



Диффузионный массоперенос в смесях твердых компонентов

Лектор ■ **Вакалова Татьяна Викторовна**, проф.
каф. ТСН

Дисциплина «Диффузионный массоперенос с
участием твердой фазы»

Тема занятия №1:
**«Реакционная способность твердых тел и
способы ее регулирования»**

Или

**«Как и почему протекают реакции между
твердыми телами (веществами)?»**

ОСНОВНЫЕ ВОПРОСЫ

- **Что такое реакционная способность?**
- **Что влияет на реакционную способность твердых веществ?**
- **Как можно управлять реакционной способностью твердых веществ?**

Типы взаимодействий с участием твердых фаз

1. Твердое – жидкость

(пример– фильтрационные процессы)

2. Твердое – газ (пример – сушка)

3. Твердое – твердое !!!

Ранее к твердофазным относили только те реакции, участники и продукты которых находятся в твердой фазе.

Сейчас круг объектов исследования науки о твердофазных превращениях расширен, и в него входят любые реакции с участием твердых тел:



Повторение основных понятий

- **Элемент** –совокупность атомов
- **Вещество** –соединение химических элементов определенного состава
- **Фаза** - совокупности всех *гомогенных* частей *гетерогенной* системы с постоянным составом и свойствами, отделенной от других частей системы межфазными границами.
- **Материал** - вещество, обладающее свойствами, которые определяют то или иное его практическое применение (акад. И.В.Тананаев)
- Лишь в **гипотетическом, абсолютно химически чистом идеальном кристалле** существует бесконечная решетка из строго периодически расположенных в пространстве атомов, которые находятся в покое в своих равновесных положениях (*узлах кристаллической решетки*).
- **Реальный кристалл** ограничен гранями и всегда содержит *точечные и протяженные дефекты*.

На реакционную способность твердых веществ влияют:

● внешние факторы:

- температура,
- состав окружающей среды,
- приложенная извне механическая нагрузка

● внутренние факторы:

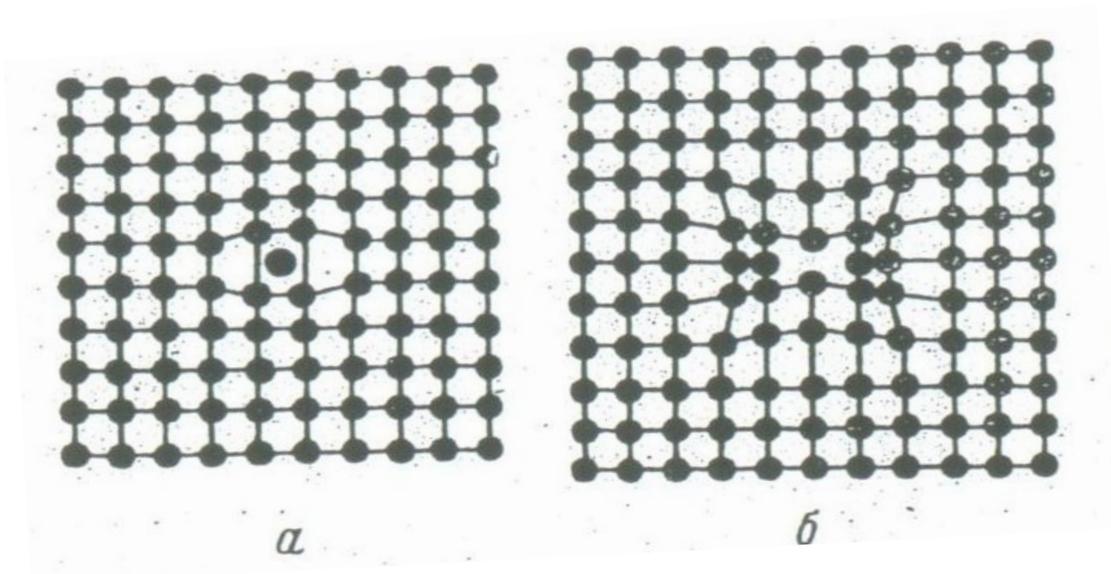
- состав твердого вещества,
- его структура,
- *наличие в кристаллах дефектов;*

