Diffúzió

Dr. Szabó Péter János
szabo.peter.janos@gpk.bme.hu

Anyagszerkezettan és anyagvizsgálat
BMEGEMTBGA1

Diffúzió

- Különféle anyagi részecskék anyagon belüli helyváltoztatása
- Az anyag lehet gáznemű, folyékony vagy szilárd

Diffúzió

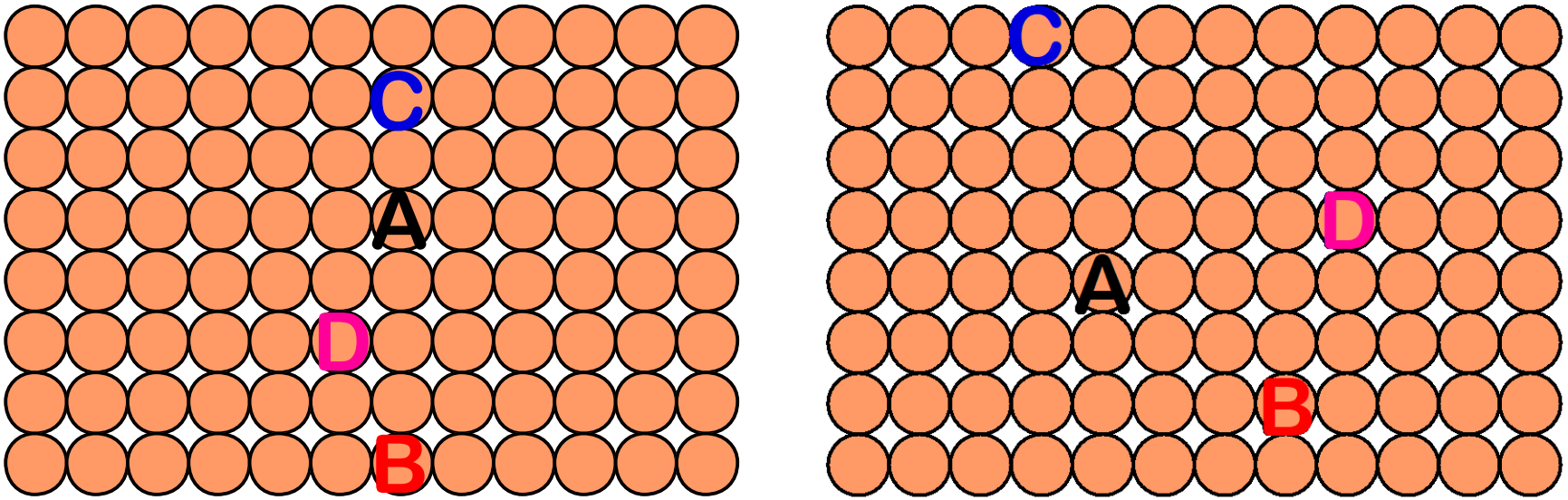
- Diffúzió - transzportfolyamat (fonon, elektron, atom, ion, hőmennyiség, ...)

Elektromos vezetés (Ohm)	Töltés áram	Elektromos potenciál gradiens
Hővezetés (Fourier)	Energia áram	Hőmérséklet különbség
Kémiai reakció	Anyagátalakulás	Affinitás
Diffúzió (Fick)	Anyag áram	Kémiai potenciál különbség

- Diffúzió sebessége: gáz > folyadék > szilárd (kötőerő)

Öndiffúzió – saját atomok vándorlása

Hajtóerő: a szilárdtestben lévő energiakülönbségek



Megfigyelése: radioaktív „tracer” izotópokkal.

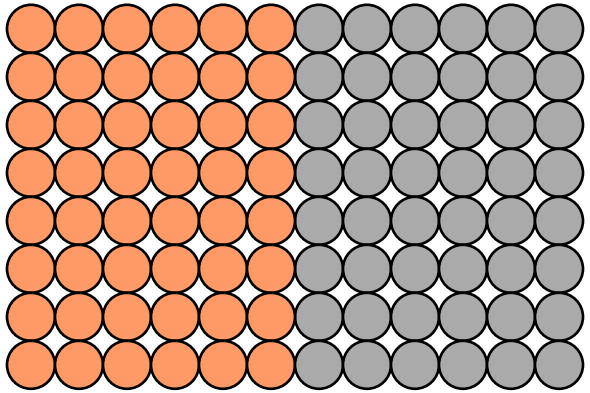
Koncentrációs diffúzió – különböző atomok vándorlása

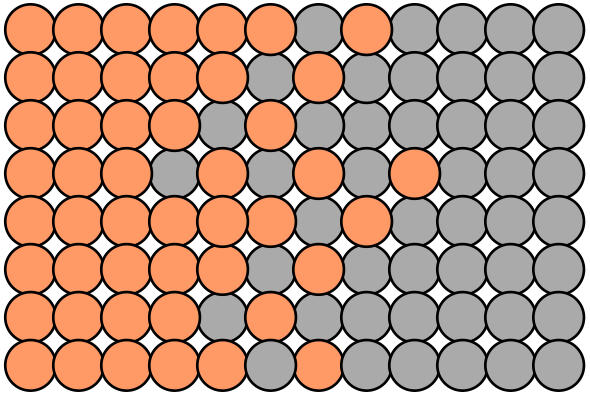
Hajtóerő: az anyagban lévő koncentráció-különbség.

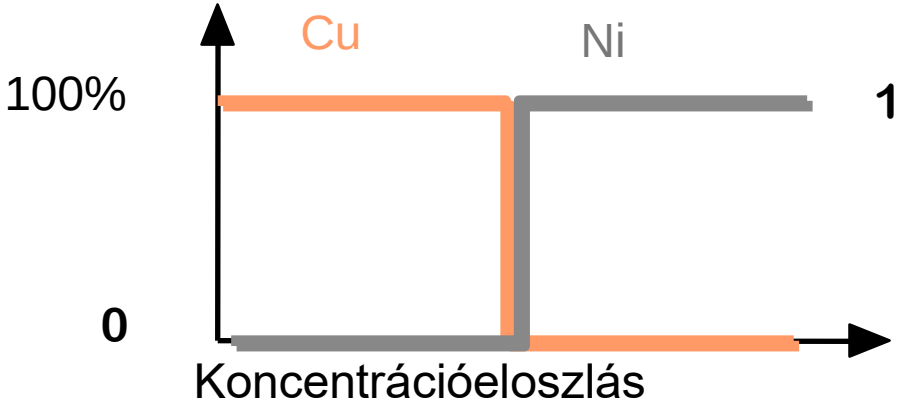
Koncentrációs diffúzió során a koncentráció-különbség:

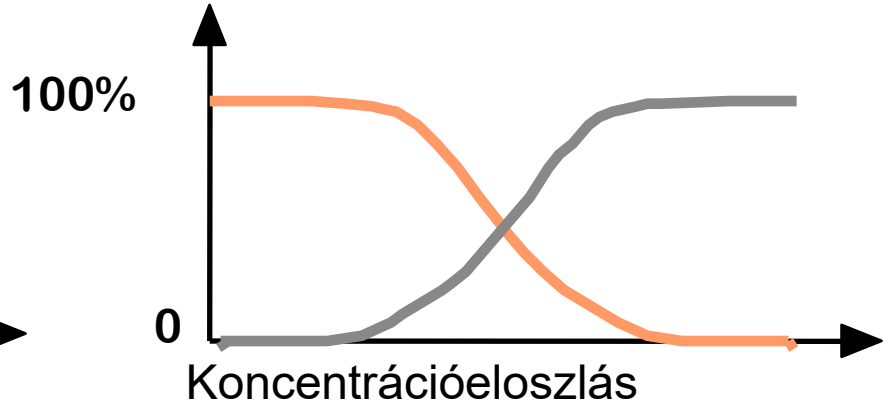
- csökken (szokásos eset)
- növekszik (szegregáció)

