

DIFFUSJON I METALLER

DIFFUSJON - bevegelse av atomer

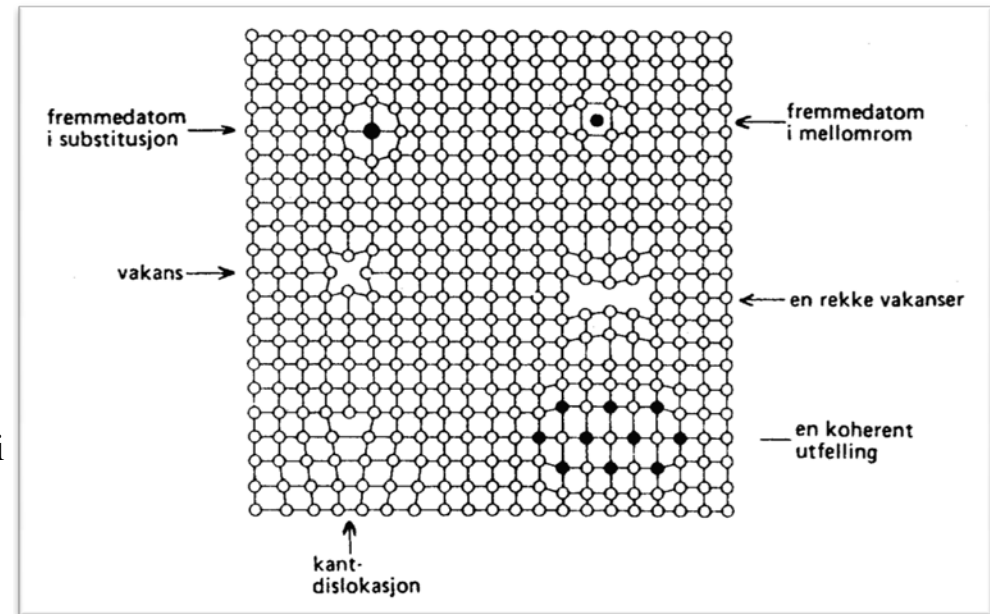
- nødvendig i foreksempel - varmebehandling
- størkning
- foregår hurtigere i gass og smelte p.g.a. mindre effektiv atompakking
- alltid feil i metallgitteret i krystallene
- atomene i gitteret er ikke i ro, inneholder noe termisk energi
- atomene beveger seg for eksempel via vakanser
- teori og eksperimenter viser at muligheten for bevegelse er avhengig av temperatur eller termisk energi

reaksjonshastighet $r = f \cdot e^{-\frac{\Delta G}{RT}}$ [atomhopp/s]

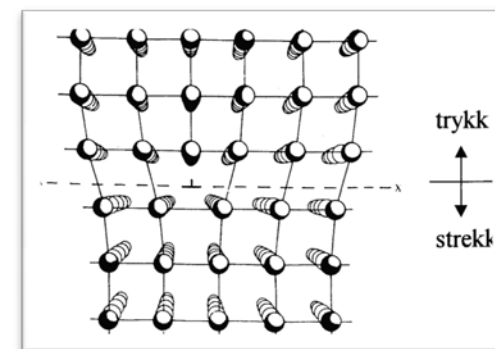
hvor:

- f = atomenes svingefrekvens [1/s]
- ΔG = aktiveringsenergi nødvendig for atombevegelse [J/mol]
- R = Universelle gasskonstant = 8,315J/mol K
- T = temperatur [K]

Ligningen er utledet fra statistiske analyser og sannsynligheten for at atomene har den ekstra energien ΔG som trengs for bevegelse.

