

7 DIFFUSJON I METALLER

(Diffusion in metallic material)

Diffusjon er bevegelse av atomer.

Diffusjon er nødvendig for eksempel i varmebehandling og i størkning.

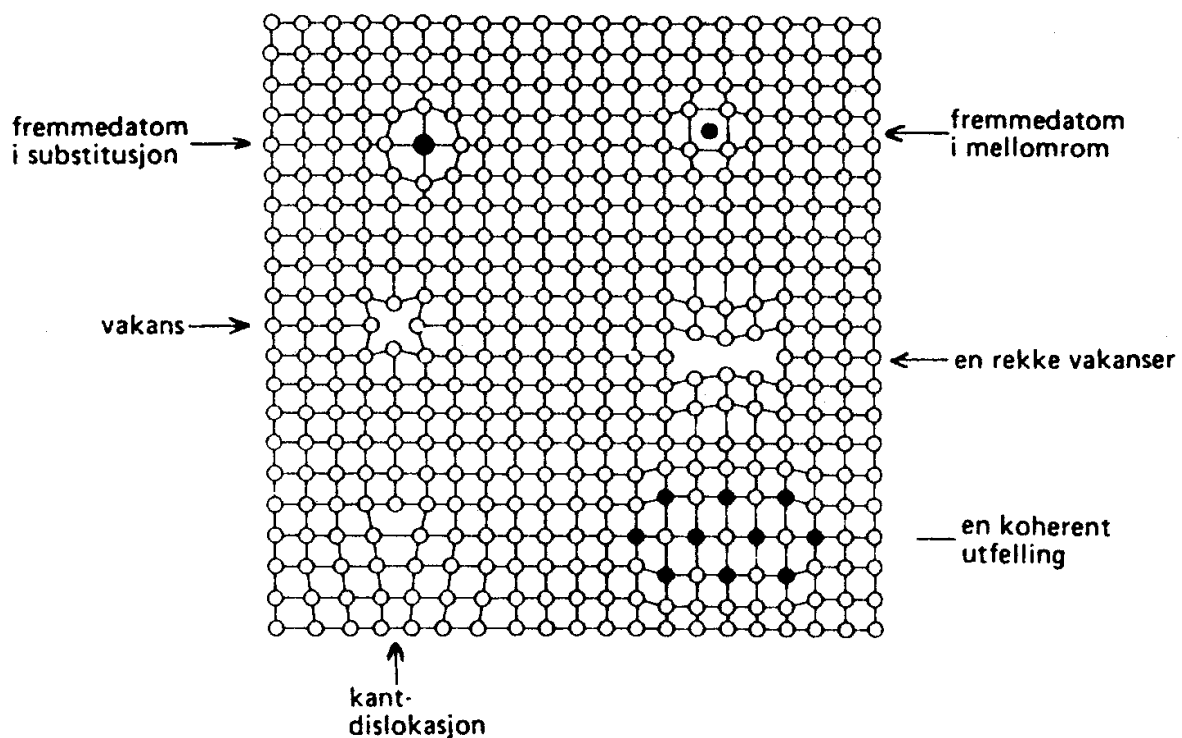
Mange prosesser er betinget av diffusjonsprosesser. Eksempler er herding av stål (oppløsningsherding), settherding (karburisering) og nitrerherding.

Diffusjon i metaller i fast tilstand har de senere år vært gjenstand for en intens forskning, teoretisk og eksperimentelt.

Diffusjon foregår hurtigere i gass og smelte p.g.a. mindre effektiv atompakking.