- **Дефекты** (от лат. **defectus**—недостаток, изъян)—
нарушения периодичности кристаллической структуры.
- Помимо статических дефектов, существуют отклонения от идеальной решетки другого рода, связанные с тепловыми колебаниями частиц, составляющих решетку (динамические дефекты).
- **Кристаллы как люди: именно несовершенства (дефекты) делают их интересными (Colin Humphreys).**
 - Большинство свойств материалов определяются дефектами (искусственно введенными: полупроводники, суперионные проводники, ВТСП).

Точечные дефекты

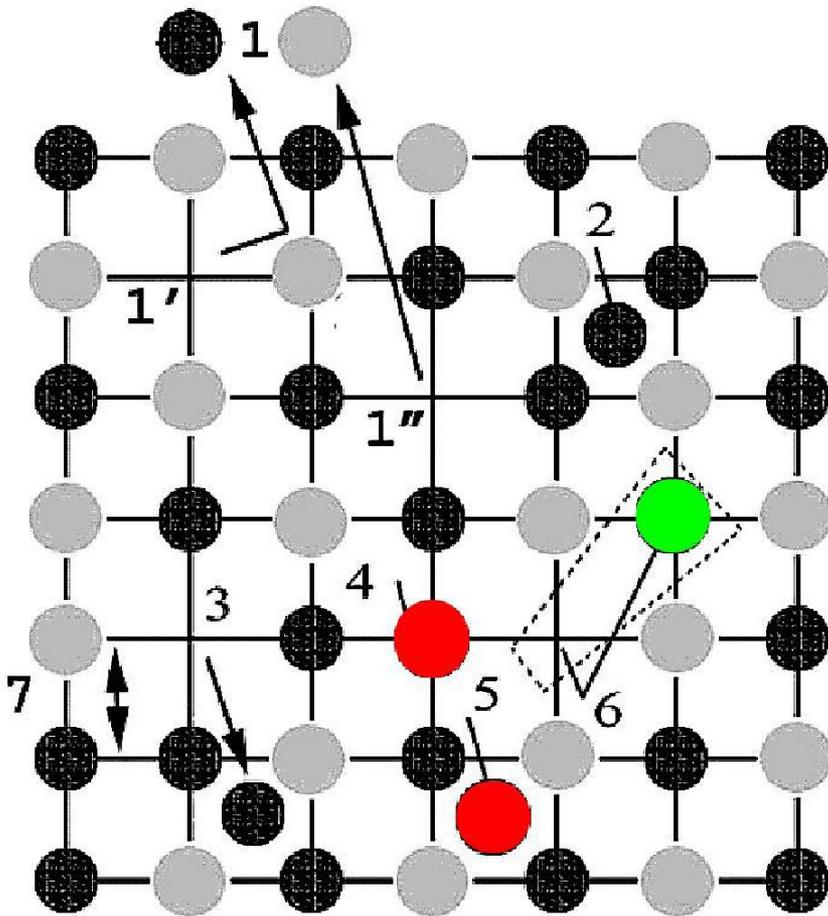
Внедренный атом - атом вещества внедренный в свободное межузлие

Вакансии - это узел кристаллической решётки, в котором отсутствует атом или ион (их иногда называют атомами пустоты).



Искажения решетки кристалла, обусловленные наличием внедренного атома (а) и вакансии (б)

Точечные дефекты- нарушение локализовано в пределах одного или нескольких узлов решетки



- 1** – дефект по Шоттки,
- 1', 1''** – вакансии,
- 2** – собственный междуузельный атом,
- 3** – дефект по Френкелю,
- 4** – дефект замещения,
- 5** – дефект внедрения,
- 6** – гетеровалентное замещение,
- 7** – антиструктурные дефекты

Диффузионные процессы

В состоянии равновесия плотность каждого из компонентов смеси во всех точках фазы одинакова.