Koncentrációs diffúzió

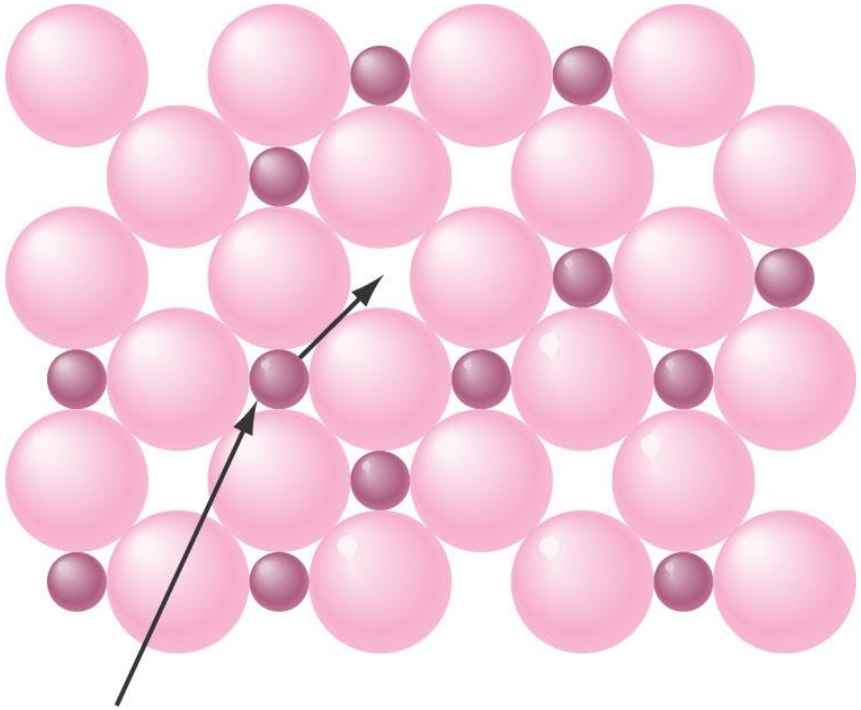






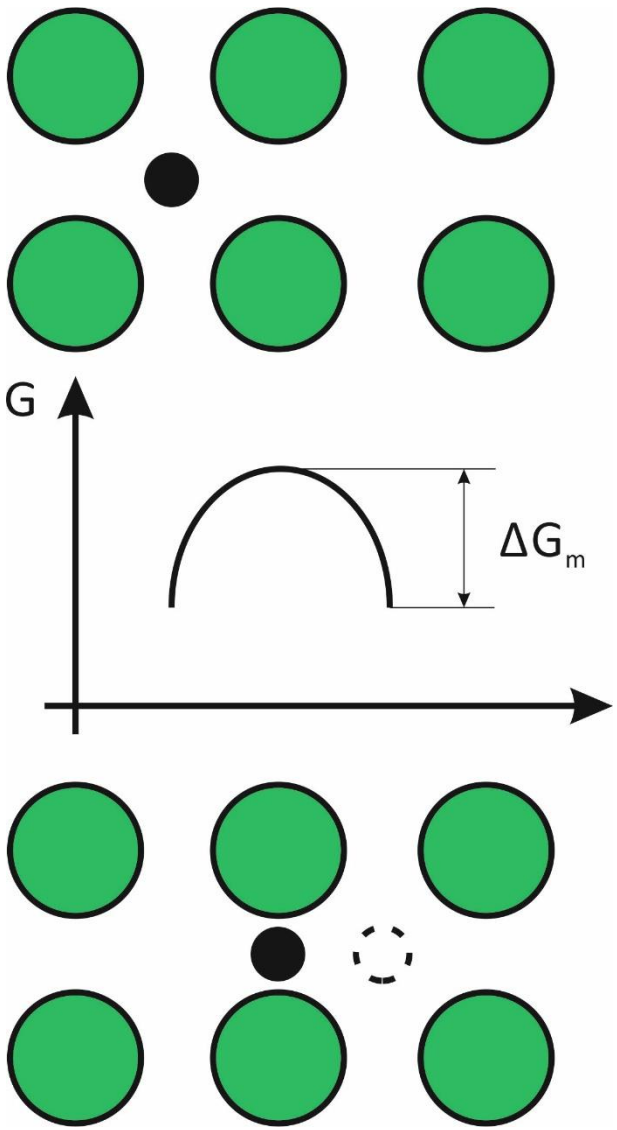


1. Interstíciós diffúzió



Az intersztíciós atom rácsközi pontokon keresztül mozog

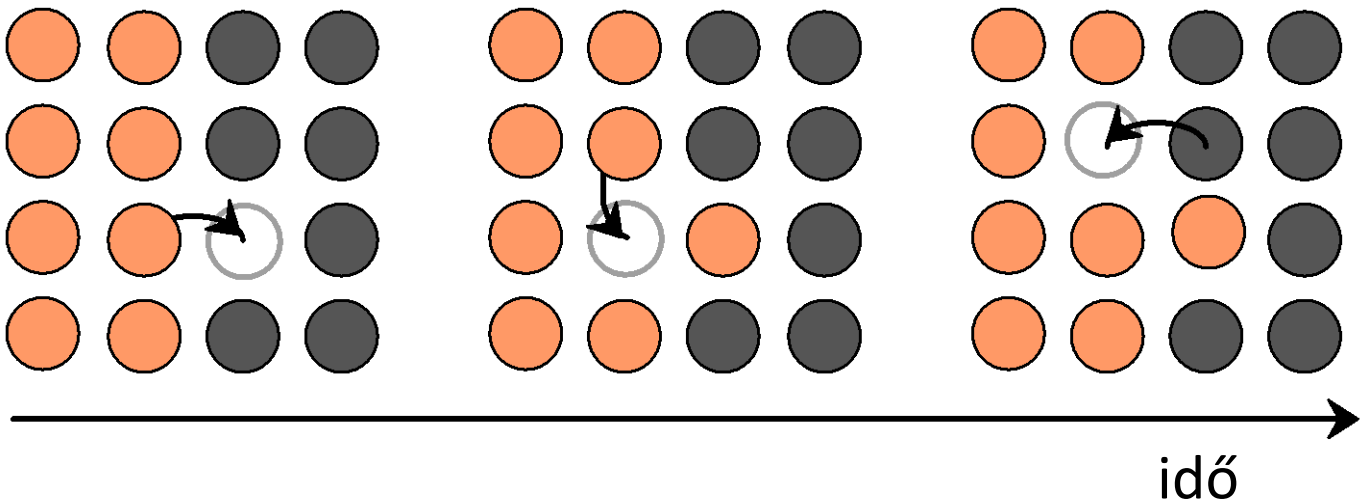
Interstíciós diffúzió aktiválási energiája



Interstíciósan diffundáló atomok:

H, O, N, C, B

2. Vakancia-diffúzió



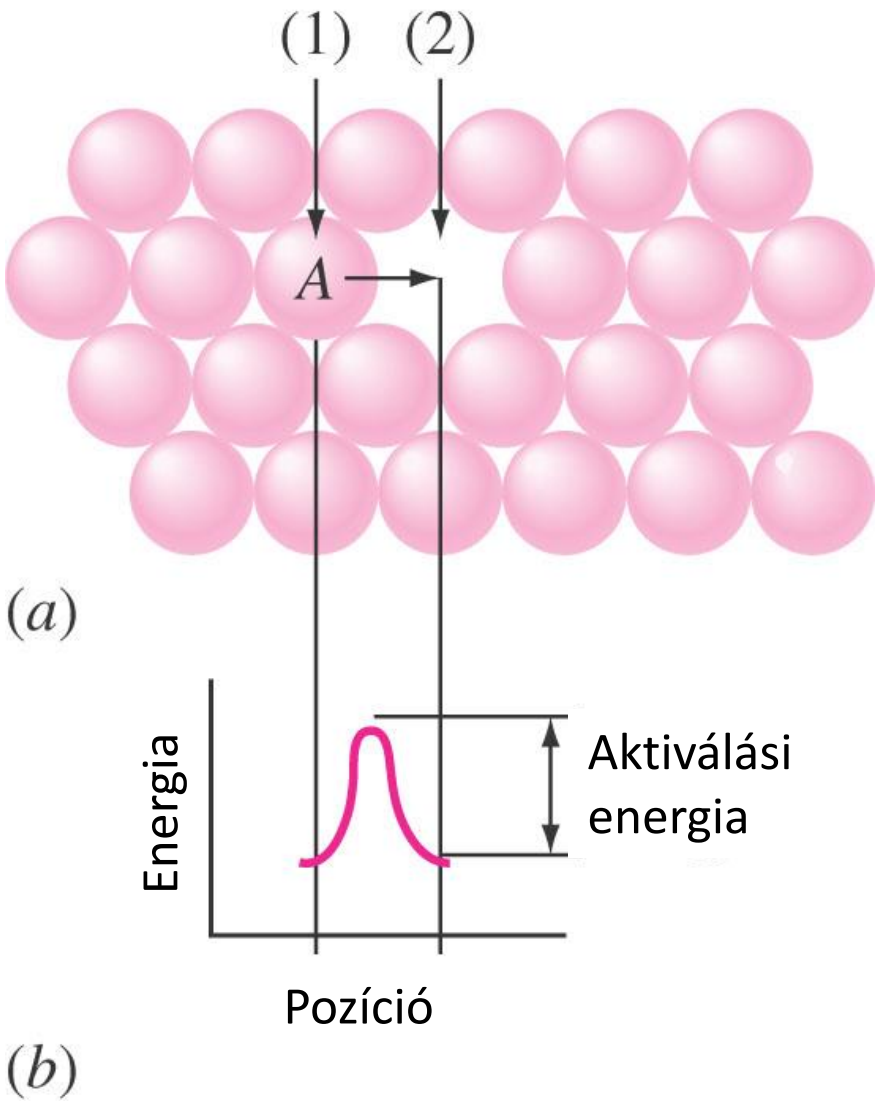
- szubsztitúciós idegen atomok mozgása
- atomok helycseréje üres rácshelyek (vakanciák) segítségével
- a folyamat sebessége az üres rácshelyek számától és az atomcsere aktiválási energiájától függ

Vakancia-diffúzió aktiválási energiája

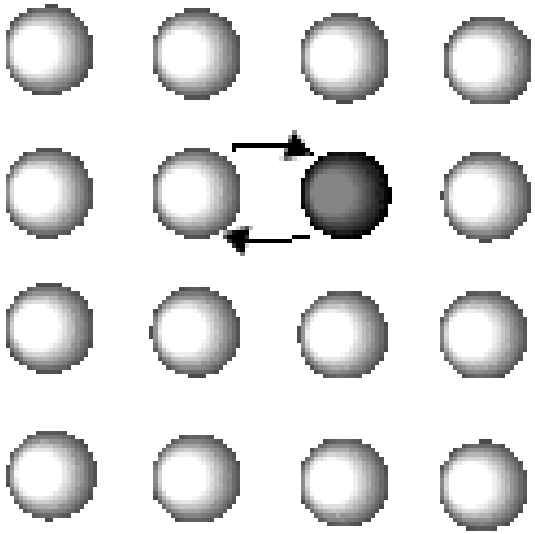
$Q = Q_m + Q_ü$

Q_m- mozgási energia

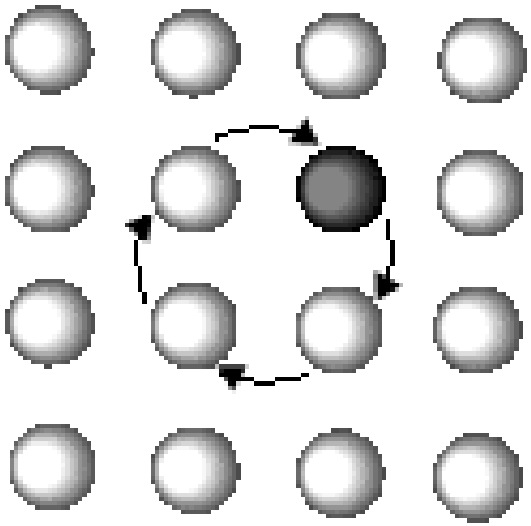
$Q_ü$ - üres rácshely képződésének energiája



