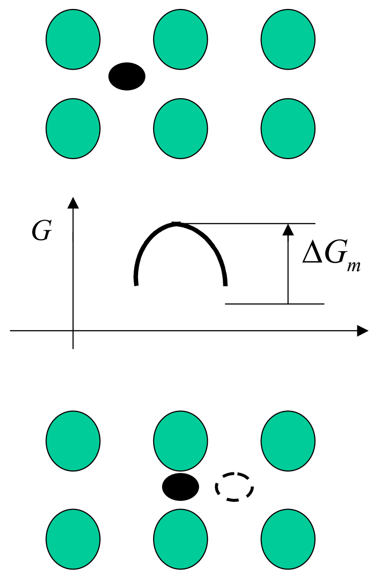
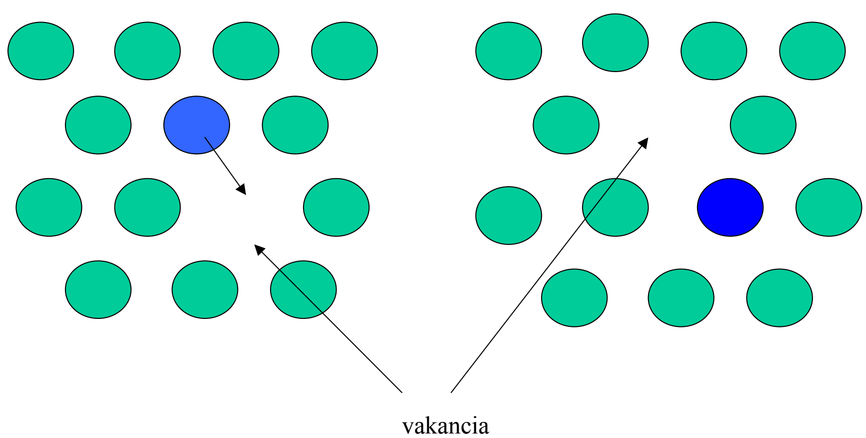
Diffúzió 2003 március 28

Diffúzió: különféle anyagi részecskék (szilárd, folyékony, gáznemű) anyagon belüli helyváltozása.
Szilárd anyagban való mozgás
Öndiffúzió: a rácsot felépítő saját atomok energiaszint-különbség hatására bekövetkező mozgása
Koncentrációs diffúzió: a koncentráció-különbség hatására bekövetkező atomi mozgása.
Hajtóerő: energia különbség vagy koncentráció különbség
Aktiválási energia: a folyamat elkezdéséhez szükséges energia (hőenergia)

a. **Intersztíciós diffúzió (**Nem kell üres rácshely)



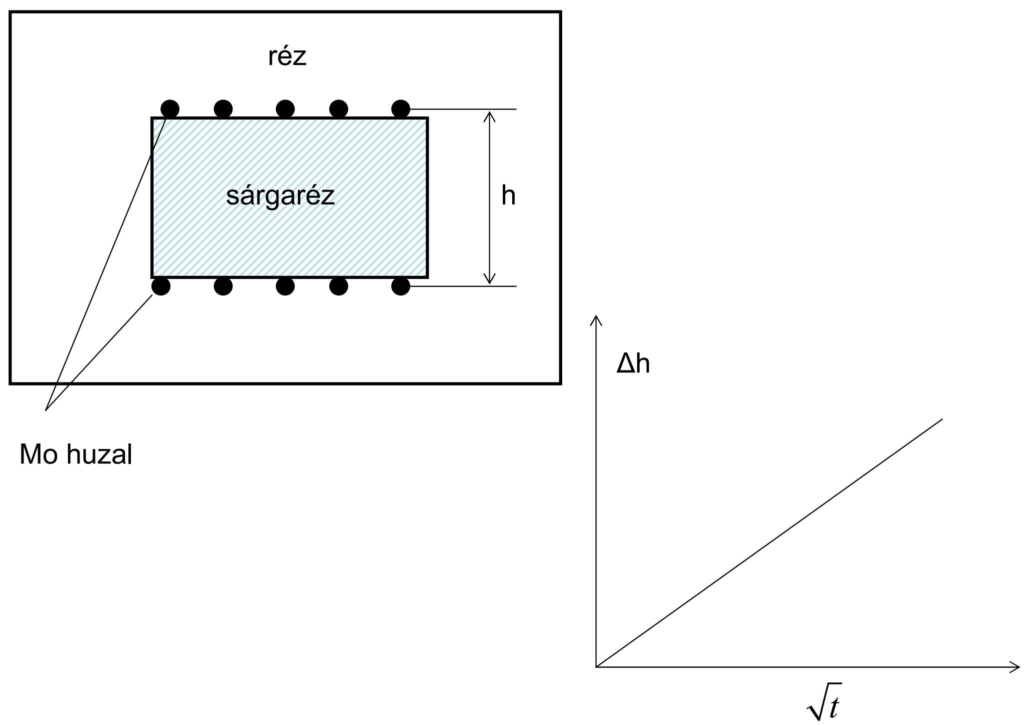
Szubsztitúciós diffúzió:



Ötvöző atom + üres rácshely

$$Q = Q_m + Q_ü$$

Q_m- mozgáshoz szükséges aktivációs energia
$Q_ü$- üres rácshely képződéshez szükséges energia
Az öndiffúzióhoz képest a szubsztitúciós diffúzió gyorsabb, mivel az üres rácshely és az ötvöző atom között kölcsönhatás van és együtt mozognak.

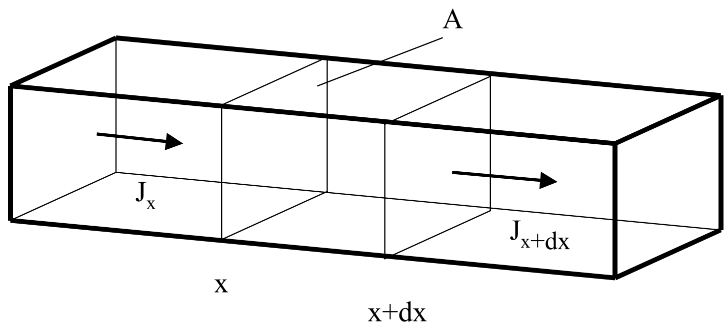


Kirkendall –Smigelskas kísérlet

A huzalok közötti távolság változásnak két oka van
1.A koncentráció változás miatt változik az anyag rácsparamétere
2. A Zn atomok a próbatest belsejéből gyorsabban diffundálnak kifelé, mint a Cu atomok befelé. A gyorsabb diffúzió oka az oldott atom és az üres rácshely kapcsolata.

Diffúzió a szemcsehatáron jóval nagyobb, mint a szemcse belsejében
Polikristályos testben jelentősebb, mint egykristályban
Finomabb szemcsés anyagban nagyobb a diffúzió sebessége, mint durva szemcsés anyagban.
Képlékeny alakváltozás növeli a diffúzió sebességét
A diffúziós sebességet a hőmérséklet exponenciálisan növeli.

I.Fick egyenlet Az A felületen időegység alatt átáramló anyag mennyisége arányos a koncentráció gradienssel és a felület nagyságával.



$$\frac{dm}{dt} = -DA\frac{dc}{dx}$$

$$J = -D\frac{dc}{dx}$$

D-diffúziós tényező, J-anyagáramlás sebessége, anyagfluxus
Gázokban, folyadékban a diffúzió sebessége nagy, az eredmény szobahőmérsékleten is látszik.
Szilárd testekben a diffúzió szobahőmérsékleten nagyon lassan megy végbe, magas hőmérsékleten jól kimutatható. A szilárd testekben az atomok, ionok rácshoz kötöttek, ami helyzetváltoztatásukat nagyon megnehezíti.

