

به نام خدا

فصل پنجم: نفوذ



# نفوذ

نفوذ: انتقال جرم با حرکت اتمها

## مکانیزمها

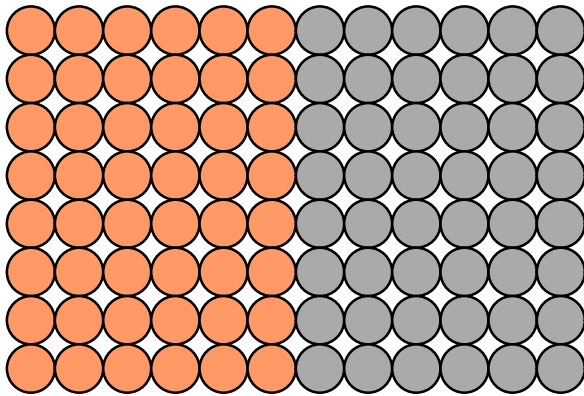
- مایعات و گازها-حرکت تصادفی اتمها
- جامدات- نفوذ جای خالی و نفوذ بین نشینی



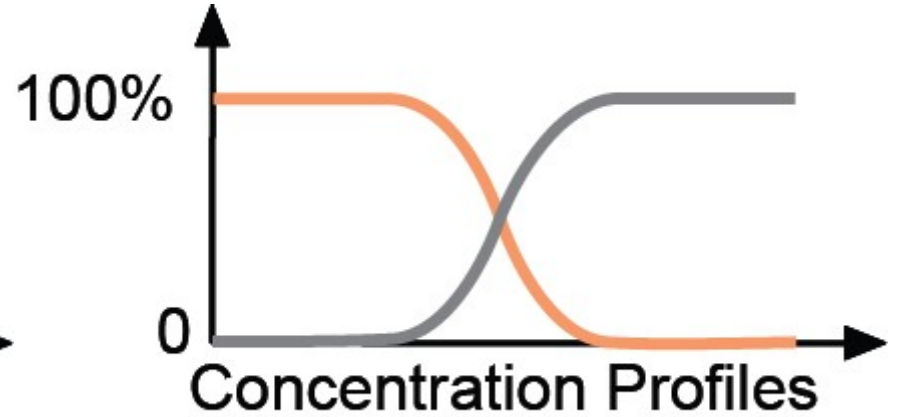
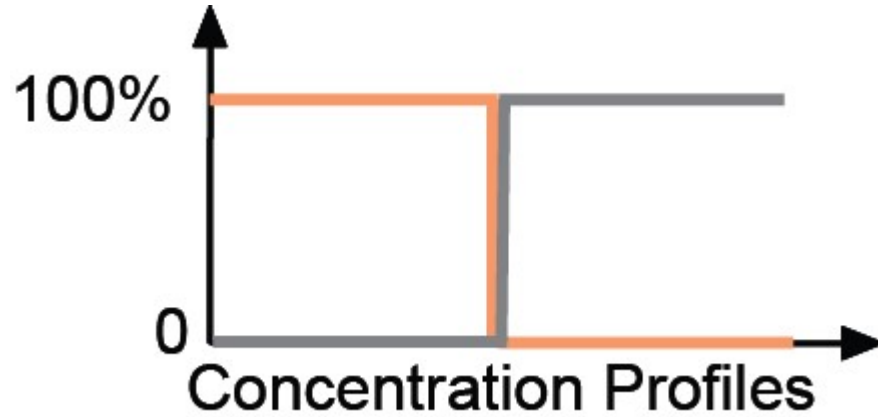
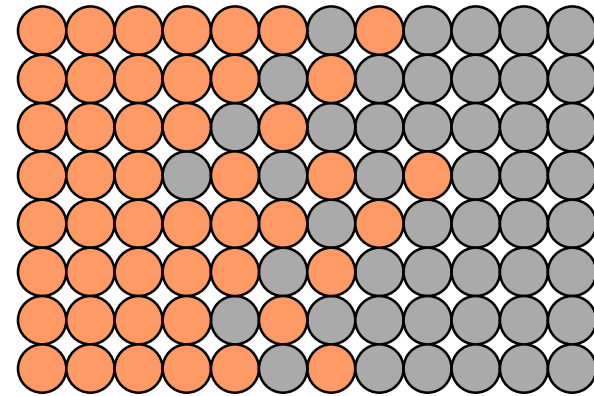
# نفوذ

- نفوذ از یک منطقه به دیگری: در یک آلیاژ، اتمها تمایل دارند که از مناطق با غلظت بالا به مناطق با غلظت کم مهاجرت کنند.

در ابتدا

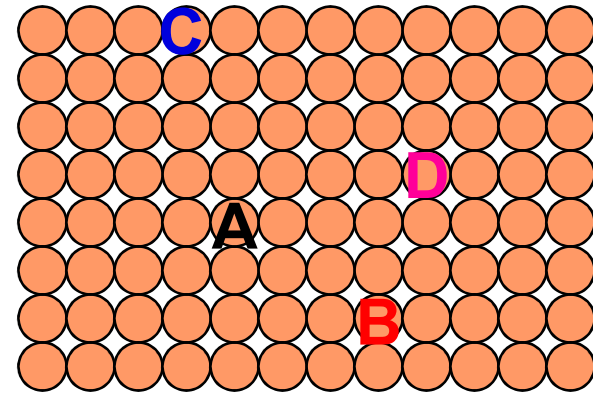
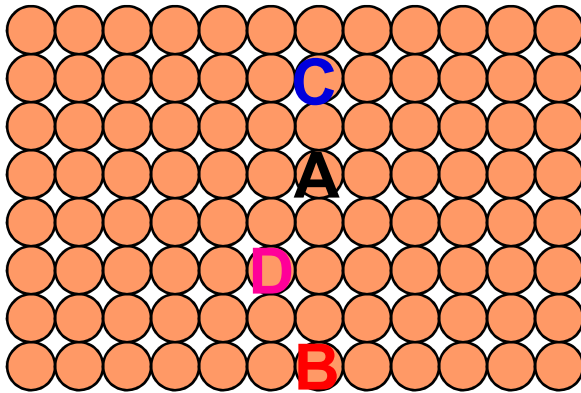