(Диффузионное равновесие — диффундирующее — диффундирующее вещество достигает диффузионного равновесия, когда количество вещества, поступающего в любую область диффузионного пространства в единицу времени, становится равным количеству вещества, покидающего эту область, т.е. входные и выходные потоки уравниваются)

При отклонении плотности какого-либо компонента в смеси от равновесного (одинакового по всему объему) значения в некоторой области в системе возникает движение этого компонента вещества в таких направлениях, чтобы сделать плотность каждого компонента одинаковой по всему объему системы.



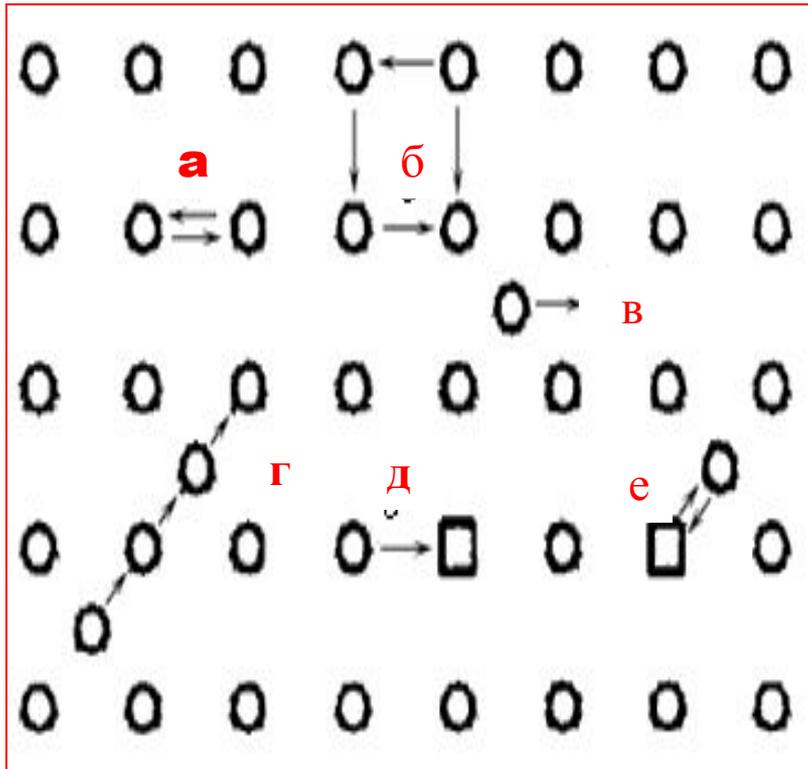
Таким образом,

- ***- диффузией*** называется процесс ***переноса*** вещества компонента в смеси, приводящий к ***выравниванию концентрации*** этого компонента по всему объему системы;

Диффузия (лат. ***diffusio*** — распространение, растекание)

- Диффузия - это **перенос атомов**; он может стать направленным под действием градиента концентрации или температуры.
- Диффундировать могут:
 - собственные атомы решетки (самодиффузия или гомодиффузия);
 - атомы других химических элементов, растворенных в полупроводнике (примесная или гетеродиффузия),
 - дефекты структуры кристалла — междоузельные атомы и вакансии
- Диффузия происходит в **направлении падения концентрации вещества** и ведёт к **равномерному распределению** вещества по всему занимаемому им объёму
- Диффузия приводит к выравниванию химического потенциала вещества (Хим. потенциал- параметр т/д состояния системы, играющий роль силы при перераспределении массы компонентов)

Схема возможных механизмов диффузии **атомов** в кристаллах



Основные **механизмы**
перемещения **атомов** по
кристаллу ■

а- прямой обмен атомов
местами;

б - кольцевой обмен;

в - диффузия по
междоузлиям;

г- эстафетная диффузия;

д- диффузия по вакансиям;

е- ассоциативное
(сочетательное, соединяющее)
перемещение;

Явления **переноса** наблюдаются лишь
в том случае, если система
находится в **неравновесном**
состоянии !!!

Механизмы диффузии за счет перемещения точечных дефектов

1. Вакансионный механизм диффузии — заключается в миграции атомов по кристаллической решётке при помощи вакансий.

