

Difuzija u metalima i metalnim legurama

Pomahač, Marin

Undergraduate thesis / Završni rad

2019

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Metallurgy / Sveučilište u Zagrebu, Metalurški fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:115:151687>

Rights / Prava: [In copyright](#)/[Zaštićeno autorskim pravom.](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2024-07-12**



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
METALURŠKI FAKULTET
UNIVERSITY OF ZAGREB
FACULTY OF METALLURGY

Repository / Repozitorij:

[Repository of Faculty of Metallurgy University of Zagreb - Repository of Faculty of Metallurgy University of Zagreb](#)



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
METALURŠKI FAKULTET

Marin Pomahač

ZAVRŠNI RAD

Sisak, rujan 2019.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
METALURŠKI FAKULTET

Marin Pomahač

DIFUZIJA U METALIMA I METALNIM LEGURAMA

ZAVRŠNI RAD

Voditelj rada: izv.prof.dr.sc. Anita Begić Hadžipašić

Stručni voditelj rada: Sandra Brajčinović, mag. ing. met.

Članovi povjerenstva za ocjenu i obranu završnog rada:

1. izv.prof.dr.sc. Ljerka Slokar Benić, Sveučilište u Zagrebu Metalurški fakultet – predsjednica
2. izv.prof.dr.sc. Anita Begić Hadžipašić, Sveučilište u Zagrebu Metalurški fakultet – članica
3. doc.dr.sc. Ivana Ivanić, Sveučilište u Zagrebu Metalurški fakultet – članica
4. prof.dr.sc. Stjepan Kožuh, Sveučilište u Zagrebu Metalurški fakultet – zamjenski član

Sisak, rujan 2019.

Zahvala

Zahvaljujem se svojoj voditeljici izv.prof.dr.sc. Aniti Begić Hadžipašić na savjetima, odvojenom vremenu i trudu pri izradi ovog rada, te stručnoj voditeljici Sandri Brajčinović, mag. ing. met. na savjetima i pomoći.

Posebno hvala mojim roditeljima i obitelji bez čije podrške i razumijevanja ne bih uspio.



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
METALURŠKI FAKULTET

UNIVERSITY OF ZAGREB
FACULTY OF METALLURGY

IME: MARIN
PREZIME: POMAHAČ
MATIČNI BROJ: B-2312/11

Na temelju članka 19. stavak 2. Etičkog kodeksa Sveučilišta u Zagrebu dajem sljedeću

IZJAVU O IZVORNOSTI

Izjavljujem da je moj **završni** / diplomski / doktorski rad pod naslovom:

DIFUZIJA U METALIMA I METALNIM LEGURAMA

izvorni rezultat mojeg rada te da se u izradi istoga nisam koristio drugim izvorima osim onih koji su u njemu navedeni.

Sisak, 30. rujan 2019.

(vlastoručni potpis)

Izrazi koji se koriste u ovoj Izjavi, a imaju rodno značenje, koriste se neutralno i odnose se jednako i na ženski i na muški rod.

Sveučilište u Zagrebu Metalurški fakultet
Aleja narodnih heroja 3; p.p.1; HR - 44103 Sisak
tel.: +385(0)44 533378; 533379; 533380; 533381
faks: +385(0)44 533378
e-mail: dekanat@simet.hr; url: www.simet.unizg.hr

SAŽETAK

DIFUZIJA U METALIMA I METALNIM LEGURAMA

U ovom radu definiran je pojam difuzije te su navedene i pobliže objašnjene vrste difuzijskih procesa. Također su prikazani različiti mehanizmi difuzije karakteristični u metalima i metalnim legurama te su navedene direktne i indirektno metode mjerenja difuzije. Definiran je koeficijent difuzije kao mjera brzine difuzije te je opisana njegova ovisnost o temperaturi, tlaku i obliku kristalne rešetke. Navedeni su Fickovi zakoni difuzije za stacionarno i nestacionarno stanje te su istaknuti primjeri primjene difuzije u metalurgiji.

Ključne riječi: metali, difuzija, koeficijent difuzije, kristalna rešetka, Fickovi zakoni difuzije

ABSTRACT

DIFFUSION IN METALS AND METAL ALLOYS

In this paper, the term diffusion is defined and the types of diffusion processes are listed and explained in more detail. Various diffusion mechanisms characteristic of metals and metal alloys are also presented and direct and indirect methods of diffusion measurement are given. The diffusion coefficient is defined as a measure of the diffusion rate and its dependence on the temperature, pressure and shape of the crystal lattice is described. Fick's laws of diffusion for stationary and non-stationary states are given, and examples of applications of diffusion in metallurgy are highlighted.

Keywords: metals, diffusion, diffusion coefficient, crystal lattice, Fick's laws of diffusion

Popis slika

Slika 1. Prikaz građe atoma [7].....	2
Slika 2. Prikaz nastanka ionske veze između atoma natrija i klora [9].....	3
Slika 3. Nastanak kovalentne veze u molekuli vodika [10].....	4
Slika 4. Prikaz strukture metalne veze [11].....	4
Slika 5. Kubična volumno centrirana struktura : a) prostorna rešetka s označenom kristalnom ćelijom, b) elementarna ćelija, c) elementarna ćelija prikazana modelom sfera [16].....	7
Slika 6. Prikaz intersticijskih šupljina u kubičnoj volumno centriranoj ćeliji: a) tetraedrijske i b) oktaedrijske [17].....	8
Slika 7. Kubična plošno centrirana struktura: a) prostorna rešetka s označenom kristalnom ćelijom, b) elementarna ćelija, c) elementarna ćelija prikazana modelom sfera [16].....	8
Slika 8. Prikaz intersticijskih šupljina u kubičnoj plošno centriranoj ćeliji: a) tetraedrijske i b) oktaedrijske [17].....	9
Slika 9. Heksagonska struktura: a) prostorna rešetka s označenom kristalnom ćelijom, b) elementarna ćelija [16], c) elementarna ćelija prikazana modelom sfera [18].....	9
Slika 10. Prikaz intersticijskih šupljina u heksagonskoj gusto slaganoj ćeliji: a) tetraedrijske i b) oktaedrijske [17].....	10
Slika 11. Slaganje slojeva atoma kubičnog volumno centriranog sustava [19].....	10
Slika 12. Slaganje slojeva atoma: a) heksagonske gusto složene i b) kubične plošno centrirane kristalne rešetke [20].....	11
Slika 13. Prikaz čvrste otopine željeza, ugljika i ostalih legirajućih elemenata (čelik) [21].	12
Slika 14. Kretanje dislokacijske ravnine [24].....	13
Slika 15. Faze stvaranja zrna u metalu [21].....	14
Slika 16. Prikaz usahlina na metalnom odljevku [26].....	14
Slika 17. Prikaz plinova zarobljenih tijekom skrućivanja metala [28].....	15
Slika 18. Pukotine u zoni utjecaja topline zavara [29].....	15
Slika 19. Mikrografija uključka (pijesak) u sivom lijevu [30].....	16
Slika 20. Uključak troske u metalu [31].....	16

