



Wykład 7

Henryk Adrian

wg K.Przybyłowicz, Metaloznawstwo teoretyczne



Dyfuzja

- **Dyfuzja** – względne zmiany rozmieszczenia atomów lub molekuł w ośrodkach stacjonarnych pod wpływem wzbudzenia termicznego



Praktyczne aspekty procesów dyfuzji

- Zjawiska dyfuzji występują w wielu ważnych procesach metalurgicznych
 - Dyfuzyjne przemiany fazowe
 - Tworzenie roztworów stałych
 - Obróbka cieplno-chemiczna
 - Spiekanie
 - Utlenianie
 - Sferoidyzacja i koagulacja faz
 - Krystalizacja
 - Pełzanie
 - Rekrystalizacja



Rola temperatury

- Wzrost amplitudy drgań
- Wzrost ilości defektów sieciowych



Podział dyfuzji w stanie stałym

- Dyfuzja sieciowa
- Dyfuzja objętościowa
- Dyfuzja wzdłuż dyslokacji
- Dyfuzja granicami ziarn
- Dyfuzja powierzchniowa



Inny podział

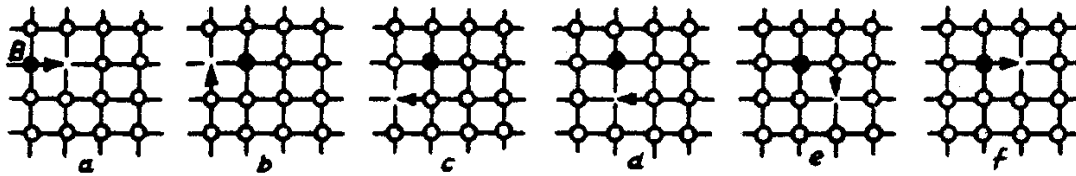
- Heterodyfuzja (ruch atomów domieszek)
- Samodyfuzja (ruch atomów tego samego rodzaju)



Mechanizmy dyfuzji

- **Mechanizm wakancyjny**
- Tym mechanizmem dyfuzja zachodzi w roztworach różnowęzłowych. jak również w przypadku samodyfuzji.
- Polega na wymianie pozycji atomu z wakancją. Koncentracja wakancji zależy od temperatury

Mechanizm wakancyjny



$$c_v = A \exp\left(-\frac{q_v}{RT}\right)$$

A – stała,

q_v – energia utworzenia wakancji.

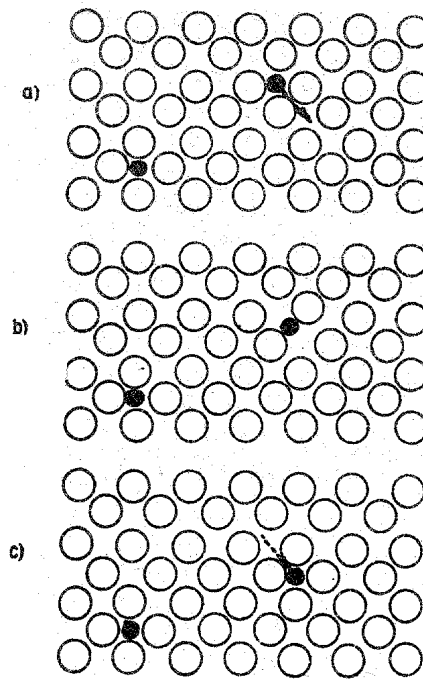
Ponieważ ze wzrostem temperatury wzrasta gęstość wakancji to również rośnie szybkość dyfuzji



Mechanizm międzywęzłowy

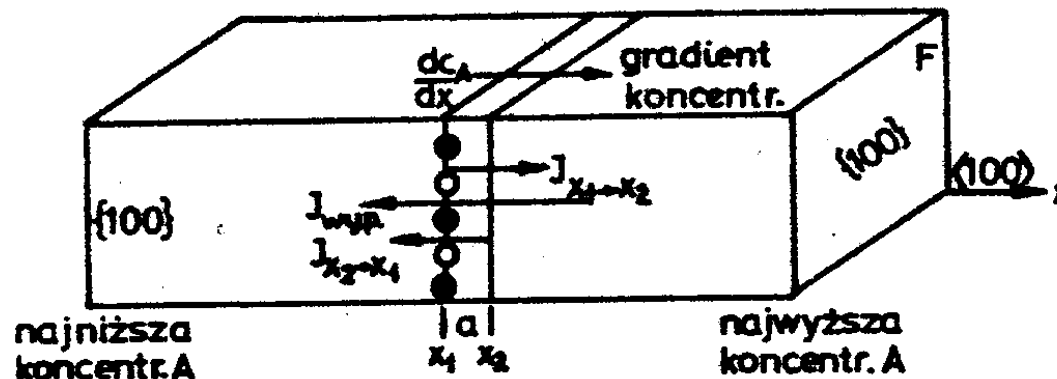
- **Mechanizm międzywęzłowy** – dotyczy pierwiastków tworzących roztwory międzywęzłowe, a więc o małym promieniu atomowym w stosunku do promienia atomu rozpuszczalnika