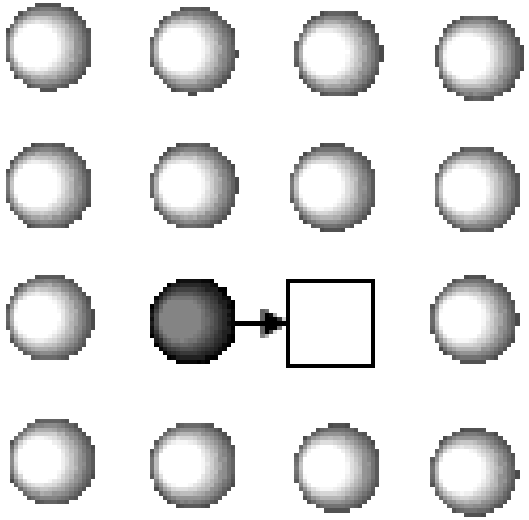
A vakancia-diffúzió igazolása



direkt helycsere



kollektív mozgás

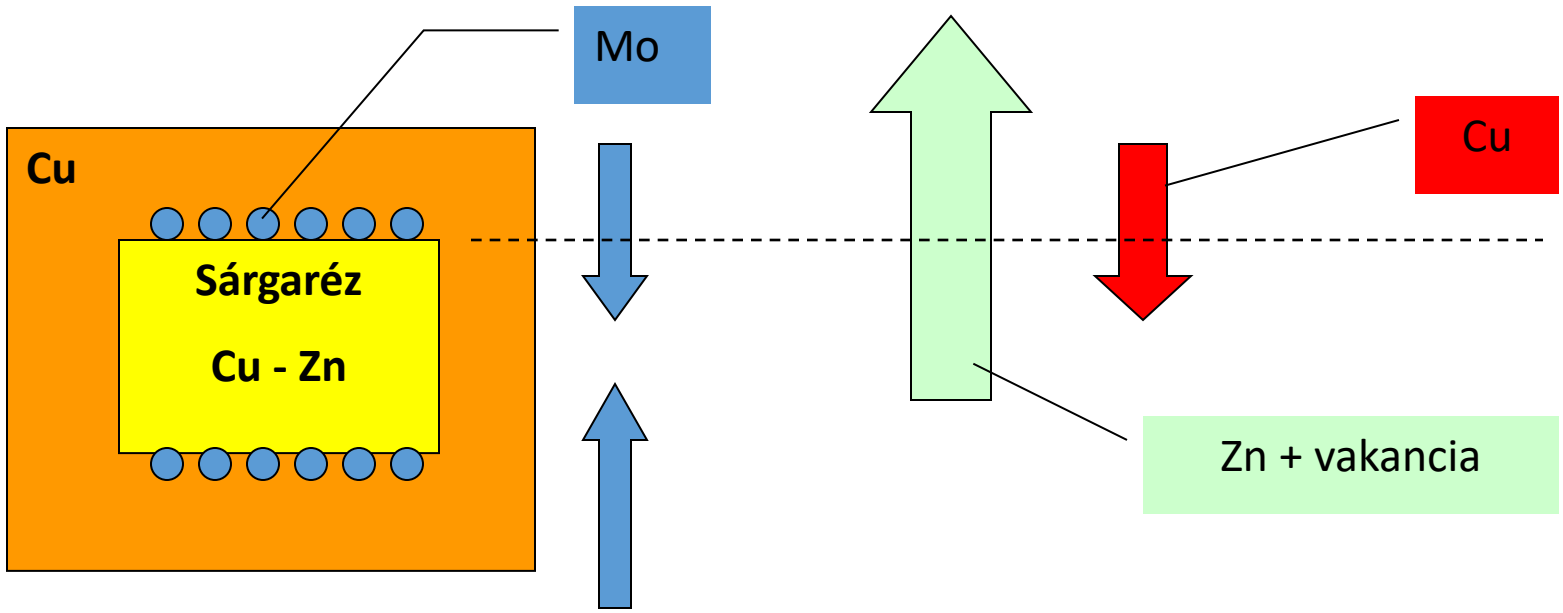


helycsere vakanciával

A vakancia-diffúzió igazolása

Saját atom < Szubsztitúciós ötvöző < Interstíciós ötvöző

Kirkendall-Smigelskas - kísérlet / jelenség (határfelület eltolódása)



Minden szubsztitúciós atom (Zn) visz magával egy vakanciát.

$\Rightarrow$ vakancia-csatolt mehanizmust igazolja

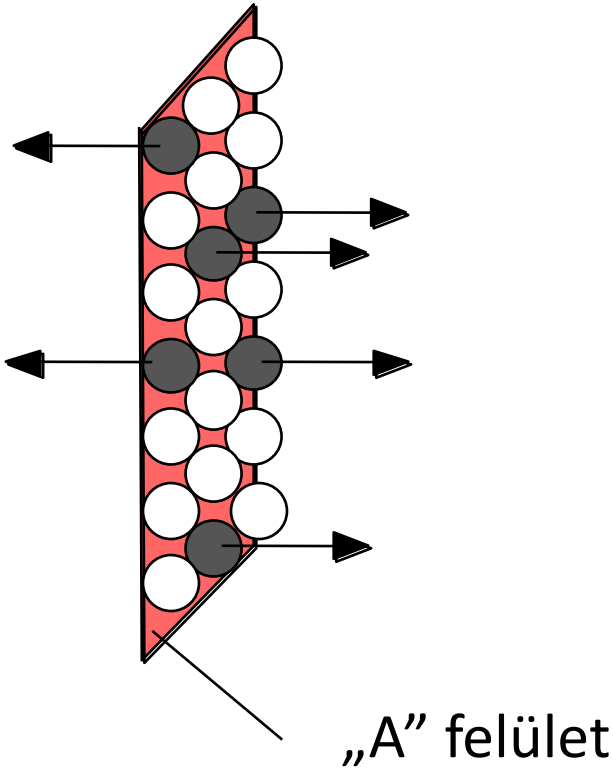
Szubsztitúciós ötvöző gyorsabban diffundál mint a saját atom, mert ott nem alakulnak ki oldott atom-vakancia párok.

A diffúzió leírása

Az anyagáramlás sebessége (fluxus):

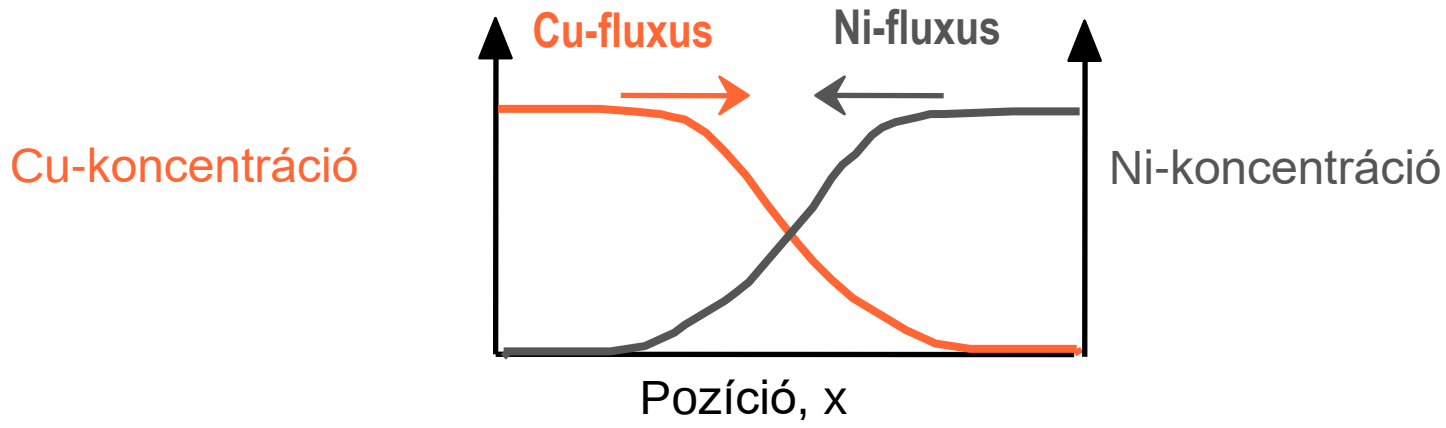
$$J = \frac{1}{A}\frac{dm}{dt}$$

(kg/m^{2}s) vagy (atom/m^{2}s)



A diffúzió leírása

Másrészt az anyagáramlás sebessége arányos a koncentráció gradiensével (iránymenti deriváltjával)



$$J = -D \cdot gradC$$

A diffúzió leírása

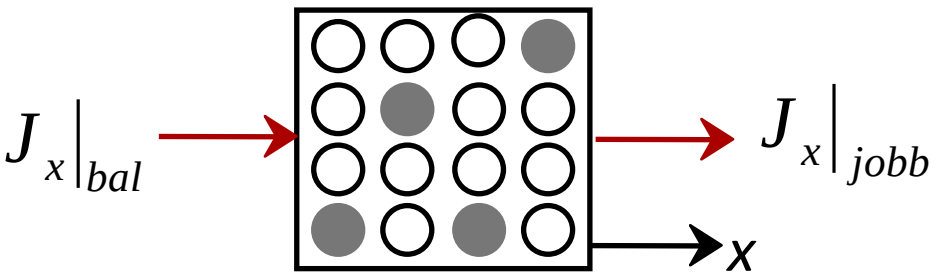
Így tehát az anyagáramlás egy *A* keresztmetszetű felületen adott idő alatt arányos a koncentráció gradiensével:

$$\boxed{\frac{dm}{dt} = -D \cdot A \cdot \frac{dC}{dx}}$$

FICK – I. törvény

(*D* a diffúziós tényező)

