

Φυσική

ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΙΑ

Ενότητα 6: Διάχυση

Γρηγόρης Ν. Χαϊδεμενόπουλος
Πολυτεχνική Σχολή
Μηχανολόγων Μηχανικών



Ευρωπαϊκή Ένωση
Ευρωπαϊκό Κοινωνικό Ταμείο



ΥΠΟΥΡΓΕΙΟ ΠΑΙΔΕΙΑΣ ΚΑΙ ΘΡΗΣΚΕΥΜΑΤΩΝ
ΕΙΔΙΚΗ ΥΠΗΡΕΣΙΑ ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΗΣ

Με τη συγχρηματοδότηση της Ελλάδας και της Ευρωπαϊκής Ένωσης



ΕΥΡΩΠΑΪΚΟ ΚΟΙΝΩΝΙΚΟ ΤΑΜΕΙΟ



Άδειες Χρήσης

- Το παρόν εκπαιδευτικό υλικό υπόκειται σε άδειες χρήσης Creative Commons.
- Για εκπαιδευτικό υλικό, όπως εικόνες, που υπόκειται σε άλλου τύπου άδειας χρήσης, η άδεια χρήσης αναφέρεται ρητώς.



Χρηματοδότηση

- Το παρόν εκπαιδευτικό υλικό έχει αναπτυχθεί στα πλαίσια του εκπαιδευτικού έργου του διδάσκοντα.
- Το έργο «**Ανοικτά Ακαδημαϊκά Μαθήματα στο Πανεπιστήμιο Αθηνών**» έχει χρηματοδοτήσει μόνο την αναδιαμόρφωση του εκπαιδευτικού υλικού.
- Το έργο υλοποιείται στο πλαίσιο του Επιχειρησιακού Προγράμματος «Εκπαίδευση και Δια Βίου Μάθηση» και συγχρηματοδοτείται από την Ευρωπαϊκή Ένωση (Ευρωπαϊκό Κοινωνικό Ταμείο) και από εθνικούς πόρους.



Σκοποί ενότητας

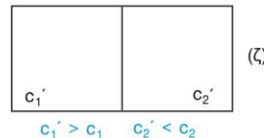
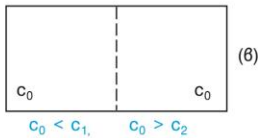
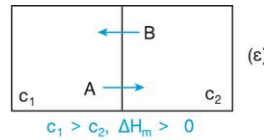
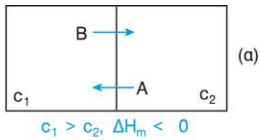
- Να περιγράψουμε την κινούσα δύναμη για διάχυση
- Να κατανοήσουμε τους μηχανισμούς της διαχύσεως
- Να δούμε τους νόμους του Fick που περιγράφουν τη διάχυση
- Να κατανοήσουμε την επίδραση της θερμοκρασίας στη διάχυση
- Να επεξεργαστούμε βασικές μαθητικές λύσεις της εξισώσεως διαχύσεως Fick
- Να περιγράψουμε τις επιδράσεις της διαχύσεως

Περιεχόμενα ενότητας

1. Η θερμοδυναμική κινούσα δύναμη για την διάχυση
2. Μηχανισμοί της διαχύσεως
3. Διάχυση παρεμβολής – οι νόμοι του Fick
4. Μαθηματικές λύσεις της εξίσωσης Fick
5. Επιδράσεις της διάχυσης

Ενότητα 7: Διάχυση

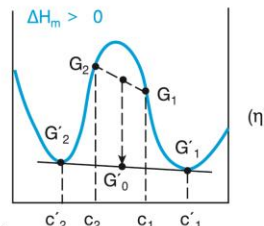
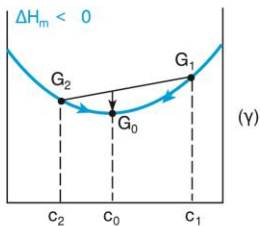
Η θερμοδυναμική κινούσα δύναμη για την διάχυση 1 (1)