Атомы вокруг вакансии колеблются и, получив определенную энергию, один из этих атомов может перескочить на место вакансии и занять её место в решетке, в свою очередь оставив за собой вакансию. Так происходит перемещение по решетке атомов и вакансий, а значит и массоперенос.

Энергия, необходимая для перемещения вакансии или атома по решетке, называется энергией активации.

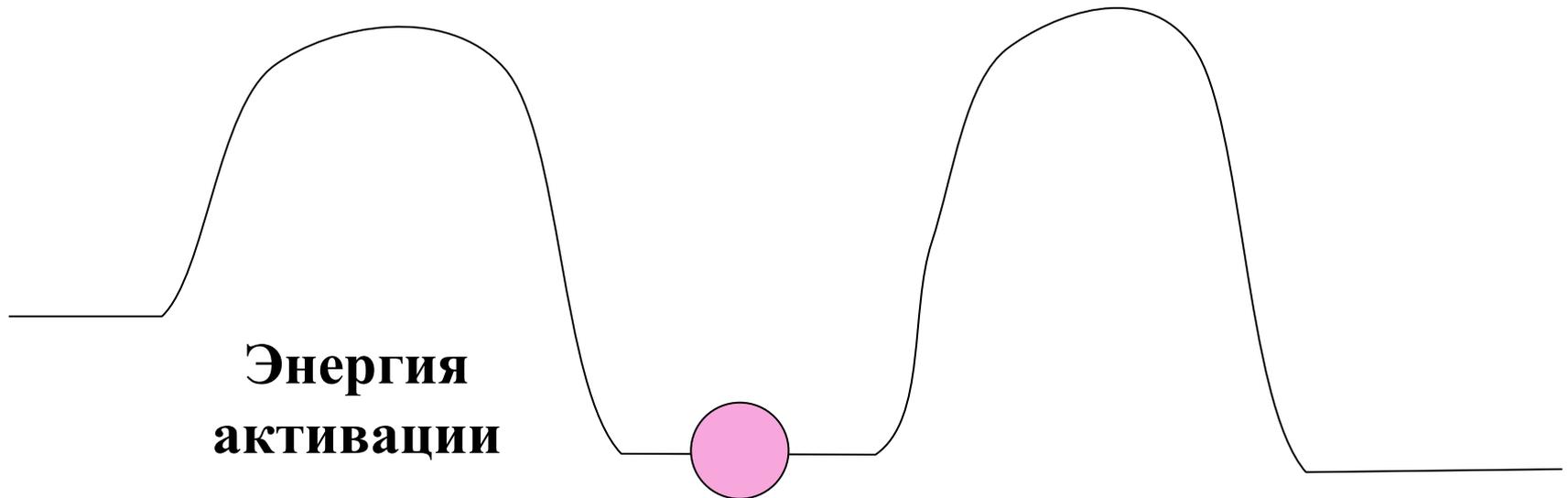
Т.е. для **элементарного акта диффузии** в наиболее простом механизме – диффузии по вакансиям – необходимо сочетание двух случайных событий:

- 1) наличие вакансии** рядом с атомом, который будет диффундировать,
- 2) чтобы энергия** именно этого атома возросла до уровня достаточного для преодоления **потенциального барьера**.

Энергетический профиль миграции атомов и ионов

Направленная диффузия

вероятность скачка *туда* больше, чем *оттуда*



$$v = v_0 e^{-\frac{E}{kT}}$$

— число перескоков ($\sim v \approx 10^{13}$ Гц)
вероятность перескока = доля скачков с энергией,
превышающей пороговую (энергию активации)

Механизмы диффузии за счет перемещения точечных дефектов

2. Межузельный механизм диффузии — заключается в переносе вещества межузельными атомами.