Slika 21. a) Difuzija plina kroz metalnu ploču, b) profil koncentracije difuzije [16].....	18
Slika 22. Prikaz promjene koncentracijskog gradijenta s promjenom vremena [16].....	20
Slika 23. Mehanizam odvijanja difuzije putem praznih mjesta [21].....	21
Slika 24. Migracija atoma i pripadajuća energija [33].....	21
Slika 25. Difuzija dvostrukim praznim mjestima u gustoj strukturi [34].....	22
Slika 26. Mehanizam odvijanja difuzije pomoću intersticijskih atoma [22].....	22
Slika 27. Prikaz difuzije po granici zrna i po dislokaciji [34].....	23
Slika 28. Fisherov model difuzije po granici zrna [34].....	24
Slika 29. Ilustracija Harrisonovih A, B i C režima u polikristalima [34].....	25
Slika 30. Smoluchowskijev model dislokacije u obliku cijevi [34].....	26
Slika 31. Prikaz monosloja pri: a) različitoj prekrivenosti površine adatomske i istoj prekrivenosti supstrata, b) različitoj prekrivenosti površine adatomske i supstrata [36].....	29
Slika 32. Prikaz površine s označenim defektima [36].....	29
Slika 33. Grafički prikaz samodifuzije u metalima s volumno centriranom rešetkom [32]	32
Slika 34. Prikaz samodifuzije u α - i β – fazama titana [34].....	33
Slika 35. Dijagram samodifuzije u monokristalima Zn, In i Sn paralelno i okomito na osi ravnine [34].....	33

Popis tablica

Tablica 1. Svojstva elementarnih čestica koje grade atom [6].....	2
Tablica 2. Prikaz kristalnih sustava i pripadajućih elementarnih ćelija [15].....	6
Tablica 3. Koeficijenti difuzije za određene elemente [21].....	19
Tablica 4. Uvjeti kinetičkih režima [34].....	27

Popis oznaka, kratica i pokrta

Popis oznaka

a	- parametar ćelije, radijus dislokacije
A	- površina
c, c_A, c_B, c_{gb}	- koncentracija
\bar{c}	- prosječna koncentracija
d	- razmak granica zrna
D	- koeficijent difuzije
D_0	- preeksponencijalni faktor
D_d	- koeficijent difuzije dislokacije
D_{eff}	- efektivni koeficijent difuzije
D_{gb}	- koeficijent difuzije po granici zrna
E_a	- energija aktivacije
g	- udio atomskih mjesta u granici zrna
g	- volumni udio dislokacija
J	- difuzijski tok
K	- veličina uredenosti
M	- molarna masa
n	- broj atoma u ćeliji
P	- gustoća slaganja
q	- numerički faktor ovisan o obliku zrna
Q	- energija difuzije
R	- oopća plinska konstanta
r_a	- radijus atoma
r_o	- radijus oktaedrijske šupljine
r_t	- radijus tetraedrijske šupljine
t	- vrijeme
T	- apsolutna temperatura
T_t	- temperatura taljenja
v	- učestalost atomskih skokova
$x, x_A, x_B,$	- položaj u smjeru x
y	- položaj u smjeru y
z	- broj susjednih mjesta
z	- položaj u mjeru z , dubina prodiranja difuzije
α	- numerički parametar
β	- Le Claire-ov parametar
δ	- širina granice zrna
Δ	- omjer D_{gb} i D
η	- direktna difuzija u zrno
ξ	- doseg difuzije iz granice zrna u zrno

ρ_d - duljina dislokacijskih linija
 Λ - prosječna udaljenost dislokacija

Popis kratica

itd. - i tako dalje
npr. - naprimjer

Popis pokrata

AES - Auger electron spectroscopy
BCC - Body Centered Cubic
EMPA - Electron microprobe analysis
FCC - Face Centered Cubic
KB - koordinacijski broj
MBS - Mössbauer spectroscopy
ML - monolayer
NMR - Nuclear magnetska resonance
NRA - Nuclear reaction analysis
QENS - Quasielastic neutron scattering
RBS - Rutherford *Backscattering spectrometry*
SIMS - *Secondary-ion mass spectrometry*

SADRŽAJ

Zahvala

Izjava o izvornosti

Sažetak

Abstract

Popis slika

Popis tablica

Popis oznaka, kratica i pokrata

1. UVOD	1
2. ATOM I KEMIJSKE VEZE	2
2.1. Ionska veza.....	3
2.2. Kovalentna veza.....	3
2.3. Metalna veza.....	4
2.4. Van der waalsova veza.....	5
2.5. Vodikova veza	5
3. KRISTALNA STRUKTURA METALA I LEGURA	5
3.1. Kristalna rešetka i kristalni sustavi.....	5
3.2. Greške kristalne rešetke.....	11
4. DIFUZIJA	17
4.1. Fickovi zakoni difuzije.....	17
4.2. Difuzija u volumenu.....	20
4.3. Difuzija po granicama zrna i dislokacijama.....	23
4.4. Difuzija na površini metala.....	28
4.5. Čimbenici koji utječu na brzinu difuzije.....	31
4.6. Metode mjerenja difuzije	34
4.7. Primjena difuzije u metalurgiji.....	35
5. ZAKLJUČAK	36
6. LITERATURA	37
Životopis.....	40

1. UVOD

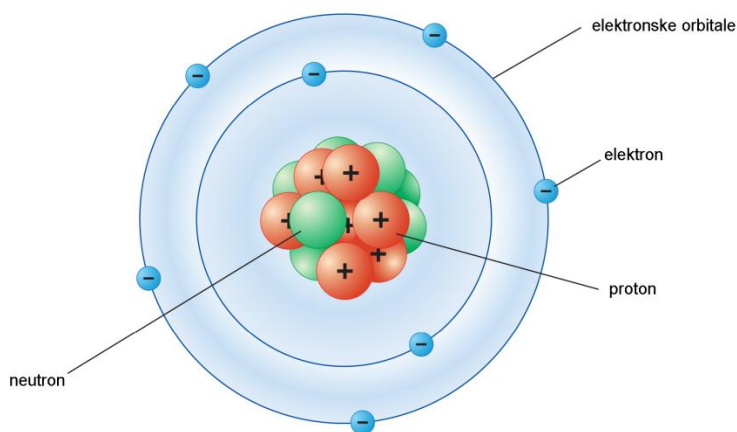
Moglo bi se reći da je metalurgija zaslužna za napredak civilizacije i današnji svakodnevni život. Prvi pomak je bio prije otprilike 6000 godina, kada je pračovjek otkrio i počeo obrađivati bakar i od njega izrađivati predmete, ostavivši kamen iza sebe [1]. Otkrićem mogućnosti legiranja prije oko 5500 godina pračovjek je stvorio broncu, koja je imala superiornija svojstva nad bakrom, te ga je počeo koristiti za nakit, oruđe i oružje [2]. Zatim je oko 850. godine prije Krista počelo željezno doba i željezo je ostalo glavni materijal za proizvodnju oruđa i oružja [3], sve dok Bessemerov postupak nije potaknuo razvoj tehnologije i masovnu proizvodnju čelika. Konstantni napredak u saznanjima o metalima doveo je do spoznaje o difuziji [4].