Időben állandósult diffúzió



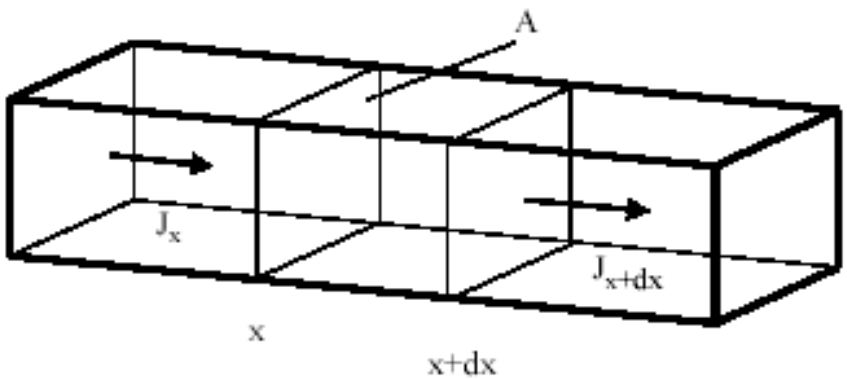
$$J_x\big|_{bal} = J_x\big|_{jobb}$$

Mivel $J = -D \cdot gradC$,

akkor ha $J_x\big|_{bal} = J_x\big|_{jobb}$, akkor $\left.\frac{dC}{dx}\right|_{bal} = \left.\frac{dC}{dx}\right|_{jobb}$

vagyis a koncentráció-változás azonos az egész anyagban.

Időben nem állandó diffúzió



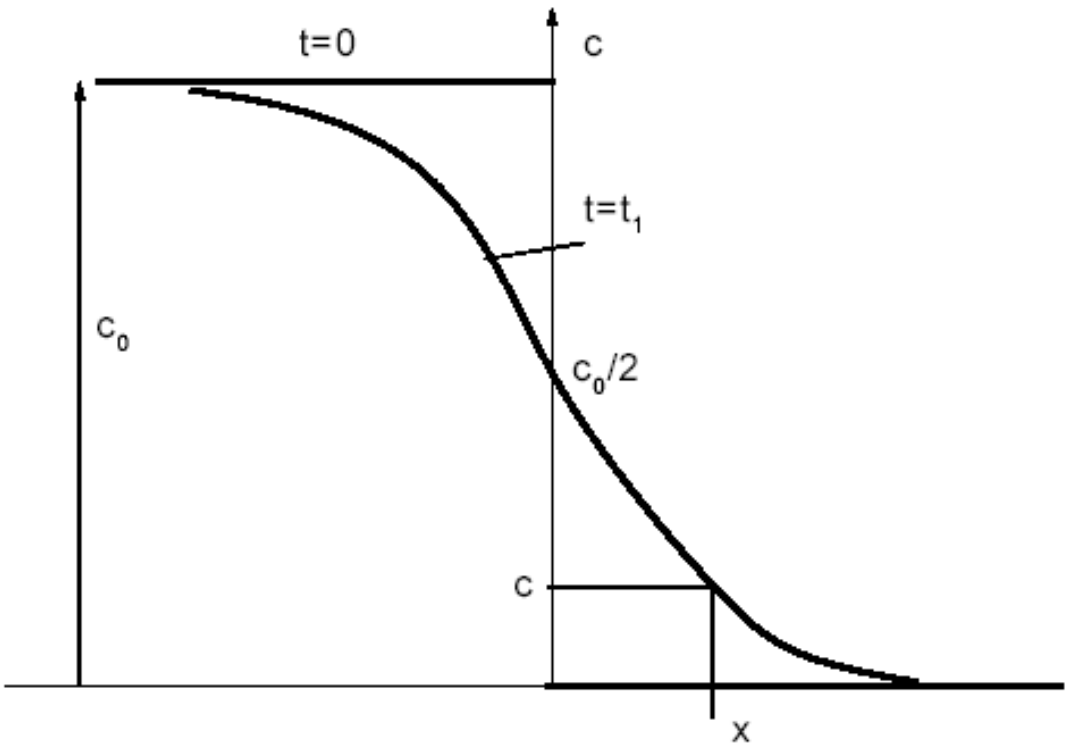
- *J* az anyagon belül nem mérhető
- ritka a lineáris koncentráció-eloszlás

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

Ha $\frac{\partial D}{\partial C} = 0$, akkor $\frac{\partial C}{\partial t} = D\left(\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial z^2}\right)$

Egy dimenzióban: $\boxed{\frac{dC}{dt} = D \cdot \frac{d^2 C}{dx^2}}$ FICK-II. törvény

1. Végtelen féltér (ki nem merülő forrás)

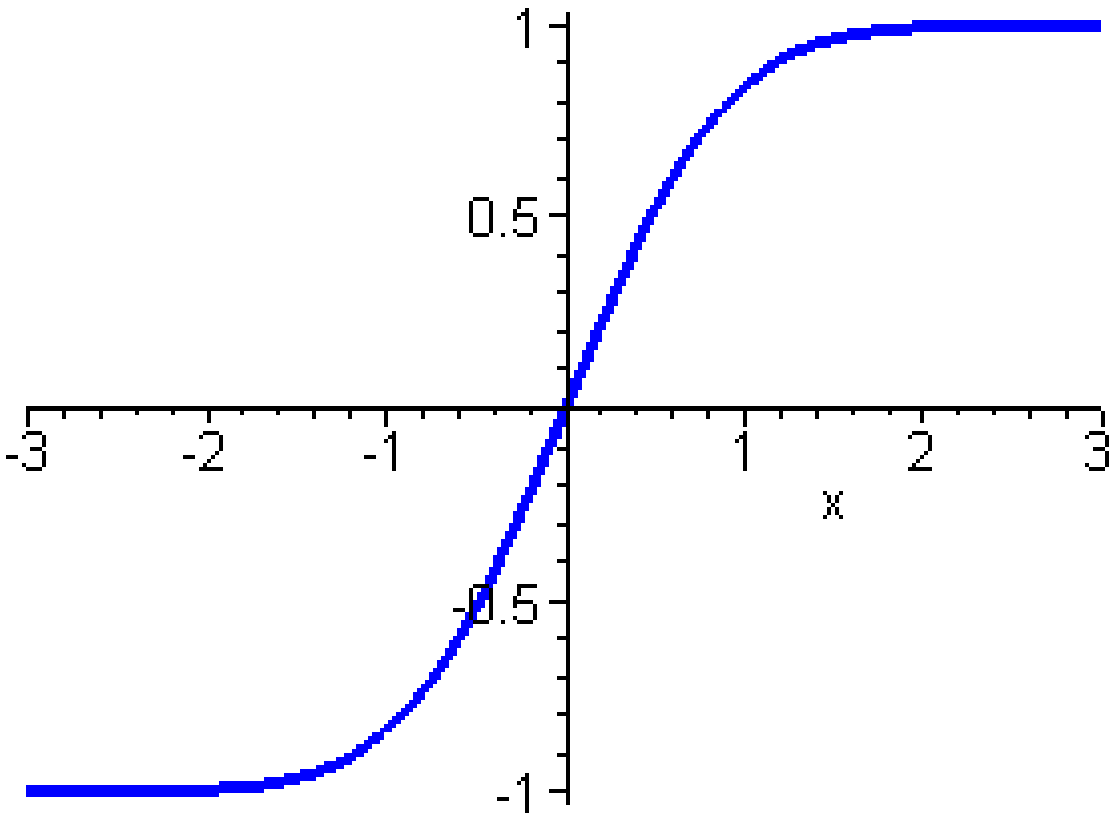


$$C(x,t) = \frac{C_0}{2} \cdot \left[1 - \Phi(\omega)\right]$$

$$\omega = \frac{x}{2 \cdot \sqrt{D \cdot t}}$$

Gauss-féle hibaintegrál

$$\Phi\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right)=\frac{2}{\sqrt{\pi}}\int_0^y \exp\left(-y^2\right)dy, \qquad y^2=\frac{x^2}{4Dt}$$