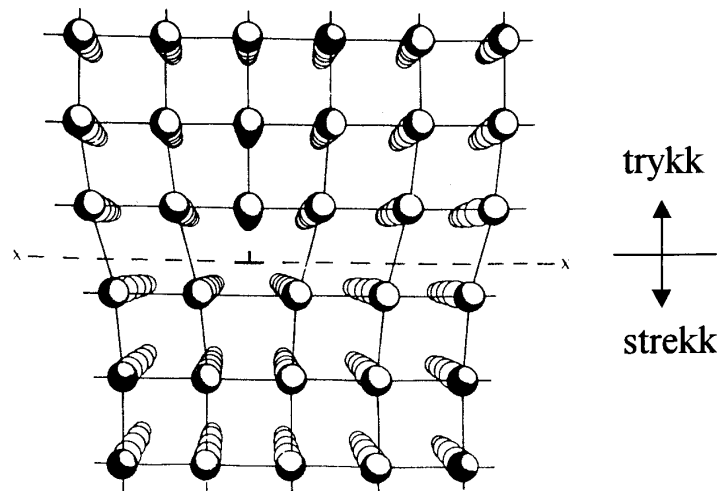
7.1 Diffusjon generelt

Krystallgitteret består av atomer som er regelmessig ordnet i et bestemt mønster. Ved nøyere undersøkelser av gitteret vil vi finne at regelmessighet ikke er fullkommen i vanlige tekniske metaller. Metallgitteret inneholder feil av forskjellige slag. Et atom i en eller annen gitterposisjon kan for eksempel mangle, vi har en såkalt vakans, eller et atom kan være innesperret mellom de normale gitterposisjoner. Videre kan fremmedatomer finnes i gitteret, enten i mellomromsposisjoner (addisjon) eller i substitusjonsløsning. De vanligste av slike feiltyper i metallgitteret er vist i figuren under.



Figur 7.1
Feiltyper i metallgitter.

En annen type gitterfeil er de såkalte linjefeil eller dislokasjoner. En dislokasjon er å oppfatte som et feilaktig plassert gitterplan, se figuren under.



Figur 7.2
Kantdislokasjon ⊥.

Kantdislokasjonen i figuren har oppstått ved at det er innskutt et ekstra atomplan i gitteret. Betegnelsen dislokasjon referer seg til hele området rundt der planet ender. Her oppstår det unormale deformasjoner og spenninger i gitteret. En dislokasjon betegnes med symbolet ⊥. Den kan enten ha form som en bølgeformet eller en mer eller mindre lukket sløyfe. Dislokasjoner er også behandlet i forbindelse med plastisk deformasjon.

Diffusjon i et metallisk materiale innebærer en massetransport av atomer eller ioner gjennom gitteret.

I et krystall er de enkelte atomer stadig i små bevegelser omkring sine faste gitterposisjoner. Disse atombevegelser vil medvirke til at atomer kan vandre gjennom gitteret.

Atomene i gitteret er ikke i ro, de 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:

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

hvor:

- f = atomenes svingefrekvens [1/s]
- ΔG = aktiveringsenergi nødvendig for atombevegelse [J/mol]
- R = universelle gasskonstant = 8,315 J/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.

