPHAD, **9**, 1985, s. 153
- [88] Szabó I. A., Opposits G., Beke D. L.: "Diffusion and Stresses in Multiphase Solids", Defect and Diffusion Forum, **194-199**, 2005, s. 1431
- [89] Szabó I. A., Opposits G., Cserhádi C., Beke D. L.: "The Effect of Stresses on the Selection of the Kirkendall Marker Plane", Defect and Diffusion Forum, **216-217**, 2003, s. 47
- [90] Szumer A.: "Podstawy ilościowej mikroanalizy rentgenowskiej", Wydawnictwo Naukowo-Techniczne, Warszawa 1994.
- [91] Teklu A., Ledbetter H., Kim S., Boatner L. A., McGuire M., Keppens V.: "Single-Crystal Elastic Constants of Fe-15Ni-15Cr Alloy", Metal. and Mater. Transactions A, **35A**, 2004, s. 3149
- [92] Thermo-Calc is a registered trade mark of Thermo-Calc Software.
- [93] Tuijn C.: "On the History of Models for Solid-State Diffusion", Defect and Diffusion Forum, **143-147**, 1997, s. 11
- [94] Ugaste Ü., Kodentsov A. A., Loo F. J. J.: "Interdiffusion and Kirkendall-effect in the Fe-Ni-Cu. System", Solid State Phenomena, **72**, 2000, s. 117

-
- [95] Vials J., Sekerka R. F.: "Jump rates for vacancy diffusion in a Lennard-Jones solid under nonhydrostatic stress", *Phys. Rev. B*, **37**, 1988, s. 10697
- [96] Villars P., Prince A., Okamoto H., *Handbook of Ternary Alloy Phase Diagrams*, **7**, 1995, s. 9350
- [97] Wagner C., Schottky W.: "Theorie der geordneten.", *Z. phys. Chemie*, **B11**, 1930, s. 163
- [98] Wierzba B., Danielewski M., Bachorczyk-Nagy R., Pietrzyk M.: "The Stress Field in Cu-Fe-Ni Diffusion Couples", *Mat. Conf. DS 2006*, 19-22 lipiec 2006, Lillafüred, Hungary, s. 49
- [99] Witvrouw A. S., Spaepen F.: "Viscosity and elastic constants of amorphous Si and Ge", *J. Appl. Phys.*, **74**, 1993, s. 7154