II.Fick II. egyenlet

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x}D\frac{\partial c}{\partial x} + \frac{\partial}{\partial y}D\frac{\partial c}{\partial y} + \frac{\partial}{\partial z}D\frac{\partial c}{\partial z}$$

$$\text{ha } \frac{\partial D}{\partial c} = 0$$

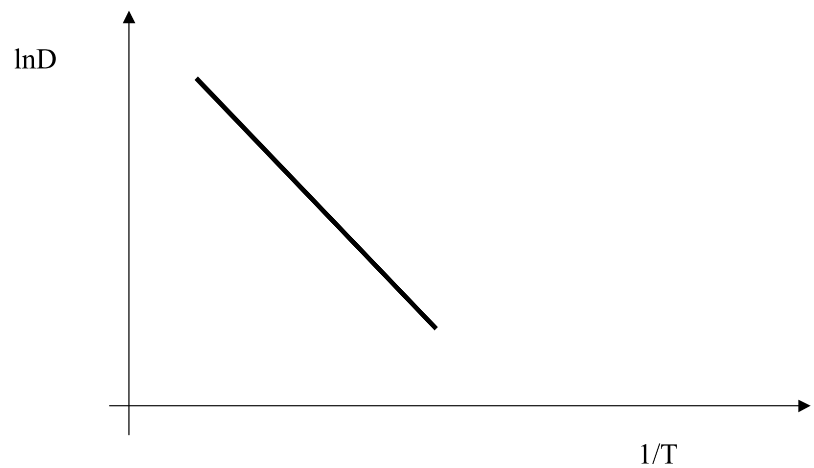
$$\frac{\partial c}{\partial t} = D\left(\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 c}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 c}{\partial z^2}\right)$$

Formális analógia a hővezetés differenciálegyenletével
Tömeg-hőmennyiség
Koncentráció-hőmérséklet
Diffúziós tényező- hővezetési tényező

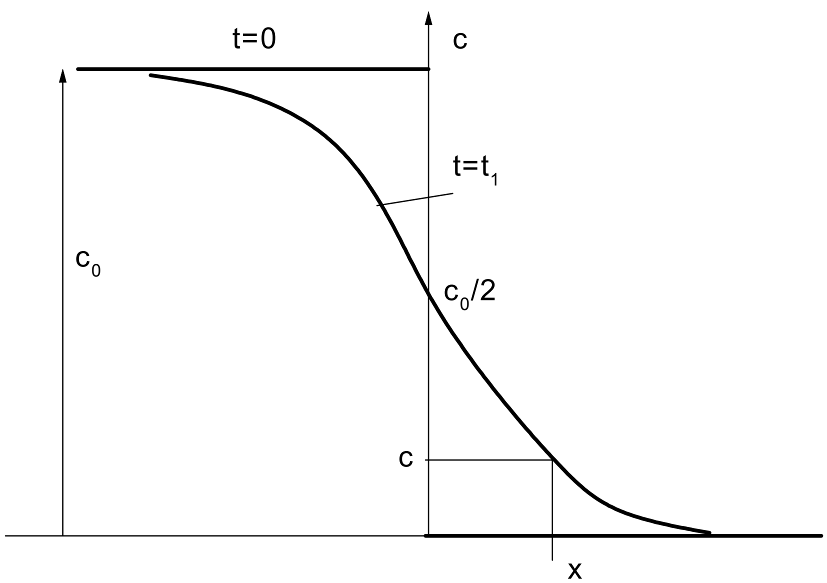
$$D = D_0 \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right)$$

1.Adott diffúziós rendszeren belül az öndiffúzió aktiválási energiája a legnagyobb
2.A szubsztitúciós elemekhez képest az intersztíciós elemek aktiválási energiája sokkal kisebb (B, N, O,H, C)

$$\ln D = \ln D_0 - \frac{Q}{R}\frac{1}{T}$$



Egy dimenziós esetre a differenciálegyenlet megoldása:



$$c(x,t) = \frac{c_0}{2}\left[1 - \Phi\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right)\right]$$

$$\Phi\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right) = \frac{2}{\sqrt{\pi}}\int_0^y e^{-y^2}\,dy$$