Znanost o difuziji počela je u 19. stoljeću i premda je već postojala spoznaja o difuziji, uvelike je napredovala kada je Adolf Fick postavio fenomenološke zakone difuzije. Matematička rješenja počela su u devetnaestom stoljeću postavljanjem rubnih uvjeta za rješavanje jednadžbe difuzije. Bitniji napredak došao je otkrićem radioaktivnih izotopa kojima se mogla pratiti difuzija u metalima te izradom difuzijskih profila. Danas su tehnologija i metode mjerenja difuzije toliko napredovale da smo u mogućnosti promatrati gibanje individualnih atoma u kristalnoj rešetci [5].

Unazad nekoliko godina tražili su se novi način za što jeftinijom izradom dijelova kompleksnih oblika, te je došlo do velikog napretka na poručju 3-D printanja metala. Isprva je ovaj postupak bio skup, te se koristio samo za izradu prototipova dijelova, ali napretkom konkurentskih tehnologija danas je relativno dostupan, te dovoljno istražen da se sa sigurnošću koristi čak i za proizvodnju raketnih i avio-komponenta. Po svojoj kompleksnosti ovo je savršen primjer upotrebe difuzijskih procesa.

2. ATOM I KEMIJSKE VEZE

Atom je najmanja građevna jedinica tvari koja se ne može dalje rastavljati kemijskom reakcijom. Sastoji se od pozitivno nabijene jezgre u kojoj se nalaze proton i neutron te od negativno nabijenog elektronskog omotača u kojem kruže elektroni (slika 1). Zbroj naboja u atomu je uvijek jednak nuli, što znači da broj pozitivno nabijenih protona jezgre odgovara broju negativno nabijenih elektrona u elektronskom omotaču. Promjer atoma iznosi od 0,05 do 0,3 nm, dok je masa cijelog atoma koncentrirana u jezgri zbog male mase elektrona, što je vidljivo iz tablice 1 [6].



Slika 1. Prikaz građe atoma [7]

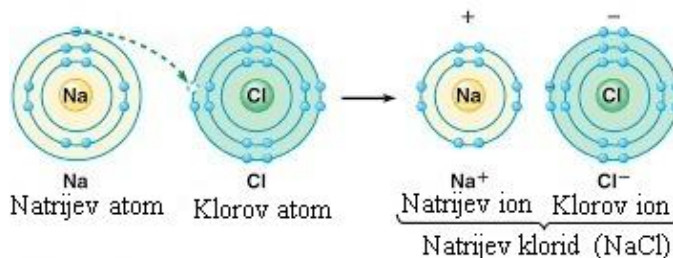
Tablica 1. Svojstva elementarnih čestica koje grade atom [6]

Naziv	Simbol	Apsolutna masa	Relativna atomska masa	Naboj
Proton	p	$1,673 \cdot 10^{-27}$ kg	1,007276	+
Neutron	n	$1,675 \cdot 10^{-27}$ kg	1,008665	0
Elektron	e	$9,109 \cdot 10^{-31}$ kg	0,000549	-

Kemijska veza je veza kojom se iskazuju kemijska svojstva između atoma i određuje međusobni prostorni razmještaj atoma. Atomi se međusobno spajaju pomoću valentnih elektrona kako bi stvorili energetski stabilniji sustav. Stoga, energija valentnih elektrona određuje koja će veza nastati. Tri su najznačajnije vrste veza: ionska, kovalentna i metalna, a postoje još i Van der Waalsova i vodikova veza, kao predstavnici slabijih kemijskih veza [6].

2.1. Ionska veza

Ionska veza javlja se u spojevima elemenata visoke elektronegativnosti i elemenata visoke elektropozitivnosti, odnosno između elemenata koji se nalaze lijevo i desno u periodnom sustavu [6]. Atomi alkalijskih i zemnoalkalijskih metala poprimaju konfiguraciju inertnog plina tako da se oslobađaju suvišnih elektrona i stvaraju u nekom spoju jednovalentne (alkalne) ili dvovalentne (zemnoalkalne) katione. Prijelazom jednog elektrona s alkalnog metala na atom halogena u vanjskim elektronskim ljuskama nastaje stabilnija konfiguracija nego što bi bila u oba nepovezana atoma. Slika 2 prikazuje shemu elektronskih konfiguracija u ionima natrija i klora, pri čemu elektronska konfiguracija u ionu natrija odgovara neonu, a u ionu klora argonu. Uslijed suprotnih naboja oba su iona vezana ionskom vezom koja nastaje kao rezultat međusobnih privlačnih sila između iona, što pak određuje čvrstoću veze [8].



Slika 2. Prikaz nastanka ionske veze između atoma natrija i klora [9]

2.2. Kovalentna veza

Kovalentna veza karakteristična je za međusobno spajanje nemetala, elemenata smještenih na desnoj strani periodnog sustava. Veza se ostvaruje tako da svaki atom posudi po jedan elektron stvarajući elektronski par koji pripada i jednom i drugom atomu, te oba atoma time ostvaruju stabilnu elektronsku konfiguraciju plemenitog plina [6]. To je najrašireniji oblik kemijske veze među atomima. Ako u nekom spoju nema dovoljno elektrona da se jednostavnom vezom spare svi elektroni, u određenim slučajevima 2 atoma mogu imati zajednička 2 do 3 elektronska para, čime ostvaruju dvostruke i trostruke veze [8]. Najjednostavniji primjer je stvaranje kovalentne veze u molekuli vodika (slika 3).

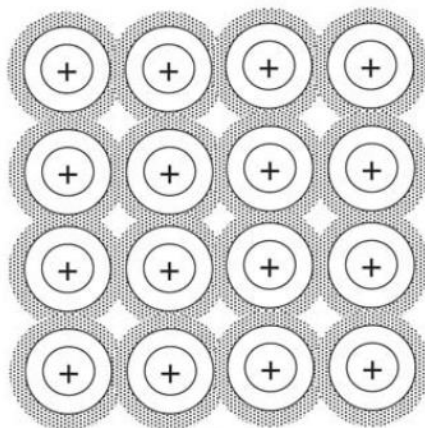


Slika 3. Nastanak kovalentne veze u molekuli vodika [10]

Karakteristike kovalentne veze su: valentnost, zasićenost i usmjerenost. Valentnost je sposobnost atoma da tvori kemijsku vezu, a zasićenost kovalentne veze se očituje u postizanju energetski najpovoljnije elektronske konfiguracije kovalentnog spoja. Usmjerenost kovalentne veze u prostoru odnosi se na međusobni odnos atoma u molekuli koji ovisi o elektrostatskim odbijanjima elektronskih parova u molekuli i broju zajedničkih i slobodnih elektronskih parova oko središnjeg atoma [10].