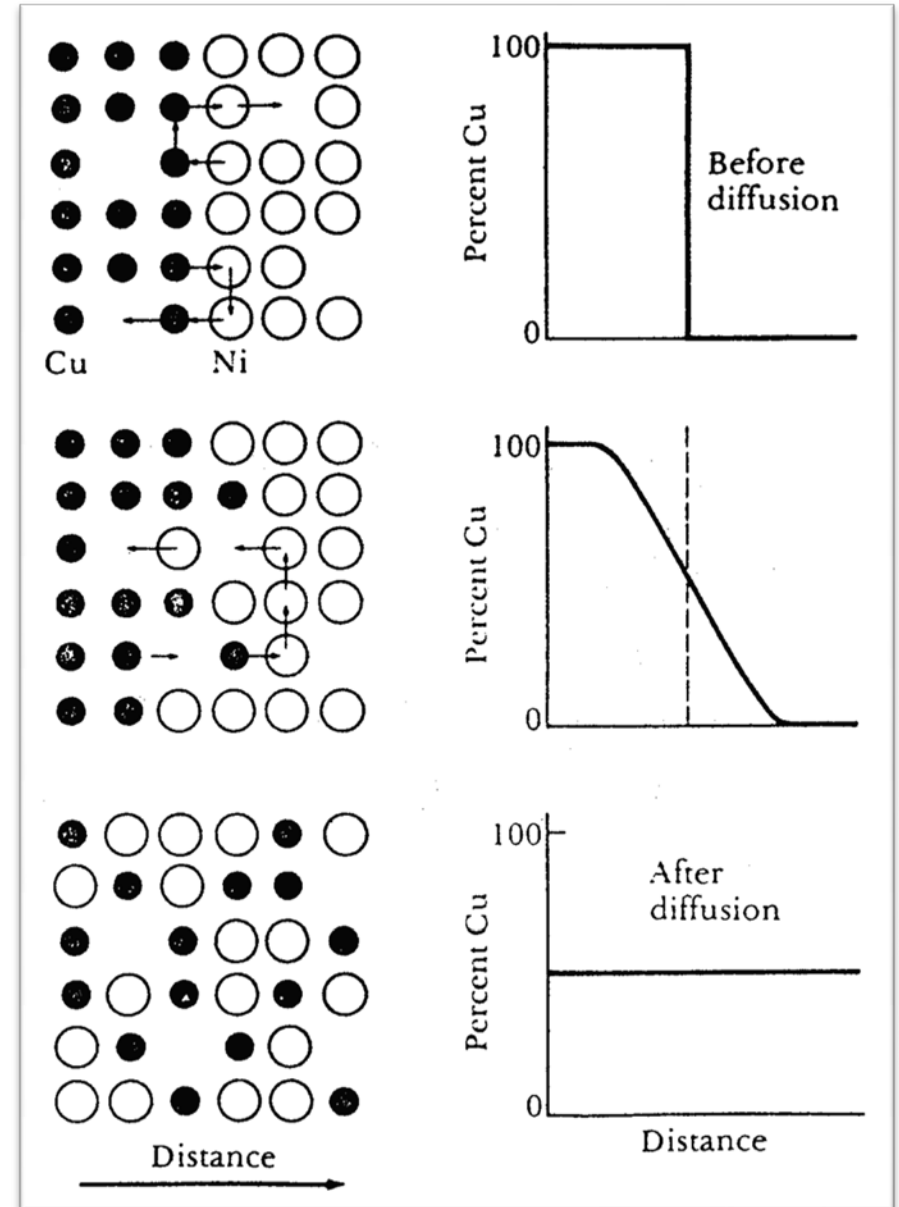


Feiltyper i metallgitter.



Kantdislokasjon \perp .

- diffusjon i rene metaller - **SELVDIFFUSJON**
forekommer hele tiden i alle metaller
- diffusjon av ulike atomer i metaller, eksempel Cu - Ni