$$y^2 = \frac{x^2}{4Dt}$$

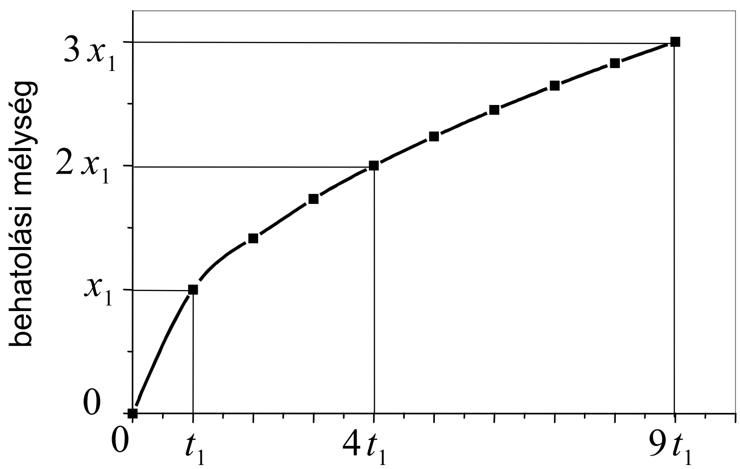
Φ-Gauss-féle hibaintegrál

A darab belsejében x_1 helyen c_1 a koncentráció t_1 idő alatt .Kérdés, hogy ugyanazon koncentráció x2 helyen mennyi idő alatt jön létre, ha azonos hőmérsékleten vizsgáljuk a folyamatot?

$$c_1\left(x_1,t_1\right)=\frac{c_0}{2}\left[1-\Phi\left(\frac{x_1}{2\sqrt{Dt_1}}\right)\right]=\frac{c_0}{2}\left[1-\Phi\left(\frac{x_2}{2\sqrt{Dt_2}}\right)\right]$$

$$\frac{x_1}{2\sqrt{Dt_1}}=\frac{x_2}{2\sqrt{Dt_2}}\rightarrow\frac{x_1}{\sqrt{t_1}}=\frac{x_2}{\sqrt{t_2}}$$

Ha a behatolási mélységet kétszeresre növeljük, akkor az ahhoz szükséges időt négyszeresre kell növelni.

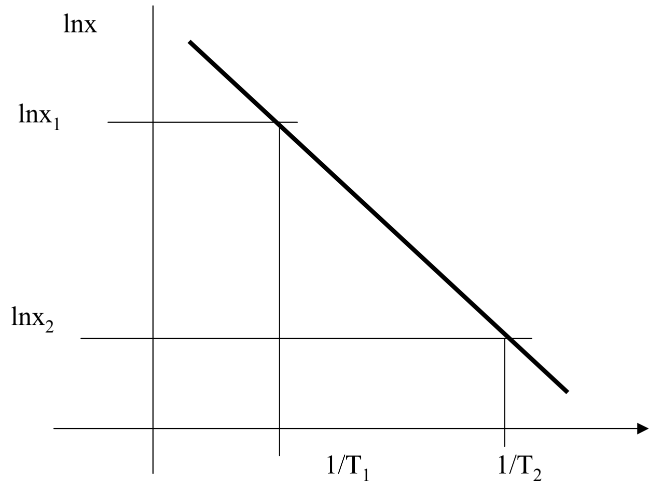


Más esetben a folyamat hőmérsékletét kell változtatni, ugyanazon koncentráció biztosítása mellett. Az időtartam azonos.

$$\frac{x_1}{\sqrt{D_0e^{-\frac{Q}{RT_1}}}}=\frac{x_2}{\sqrt{D_0e^{-\frac{Q}{RT_2}}}}$$

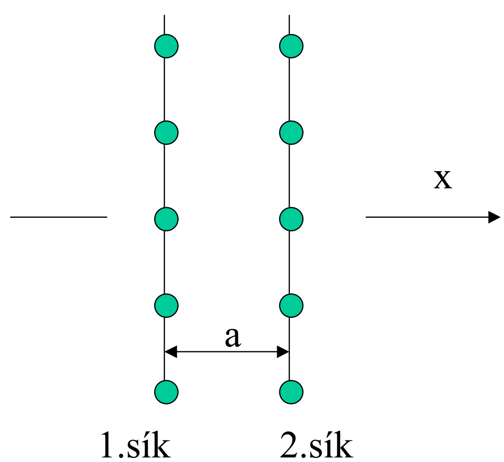
$$\ln x_1=\ln x_2+\frac{Q}{2R}\left(\frac{1}{T_2}-\frac{1}{T_1}\right)$$

A hőmérséklet hatása sokkal erőteljesebb a behatolási mélység növelése szempontjából, mint az idő, mivel az előzőtől exponenciálisan, az utóbbi pedig négyzetgyökösen befolyásolja.