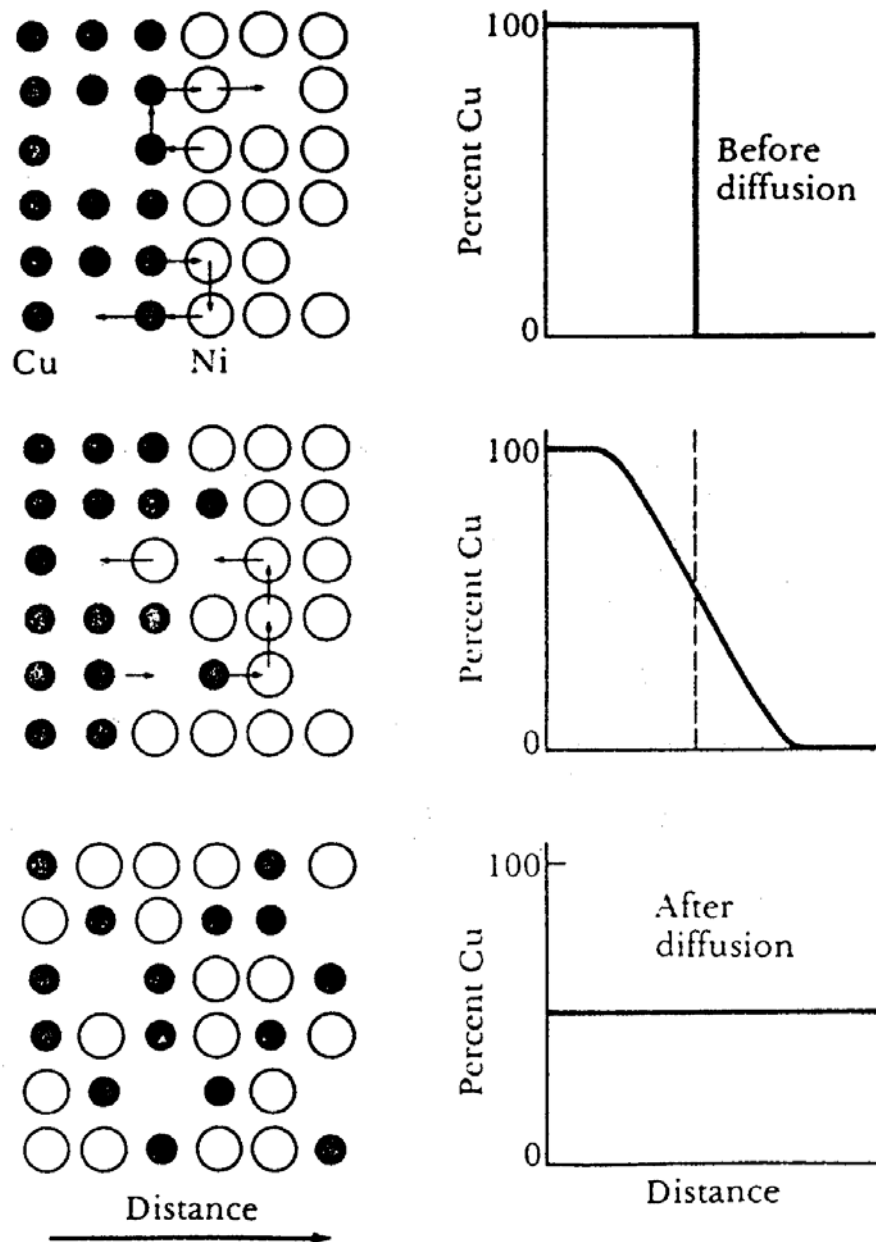
7.2 Diffusjonsmekanismer

Diffusjon i rene metaller kaller vi selvdifusjon. Dette forekommer hele tiden i alle metaller.

Figuren under viser hva som skjer hvis vi setter en bit av et rent metall inntil en bit av et annet rent metall. Etersom tiden går vil det foregå diffusjon av de to ulike metallatomer.

For eksempel ved å koble sammen Cu og Ni vil det foregå diffusjon av Cu-atomer inn i Ni og av Ni-atomer inn i Cu. Etter en tid vil konsentrasjonen over en lengde utjevnes.

Metallbitene som er satt sammen har ekstremt glatte flater.

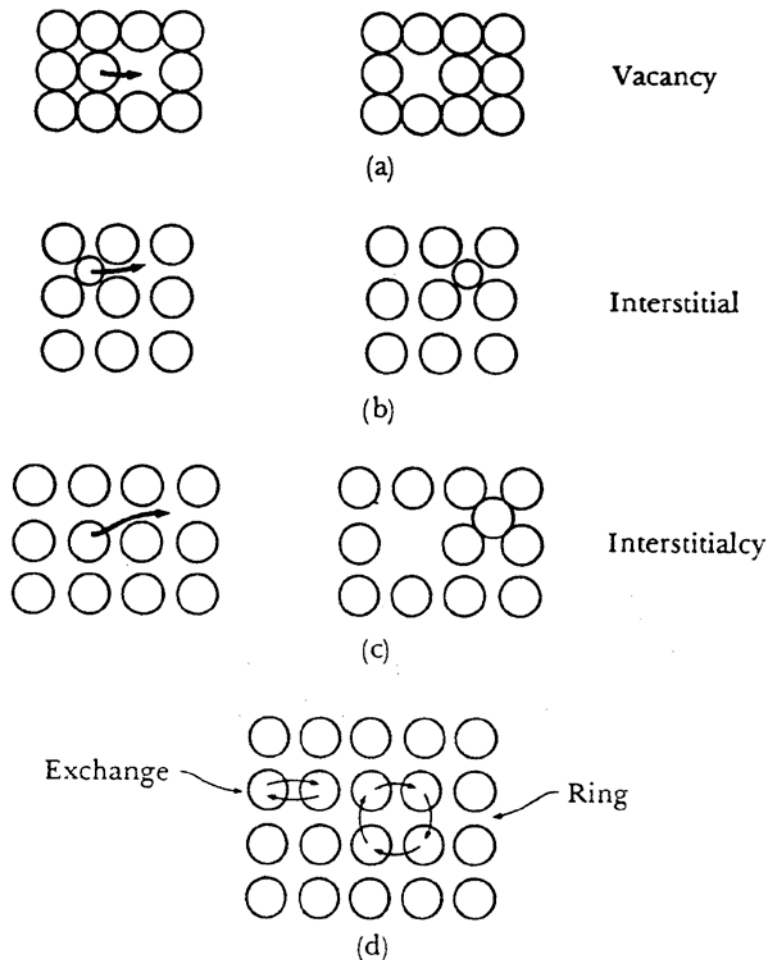


Figur 7.3

En bit av kobber Cu koblet sammen med en bit nikkell Ni.
 Det foregår diffusjon av Cu-atomer inn i Ni og av Ni-atomer inn i Cu.
 Etter en tid vil konsentrasjonen over en lengde utjevnes.