2.3. Metalna veza

Metalna veza karakteristična je za vezu između metala, tj. vezu elemenata s lijeve strane i sredine periodnog sustava. Posebna je po tome što atomi imaju uređenu strukturu koja se ponavlja te tako čine kristalnu rešetku. Pri tome, postoje "slobodni" valentni elektroni koji nisu vezani za jedan atom, već se lako kreću kroz kristalnu rešetku [6]. Kod metalne veze svaki atom daje svoje valentne elektrone čineći elektronski oblak okružen pozitivno nabijenim metalnim ionima, kako je to prikazano na slici 4.



Slika 4. Prikaz strukture metalne veze [11]

To znači da valentne elektrone dijele svi atomi. Pozitivno nabijeni ioni se jednoliko odbijaju, te se ravnomjerno raspoređuju u negativno nabijenom elektronskom oblaku. Pozitivni ioni koji čine trodimenzionalnu kristalnu strukturu okruženi su negativnim elektronskim oblakom, čime snažna elektronska privlačnost drži metal u cjelini. Zbog toga što valentni elektroni više nisu vezani za određeni pozitivni ion i mogu se slobodno gibati među ostalim pozitivnim ionima, metali imaju sposobnost visoke električne i toplinske vodljivosti [11].

2.4. Van der Waalsova veza

Van der Waalsove veze su vrsta slabih kemijskih veza i ostvaruju se međudjelovanjima dipol–ion, dipol-dipol i inducirani dipol-ion [12]. Naime, dipolne molekule posjeduju puno slabije vanjsko električno polje od električnog polja iona, ali ipak uzrokuje privlačenje dipolnih molekula. Karakteristika Van der Waalsovih sila je njihov porast s porastom veličine molekula. Van der Waals je uočio da su međumolekularne sile mnogo slabije od međuatomnih i djeluju samo kada su molekule međusobno zbijene [6].

2.5. Vodikova veza

Vodik se veže s jako elektronegativnim elementima poput fluora, kisika i dušika. Takva vrsta vezivanja naziva se vodikova veza i ona može biti intermolekularna, ako povezuje pojedine molekule, ili intramolekularna, ako povezuje atomske grupe unutar jedne molekule [8]. Znači, vodik je sposoban stvoriti samo jednu kovalentnu vezu, a druga veza koju tvori je vodikova veza [13].

3. KRISTALNA STRUKTURA METALA I LEGURA

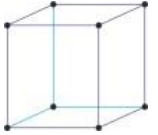
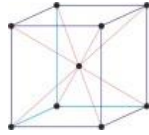
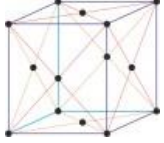
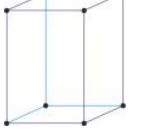

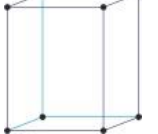

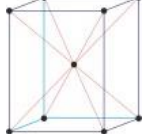

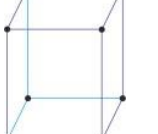
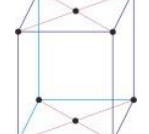



3.1. Kristalna rešetka i kristalni sustavi

Strukturu kristalnih tvari je najjednostavnije opisati promatrajući njenu osnovu, koju kod kristalinih tvari čini elementarna ćelija. Elementarna ćelija čini trodimenzionalnu osnovu koja se preslikava u svim smjerovima te čini kristalnu strukturu [14]. Kod predočavanja kristalne strukture ili elementarne ćelije, atome prikazujemo sferama ili točkama koje predstavljaju njihov položaj. Elementarna ćelija se sastoji od točaka kristalne rešetke koje predstavljaju mjesta atoma ili iona.

Elementarna ćelija je određena parametrima kristalne rešetke koji su: duljine tri stranice na osima (a, b, i c) te kutovima koje te osi zatvaraju (α , β , γ) [14].

S obzirom na parametre rešetke, postoji 7 kristalnih sustava, te 14 različitih elementarnih ćelija koje se ujedno nazivaju i Bravaisove ćelije (tablica 2) [14].

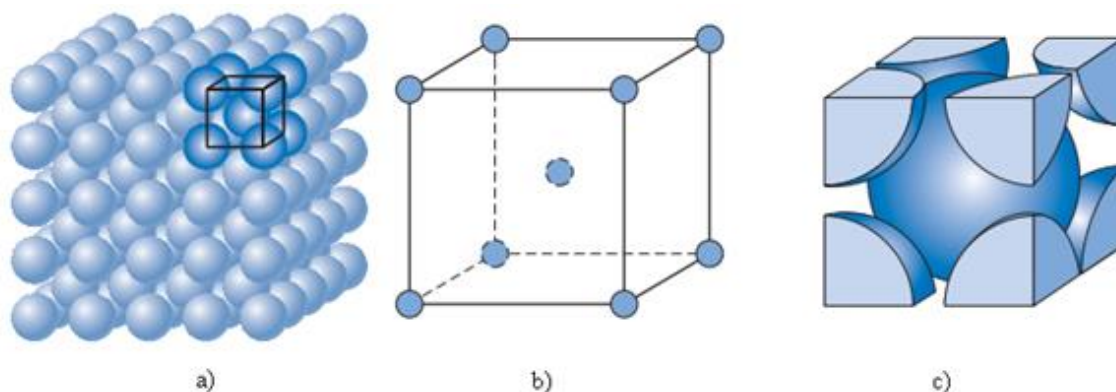
Tablica 2. Prikaz kristalnih sustava i pripadajućih elementarnih ćelija [15]

Kristalni sustav/Osi/Kutevi	Elementarne ćelije			
Kubični $a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	 Jednostavna	 Volumno centrirana	 Plošno centrirana	
Tetragonski $a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	 Jednostavna	 Volumno centrirana		
Rompski $a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	 Jednostavna	 Bazno centrirana	 Volumno centrirana	 Plošno centrirana
Monoklinski $a \neq b \neq c$ $\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$	 Jednostavna		 Bazno centrirana	
Triklnski $a \neq b \neq c$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$	 Triklnska			
Heksagonski $a = b \neq c$ $\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120$	 Heksagonska			
Romboedrijski $a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$	 Romboedrijska			

Kod metala najčešće nalazimo tri elementarne ćelije kristala: kubičnu volumno centriranu strukturu, kubičnu plošno centriranu te heksagonsku gusto složenu strukturu. Za jasnije predočavanje odnosa atoma u jediničnoj ćeliji, atome predočavamo kao sfere (slika 5 c).

Kubična volumno centrirana struktura

Kod kubične volumno centrirane (eng. Body Centered Cubic - bcc) strukture (slika 5 a), elementarna ćelija (slika 5 b) je definirana s ukupno devet atoma, jednog u središtu, te osam koji ga okružuju i čija središta čine vrhove kubične ćelije [14].