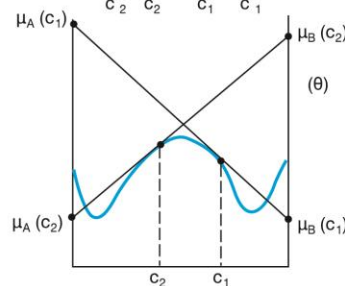
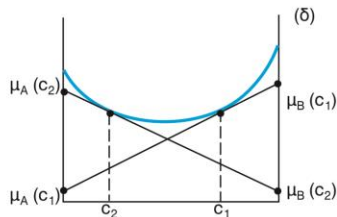
(α έως δ) διάχυση από υψηλή προς χαμηλή συγκέντρωση,

(ε έως θ) διάχυση από χαμηλή προς υψηλή συγκέντρωση (ανηφορική διάχυση).

Και στις δύο περιπτώσεις η διάχυση μειώνει το χημικό δυναμικό.

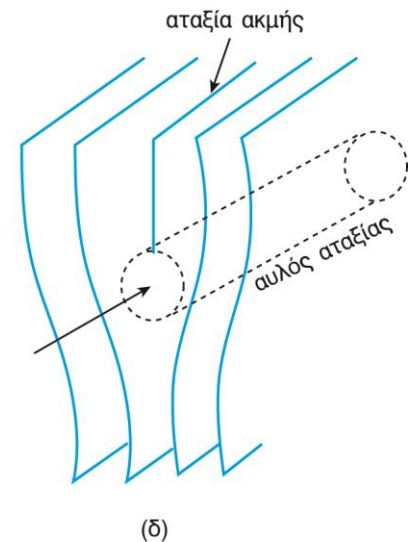
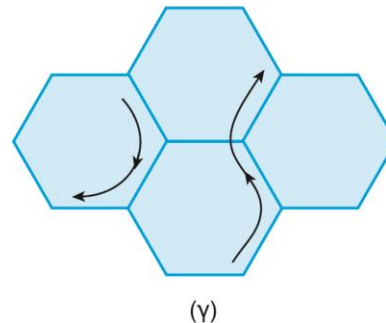
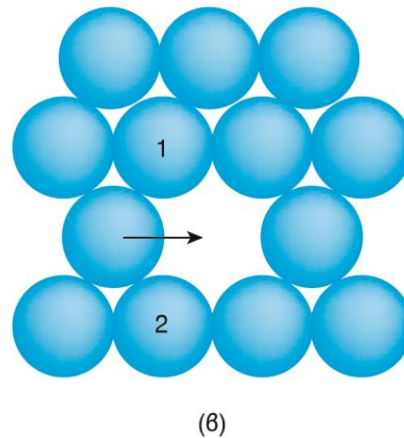
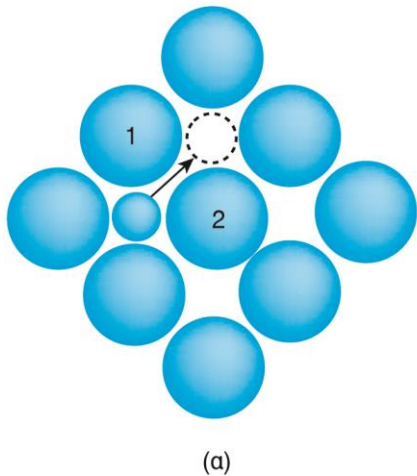