Mechanizm międzywęzłowy



Matematyczny opis dyfuzji

- I prawo Ficka
- $J_{x_1 \rightarrow x_2} = a \cdot (c_A)_{x_1} / (6\tau)$
- $J_{x_2 \rightarrow x_1} = a \cdot [(c_A)_{x_2} + a \cdot dc_A / dx] / (6\tau)$





Matematyczny opis dyfuzji

- $J_{\text{wyp}} = J_{x1 \rightarrow x2} - J_{x2 \rightarrow x1} = -(a^2 / 6\tau) \cdot dc_A / dx$



I prawo Ficka

- D - Współczynnik dyfuzji [m²/s]

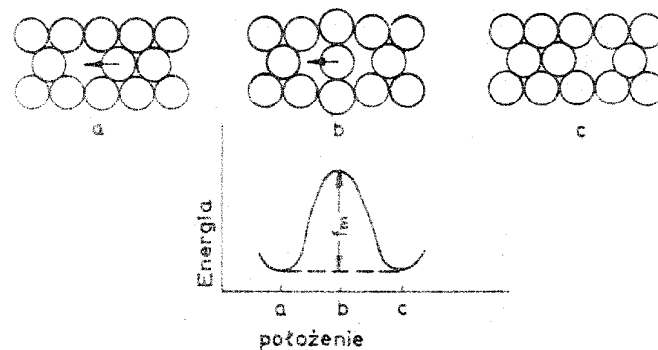
$$J = -D \frac{\partial c}{\partial x}$$

- Współczynnik D zależy od rodzaju roztworu jaki tworzy pierwiastek dyfundujący oraz od temperatury

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

Bariera potencjału

- Q – energia aktywacji dyfuzji



Wartość współczynnika dyfuzji przy danej temperaturze zależy od rodzaju roztworu (różnowęzłowy, międzywęzłowy) bo od tego zależy wartość Q .



Współczynniki dyfuzji

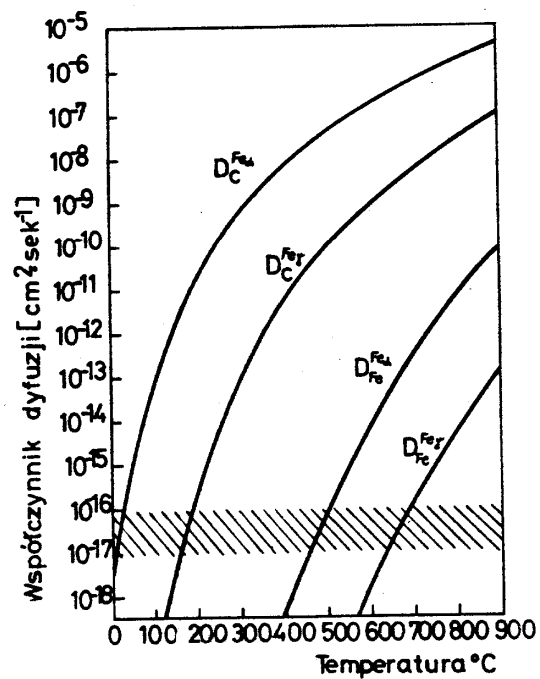
- porównanie współczynników dyfuzji węgla w żelazie i samodyfuzji żelaza [cm²/s]

$$D_C^\gamma = (0.04 + 0.08C) \exp\left(-\frac{131000}{RT}\right)$$

$$D_{Fe}^\alpha = 530 \exp\left(-\frac{280000}{RT}\right)$$

$$D_{Fe}^\gamma = 0.7 \exp\left(-\frac{284000}{RT}\right)$$

Wpływ rodzaju sieci Fe i rodzaju roztworu na wartość D





Średnia droga dyfuzji

- $x = \pm\alpha_1 \pm\alpha_2 \pm\alpha_3 \pm \dots \pm\alpha_n$

$$x^2 = \sum_{i=1}^n \alpha_i^2 \pm \sum_{i=1}^n \sum_{k=1}^n \alpha_i \alpha_k$$