بعد از مدت زمانی



# Diffusion

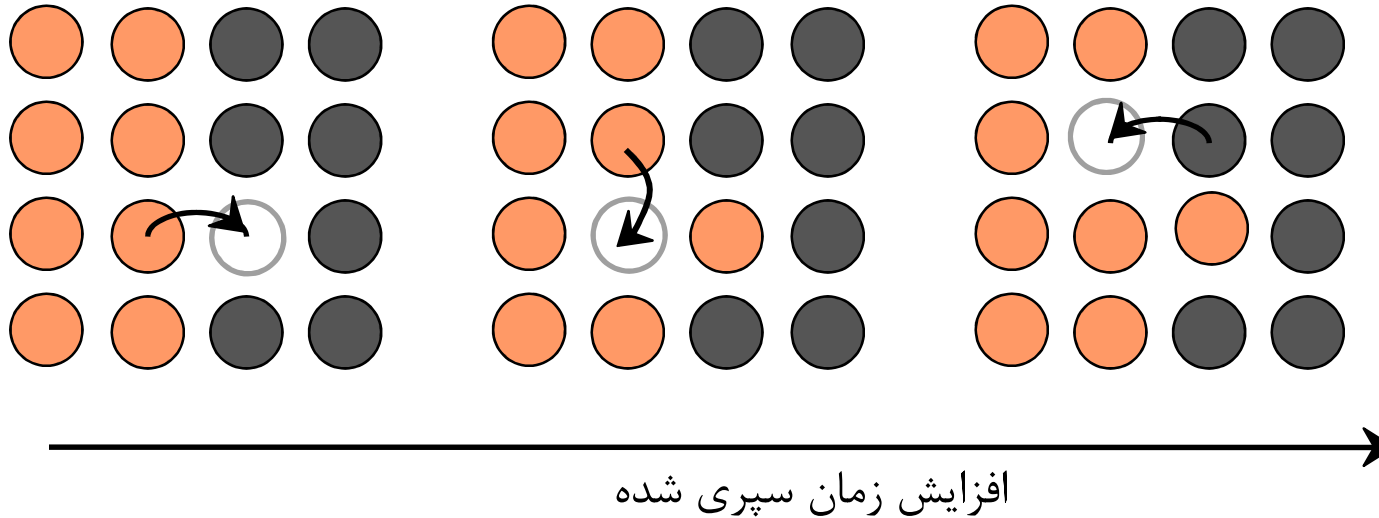
- نفوذ درون خود: در یک فلز جامد نیز اتمها مهاجرت می کنند.