Noen mulige mekanismer for atombevegelse er:

- Vakans diffusjon
I selvdifusjon og diffusjon ved substitusjonsatomer.
- Mellomroms diffusjon
Diffusjon av små atomer i addisjonsløsning uavhengig av vakanser.
Disse to er de mest vanlige mekanismene.
- Andre diffusjonsmekanismer som "bytte plass", "ring".



Figur 7.4

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

Disse mekanismene er alle teoretiske mulige. Spørsmålet er derfor deres relative viktighet i et gitt system ved en gitt temperatur.

Vakans diffusjon finner sted når gittervakanser bytter plass med naboatomer. Prosessen er avhengig av to ting, dannelsen av gittervakanser og deres bevegelse.

Mellomroms diffusjon er også en bevegelse i to trinn.

Diffusjon ved atomombytting kan forekomme på flere måter.

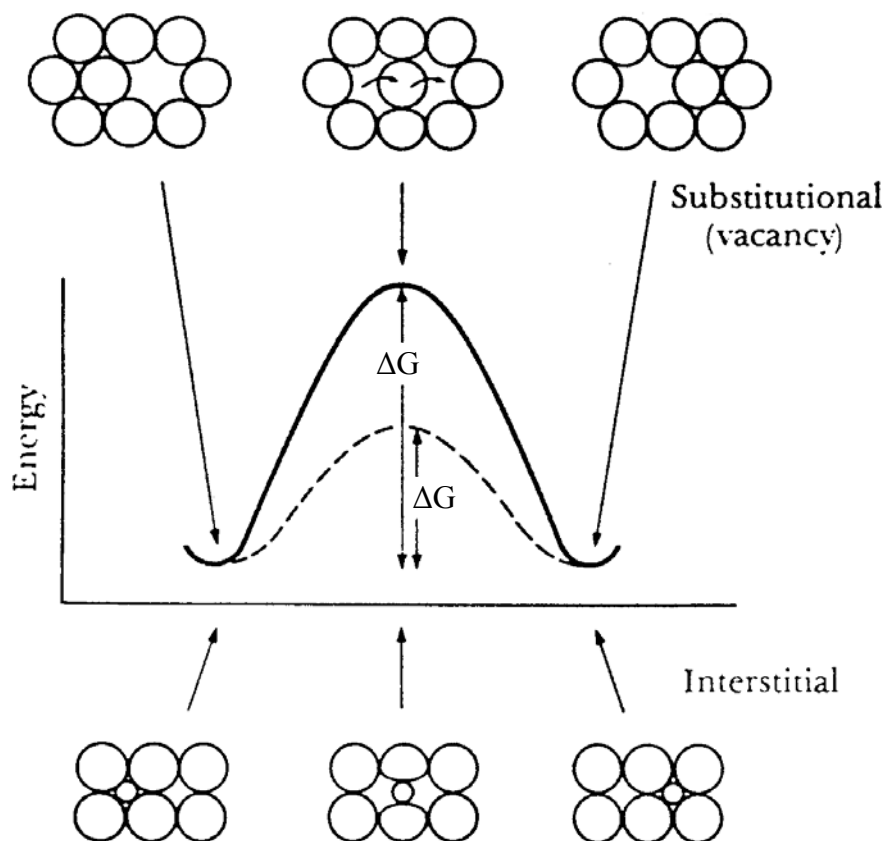
Teoretiske beregninger av energien som trengs for atombevegelse viser at diffusjon ved vakansbevegelse dominerer i rene metaller og i legeringer i substitusjonsløsning. Eksempel gull Au i kobber Cu.

For en gruppe av legeringer dominerer mellomromsbevegelse. Denne bevegelsen er diffusjon av små atomer i addisjons- (mellomroms-) løsning i hovedkrystallet. Et eksempel er karbon C, hydrogen H og nitrogen N i jern Fe. C, H og N er små i forhold til Fe og kan derfor diffundere uten hjelp av vakanser og diffusjonshastigheten er mye høyere enn for atomer i substitusjonsløsning.

Aktiveringsenergien ΔG for diffusjon er:

- Avhengig av tilført energi (varme) for å tvinge frem en atombevegelse.
- Større for substitusjonsatomer enn for atomer i addisjon.