Slika 5. Kubična volumno centrirana struktura: a) prostorna rešetka sa označenom kristalnom ćelijom, b) elementarna ćelija, c) elementarna ćelija prikazana modelom sfera [16]

Međutim, broj atoma n u ćeliji iznosi 2 jer (slika 5 c) uz središnji atom još svaki od osam atoma koji izgrađuju ćeliju njoj pripadaju s $1/8$ svog volumena, kao i svakoj susjednoj ćeliji. Duljina brida, odnosno parametar ćelije a iznosi:

$$a = 4 \cdot r_a / \sqrt{3} \quad (1)$$

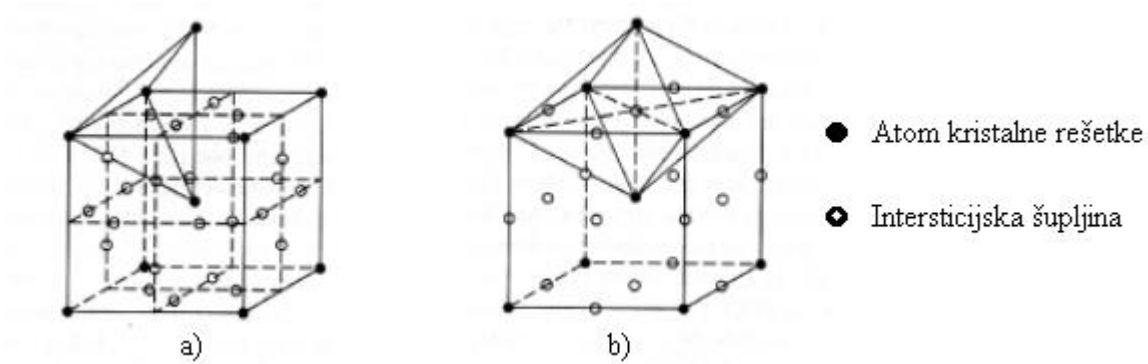
gdje je r_a radijus atoma. Koordinacijski broj, KB , nam govori koliko atom ima najbližih susjednih atoma na jednakoj udaljenosti, što za volumno kubičnu strukturu iznosi 8. Gustoća slaganja atoma P je omjer volumena atoma koji zauzimaju u elementarnoj ćeliji u odnosu na ukupni volumen elementarne ćelije, koji kod kubične volumno centrirane ćelije iznosi 0,68. Kristalne strukture također sadrže i intersticijske šupljine (slika 6) koje se nalaze u slobodnom prostoru između atoma, a u koje se mogu smjestiti mali atomi drugih elemenata, te one mogu biti:

- tetraedrijska šupljina, koju okružuje četiri atoma.

Kubična volumno centrirana ćelija sadrži dvanaest tetraedrijskih (slika 6 a) i šest oktaedrijskih šupljina (slika 6 b), a njihov odnos radijusa atoma i šupljina je dan jednadžbama 2 i 3 [14]:

$$r_i = 0,291 \cdot r_a \quad (2)$$

$$r_o = 0,255 \cdot r_a \quad (3)$$



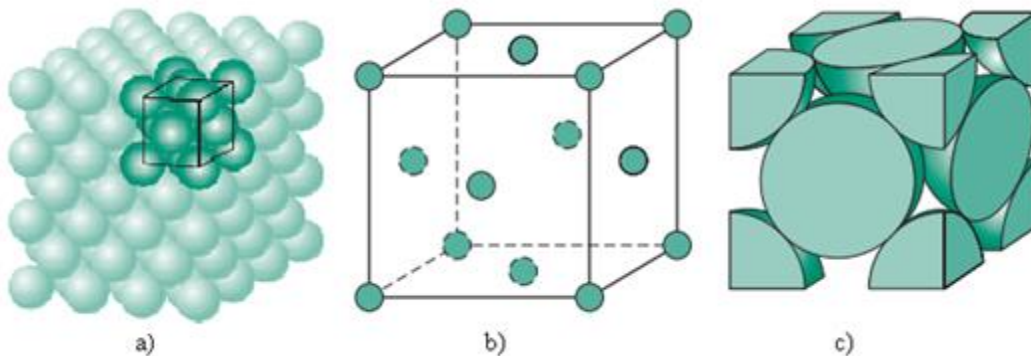
Slika 6. Prikaz intersticijskih šupljina u kubičnoj volumno centriranoj ćeliji: a) tetraedrijske i b) oktaedrijske [17]

Kubična plošno centrirana struktura

Kubična plošno centrirana (eng. Face Centered Cubic - fcc) struktura (slika 7 a) ima elementarnu ćeliju (slika 7 b) sastavljenu od ukupno četrnaest atoma; osam atoma na vrhovima kocke te po jedan u sredini svake njene stranice. Broj atoma n u ćeliji (vidljivo na slici 7 c) je 4 (osam atoma na vrhovima sa $\frac{1}{8}$ volumena, te šest atoma u sredini svake strane s $\frac{1}{2}$), a parametar ćelije je dan kao:

$$a = 2 \cdot r_a / \sqrt{2} \quad (4)$$

koordinacijski broj KB iznosi 12, a popunjenost rešetke P je 0,74 [14].

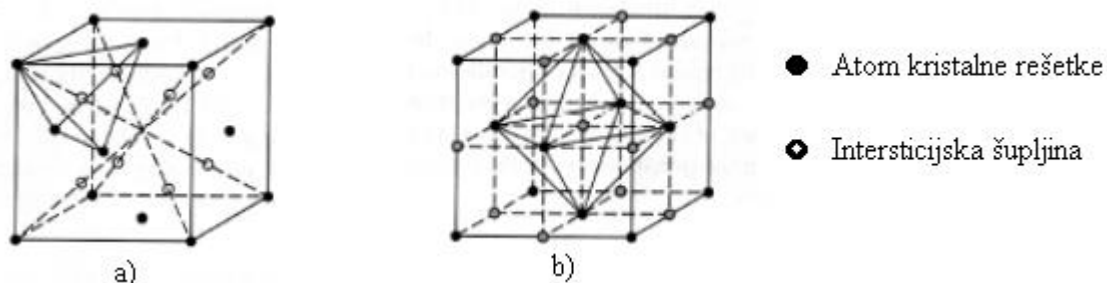


Slika 7. Kubična plošno centrirana struktura: a) prostorna rešetka s označenom kristalnom ćelijom, b) elementarna ćelija, c) elementarna ćelija prikazana modelom sfera [16]