Η κινούσα δύναμη για διάχυση είναι η κλίση του χημικού δυναμικού $d\mu/dx$



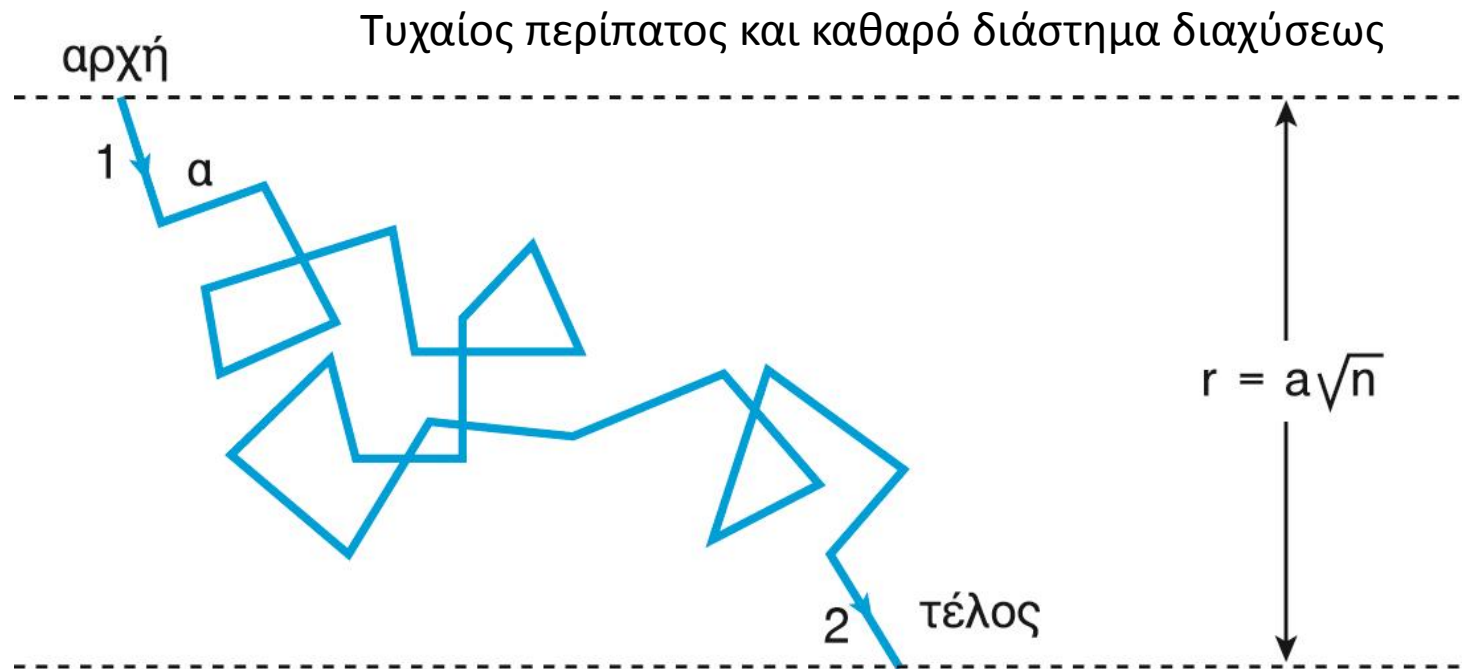
Η διάχυση ενός στοιχείου πραγματοποιείται από περιοχές υψηλού προς περιοχές χαμηλού χημικού δυναμικού

Μηχανισμοί της διάχυσης 2 (1)



(α) διάχυση ατόμων παρεμβολής με άλμα σε κενή θέση παρεμβολής, (β) διάχυση ατόμων αντικαταστάσεως με άλμα σε διπλανή οπή, (γ) συνοριακή διάχυση και (δ) γραμμοαταξιακή διάχυση

Διάχυση παρεμβολής – οι νόμοι του Fick 3 (1)