Figuren under viser skjematisk aktiveringsenergien ΔG for diffusjon ved vakansbevegelse av substitusjonsatomer (substitutional) og mellomromsbevegelse (interstitial) av små atomer i addisjons- (mellomroms-) løsning.



Figur 7.5

Figur 7.5

Aktiveringsenergi ΔG for diffusjon ved vakansbevegelse av substitusjonsatomer og mellomromsbevegelse av små atomer i addisjons- (mellomroms-) løsning.

7.3 Diffusjonshyppigheten - Fick's 1. Lov

Vi har sett på atomenes enkeltbevegelser i gitteret.

Bestemmelse av atomenes bevegelse over store avstander i materialet kan bestemmes ved hjelp av statistikk hvor de enkelte bevegelsene adderes.

Vi tenker oss en flate, en membran, med forskjellig konsentrasjon av atomer på hver side, se figuren under.

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

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

Atomfluks kan skrives som:

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

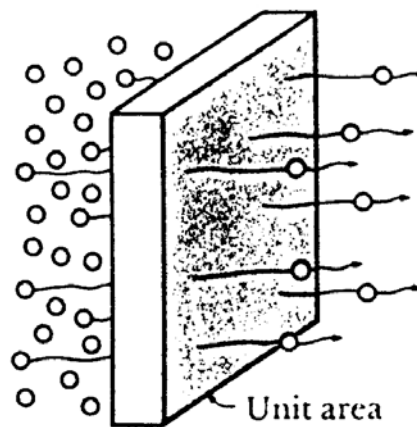
hvor:

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

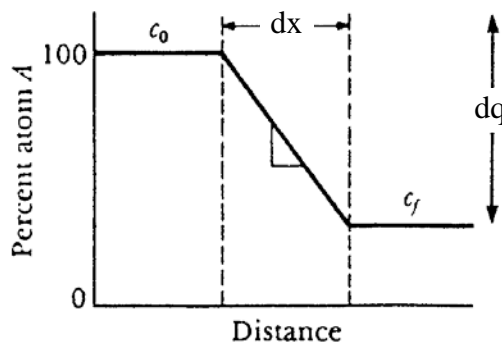
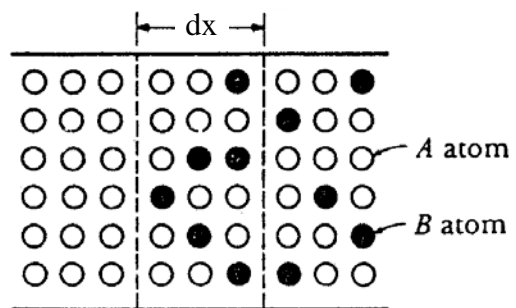
$\frac{dq}{dx}$ = konsentrasjonsgradienten

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

Minustegnet utrykker at diffusjonsstrømmen er motsatt rettet konsentrasjonsgradienten.



Figur 7.6
Atomfluks.



Figur 7.7
Konsentrasjonsgradienten.

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

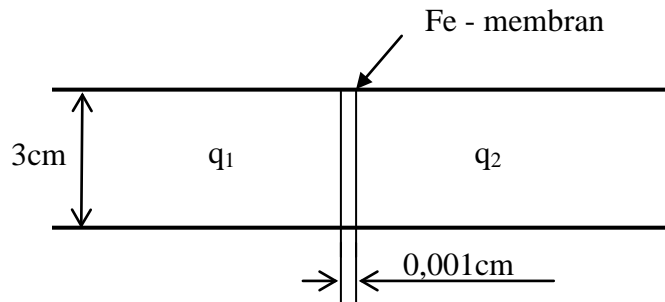
Eksempel.

Et tykkvegget rør som inneholder nitrogen N-gass.

På venstre side av membran blir $0,5 \cdot 10^{20}$ N-atomer/cm³ tilføres kontinuerlig.

På høyre side av membran er det $1 \cdot 10^{18}$ N-atomer/cm³.

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



Figur 7.8

Tykkvegget rør med N-gass.

Løsningsforslag.