# مکانیزمهای نفوذ

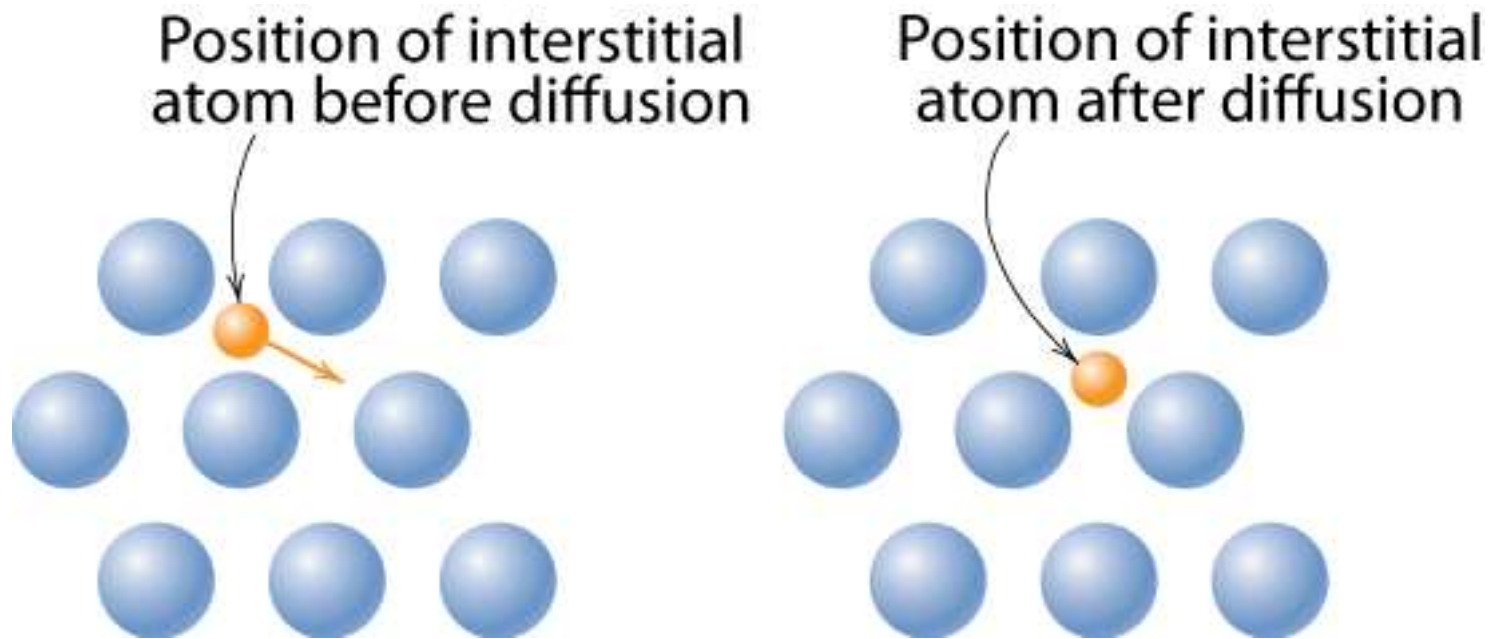
## نفوذ جای خالی

- اتمها با جای خالی جابجا می شوند.
- برای جانشین کردن اتمهای ناخالص بکار می رود.
- نرخ نفوذ به عوامل زیر بستگی دارد:
  - تعداد جای خالی
  - انرژی فعالسازی برای تبادل



# مکانیزمهای نفوذ

- **نفوذ بین نشینی:** اتمهای کوچک مانند کربن، اکسیژن و نیتروژن می توانند بین اتمهای دیگر قرار گیرند.



سریعتر از جای خالی است.

## کاربرد نفوذ



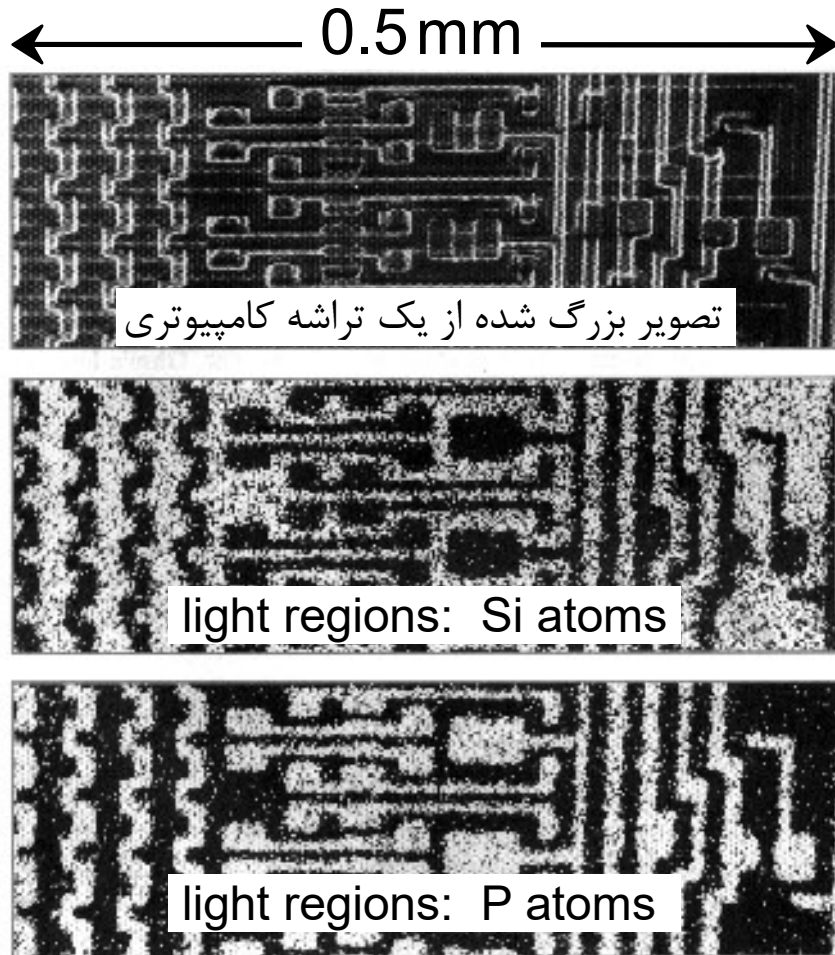
- سخت کردن سطحی:

-- نفوذ اتمهای کربن درون سطح ماده از جنس آهن (فولاد)  
-- مثال آن سخت کردن سطحی چرخ دنده

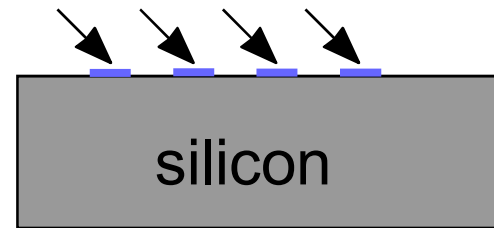
- نتیجه: وجود اتمهای کربن باعث افزایش سختی و سختی پذیری فولاد می شود.

# کاربرد نفوذ

- ناخالص سازی سیلیکون با فسفر برای نیمه هادیهای نوع n (و نوع P با Al)
- فرآوری:



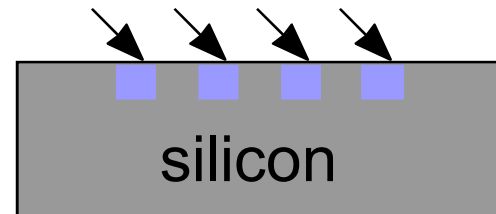
۱. رسوب لایه های غنی از P روی سطح



۲. گرما دادن آن

۳. نتیجه: ناخالص شده

مناطق نیمه هادی





# دیگر کاربردهای نفوذ

## خالص سازی گاز هیدروژن:

در این فرآیند در یک طرف ورق نازکی از پالادیم، گاز هیدروژن ناخالص با فشار ثابت بالا (غلظت بالا) قرار داشته و در طرف دیگر آن هیدروژن با فشار ثابت پایین قرار دارد. پس هیدروژن به صورت پایا از یک طرف با فشار بالا به طرف دیگر با فشار پایین نفوذ می کند.