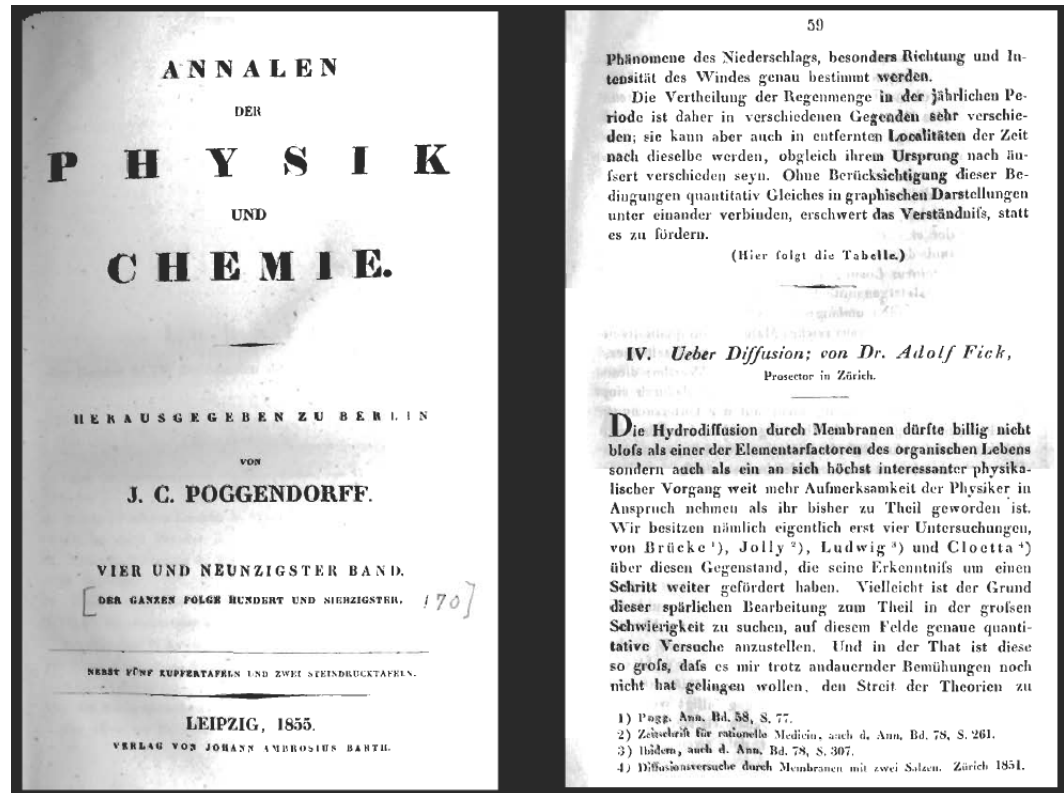
Διάχυση ατόμου παρεμβολής με n άλματα μήκους a . Το καθαρό διάστημα διαχύσεως δεν είναι na αλλά

$$r = a\sqrt{n}$$

Τελικά $r = 2.4\sqrt{Dt}$

Διάχυση παρεμβολής – οι νόμοι του Fick 3 (2)

Adolf Eugen Fick
1829-1901



Ιατρός-Φυσιολόγος. Το 1870 ανέπτυξε την μέθοδο μέτρησης της παροχής αίματος από την καρδιά (cardiac output). Ο ανιψιός του Adolf Gaston Fick ανακάλυψε τους φακούς επαφής.

Διάχυση παρεμβολής – οι νόμοι του Fick 3 (3)

1^{ος} Νόμος του Fick

Θεωρούμε διάχυση παρεμβολής άνθρακα σε γ -Fe. Γ είναι η συχνότητα αλμάτων σε διπλανές θέσεις παρεμβολής

n_1 και n_2 οι συγκεντρώσεις άνθρακα στα επίπεδα (1) και (2) σε άτομα/ m^2

J είναι η διαχυτική ροή των ατόμων σε άτομα/ m^2 sec

$$J_{12} = \frac{1}{6} \Gamma n_1 \quad J_{21} = \frac{1}{6} \Gamma n_2 \quad J = J_{12} - J_{21} = \frac{1}{6} \Gamma (n_1 - n_2)$$