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

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

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

$$dx = 0,001 \text{ cm}$$

Fick's 1. lov:

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

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

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

totalt antall N-atomer:

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

7.4 Diffusjonskoeffisienten, D

Diffusjonskoeffisienten er definert som:

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

hvor:

D_0 = frekvensfaktor [m^2/s]

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

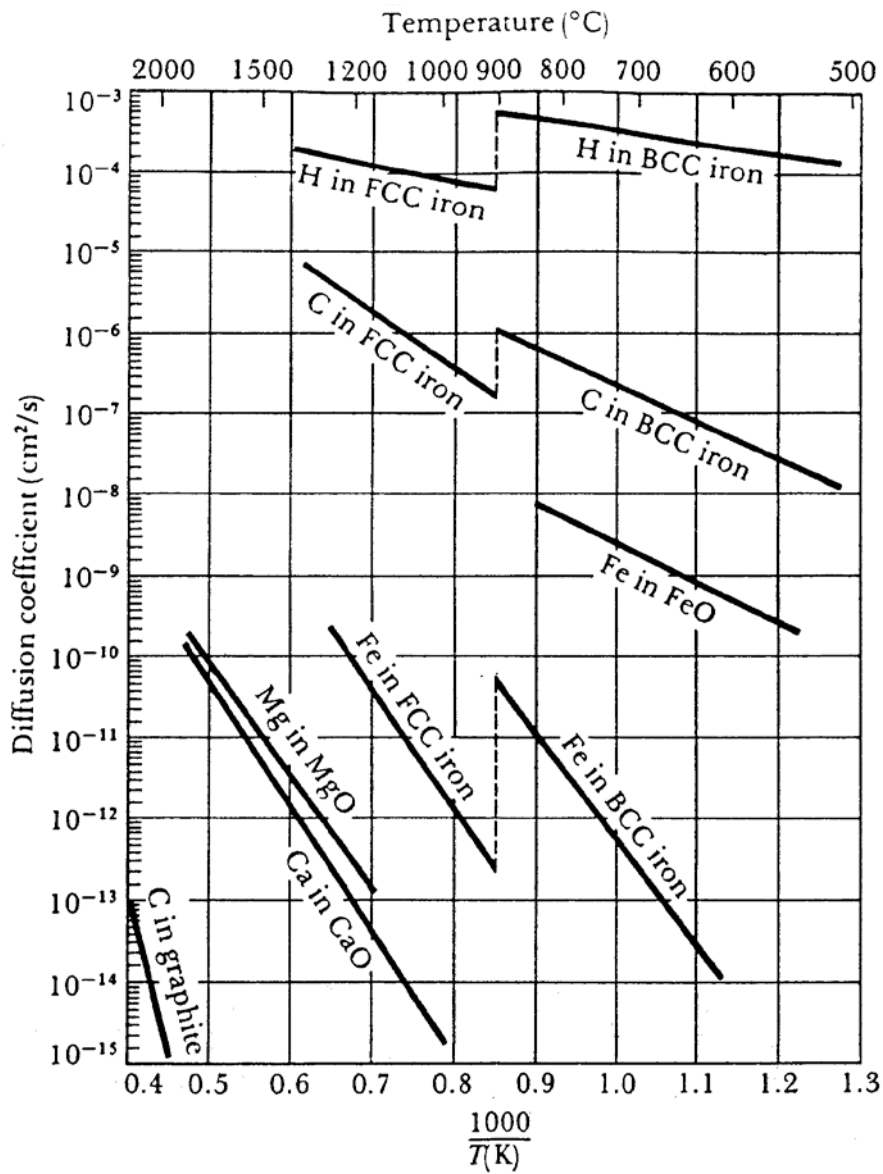
Tabellen under viser noen eksempler på diffusjonsdata med noen verdier for diffusjonskoeffisienten ved forskjellige temperaturer.

diffusjon av	i hoved metall	Frekvensfaktor D_0 [m^2/s]	Aktiveringsenergi ΔG			beregnet verdi av D ved forskjellige T	
			[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	$1,5 \times 10^{-22}$

(Kilde: C.J. Smithells and E. A. Brandes (Editors), *Metals Reference Book*, 5th edition, Rutterworths, London, 1976.)
BCC = Body Centered Cubic = kubisk romsentrert gitterstruktur, FCC = Face Centered Cubic = kubisk flatesentrert gitterstruktur

Tabell 7.1
Diffusjonsdata.

Figuren på neste side viser noen eksempler på diffusjonskoeffisienten D som funksjon av omvendt temperatur.



Figur 7.9

Diffusjonskoeffisienten D som funksjon av omvendt temperatur.

Fra figuren ser vi at når T øker så øker D og det fører til at $\frac{dn}{dt}$ (atomfluks) øker.

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

Ved lave temperaturer, ofte under $0,4 \times$ absolutt smeltetemperatur [K] er diffusjon ubetydelig. Derfor foregår varmebehandling ved høyere temperaturer.