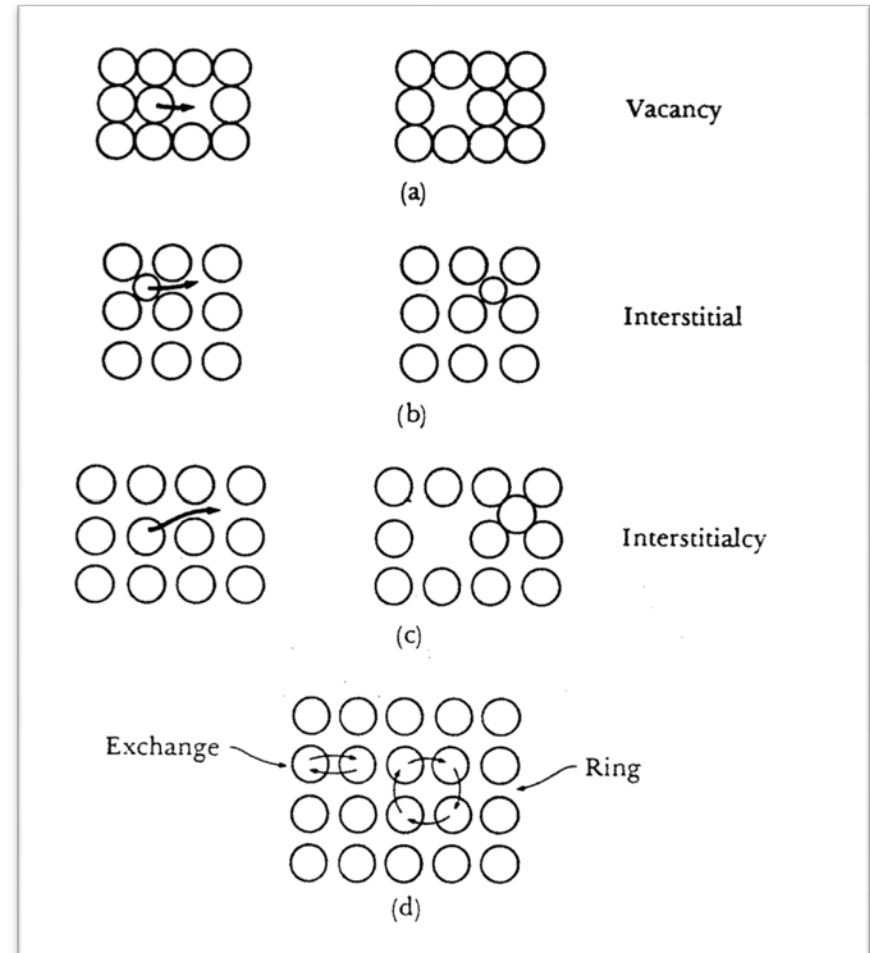


Diffusjon av Cu-atomer i Ni.

MEKANISMER

- VAKANS DIFFUSJON
 - i selvdifusjon og diffusjon ved substitusjonsatomer
- MELLOMROMS DIFFUSJON
 - små atomer i addisjonsløsning, uavhengig av vakanser
- ANDRE DIFFUSJONSMEKANISMER

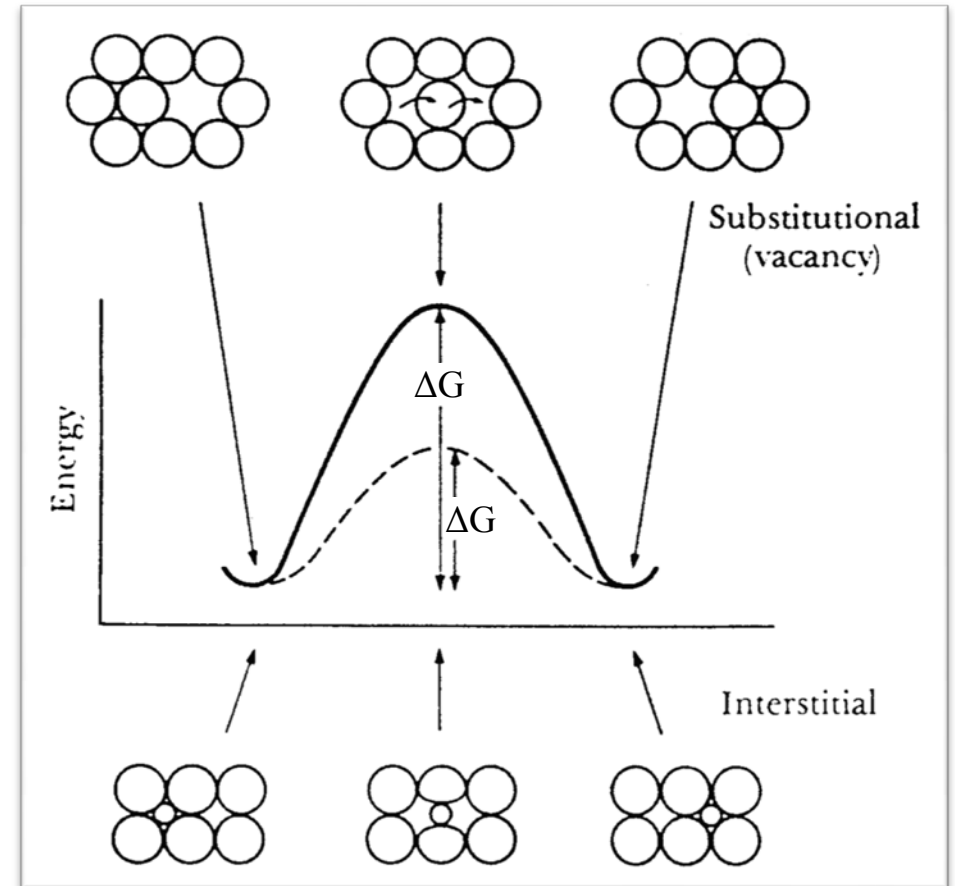
↑
Mest
vanlig
↓



(a) vakans-,
(b) og (c) mellomroms-,
(d) ombytte.