Gauss-féle hibaintegrál

y	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
0.0	0.0000	0.0113	0.0226	0.0338	0.0451	0.0564	0.0676	0.0789	0.0901	0.1013
0.1	0.1125	0.1236	0.1348	0.1459	0.1569	0.1680	0.1790	0.1900	0.2009	0.2118
0.2	0.2227	0.2335	0.2443	0.2550	0.2657	0.2763	0.2869	0.2974	0.3079	0.3183
0.3	0.3286	0.3389	0.3491	0.3593	0.3694	0.3794	0.3893	0.3992	0.4090	0.4187
0.4	0.4284	0.4380	0.4475	0.4569	0.4662	0.4755	0.4847	0.4937	0.5027	0.5117
0.5	0.5205	0.5292	0.5379	0.5465	0.5549	0.5633	0.5716	0.5798	0.5879	0.5959
0.6	0.6039	0.6117	0.6194	0.6270	0.6346	0.6420	0.6494	0.6566	0.6638	0.6708
0.7	0.6778	0.6847	0.6914	0.6981	0.7047	0.7112	0.7175	0.7238	0.7300	0.7361
0.8	0.7421	0.7480	0.7538	0.7595	0.7651	0.7707	0.7761	0.7814	0.7867	0.7918
0.9	0.7969	0.8019	0.8068	0.8116	0.8163	0.8209	0.8254	0.8299	0.8342	0.8385
1.0	0.8427	0.8468	0.8508	0.8548	0.8586	0.8624	0.8661	0.8698	0.8733	0.8768
1.1	0.8802	0.8835	0.8868	0.8900	0.8931	0.8961	0.8991	0.9020	0.9048	0.9076
1.2	0.9103	0.9129	0.9155	0.9180	0.9205	0.9229	0.9252	0.9275	0.9297	0.9319
1.3	0.9340	0.9361	0.9381	0.9400	0.9419	0.9438	0.9456	0.9473	0.9490	0.9507
1.4	0.9523	0.9538	0.9554	0.9569	0.9583	0.9597	0.9610	0.9624	0.9636	0.9649
1.5	0.9661	0.9673	0.9684	0.9695	0.9706	0.9716	0.9726	0.9736	0.9745	0.9755

y	1.6	1.7	1.8	1.9	2	2.1	2.2	2.3	2.4	2.5
Φ(y)	0.9763	0.9838	0.9891	0.9928	0.9953	0.9970	0.9981	0.9989	0.9993	0.9996

Alkalmazás

Tudjuk: a mintában x_1 mélységben C lesz a koncentráció t_1 idő alatt, állandó hőmérsékleten.
Kérdés: mennyi idő alatt lesz ugyanekkora a koncentráció x_2 mélységben, állandó hőmérsékleten?

$$C(x_1,t_1)=\frac{C_0}{2}\left(1-\Phi\left(\frac{x_1}{2\sqrt{Dt_1}}\right)\right)$$

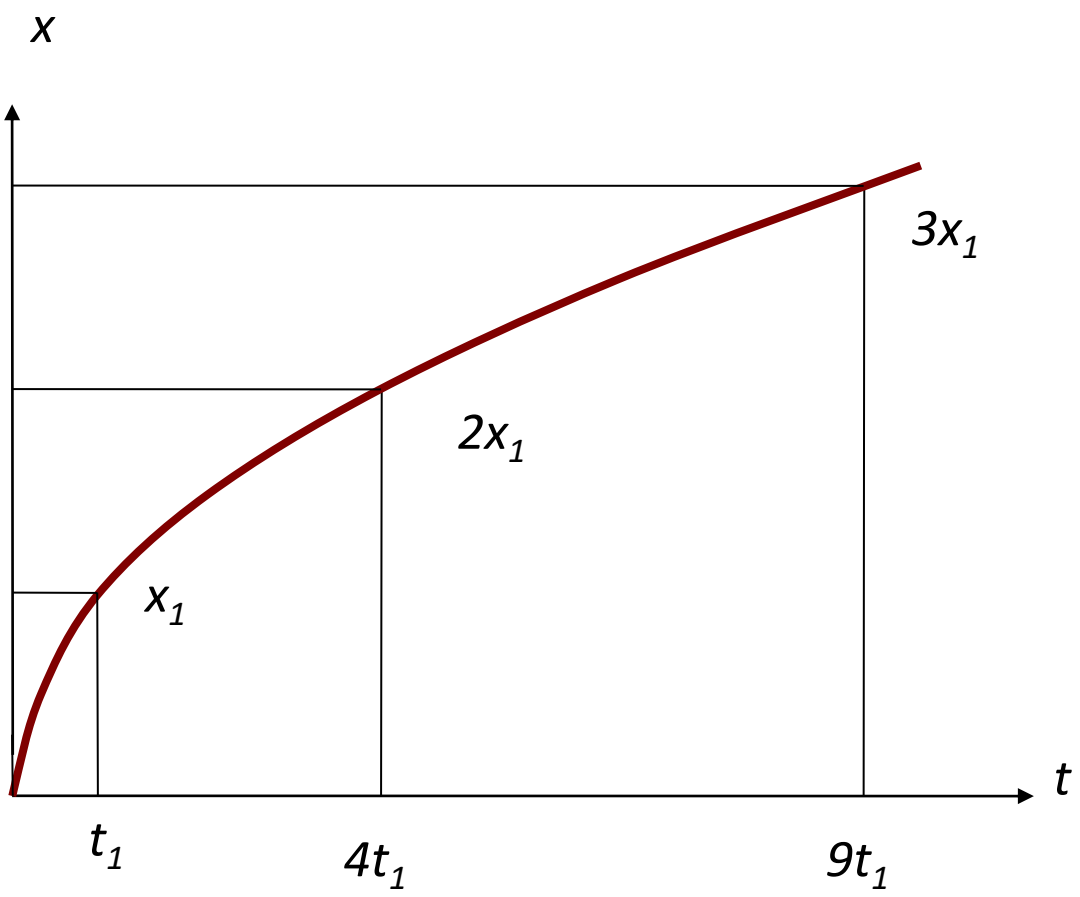
$$C(x_2,t_2)=\frac{C_0}{2}\left(1-\Phi\left(\frac{x_2}{2\sqrt{Dt_2}}\right)\right)$$

$$\downarrow$$

$$\Phi\left(\frac{x_1}{2\sqrt{Dt_1}}\right)=\Phi\left(\frac{x_2}{2\sqrt{Dt_2}}\right)\rightarrow\frac{x_1}{\sqrt{t_1}}=\frac{x_2}{\sqrt{t_2}}$$

Alkalmazás

Vagyis a diffúzió négyzetgyökösen függ az időtől.