7.5 Aktiveringsenergien ΔG og diffusjonsmekanismer

Liten aktiveringsenergi ΔG øker diffusjonskoeffisienten D og derved atomfluksen $\frac{dn}{dt}$

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

ΔG er lav for atomer i addisjonsløsning og høg for atomer i substitusjonsløsning.

ΔG er vanligvis lavere for atomer i "åpne" krystallstrukturer enn i "tettpakket".

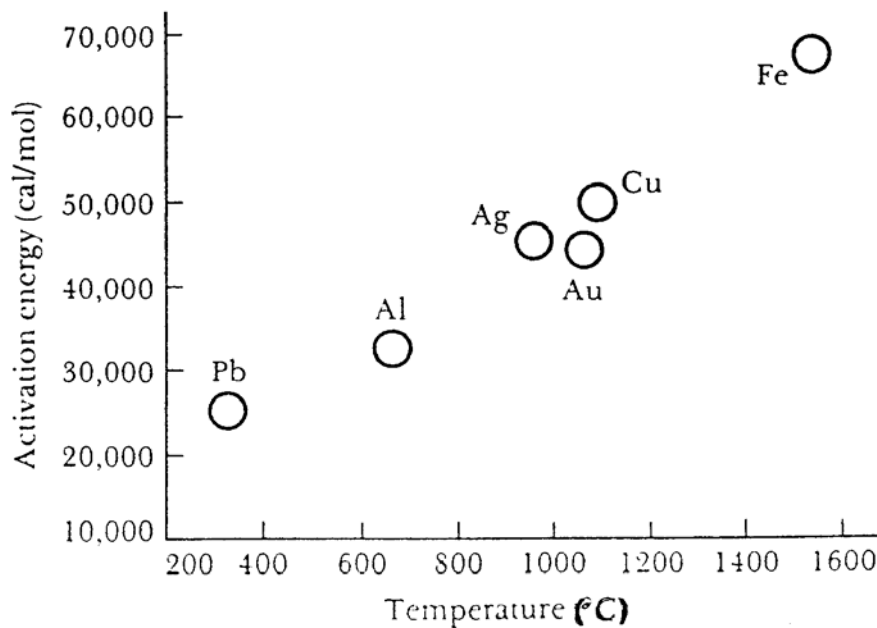
Et eksempel er diffusjon av karbon C i jern Fe.

$$\Delta G_{\text{kubisk flatesentret}} / \Delta G_{\text{kubisk romsentret}} = 284 / 241 = 1,2$$

ΔG er lavere for diffusjon av atomer i metaller med lavt smeltepunkt.

ΔG er vanligvis lavere for små substitusjonsatomer i forhold til store.

Figuren under viser eksempler på aktiveringsenergien ΔG for selvdifusjon for noen metaller. I figuren ser vi at aktiveringsenergien ΔG for selvdifusjon øker når smeltepunktet øker.



Figur 7.10

Aktiveringsenergien ΔG for selvdifusjon øker når smeltepunktet øker.

7.6 Typer diffusjon

Vi skiller mellom forskjellige typer av diffusjon:

- Gitter- (eller volum-) diffusjon
Dette er diffusjon av vakanser inne i krystallene.
- Korn grense diffusjon
I korn grensene er atomene ikke så tettpakket som i det indre krystall.
Diffusjonen skjer her 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 korn grensediffusjon, og den setter inn ved lavere temperaturer enn gitterdiffusjon.

ΔG avtar

D og $\frac{dn}{dt}$ øker

Ved høye temperaturer vil gitterdiffusjon ha størst betydning da korn grensene og overflaten representerer en svært liten del av det totale gittervolum.

7.7 Diffusjonstiden

Diffusjon tar lang tid. Tiden ved varmebehandling kan reduseres ved høyere temperaturer.

Ved å hindre diffusjon oppnår vi spesielle strukturer. For eksempel stål som blir hurtig avkjølt fra kubisk flatesentrert struktur til kubisk romsentrert struktur gir oss ikke-likevektstrukturen martensitt.