## جوشکاری نفوذی:

این روش یکی از فرآیندهای جوشکاری حالت جامد است که توسط اعمال فشار در دمای بالا بدون تغییر شکل پلاستیک میکروسکوپی انجام می شود.

## تف جوشی:

یکی از مهم ترین روش های شکل دهی مواد فلزی و سرامیکی تف جوشی است که در آن ماده اولیه پودری، را پرس کرده و در کوره می گذارند. در دمای بالای کوره، نفوذ اتمی تشدید شده و اتم های ذرات مجاور در یکدیگر نفوذ کرده و ذرات را به هم می چسبانند. در نتیجه قطعه حجیم با استحکام مناسب از ذرات پودر به دست می آید.



# نفوذ

- چگونه می توان مقدار یا نرخ نفوذ را بصورت کمی تعیین کرد؟

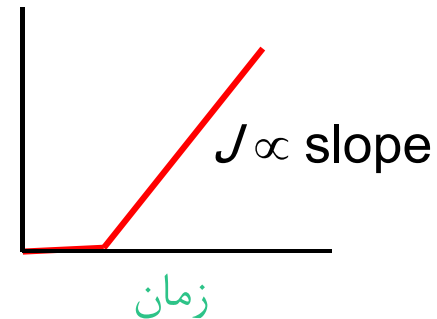
$$J \equiv \text{شار} = \frac{\text{مول (جرم) نفوذ}}{\text{(مساحت سطح) (زمان)}} = \frac{\text{mol}}{\text{cm}^2\text{s}} \text{ or } \frac{\text{kg}}{\text{m}^2\text{s}}$$

- اندازه گیری تجربی

- فیلم نازکی (عشاء) با سطح مقطع مشخصی ساخته می شود.
- اعمال گرادیان غلظت
- سرعت انتقال اتمها از میان عشاء اندازه گیری می شود.

$$J = \frac{M}{At} = \frac{l}{A} \frac{dM}{dt}$$

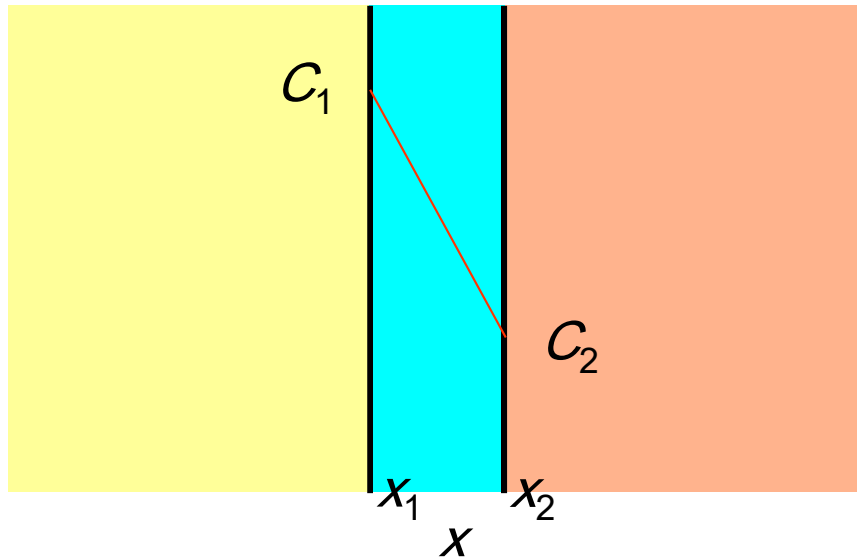
$M =$   
جرم نفوذ



## نفوذ حالت پایدار

نرخ نفوذ مستقل از زمان است.

شار متناسب با گرادیان غلظت است =  $\frac{dC}{dx}$



قانون اول فیک برای نفوذ

$$J = -D \frac{dC}{dx}$$

$D \equiv$  ضریب نفوذ

if linear  $\frac{dC}{dx} \cong \frac{\Delta C}{\Delta x} = \frac{C_2 - C_1}{x_2 - x_1}$

## مثال: پوشش محافظ شیمیایی

- متیلن کلراید ماده مرسوم پاک کننده رنگ می باشد. از طرف هم می تواند جذب پوست شود. بنابراین وقتی با این مواد کار می شود، بایستی از دستکش های محافظ استفاده شود.
- اگر از دستکشهای بوتیل رابر استفاده شود (با ضخامت ۴۰۰ میکرومتر) شار نفوذ متیل کلراید چقدر است؟
- داده ها:

– ضریب نفوذ بوتیل رابر:

$$D = 110 \times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$$

– غلظت‌های سطحی:

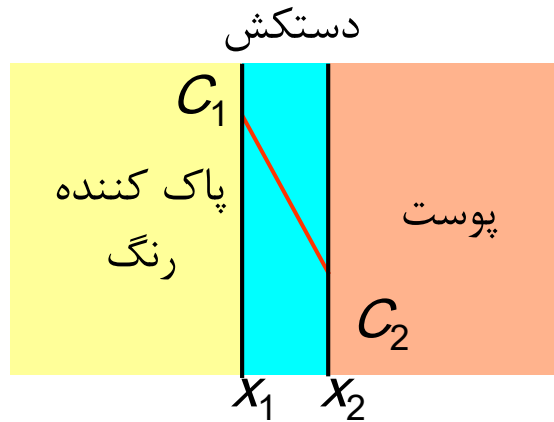
$$C_1 = 0.44 \text{ g/cm}^3$$

$$C_2 = 0.02 \text{ g/cm}^3$$



## حل مثال:

• راه حل: فرض کنید گرادیان غلظت خطی است.



$$J = -D \frac{dC}{dx} \cong -D \frac{C_2 - C_1}{x_2 - x_1}$$

Data:  $D = 110 \times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$

$$C_1 = 0.44 \text{ g/cm}^3$$

$$C_2 = 0.02 \text{ g/cm}^3$$

$$x_2 - x_1 = 0.04 \text{ cm}$$

$$J = -(110 \times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}) \frac{(0.02 \text{ g/cm}^3 - 0.44 \text{ g/cm}^3)}{(0.04 \text{ cm})} = 1.16 \times 10^{-5} \frac{\text{g}}{\text{cm}^2\text{s}}$$



## نفوذ و دما

• ضریب نفوذ با افزایش دما افزایش می یابد.

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

$D$  = [m<sup>2</sup>/s] ضریب نفوذ

$D_o$  = [m<sup>2</sup>/s] ضریب نفوذ اولیه

$Q_d$  = [J/mol or eV/atom] انرژی فعالسازی

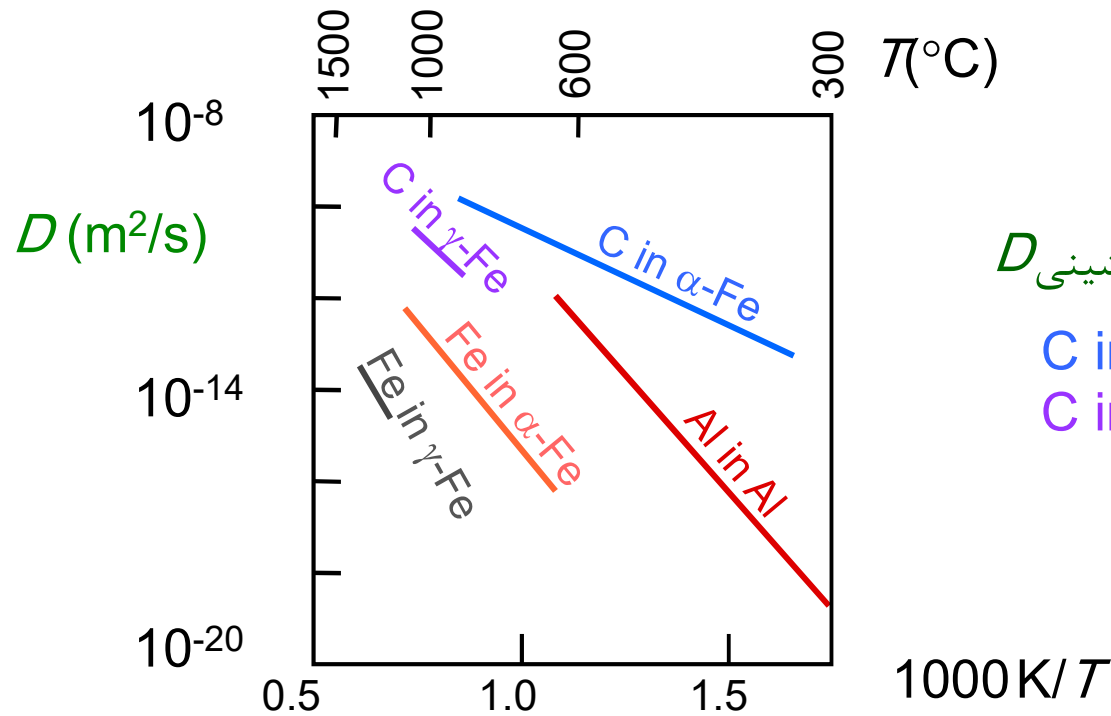
$R$  = [8.314 J/mol-K] ثابت گازها

$T$  = [K] دمای مطلق



# نفوذ و دما

D وابستگی نمایی به T دارد.