$$\bar{x}^2 = n\alpha^2 = \frac{1}{3}\Gamma t\alpha^2 = 2Dt$$

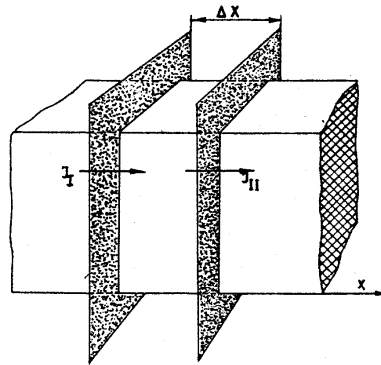
$$\bar{x} = \sqrt{2Dt}$$



Przykład

- Przewidywana wędrowka powoduje że efektywna droga dyfuzji jest bardzo mała w porównaniu z rzeczywistą drogą dyfuzji. Np
- Przy $T = 950^{\circ}\text{C}$ wartość $D_C^{\gamma} = 10^{-7} [\text{cm}^2/\text{s}]$
- $\Gamma \approx 10^9/\text{s}$,
- $\alpha = 2.5 \times 10^{-8} \text{cm}$
- Po upływie 3h (ok 10000s) średnia głębokość nawęglania wynosi ok. $x = 0.08 \text{cm}$,
- poszczególne atomy przebywają w tym czasie
- $2.5 \times 10^{-8} \times 10^9 \times 10^4 = 2.5 \times 10^5 \text{cm} = 2.5 \text{km}$. Jak widać przemieszczanie atomu w określonym kierunku jest niezmiernie małe w porównaniu z całkowitą przebytą drogą.

II prawo Ficka



$$J_1 = -D \frac{\partial c}{\partial x}$$

$$J_2 = J_1 + \Delta x \cdot \frac{\partial J}{\partial x} = -D \frac{\partial c}{\partial x} - \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial c}{\partial x} \right) \Delta x$$

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}$$



Rozwiązanie II prawa Ficka

- Rozwiązanie powyższego równania jest możliwe metodami analitycznymi (dla prostych kształtów) lub metodami numerycznymi
- Rozwiązanie dostarcza nam informacji o zmianach koncentracji pierwiastków, gdy znana jest temperatura i czas obróbki cieplnej i gdy znany jest stan początkowy



Rozwiązanie II prawa Ficka

- W obróbce cieplnej wykorzystuje się rozwiązania analityczne równania Ficka dla dyfuzji niestacjonarnej
- trzy przypadki mają największe znaczenie praktyczne
 - rozwiązanie dla cienkiej warstwy
 - rozwiązanie dla pary półnieskończonych próbek (para dyfuzyjna)
 - rozwiązanie dla $D=f(c)$

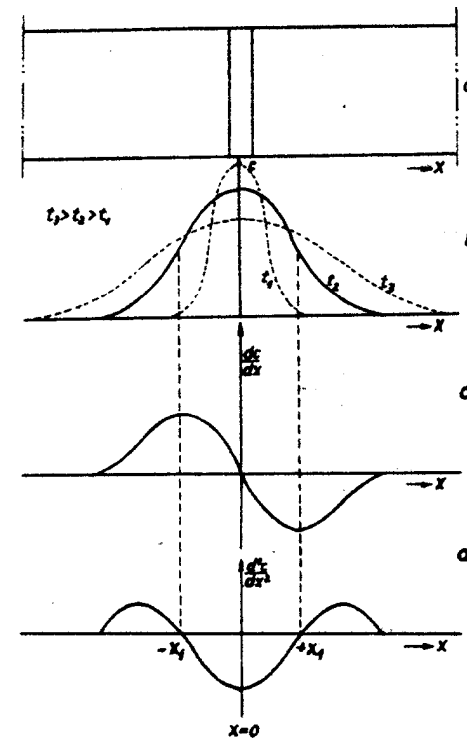
Rozwiązania II prawa Ficka dla stanu nieustalonego

■ cienka warstwa

dla $x > 0$ i $x < 0$ $c = 0$ jeśli $t = 0$

dla $x = 0$ i $t = 0$ $c = 1$

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



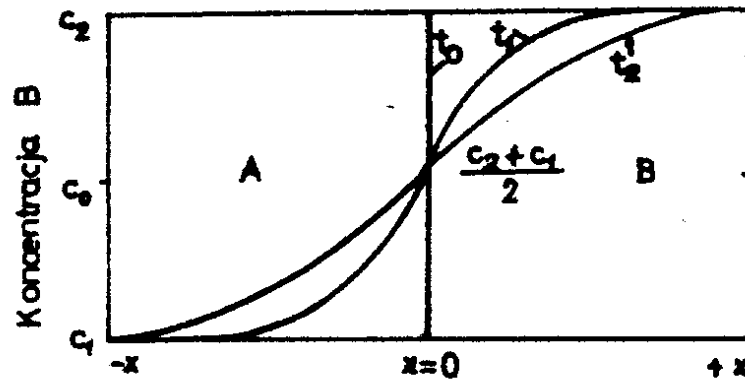


Rozwiązania II prawa Ficka-cienka warstwa

- rozwiązanie można stosować do wyznaczania wartości współczynnika dyfuzji D , jeśli mamy rozkład koncentracji pierwiastka po wyżarzaniu próbki przy danych parametrach temperatury T i czasu t