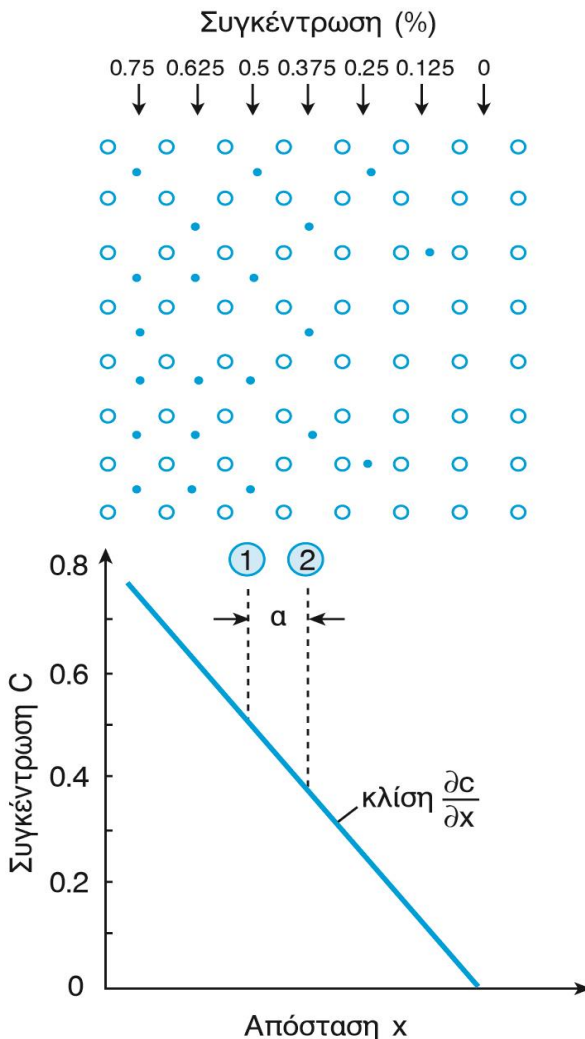
Τελικά

$$J = -\frac{1}{6} \Gamma a^2 \frac{\partial c}{\partial x} \quad D = \frac{1}{6} \Gamma a^2$$

1^{ος} νόμος Fick

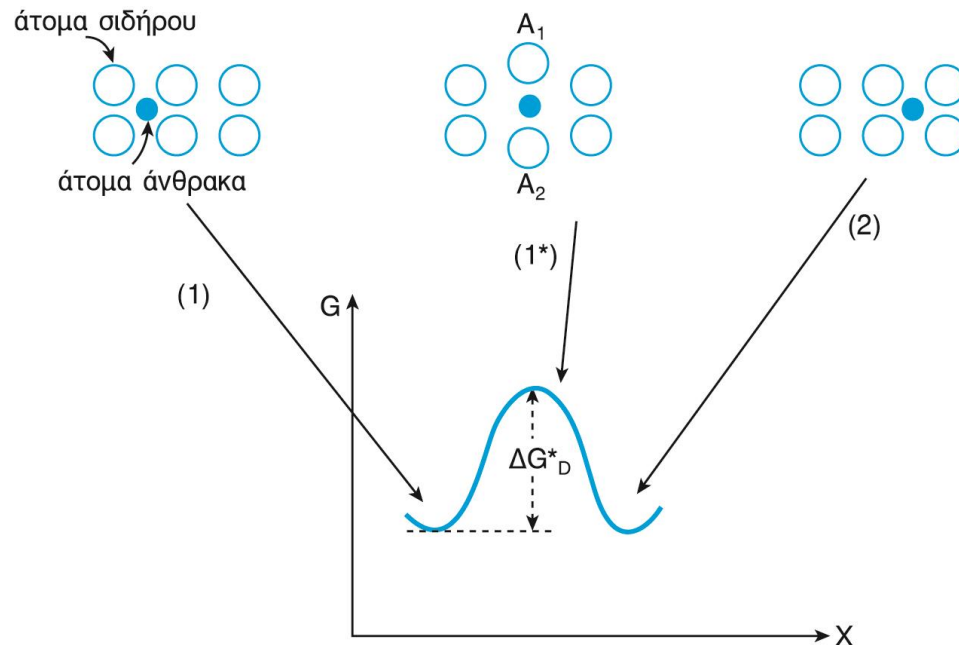
$$J = -D \frac{\partial c}{\partial x}$$