Nem nulla kiindulási koncentráció

- A vizsgált test $C_ö$ koncentrációban tartalmazza a diffundáló elemet.
- A vizsgált test felszínén a diffundáló elem koncentrációja C_s (=C_0/2 az eredeti egyenletben).

$$\frac{C_x - C_ö}{C_s - C_ö} = 1 - \Phi\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right)$$

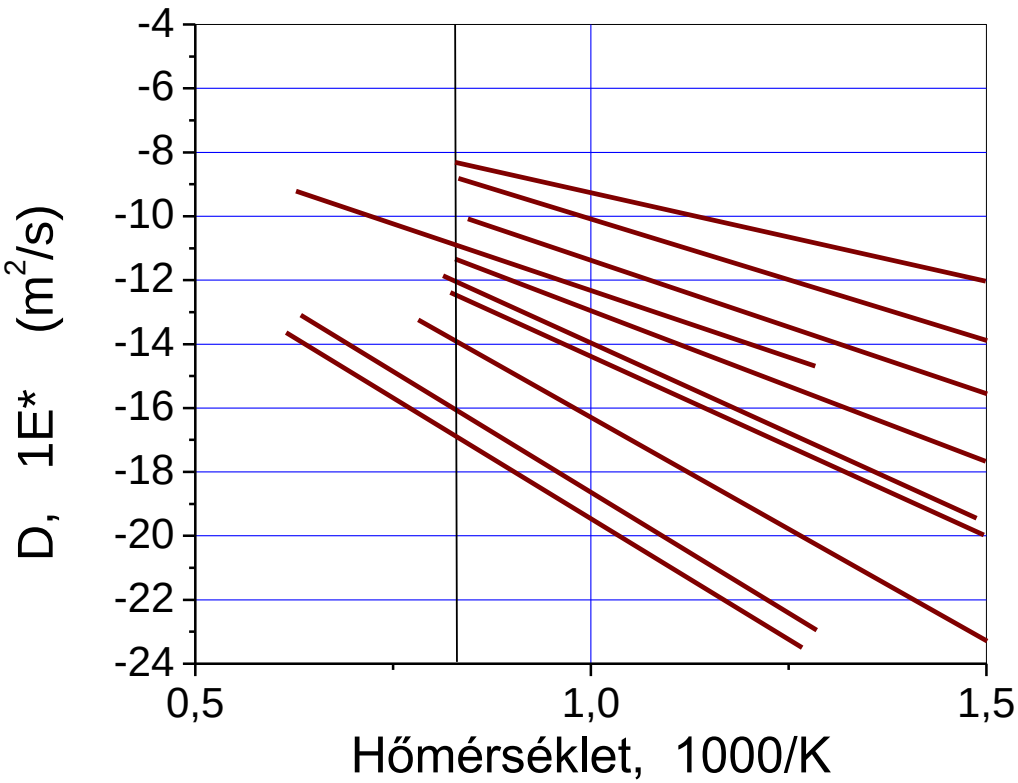
Tervezési példa

Acélok felületének keménységét (kopásállóságát) gyakran az ún. cementálással érik el, amikor nagy széntartalmú közegből szénatomokat diffundáltatnak az acél felületébe. Ez a közeg gyakran gáz, pl. metán (CH_4). Egy eredetileg 0,25 % (tömegszázalék) C-t tartalmazó acél felületén a gázközegnek köszönhetően 1,20 %-s C-koncentráció jön létre. Mennyi ideig kell az acélt hőkezelni (pl. 950°C-on), ha azt akarjuk, hogy a felülettől 0,5 mm-re az acélban a szénkoncentráció 0,8 % legyen? Ezen a hőmérsékleten a folyamat diffúziós tényezője $1{,}6\times10^{-11}$ m^2/s.

A diffúziós tényező hőmérsékletfüggése

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

D_0 : diffúziós állandó



Alkalmazás

Tudjuk: a mintában x_1 mélységben C lesz a koncentráció t idő alatt, adott T_1 hőmérsékleten.
Kérdés: azonos idő alatt milyen hőmérsékleten jön létre ugyanekkora koncentráció x_2 mélységben?

$$C(x_1,t)=\frac{C_0}{2}\left(1-\Phi\left(\frac{x_1}{2\sqrt{D_1 t}}\right)\right)$$

$$C(x_2,t)=\frac{C_0}{2}\left(1-\Phi\left(\frac{x_2}{2\sqrt{D_2 t}}\right)\right)$$

Alkalmazás

$$\Phi\left(\frac{x_1}{2\sqrt{D_0 e^{-\frac{Q}{RT_1}} t}}\right) = \Phi\left(\frac{x_2}{2\sqrt{D_0 e^{-\frac{Q}{RT_2}} t}}\right)$$

$$\downarrow$$

$$\frac{x_1}{\sqrt{D_0 e^{-\frac{Q}{RT_1}}}} = \frac{x_2}{\sqrt{D_0 e^{-\frac{Q}{RT_2}}}} \rightarrow \ln x_1 = \ln x_2 + \frac{Q}{2R}\left(\frac{1}{T_1} + \frac{1}{T_2}\right)$$

Extrém erős hőmérsékletfüggés

Zn diffundál Cu-be

$D_0 = 8\ 10^{-5}\ m^2/s$

$Q = 1{,}59\ 10^5$ J/g atom

(Behatolási mélység = 0,1 mm)

(Koncentráció = 1%)

T = 600 °C Idő = 1 h

T = 200 °C Idő = 10^8 h (kb. 10.000 év)

Extrém erős hőmérsékletfüggés

Q = 146 kJ/g atom

R = 8,31 J/K mol

A diffúziós folyamat sebességét kétszeresére akarjuk növelni.

T_2 = 1,05 T_1 (5 % növekedés !!)

Tervezési példa

Az előbbi cementáláshoz adjunk meg hőkezelési javaslatokat a 900-1050°C-os hőmérséklet-tartományban, ha az acél kiindulási széntartalma 0,2%, a gázközegben a felületi szénkoncentráció 1%, és 0,75 mm mélységben 0,6% szénkoncentrációt szeretnénk elérni (a koncentráció-értékek tömegszázalékban értendők)!

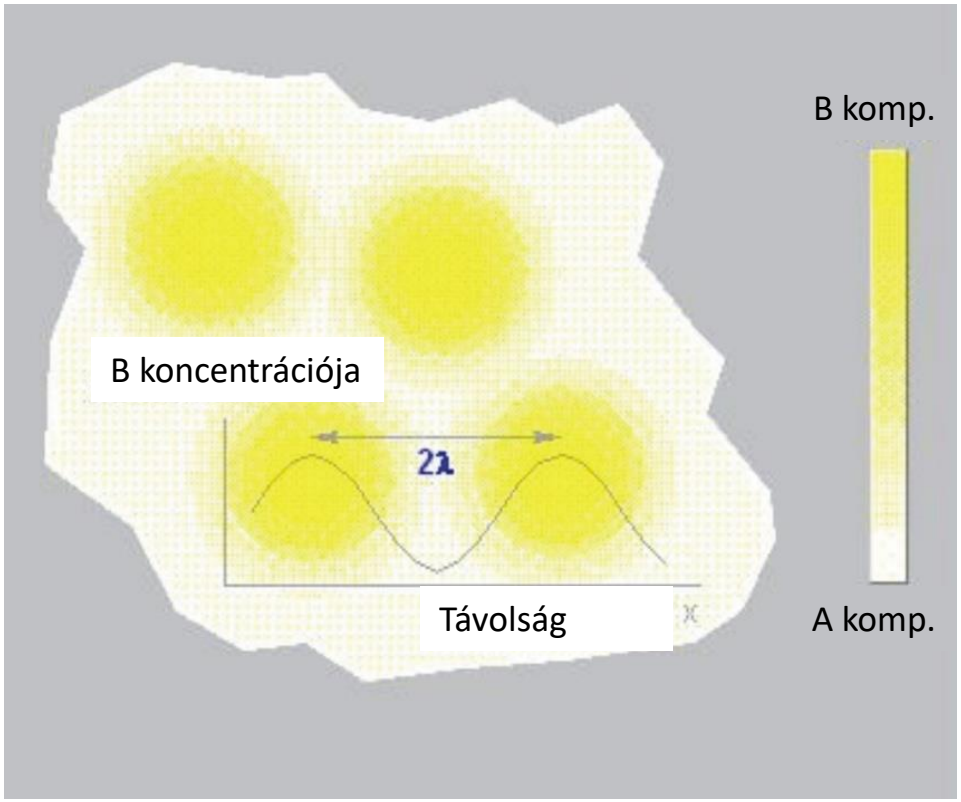
A diffúziós állandó $D_0=2,3\times10^{-5}$ m^2/s, az aktivációs energia Q=148 000 J/mol.