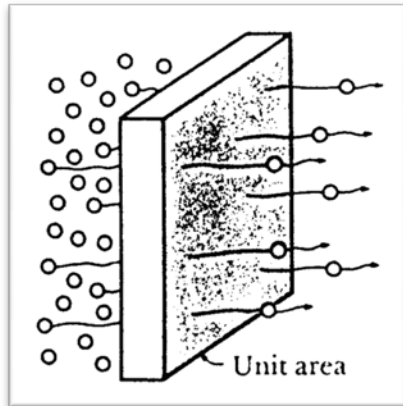
AKTIVERINGSENERGI FOR DIFFUSJON, ΔG

- tilført energi (varme) for å tvinge frem en atombevegelse
 - større for substitusjonsatomer (substitutional)
enn for atomer i addisjon (Interstitial)
- **What is diffusion?** University of Cambridge



Aktiveringsenergi for diffusjon ΔG .

DIFFUSJONSHYPPIGHETEN - FICK'S 1. LOV



Atomfluks.

Atomfluks = antall atomer som passerer gjennom en flate pr. tidsenhet

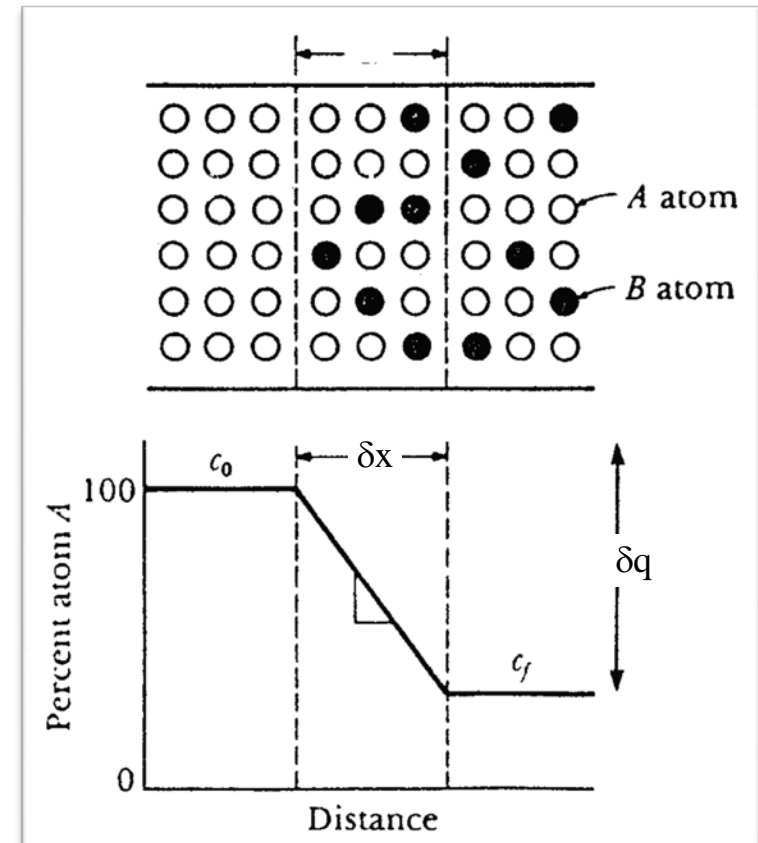
$$= \frac{dn}{dt} \left[\text{gatom} / \text{m}^2 / \text{s} \right]$$

$$\frac{dn}{dt} = -D \frac{dq}{dx} \quad \text{Fick's 1. Lov}$$

hvor:

D = diffusjonskoeffisienten [m^2/s]
 (uttrykk for hvor hurtig atomene kan bytte naboer)

$\frac{dq}{dx}$ = konsentrasjonsgradienten [$\text{g-atom}/\text{m}^3/\text{m}$]
 (forskjell i konsentrasjon over en avstand)



Konsentrasjonsgradienten.

eksempel - tykkvegget rør som inneholder N-gass

- venstre side av membran : $0,5 \cdot 10^{20}$ N-atomer/cm³ tilføres kontinuerlig
- høyre side av membran : $1 \cdot 10^{18}$ N-atomer/cm³

Beregn totalt antall N-atomer som passerer gjennom Fe-membranen ved 700°C hvis diffusjonskoeffisienten er $4 \cdot 10^{-7}$ cm²/s