بین نشینی  $D$  >> جانشینی  $D$

$C$  in  $\alpha$ -Fe  
 $C$  in  $\gamma$ -Fe

$Al$  in  $Al$   
 $Fe$  in  $\alpha$ -Fe  
 $Fe$  in  $\gamma$ -Fe

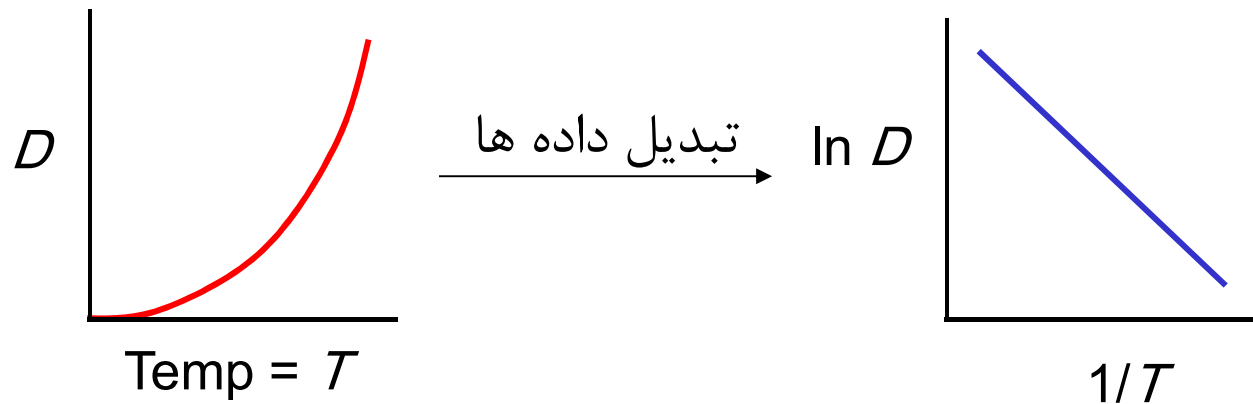


**مثال:** ضریب نفوذ در دمای ۳۰۰ درجه سانتیگراد و انرژی فعالسازی برای Si در Cu برابر است با:

$$D(300^{\circ}\text{C}) = 7.8 \times 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$$

$$Q_d = 41.5 \text{ kJ/mol}$$

ضریب نفوذ در دمای ۳۵۰ درجه سانتیگراد چقدر است؟



$$\ln D_2 = \ln D_0 - \frac{Q_d}{R} \left( \frac{1}{T_2} \right) \quad \text{and} \quad \ln D_1 = \ln D_0 - \frac{Q_d}{R} \left( \frac{1}{T_1} \right)$$

$$\therefore \ln D_2 - \ln D_1 = \ln \frac{D_2}{D_1} = -\frac{Q_d}{R} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$



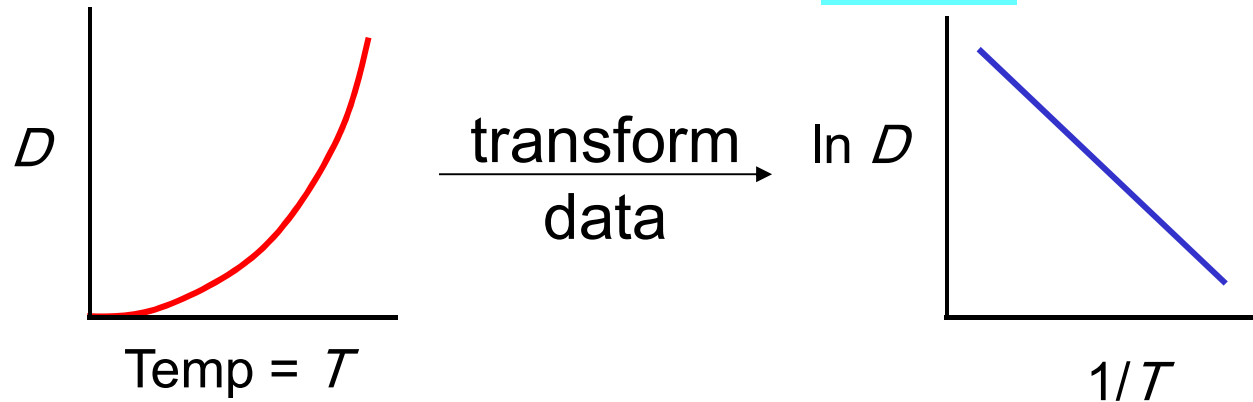


**Example:** At 300°C the diffusion coefficient and activation energy for Cu in Si are

$$D(300^\circ\text{C}) = 7.8 \times 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$$

$$Q_d = 41.5 \text{ kJ/mol}$$

What is the diffusion coefficient at 350°C?



$$\ln D_2 = \ln D_0 - \frac{Q_d}{R} \left( \frac{1}{T_2} \right) \quad \text{and} \quad \ln D_1 = \ln D_0 - \frac{Q_d}{R} \left( \frac{1}{T_1} \right)$$

$$\therefore \ln D_2 - \ln D_1 = \ln \frac{D_2}{D_1} = -\frac{Q_d}{R} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$



$$D_2 = D_1 \exp \left[ -\frac{Q_d}{R} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \right]$$

$$T_1 = 273 + 300 = 573 \text{ K}$$

$$T_2 = 273 + 350 = 623 \text{ K}$$

$$D_2 = (7.8 \times 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}) \exp \left[ \frac{-41,500 \text{ J/mol}}{8.314 \text{ J/mol-K}} \left( \frac{1}{623 \text{ K}} - \frac{1}{573 \text{ K}} \right) \right]$$

$$D_2 = 15.7 \times 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$$



## نفوذ ناپایدار

- غلظت نفوذکننده تابعی از زمان و مکان است.  $C = C(x, t)$
- در این مورد از قانون دوم فیک استفاده می شود.