A diffúzió atomi mechanizmusa

Vizsgáljunk olyan kristályt, amelyben a koncentrációváltozás csak x irányban történik.A kristály egy ideális szilárd oldatot reprezentál és az atomok elmozdulásának nincs semmilyen kitüntetett iránya.



Az 1 jelű síkon a B atomok koncentrációja c_1, a 2 jelű síkon c_2. Ennek megfelelően az egyes síkokon lévő atomtömeg

$$m_1 = c_1 aA, \quad m_2 = c_2 aA$$

ahol a- a síkok távolsága, A- a kristály x tengelyre merőleges keresztmetszete
Az atomok átlagos egyhelyben tartózkodási ideje τ, és ennek megfelelően az időegység alatt történő ugrások száma $1/\tau$. Az 1 síkról a 2-re időegység alatt átlépő anyagmennyiség

$$m_{1-2} = c_1 \frac{aA}{Z\tau}$$

illetve a 2. sikról az 1-re

$$m_{2-1} = c_2 \frac{aA}{Z\tau}$$

ahol Z- a koordinációs szám
A két sík közötti eredő anyagvándorlás

$$\frac{\Delta m}{\Delta t} = m_{1-2} - m_{2-1}$$

figyelembe véve, hogy $c_2 = c_1 + \frac{dC}{dx} a$, és behelyettesítve a fenti egyenleteket

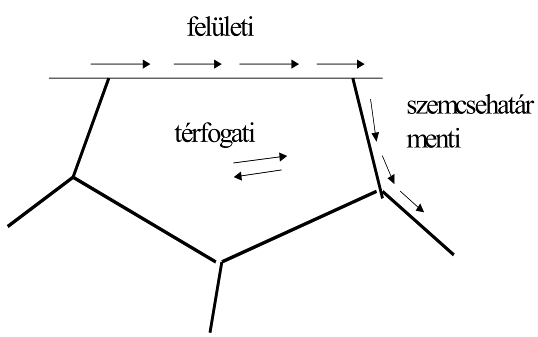
$$\frac{\Delta m}{\Delta t} = -\frac{a^2 A}{Z\tau}\frac{dc}{dx}$$

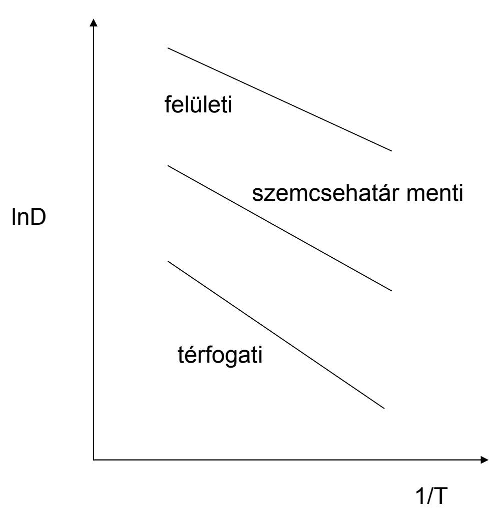
Az anyagfluxus $J = -\frac{a^2}{Z\tau}\frac{dc}{dx} = -D\frac{dc}{dx}$, és ezzel a Fick I. egyenlet et kapjuk.

Az ugrási gyakoriság a hőmérséklettel exponenciálisan nő $\Gamma = \frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_0}\exp\left(-\frac{Q}{RT}\right)$ és ezzel a diffúziós tényező hőmérsékletfüggése is jól magyarázható:

$$D = \frac{a^2}{Z\tau_0}\exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) = D_0 \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right)$$

Diffúzió nemcsak a szemcsén belül, hanem a szemcsehatáron és és a felületen is végbemegy.





Diffúziós tényező hőmérsékletfüggése