Løsning:

$$q_1 = 0,5 \cdot 10^{20} \text{ N-atomer/cm}^3 = 50 \cdot 10^{18} \text{ N-atomer/cm}^3$$

$$q_2 = 1 \cdot 10^{18} \text{ N-atomer/cm}^3$$

$$\delta q = (1 - 50) \cdot 10^{18} \text{ N-atomer/cm}^3 = -49 \cdot 10^{18} \text{ N-atomer/cm}^3$$

$$\delta x = 0,001 \text{ cm}$$

Fick's 1. lov:

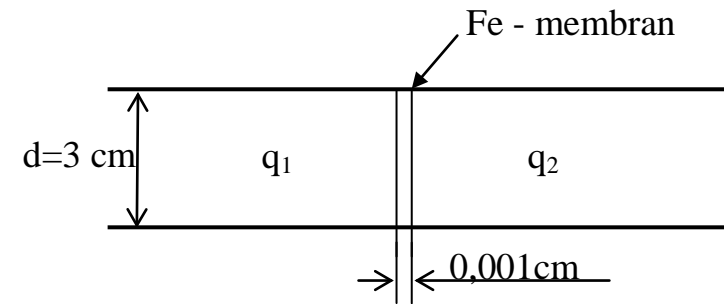
$$\frac{dn}{dt} = -D \frac{dq}{dx}$$

$$\frac{dn}{dt} = -4 \cdot 10^{-7} [\text{cm}^2/\text{s}] \cdot \frac{-49 \cdot 10^{18} [\text{N-atomer/cm}^3]}{0,001 [\text{cm}]}$$

$$\frac{dn}{dt} = 1,96 \cdot 10^{16} [\text{N-atomer/cm}^2/\text{s}]$$

totalt antall N-atomer:

$$\frac{dn}{dt} \cdot A = \frac{dn}{dt} \cdot \left(\frac{\pi}{4} d^2 \right) = 1,96 \cdot 10^{16} \cdot \left(\frac{\pi}{4} \cdot 3^2 \right) = \underline{\underline{1,39 \cdot 10^{17} [\text{N-atomer/s}]}}$$



Tykkvegget rør med N-gass.

DIFFUSJONSKOEFFISENTEN, D

$$D = D_0 \cdot e^{\left(\frac{-\Delta G}{RT}\right)} \left[\text{m}^2 / \text{s} \right]$$

hvor:

D_0 = frekvensfaktor [m^2/s]

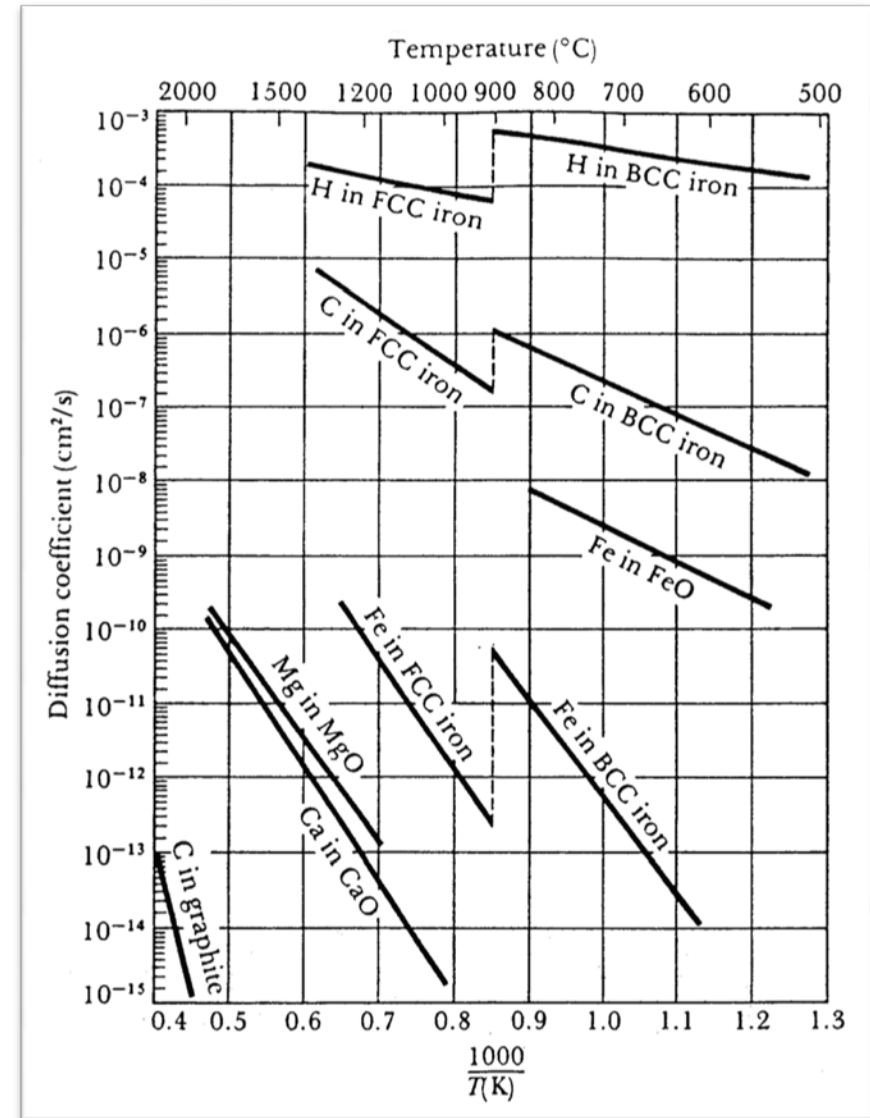
(konstant for et gitt diffusjonssystem,
avhengig av atomenes svingefrekvens i
gitteret)