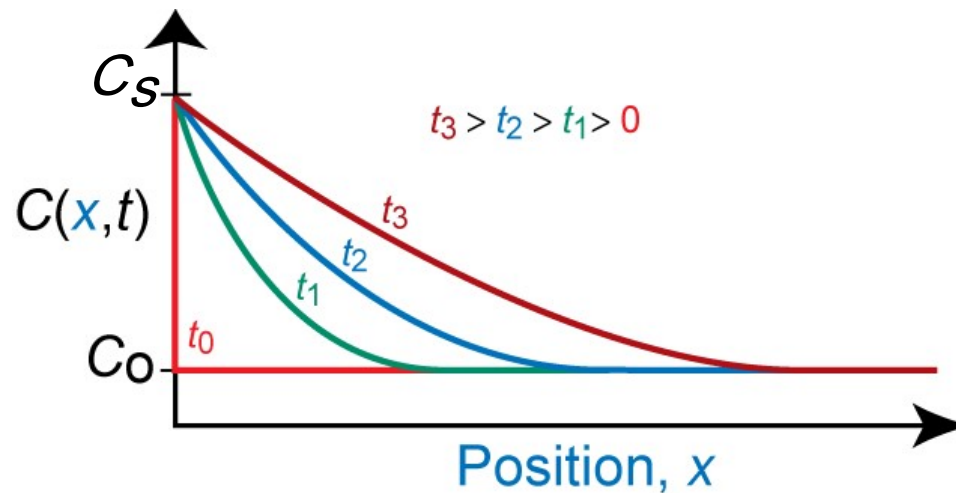
قانون دوم فیک

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



# نفوذ ناپایدار

• نفوذ مس درون میله آلومینیومی



B.C. at  $t = 0$ ,  $C = C_0$  for  $0 \leq x \leq \infty$

at  $t > 0$ ,  $C = C_s$  for  $x = 0$  (غلظت سطح ثابت)

$C = C_0$  for  $x = \infty$

حل:

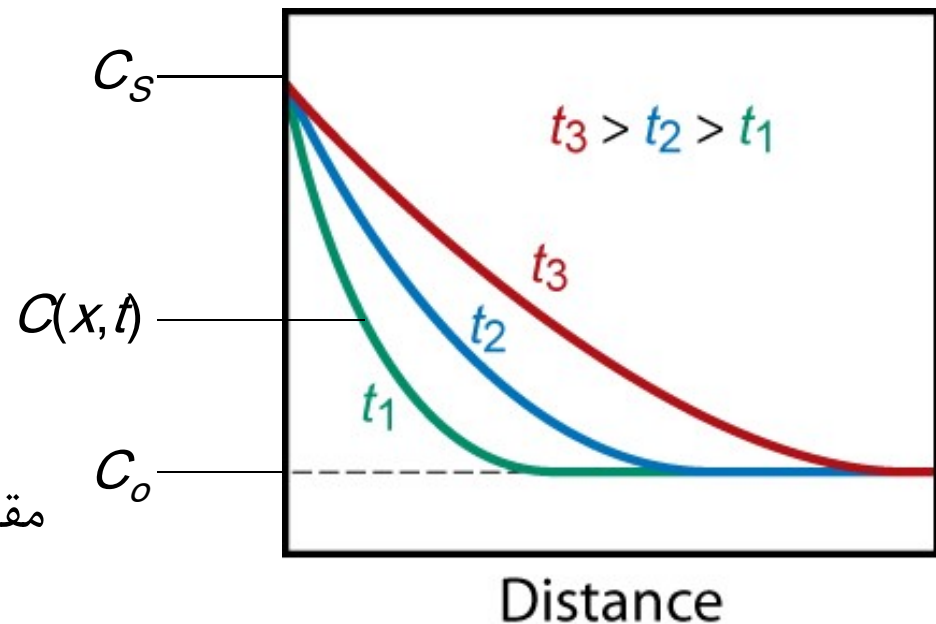
$$\frac{C(x,t) - C_o}{C_s - C_o} = 1 - \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right)$$

$C(x,t)$  = Conc. at point  $x$  at time  $t$

$\operatorname{erf}(z)$  = error function

$$= \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^z e^{-y^2} dy$$

مقادیر  $\operatorname{erf}(z)$  در جدول اسلاید بعد موجود است.



**Table 5.1** Tabulation of Error Function Values

$z$	$erf(z)$	$z$	$erf(z)$	$z$	$erf(z)$
0	0	0.55	0.5633	1.3	0.9340
0.025	0.0282	0.60	0.6039	1.4	0.9523
0.05	0.0564	0.65	0.6420	1.5	0.9661
0.10	0.1125	0.70	0.6778	1.6	0.9763
0.15	0.1680	0.75	0.7112	1.7	0.9838
0.20	0.2227	0.80	0.7421	1.8	0.9891
0.25	0.2763	0.85	0.7707	1.9	0.9928
0.30	0.3286	0.90	0.7970	2.0	0.9953
0.35	0.3794	0.95	0.8209	2.2	0.9981
0.40	0.4284	1.0	0.8427	2.4	0.9993
0.45	0.4755	1.1	0.8802	2.6	0.9998
0.50	0.5205	1.2	0.9103	2.8	0.9999



## نفوذ ناپایدار

- **مثال:** یک آلیاژ فولاد با ساختار FCC که در ابتدا دارای غلظت اولیه ۰/۲٪ وزنی کربن می باشد، در دمای بالا کربونیزه شده تا غلظت کربن سطح آن به ۱٪ وزنی برسد. اگر بعد از ۴۹/۵ ساعت غلظت کربن در عمق ۴ میلیمتری به ۰/۲٪ وزنی برسد، دمای فرایند کربونیزه کردن را تعیین کنید.