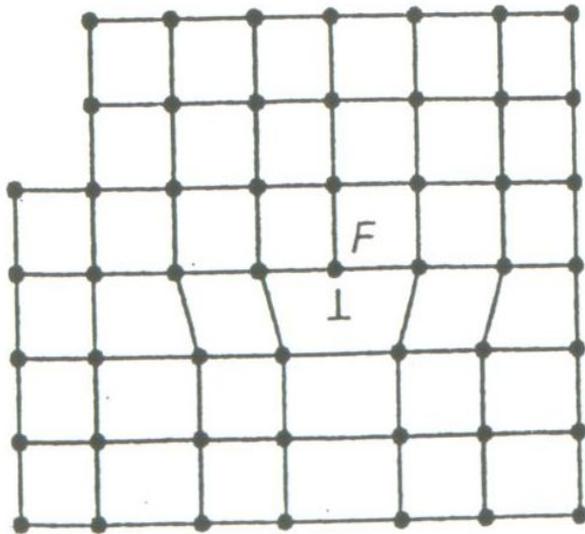
Диффузия по такому механизму происходит интенсивно, если в кристалле по каким-то причинам присутствует большое количество межузельных атомов и они легко перемещаются по решетке.

3. Прямой обмен атомов местами — заключается в том, что два соседних атома одним прыжком обмениваются местами в решетке кристалла.

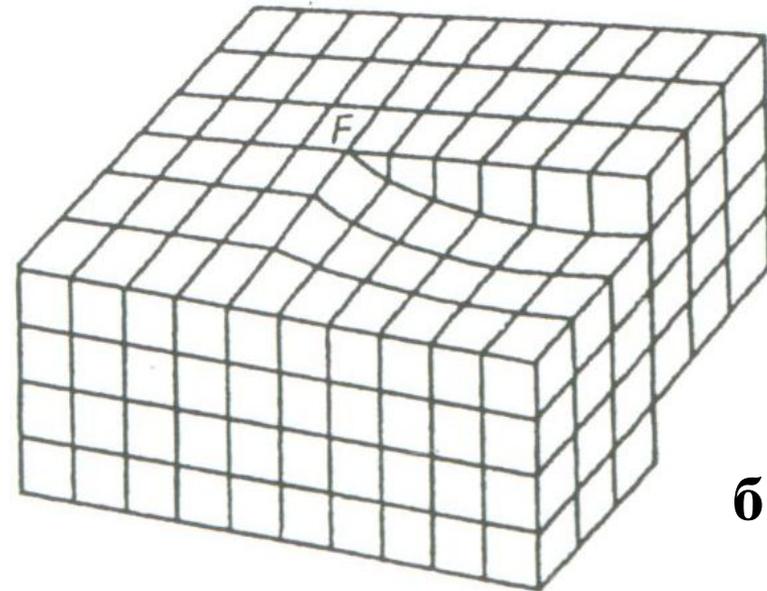
4. Эстафетный — междоузельный атом попадает в занятый другим атомом узел, выбивая его из лунки, занимая его место.

Линейные дефекты

Дислокации – это дефекты кристаллической решётки, искажающие правильное расположение атомных плоскостей