Diffusing Species	Host Metal	D_0 (m^2/s)	Activation Energy ΔG			Calculated Values	
			(kJ/mol)	(kcal/mol)	(eV/atom)	T ($^{\circ}\text{C}$)	D(m^2/s)
Fe	α -Fe (BCC)	$2,0 \times 10^{-4}$	241	57,5	2,49	500	$1,1 \times 10^{-20}$
						900	$3,9 \times 10^{-15}$
Fe	γ -Fe (FCC)	$5,0 \times 10^{-5}$	284	67,9	2,94	900	$1,1 \times 10^{-17}$
						1100	$7,8 \times 10^{-16}$
C	α -Fe	$6,2 \times 10^{-7}$	80	19,2	0,83	500	$2,3 \times 10^{-12}$
						900	$1,6 \times 10^{-10}$
C	γ -Fe	$1,0 \times 10^{-5}$	136	32,4	1,40	900	$9,2 \times 10^{-12}$
						1100	$7,0 \times 10^{-11}$
Cu	Cu	$7,8 \times 10^{-5}$	211	50,4	2,18	500	$4,4 \times 10^{-19}$
Zn	Cu	$3,4 \times 10^{-5}$	191	45,6	1,98	500	$4,3 \times 10^{-18}$
Al	Al	$1,7 \times 10^{-4}$	142	34,0	1,47	500	$4,1 \times 10^{-14}$
Cu	Al	$6,5 \times 10^{-5}$	135	32,3	1,40	500	$4,8 \times 10^{-14}$
Mg	Al	$1,2 \times 10^{-4}$	131	31,2	1,35	500	$1,8 \times 10^{-13}$
Cu	Ni	$2,7 \times 10^{-5}$	255	61,0	2,64	500	$1,5 \times 10^{-22}$

Source: C.J. Smithells and E. A. Brandes (Editors), *Metals Reference Book*, 5th edition, Rutterworths, London, 1976.

Diffusjonsdata.

- når T øker:
 - øker D (Diffusjonskoeffisienten) og
 - $\frac{dn}{dt}$ (atomfluks) $\left[\frac{dn}{dt} = -D \frac{dq}{dx} \right]$
- ved lave temperaturer, ofte **under $0,4 \times$ absolutt smeltetemperatur [K], er diffusjon ubetydelig**
 \Rightarrow varmebehandling foregår ved høyere temperaturer



Diffusjonskoeffisienten, D , som funksjon av omvendt temperatur.

AKTIVERINGSENERGIEN, ΔG (energi nødvendig for atombevegelse)

- liten ΔG øker:

$$- D \left[D = D_0 \cdot e^{\left(\frac{-\Delta G}{RT}\right)} \right] \text{ og}$$

$$- \text{atomfluks } \frac{dn}{dt} \left[\frac{dn}{dt} = -D \frac{dq}{dx} \right]$$

- ΔG :

- lav for atomer i addisjonsløsning
- høg for atomer i substitusjonsløsning

- ΔG

Vanligvis lavere for atomer i "åpne" krystallstrukturer enn i "tettpakket"