Rozwiązanie dla pary dyfuzyjnej

- Warunki początkowe
 - $t=0, x<0, c=0$
 - $x>0, c=c_2$



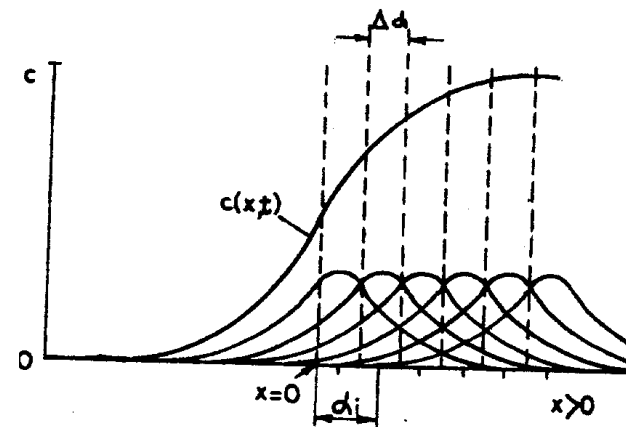
Rozwiązanie dla pary dyfuzyjnej

- Zawartość pierwiastka w odległości x po czasie t jest równa

$$c(x,t) = \frac{c_2}{2\sqrt{\pi Dt}} \sum_{i=1}^n \exp\left(-\frac{(x-\alpha_i)^2}{4Dt}\right) \Delta\alpha$$

$$c(x,t) = \frac{c_2}{2} \left[1 + \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^y \exp(-\eta^2) d\eta \right]$$

$$c(x,t) = \frac{c_2}{2} \left(1 + \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right) \right)$$





funkcja błędów

Wartości funkcji błędu

| y | erf y | y | erf y | y | erf y | y | erf y |
|-------|--------|------|--------|------|--------|-----|--------|
| 0 | 0 | 0,40 | 0,4284 | 0,85 | 0,7707 | 1,6 | 0,9763 |
| 0,025 | 0,0282 | 0,45 | 0,4755 | 0,90 | 0,7970 | 1,7 | 0,9838 |
| 0,05 | 0,0564 | 0,50 | 0,5205 | 0,95 | 0,8209 | 1,8 | 0,9891 |
| 0,10 | 0,1125 | 0,55 | 0,5633 | 1,0 | 0,8427 | 1,9 | 0,9928 |
| 0,15 | 0,1680 | 0,60 | 0,6039 | 1,1 | 0,8802 | 2,0 | 0,9953 |
| 0,20 | 0,2227 | 0,65 | 0,6420 | 1,2 | 0,9103 | 2,2 | 0,9981 |
| 0,25 | 0,2763 | 0,70 | 0,6778 | 1,3 | 0,9340 | 2,4 | 0,9993 |
| 0,30 | 0,3286 | 0,75 | 0,7112 | 1,4 | 0,9523 | 2,6 | 0,9998 |
| 0,35 | 0,3794 | 0,80 | 0,7421 | 1,5 | 0,9661 | 2,8 | 0,9999 |



Zastosowania rozwiązania dla pary dyfuzyjnej

- **Przypadek odwęglania**

$$c(x,t) = c_o \cdot \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right)$$

- **Przypadek nawęglania**

- dla stali nie zawierającej C
- dla stali o zawartości węgla równej c_o

$$c(x,t) = c_1 \cdot \left[1 - \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right)\right]$$

$$\frac{c(x,t) - c_o}{c_1 - c_o} = 1 - \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right)$$



Przykład wykorzystania rozwiązania dla pary dyfuzyjnej

- Obliczyć koncentrację węgla w odległości 0.1 mm po czasie nawęglania stali $t = 2\text{h}$ przy temperaturze $T = 950^\circ\text{C} + 273$, jeśli koncentracja węgla na powierzchni $c_1 = 0.8\%$, $c_0 = 0\%$
- Przy tej temperaturze wartość współczynnika dyfuzji węgla w austenicie wynosi: $D = 0.1 \exp(-131000 / (8.314 \times 1223)) = 1,27 \times 10^{-7} \text{cm}^2/\text{s}$

$$\frac{x}{2\sqrt{Dt}} = \frac{0.01}{2\sqrt{1.27 \cdot 10^{-7} \cdot 7200}} = 0.1169$$

z tablicy wartość $\text{erf}(0.1) = 0.1125$

$$\text{A zatem: } c = 0.8 \times (1 - 0.1125) = 0.71\%$$