Kubična plošno centrirana ćelija sadrži osam tetraedrijskih (slika 8 a) i četiri tetraedrijske šupljine (slika 8 b), s odnosom atomskih radijusa atoma i šupljina danih jednadžbama 5 i 6 [14]:

$$r_t = 0,23 \cdot r_a \quad (5)$$

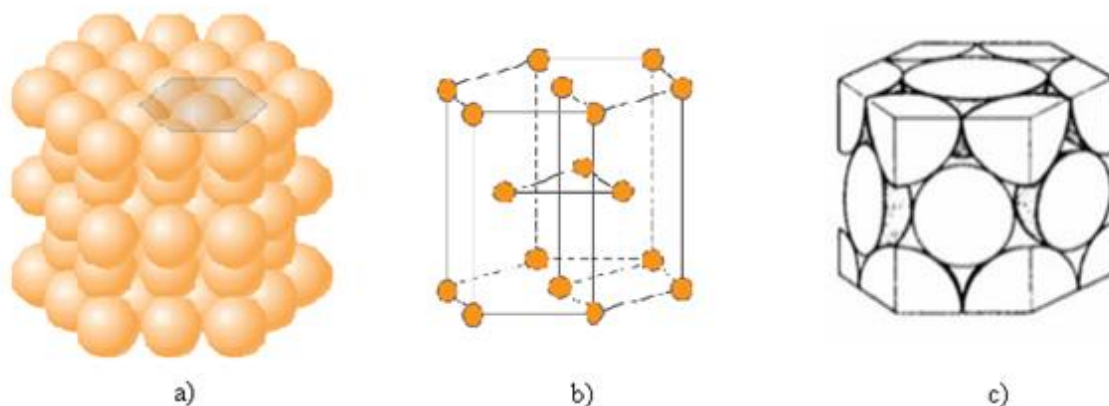
$$r_o = 0,41 \cdot r_a \quad (6)$$



Slika 8. Prikaz intersticijskih šupljina u kubičnoj plošno centriranoj ćeliji: a) tetraedrijske i b) oktaedrijske [17]

Heksagonska gusto složena struktura

Heksagonska struktura (slika 9 a) izgrađena je od sedamnaest atoma, sedam na gornjoj i sedam na donjoj bazi te tri u unutrašnjosti. U elementarnoj ćeliji (slika 9 a) broj atoma n (vidljivo iz slike 9 c) iznosi 6 (šest atoma na gornjoj i šest na donjoj bazi sudjeluju s $\frac{1}{6}$ atoma, dva atoma u centru baza svaki s $\frac{1}{2}$ te tri u unutrašnjosti ćelije sudjeluju u cijelosti), parametar elementarne ćelije a je $2R$, kordinacijski broj KB je 12, a P je 0,74 [14].

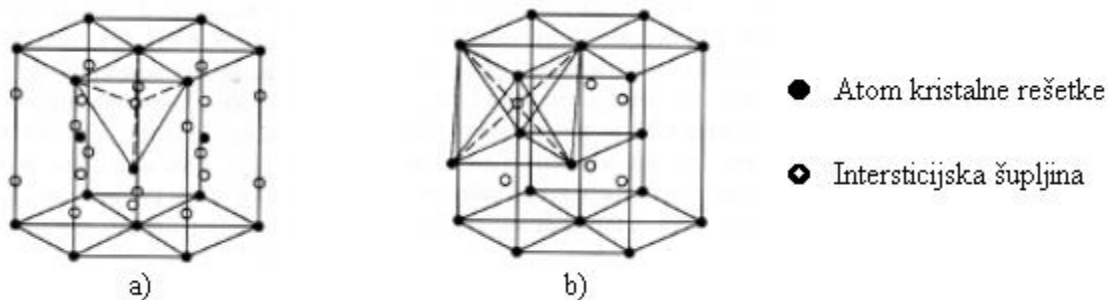


Slika 9. Heksagonska struktura: a) prostorna rešetka s označenom kristalnom ćelijom, b) elementarna ćelija [16], c) elementarna ćelija prikazana modelom sfera [18]

Heksagonska ćelija sadrži dvanaest tetraedrijskih (slika 10 a) i šest oktaedrijskih (slika 10 b) šupljina, s odnosom šupljina i atomskih radijusa danih jednačbama 7 i 8 [14]:

$$r_t = 0,225 \cdot r_a \quad (7)$$

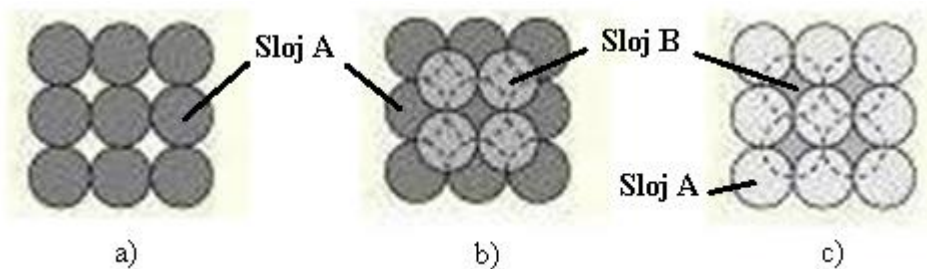
$$r_o = 0,414 \cdot r_a \quad (8)$$



Slika 10. Prikaz intersticijskih šupljina u heksagonskoj gusto slaganoj ćeliji: a) tetraedrijske i b) oktaedrijske [17]

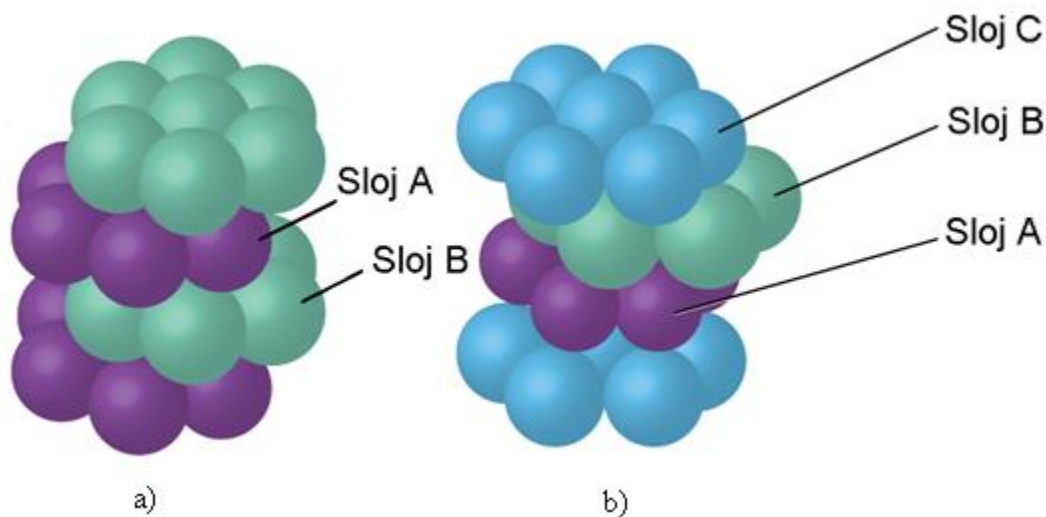
Slaganje slojeva atoma

Pošto metalna veza nema usmjereni karakter poput kovalentne, trudi se što kompaktnije posložiti svoje atome u prostornoj rešetki. Kada govorimo o vrsti kristalne rešetke, popunjenost kristalne ćelije je posljedica slaganja slojeva atoma.