Eksempel

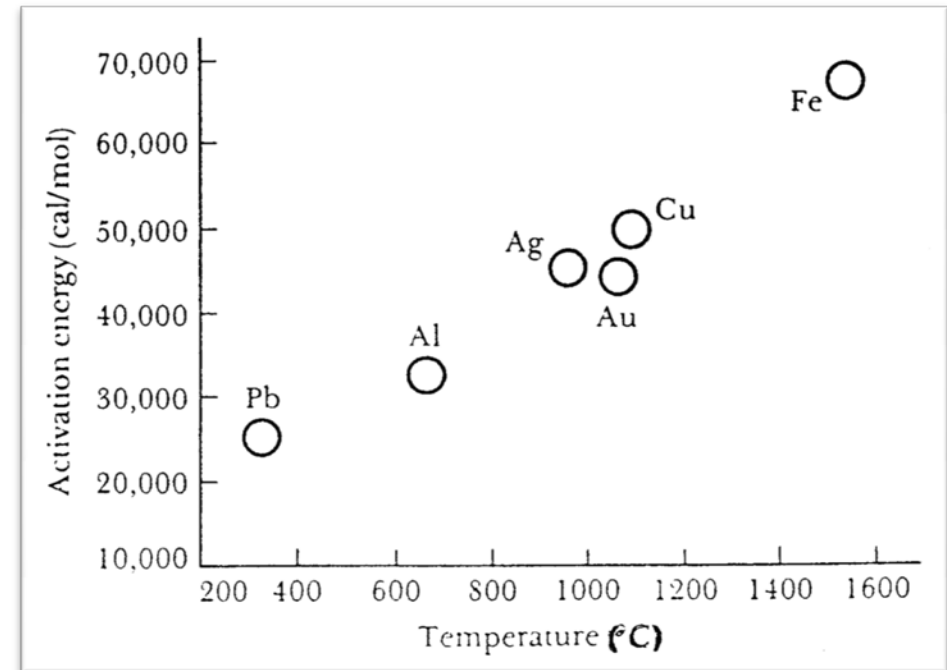
Diffusjon av karbon C i jern Fe:

$$\Delta G_{\text{kubisk flatesentrert ("tettpakket")}} = 284$$

$$\Delta G_{\text{kubisk romsentrert ("åpen")}} = 241$$

$$\Delta G_{\text{kfs}} / \Delta G_{\text{krs}} = 284/241 = 1,2$$

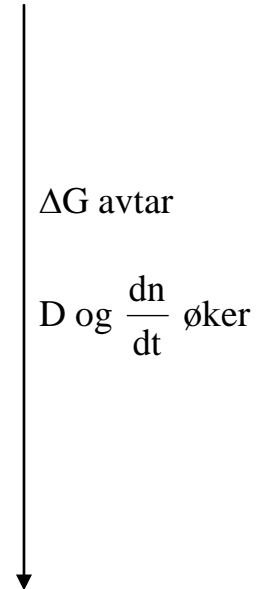
- ΔG lavere for diffusjon av atomer i metaller med lavt smeltepunkt
- ΔG vanligvis lavere for små substitusjonsatomer i forhold til store



Aktiveringsenergien, ΔG , for selvdifusjon øker når smeltepunktet øker.

TYPER DIFFUSJON

- GITTER (eller VOLUM) diffusjon
 - diffusjon av vakanser inne i krystallene
- KORNGRENSE diffusjon
 - i korngrensene er atomene ikke så tettpakket som i det indre krystall
 - diffusjonen skjer opp til 1000 x gitterdiffusjon
- OVERFLATE diffusjon
 - atomene på overflaten er mye løsere bundet enn i det faste gitteret inne i metallet
 - diffusjonen skjer opp til 1000 x korngrensediffusjon
 - setter inn ved lavere temperaturer enn gitterdiffusjon



Ved høye temperaturer vil gitterdiffusjon ha størst betydning

- korngrensene og overflaten representerer en svært liten del av det totale gittervolum