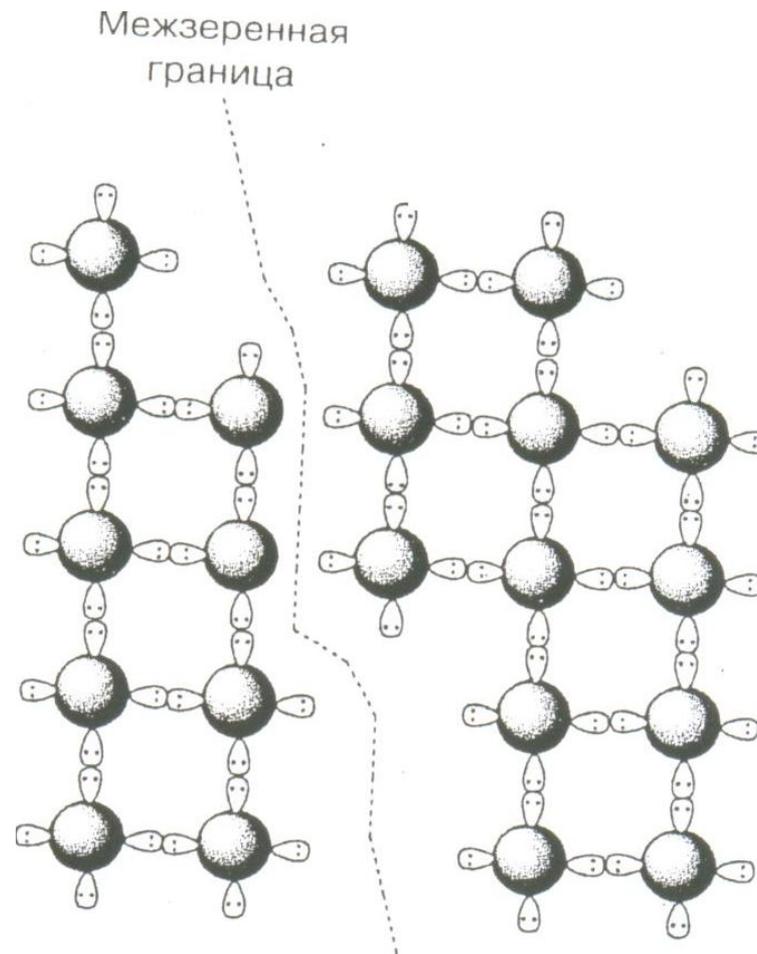
а



б

Схема образования краевой (а) и винтовой (б) дислокации

Плоские дефекты



Механизмы диффузии за счет перемещения линейных и плоских дефектов

5. Дислокационные + Зернограничные

- вдоль дефекта + вместе с дефектом (переползание + скольжение)
 - по дислокациям (краевым и винтовым);
 - по дефектам упаковки,
 - по границам зерен.

Значение наличия дефектов в твердых телах

- 1. Любые несовершенства в кристаллах повышают их свободную энергию и реакционную способность**
- 2. На каждую конкретную реакцию прямо или косвенно может влиять лишь определенный вид дефектов**
- 3. Знание о том, какие дефекты влияют на реакцию, позволяет понять механизм твердофазового взаимодействия**

ЗАКОНЫ ДИФФУЗИИ (законы Фика)

Первый закон А. Фика (1855г.) - связывает величину **диффузионного потока J_d** с величиной **градиента концентрации C**

$$j_d = -D_i \text{ grad } c_i$$

$$j = -D \nabla c$$

Поток диффузии – направленное движение частиц в сторону **уменьшения их концентрации**. Поток диффузии возникает за счет большего числа перескоков частиц в прямом направлении по сравнению с обратным.

Размерности величин:

поток **$[j]$** = моль/(м²с)

коэффициент диффузии **$[D]$** = м²/с

концентрация **$[c]$** = моль/м³

градиент **$[\text{grad } c]$** = моль/м⁴

Диффузионный поток j =

количество вещества, которое за единицу времени пересекает плоскую поверхность единичной площади, расположенную перпендикулярно этому направлению:

$$j = \frac{\Delta m}{S \Delta t}$$

Второй закон Фика – вытекает из первого закона при учете закона сохранения вещества

Второй закон Фика описывает изменение общей концентрации диффундирующего вещества в каждой точке среды:

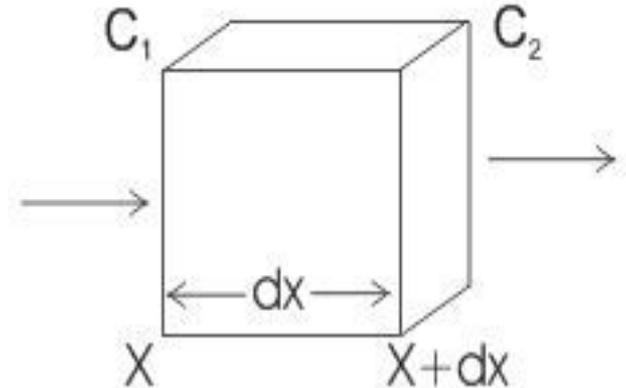
$$\frac{dc_i}{dt} = D \frac{d^2 c_i}{dx^2}$$

Где C - концентрация диффундирующих частиц;

D - коэффициент диффузии.