Slika 11. Slaganje slojeva atoma kubičnog volumno centriranog sustava [19]

Promatrajući volumno centriranu kubičnu ćeliju, koja ima popunjenost rešetke $P = 0,68$, te nije gusto popunjena poput heksagonske i kubične plošno centrirane rešetke, vidimo da atomi prvog sloja (slika 11 a) čine pravilnu kristalnu ravninu koju ćemo nazvati A, te da su atomi drugog sloja (slika 11 b) položeni u udubine između atoma prvog sloja, praveći novu, identičnu atomsku ravninu koju ćemo označiti kao B. Treći sloj je točno iznad prvoga (slika 11 c), pa njega također označavamo s A. Time možemo vidjeti da je slaganje atoma u volumno centriranoj kubičnoj ćeliji redoslijedom ABABABA... [14].



Slika 12. Slaganje slojeva atoma: a) heksagonske gusto složene i b) kubične plošno centrirane kristalne rešetke [20]

Heksagonska i kubična plošno centrirana rešetka su gusto složene, ali su kod heksagonske strukture (slika 12 a) prvi i treći sloj jedan iznad drugoga, što znači da heksagonska rešetka ima slaganje slojeva tipa ABABA..., dok kubična plošno centrirana struktura (slika 12 b) ima tri sloja, pa je slaganje tipa ABCABCABC... [14].

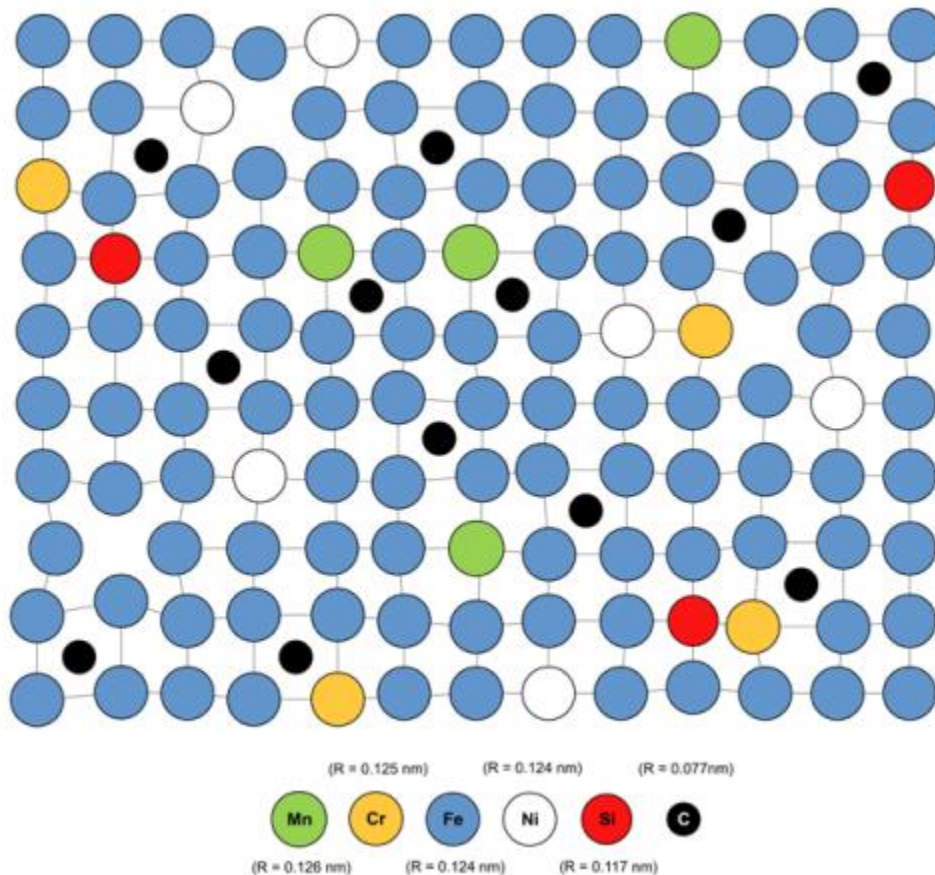
3.2. Greške kristalne rešetke

Metali sadrže brojne nesavršenosti koji se smatraju greškama ili defektima idealne kristalne rešetke. Greške kristalne rešetke se mogu klasificirati po više parametara, ali najčešće se dijele prema geometrijskim parametrima, na:

- točkaste greške (nul-dimenzionalni defekti),
- linijske greške (jedno-dimenzionalni defekti),
- površinske greške (dvo-dimenzionalni defekti) i
- volumne greške (tro-dimenzionalni defekti)

Točkaste greške

Točkasti defekti se smatraju atomskim diskontinuitetom, što znači da se povezuju s atomskim mjestima na način da čine kristalnu rešetku heterogenom, kako je vidljivo na slici 13 [21].



Slika 13. Prikaz čvrste otopine željeza, ugljika i ostalih legirajućih elemenata (čelik) [21].

- Glavne vrste su [21]:
- prazna mjesta (jednostruka i višestruka),
 - substitucijski atomi,
 - intersticijski atomi i
 - kombinirani defekti (Shottky i Frenkel).

Prazna mjesta

Kako i samo ime govori prazna mjesta označavaju mjesta u kristalnoj rešetci koja bi trebala sadržavati atome, ali su prazna. Atom koji se nalazio na toj poziciji smješten je na susjedno atomsko mjesto gdje se mogao lako smjestiti.

Kao što je vidljivo iz slike 13, praznina u kristalnoj rešetci uzrokuje distorziju zbog atoma koji okružuju prazno mjesto, te ulaze u dio slobodnog prostora potisnuti elektromagnetskim poljima susjednih atoma koji ga zauzimaju [21]. Za razliku od ostalih kristalnih grešaka prazna mjesta su termodinamički stabilna te se smatra da ne postoje kod apsolutne nule, već da nastaju s porastom temperature, i da im se daljnjim porastom temperature koncentracija

povećava. Kod dovoljno visokih temperatura dolazi do stvaranja dvostrukih praznih mjesta [22].

Supstitucijski atomi

Ove greške se događaju kada se atom osnovnog metala u kristalnoj rešetki zamijeni atomom drugog elementa. Ako zamjenski atom ima veći radijus od atoma osnovnog metala, deformirat će kristalnu rešetku istiskujući susjedne atome (npr. Mn), a ako je manji onda će se kristalna rešetka deformirati tako da mu približi susjedne atome i kompenzira prazninu uzrokovanu razlikom radijusa (npr. Si). Ako je zamjenski atom jednakog radijusa kao atom osnovnog metala (npr. Fe i Ni), neće biti deformacije u kristalnoj rešetki [21].

Intersticijski atomi

Nastaju tako što u kristalnu rešetku uđe atom malog radijusa (npr. ugljika), te zauzme intersticijske šupljine između atoma metala kristalne rešetke [21]. Vrlo mali atomi se mogu otopiti čak i u krutom γ -Fe, kao npr. C i N, te omogućavaju naugličavanje i nitriranje [22].