2. Vékonyréteg-modell (kimerülő forrás)

$$C(x,t) = \frac{M}{\sqrt{\Pi D t}} \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right)$$

M = felületi sűrűség (g/cm^2)

3. Kiválások oldódása



$$C(x,t) = C_0 + C_m e^{k^2 Dt} \cos kx$$

$$k = \frac{2\Pi}{\lambda}$$

A diffúziós állandót befolyásoló tényezők

D (hőmérséklet, ötvöző típusa, kristályhibák, nyomás,...)

$$D = D_0 e^{\frac{-E}{kT}}$$

Makrofelület > Szemcse- / Fázishatár > Diszlokáció

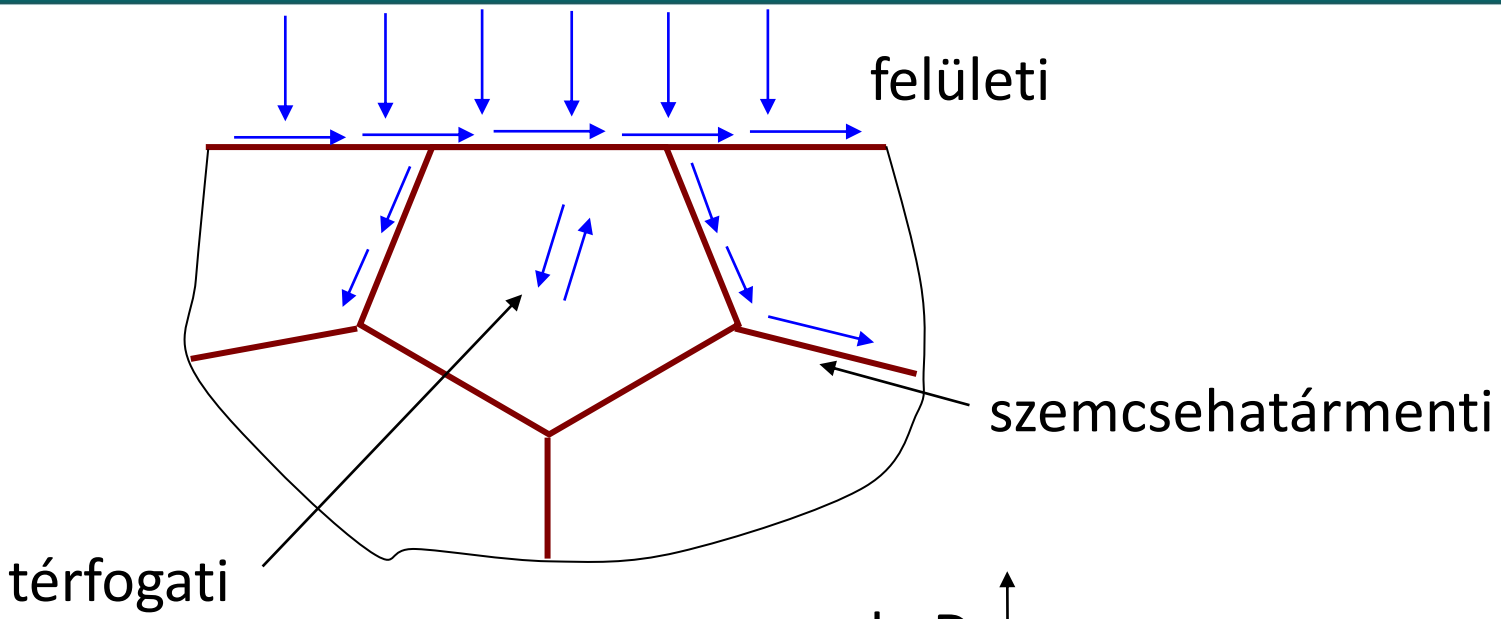
Polikristály > Egykristály

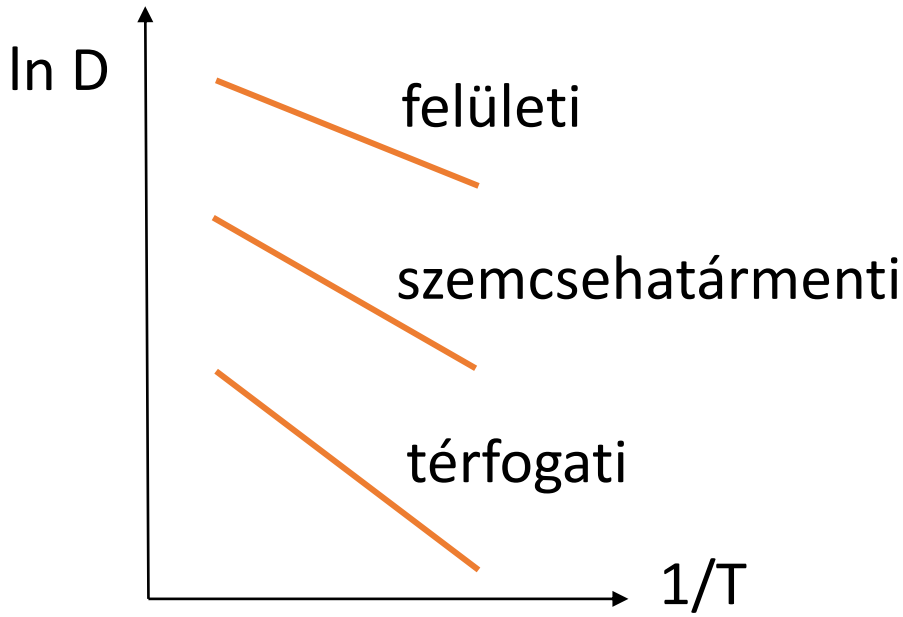
Saját atom < Szubsztitúciós ötvöző < Intersztíciós ötvöző

Vakancia mehanizmus

Interstíciós mechanizmus

Kristályhibák hatása





Anyagszerkezet és diffúzió kapcsolata

A diffúzió gyorsabb

- kisebb térkitöltésű szerkezeteknél
- kisebb olvadáspontú anyagnál
- másodlagos kötésű anyagnál
- kisebb diffundáló atomoknál
- kationoknál
- kisebb sűrűségű anyagnál
- polikristályos testben
- finomabb szemcséjű anyagban
- intersztíciós atomoknál

A diffúzió lassúbb

- legsűrűbben rakott szerkezeteknél
- nagyobb olvadáspontú anyagnál
- kovalens kötésű anyagnál
- nagyobb diffundáló atomoknál
- anionoknál
- nagyobb sűrűségű anyagnál
- egykristályban
- durvább szemcséjű anyagban
- szubsztitúciós atomoknál

Angol nyelvű irodalom

William D. Callister, Jr.

Materials Science and Engineering
An Introduction, 7th edition, 2006

Chapter 5
Diffusion
109-129 pp.