- **حل:** از معادله زیر استفاده می شود:

$$\frac{C(x,t) - C_o}{C_s - C_o} = 1 - \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right)$$



$$\frac{C(x,t) - C_o}{C_s - C_o} = 1 - \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right)$$

–  $t = 49.5 \text{ h}$

$x = 4 \times 10^{-3} \text{ m}$

–  $C_x = 0.35 \text{ wt}\%$

$C_s = 1.0 \text{ wt}\%$

–  $C_o = 0.20 \text{ wt}\%$

$$\frac{C(x,t) - C_o}{C_s - C_o} = \frac{0.35 - 0.20}{1.0 - 0.20} = 1 - \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right) = 1 - \operatorname{erf}(z)$$

$\therefore \operatorname{erf}(z) = 0.8125$





حال می بایست از جدول، مقدار  $z$  را برای تابع خطای  $0.8125$  تعیین کنیم. برای این کار درونیابی بصورت زیر انجام می شود:

$z$	$\text{erf}(z)$
0.90	0.7970
$z$	<b>0.8125</b>
0.95	0.8209

$$\frac{z - 0.90}{0.95 - 0.90} = \frac{0.8125 - 0.7970}{0.8209 - 0.7970}$$

$$z = 0.93$$

حال  $D$  را تعیین می کنیم:

$$z = \frac{x}{2\sqrt{Dt}} \Rightarrow D = \frac{x^2}{4z^2t}$$

$$\therefore D = \left( \frac{x^2}{4z^2t} \right) = \frac{(4 \times 10^{-3} \text{ m})^2}{(4)(0.93)^2 (49.5 \text{ h})} \frac{1 \text{ h}}{3600 \text{ s}} = 2.6 \times 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$$



## ادامه حل:

- از معادله روبرو برای تعیین دما استفاده می شود:

$$T = \frac{Q_d}{R(\ln D_o - \ln D)}$$

از جداول برای نفوذ کربن در آهن FCC داریم:

$$D_o = 2.3 \times 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$$

$$Q_d = 148,000 \text{ J/mol}$$

$$\therefore T = \frac{148,000 \text{ J/mol}}{(8.314 \text{ J/mol} \cdot \text{K})(\ln 2.3 \times 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s} - \ln 2.6 \times 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s})}$$

$$T = 1300 \text{ K} = 1027^\circ\text{C}$$



## مثال: پوشش محافظ شیمیایی

- متیلن کلراید ماده مرسوم پاک کننده رنگ می باشد. از طرف هم می تواند جذب پوست شود. بنابراین وقتی با این مواد کار می شود، بایستی از دستکش های محافظ استفاده شود.
- اگر از دستکشهای بوتیل رابر استفاده شود (با ضخامت ۴۰۰ میکرومتر)، زمان گذار (tb) مثلا زمانی که طول میکشد متیلن کلراید به دست برسد چقدر است؟
- داده ها:

– ضریب نفوذ بوتیل رابر:

$$D = 110 \times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$$



## مثال: پوشش محافظ شیمیایی

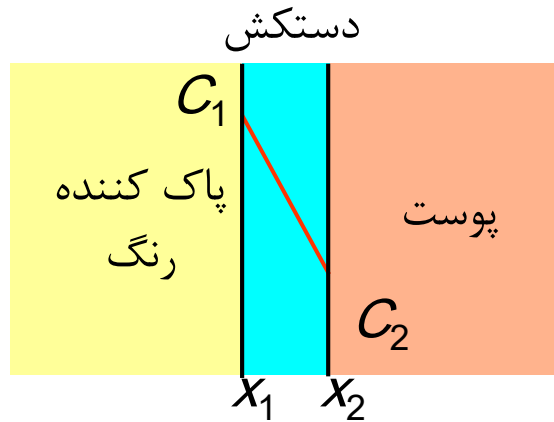
• **حل:** فرض کنید گرادیان غلظت خطی است.

$$t_b = \text{زمان گذار}$$

$$t_b = \frac{l^2}{6D}$$

$$l = x_2 - x_1 = 0.04 \text{ cm}$$

$$D = 110 \times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$$



$$t_b = \frac{(0.04 \text{ cm})^2}{(6)(110 \times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s})} = 240 \text{ s} = 4 \text{ min}$$

**مثال** چرخ دنده ای را در نظر بگیرید که قرار است سخت کاری سطحی شود. آن دارای غلظت کربن آن یکنواخت 0.25 wt% بوده و در دمای 950 °C کربوریزه می شود. اگر غلظت سطح آن ناگهان 1.2 wt% شود چه مدت طول می کشد که غلظت کربن در فاصله 0.5 mm زیر سطح به 0.8 wt% برسد. فولاد را نیمه بی نهایت در نظر گرفته و  $D = 1.6 \times 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$  است.

$$C_0 = 0.25 \text{ wt\% C}$$

$$C_s = 1.20 \text{ wt\% C}$$

$$C_x = 0.80 \text{ wt\% C}$$

$$x = 0.50 \text{ mm} = 5 \times 10^{-4} \text{ m}$$

$$D = 1.6 \times 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$$

$$\frac{C_x - C_0}{C_s - C_0} = \frac{0.80 - 0.25}{1.20 - 0.25} = 1 - \text{erf} \left[ \frac{(5 \times 10^{-4} \text{ m})}{2\sqrt{(1.6 \times 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s})(t)}} \right]$$

$$0.4210 = \text{erf} \left( \frac{62.5 \text{ s}^{1/2}}{\sqrt{t}} \right)$$

$z$	$\text{erf}(z)$
0.35	0.3794
$z$	0.4210
0.40	0.4284

$$\frac{z - 0.35}{0.40 - 0.35} = \frac{0.4210 - 0.3794}{0.4284 - 0.3794}$$

$$z = 0.392$$

$$\frac{62.5 \text{ s}^{1/2}}{\sqrt{t}} = 0.392$$

$$t = \left( \frac{62.5 \text{ s}^{1/2}}{0.392} \right)^2 = 25,400 \text{ s} = 7.1 \text{ h}$$