D : συντελεστής διαχύσεως, εξαρτάται από τη θερμοκρασία και τη σύσταση



Διάχυση παρεμβολής – οι νόμοι του Fick 3 (4)

Ενεργειακό φράγμα ή ενέργεια ενεργοποίησης για διάχυση



Διάχυση παρεμβολής: Ενεργειακές μεταβολές κατά την διάρκεια άλματος του ατόμου άνθρακα από την αρχική θέση (1), μέσω της ενεργοποιημένης καταστάσεως (1*) στην τελική θέση (2). ΔG^* είναι η ενέργεια ενεργοποίησης για την διάχυση

Διάχυση παρεμβολής – οι νόμοι του Fick 3 (5)

Θερμοκρασιακή εξάρτηση της διαχύσεως

Η διάχυση επιταχύνεται με την άνοδο της θερμοκρασίας

Η θερμοκρασιακή εξάρτηση ακολουθεί τον νόμο του Arrhenius

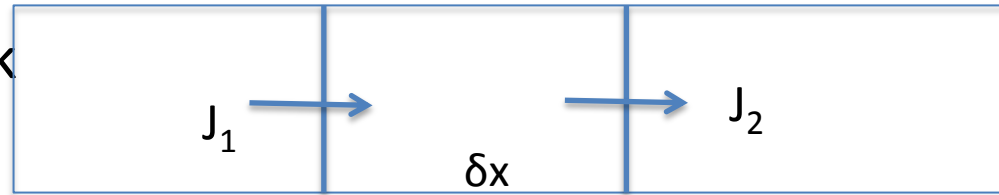
$$D = D_0 \exp\left(-\frac{\Delta H_D^*}{RT}\right)$$

| Άτομο | D_0 (mm ² /s) | ΔH_D^* (KJ/mol) |
|-------|----------------------------|-------------------------|
| C | 2.0 | 84.1 |
| N | 0.3 | 76.1 |
| H | 0.1 | 13.4 |

Από τις τιμές αυτές φαίνεται ότι η ενθαλπία ενεργοποίησης εξαρτάται από το μέγεθος του ατόμου. Τα μικρότερα άτομα διαχέονται πιο γρήγορα. Αυτό είναι αναμενόμενο, εφόσον τα μικρότερα άτομα προκαλούν μικρότερες παραμορφώσεις κατά τη μετακίνησή τους από τη μία κενή θέση παρεμβολής στην άλλη

Διάχυση παρεμβολής – οι νόμοι του Fick 3 (6)

2^{ος} νόμος του Fick



$$J_1 = -D \frac{\partial c}{\partial x} \quad J_2 = J_1 + \frac{\partial J}{\partial x} dx$$

Η μεταβολή της ροής στο τμήμα δx ισούται με την μεταβολή της συγκεντρώσεως του άνθρακα στο τμήμα αυτό (αρχή διατηρήσεως της μάζας)

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

τελικά

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial c}{\partial x} \right)$$

Η πιο πάνω διαφορική εξίσωση είναι ο 2^{ος} νόμος του Fick. Με την επίλυση της εξίσωσης προσδιορίζουμε τα προφίλ $c(x,t)$.