Det kan vises at resulterende diffusjonsdybde i en bestemt retning er:

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

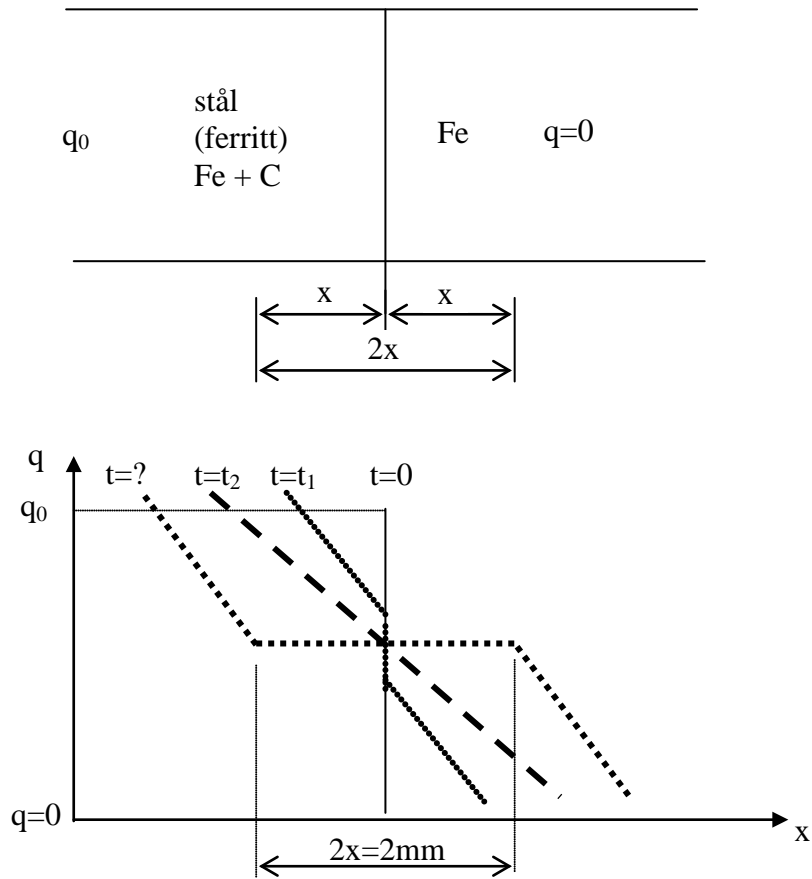
hvor:

$$t = \text{tiden [s]}$$

Eksempel.

Ferrittisk stål, jern Fe + karbon C, kobles sammen med rent jern Fe.

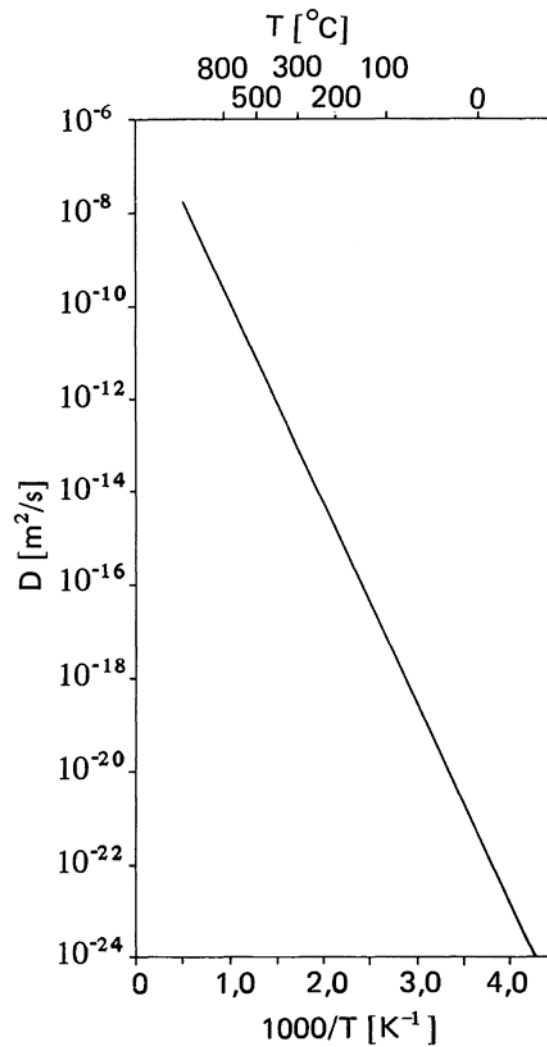
Vi skal bestemme tiden for fullstendig konsentrasjonsutjevning innenfor 1mm til hver side, $2x = 2\text{mm}$, se figur. Delene er varmet opp til 500°C .



Figur 7.11
Diffusjonstiden.

Diffusjonskoeffisienten D for dette tilfellet fra figur neste side.

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



Figur 7.12

Diffusjonskoeffisienten D som funksjon av temperaturen for diffusjon av for karbon i α -jern (ferritt)(addisjonsløsning).

Fra figuren: $D = 10^{-11}[\text{m}^2/\text{s}]$

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

Tiden:

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