Температурная зависимость коэффициента диффузии описывается уравнением Аррениуса:

$$D = D_0 \exp E_D / RT$$



Движущей силой массопереноса является разность химических потенциалов!!!!

- Если диффузия осуществляется по вакансионному механизму, то

$$D = \alpha \cdot a_0^2 \cdot \omega \cdot [V] = \alpha \cdot a_0^2 \cdot K \cdot \nu \cdot \exp(\Delta S_v + \Delta S_{\text{пер}}) / RT \cdot \exp(\Delta H_v + \Delta H_{\text{пер}}) / RT$$

где: α – коэффициент, зависящий от геометрии кристалла;

a_0 – постоянная решетки;

ω – частота перескока атомов из регулярных в соседние вакантные узлы;

$[V]$ – концентрация вакансий;

K – трансмиссионный коэффициент, характеризующий вероятность того, что атом с достаточной для скачка энергией действительно совершит перескок;

ν – частота такого перескока;

ΔS_v ΔH_v – энтальпия и энтропия образования вакансий;

$\Delta S_{\text{пер}}$, $\Delta H_{\text{пер}}$ – энтальпия и энтропия перескока атома

Это соотношение показывает, что интенсивность диффузионного массопереноса в объеме кристалла зависит от легкости образования в нем вакансии и от концентрации вакансий.

Самодиффузия

Частный случай диффузии — в чистом веществе или растворе постоянного состава диффундируют **собственные частицы вещества.**

Зависимость диффузии от условий проведения процесса

• Температура.

• В одном и том же кристалле при различных условиях и для различных атомов диффузия может происходить по различным механизмам с различными энергиями активации. Диффузия может быть сложным, многоступенчатым процессом, каждый из которых имеет свою температурную зависимость.

• Давление.

• Увеличение температуры увеличивает температуры всегда ускоряет диффузию, а давление оказывает более сложное влияние. Оно зависит от механизма диффузии. Если диффузия происходит по вакансионному механизму, то увеличение давления уменьшает содержание вакансий. Происходит это потому, что увеличение содержания вакансий увеличивает объем кристалла, давление стремится уменьшить объем кристалла и поэтому понижает содержание вакансий, соответственно уменьшая скорость диффузии. *Если диффузия происходит по межузельному механизму, то с одной стороны увеличение давления повышает содержание межузельных атомов, с другой же стороны, атомы в кристалле сближаются и перемещение между узлами затрудняется*

НАПРАВЛЕННОЕ РЕГУЛИРОВАНИЕ СКОРОСТИ РЕАКЦИИ В ТВЕРДОЙ ФАЗЕ

Цели - заставить реакцию протекать в том месте твердого тела, где мы этого хотим, и осуществлять контроль за процессом по ходу его развития в пространстве.

Пути активирования и регулирования скорости:

- 1.** Изменением в твердом веществе числа **потенциальных центров** реакции, обладающих повышенной реакционной способностью и связанных с наличием в кристалле дефектов
Способ решения: Использование механической обработки твердых тел – реакционная активность обеспечивается за счет увеличения *дисперсности* частиц и накопления *дефектов*
- 2.** Увеличением *концентрации* тех дефектов, к которым данная реакция в наибольшей степени чувствительна. **Способ** – *подбор* способа получения кристаллов и методов их предварительной обработки

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Мы рассмотрели вопросы:

- Что такое реакционная способность твердых тел?
- Что на нее влияет?
- Как мы можем ею управлять?

Перечень рекомендуемой литературы

Основная литература

- **1.** Третьяков Ю.Д., Путляев В.И. Введение в химию твердофазных материалов: Учебное пособие. – М.: Изд-во Моск. ун-та: Наука, **2006.** – **400** с.
- **2.** Третьяков Ю.Д. Твердофазные реакции. – М.: Химия, **1978.** – **360** с.
- Будников П.П., Гинстлинг А.М. Реакции в смесях твердых веществ.– М.:Стройиздат, **1965.** – **487** с.

ЛЕКЦИЯ ОКОНЧЕНА!