Μαθηματικές λύσεις της εξίσωσης Fick 4 (1)

Σταθερή επιφανειακή σύσταση. Ένα από τα πιο πρακτικά προβλήματα στη διάχυση είναι ο προσδιορισμός του προφίλ συγκεντρώσεως $c(x,t)$ σε ένα ημιάπειρο μέσο με σταθερή επιφανειακή σύσταση. Θα θεωρήσουμε για παράδειγμα την ενανθράκωση ενός δοκιμίου χάλυβα μήκους L , ο οποίος έχει αρχική σύσταση c_0 και σταθερή επιφανειακή σύσταση στο αριστερό άκρο ίση με c_s . Θα θεωρήσουμε συντελεστή διαχύσεως ανεξάρτητο από τη σύσταση, οπότε η εξίσωση διαχύσεως είναι η

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

με αρχική συνθήκη $c(x,0) = c_0$ και συνοριακές συνθήκες $c(0,t) = c_s$ $c(L,t) = c_0$

Η λύση είναι $c(x,t) = A + B \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right)$ όπου $\operatorname{erf}(\zeta)$ η συνάρτηση λάθους

Με την εφαρμογή των συνοριακών συνθηκών, η λύση γίνεται

$$c(x,t) = c_s + (c_0 - c_s) \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right)$$

Μαθηματικές λύσεις της εξίσωσης Fick 4 (2)

Πίνακας τιμών συνάρτησης λάθους

| z | $erf(z)$ | z | $erf(z)$ |
|-------|----------|------|----------|
| 0 | 0 | 0.85 | 0.7707 |
| 0.025 | 0.0282 | 0.90 | 0.7970 |
| 0.05 | 0.0564 | 0.95 | 0.8209 |
| 0.10 | 0.1125 | 1.0 | 0.8427 |
| 0.15 | 0.1680 | 1.1 | 0.8802 |
| 0.20 | 0.2227 | 1.2 | 0.9103 |
| 0.25 | 0.2763 | 1.3 | 0.9340 |
| 0.30 | 0.3286 | 1.4 | 0.9523 |
| 0.35 | 0.3794 | 1.5 | 0.9661 |
| 0.40 | 0.4234 | 1.6 | 0.9763 |
| 0.45 | 0.4755 | 1.7 | 0.9838 |
| 0.50 | 0.5205 | 1.8 | 0.9891 |
| 0.55 | 0.5633 | 1.9 | 0.9928 |
| 0.60 | 0.6039 | 2.0 | 0.9953 |
| 0.65 | 0.6420 | 2.2 | 0.9981 |
| 0.70 | 0.6778 | 2.4 | 0.9993 |
| 0.75 | 0.7112 | 2.6 | 0.9998 |
| 0.80 | 0.7421 | 2.8 | 0.9999 |

Επιδράσεις της διάχυσης 5(1)

Η διάχυση έχει σημαντικές επιδράσεις σε μία σειρά μεταλλουργικών διεργασιών

Η διάχυση αποτελεί τον κύριο μηχανισμό για την πραγματοποίηση των διαχυτικών μετασχηματισμών των φάσεων. Για παράδειγμα, ο σχηματισμός περλίτη στους χάλυβες κατά την αργή ψύξη του ωστενίτη πραγματοποιείται με διάχυση του άνθρακα και άλλων κραματικών στοιχείων

Η διάχυση παίζει σημαντικό ρόλο στη διαμόρφωση της δομής των χυτών. Κατά τη στερεοποίηση ενός κράματος, τα κραματικά στοιχεία εισέρχονται από την υγρή στην στερεά φάση. Τις περισσότερες φορές η διάχυση στο στερεό είναι αργή με αποτέλεσμα να προκαλείται διαφορισμός (segregation).

Επιδράσεις της διάχυσης 5(2)

Η διάχυση έχει σημαντικό ρόλο στην παραμόρφωση των μετάλλων σε υψηλές θερμοκρασίες, δηλαδή κατά τον ερπυσμό.

Με τη βοήθεια της διαχύσεως πραγματοποιούνται πολλές θερμικές και επιφανειακές κατεργασίες των μετάλλων. Για παράδειγμα, η ενανθράκωση και η εναζώτωση πραγματοποιούνται με διάχυση άνθρακα και αζώτου αντίστοιχα για τον εμπλουτισμό της επιφάνειας των χαλύβων, με στόχο την αύξηση της επιφανειακής σκληρότητας και τη βελτίωση των αντιτριβικών ιδιοτήτων