DIFFUSJONSTIDEN

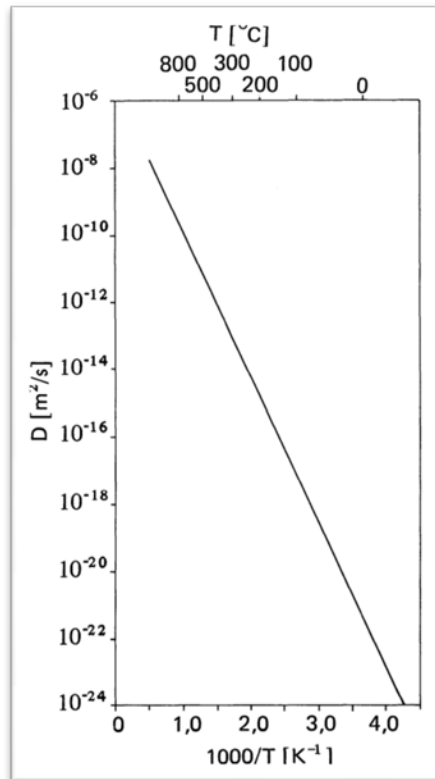
- diffusjon tar tid
- tiden ved varmebehandling kan reduseres ved høyere temperaturer
- ved å hindre diffusjon oppnår vi spesielle strukturer
 - eksempel:
Stål hurtig avkjølt fra kubisk flatesentrert struktur til kubisk romsentrert struktur gir ikke-likevektstrukturen MARTENSITT
- det kan vises at:

$$\text{Diffusjonsdybden } x = \sqrt{4Dt}$$

hvor: t = tiden [s]

eksempel

Bestem tiden for fullstendig konsentrasjonsutjevning innenfor $2x = 2\text{mm}$ når temperaturen $T = 500^\circ\text{C}$.

løsning:

Diffusjonskoeffisienten D for karbon i α -jern (ferritt) avhengig av temperaturen.

D fra venstre Figur:

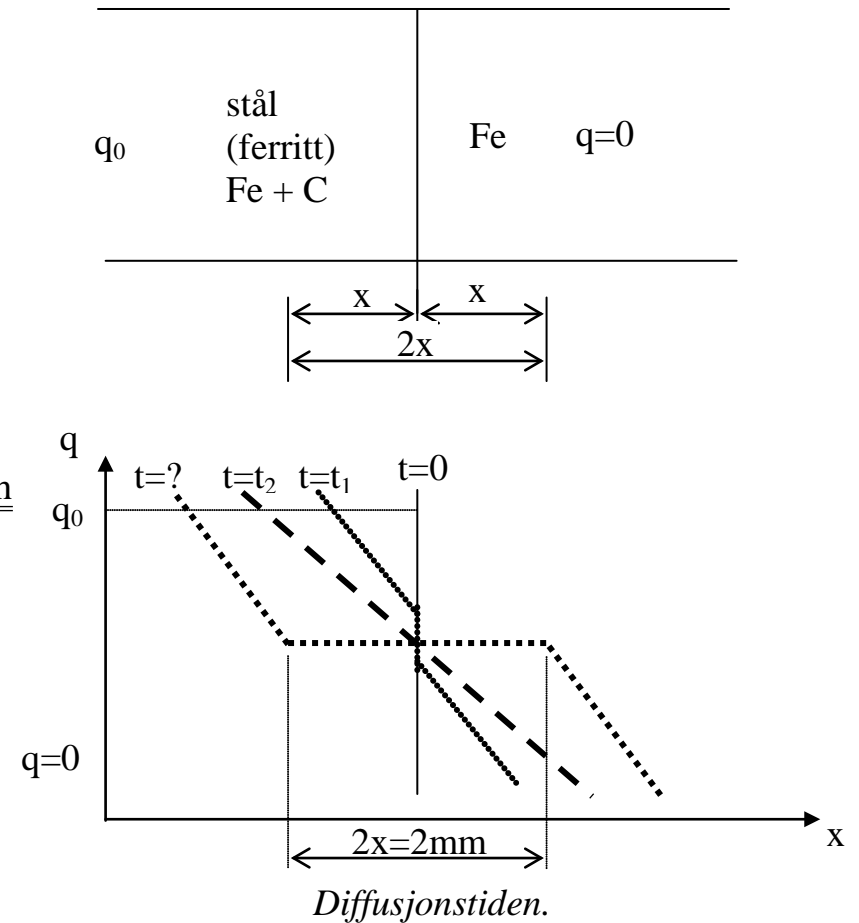
$$1000/T = 1000/(273+500) = 1,3\text{K}^{-1}$$

$$\rightarrow D = 10^{-11}$$

Diffusjonsdybden $x = \sqrt{4Dt}$

► Tiden:

$$t = \frac{x^2}{4D} = \frac{(1 \cdot 10^{-3})^2}{4 \cdot 10^{-11}} = 25000\text{s} = 416\text{min} \approx \underline{\underline{7\text{h}}}$$



Diffusjonstiden.