Kombinirani defekti

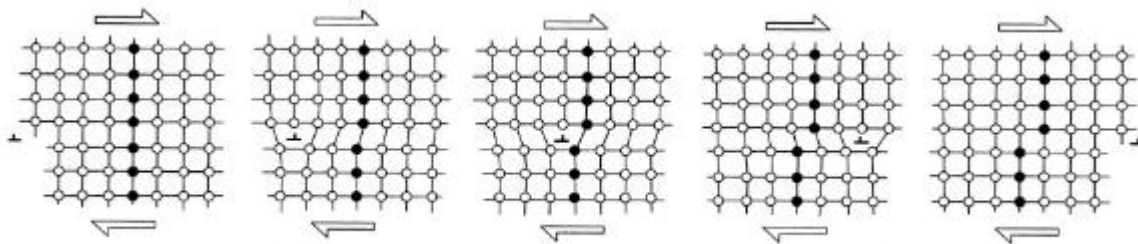
Kao kombinirani defekti su poznati Schottkyjev defekt i Frenkelov defekt.

Schottkyjevi defekti najčešće nastaju zbog unutarnjih naprezanja u metalu, tako što atom izađe na površinu, a stvoreno prazno mjesto "putuje" u metal.

Frenkelov defekt nastaje tako da atom kristalne rešetke bude istisnut iz svog mjesta u intersticijsku šupljinu, čime nastaju prazno mjesto i intersticijski atom [23].

Linijske greške

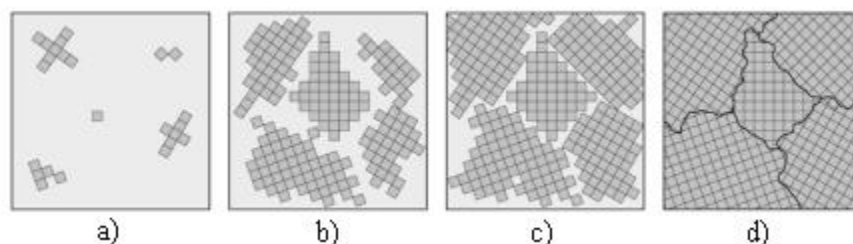
Kao predstavnici linijskih defekata navode se dislokacije. Kako je vidljivo iz slike 14 dislokacije nastaju kada smična naprezanja u materijalu uzrokuju klizanje ravnina kristala tijekom čega dolazi dolazi do pucanja veza i ponovnih spajanja sa susjednom ravninom, pri čemu jedna polovica ravnine ostane nesparena. Ta nesparena ravnina seže u dubinu koliko je široka smicajna zona deformacije. Uzroci nastanka dislokacija mogu biti naprezanja tijekom skrućivanja taline, plastična deformacija, puzanje materijala i dr. [21].



Slika 14. Kretanje dislokacijske ravnine [24]

Površinske greške

U površinske greške ubrajaju se granice zrna koje se mogu opisati na sljedeći način: hlađenjem taline na određenim mjestima dolazi do dovoljnog pothlađenja za stvaranje klice koja daljnjim hlađenjem prelazi u embrij. Iz embrija se razvija kristal (slika 15 a), koji se dalje hladi i širi kristalnu strukturu u svim smjerovima, a koja je ovdje predstavljena pravokutnicima (slika 15 b), dokle god ima dovoljno mjesta za rast (slika 15 c). Na kraju dolazi do kontakta susjednih kristala, ali zbog različitih smjerova rasta kristala nastaje vidljiva zona neslaganja koja omeđuje svako zrno, te se naziva granica zrna (slika 15 d) [14].



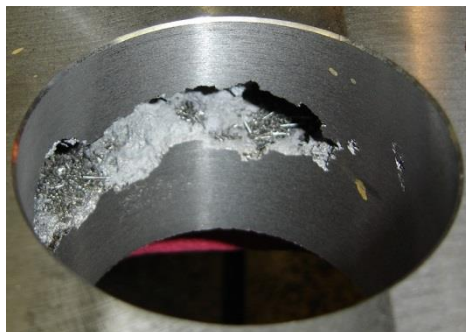
Slika 15. Faze stvaranja zrna u metalu [21]

Volumni defekti

U volumne greške, tj. defekte ubrajamo usahline, poroznost, pukotine i uključke.

Usahline

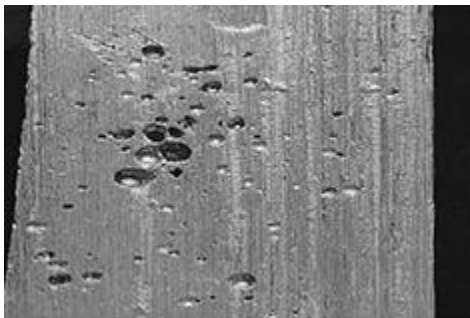
Usahline nastaju pri lijevanju kod loše konstruiranih kalupa (slika 16). Nakon što se talina ulije u kalup, metal se hladi i dolazi do skrućivanja metala. Hlađenje se odvija na površinama gdje je talina u kontaktu s kalupom prema sredini taline. Zbog razlike u volumenu metala u tekućem i krutom stanju, (volumen taline je veći od volumena metala u čvrstom stanju) na mjestima gdje se talina najsporiije skrućuje nastaju šupljine, koje nazivamo usahlinama [25].



Slika 16. Prikaz usahline na metalnom odljevku [26]

Poroznost

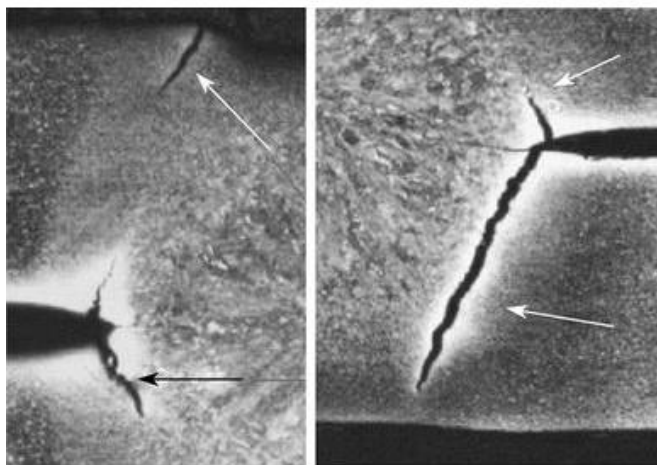
Poroznost metala je posljedica zarobljenih plinova u kalupu tijekom skrućivanja metala (slika 17). Neki od razloga može biti sporo punjenje kalupa talinom, pri čemu se dio taline skrutne prije potpunog ispunjavanja kalupa i zaostali mjehurići plina ne mogu pobjeći, ili zbog male propusnosti u kalupnoj mješavini, i slično [27].



Slika 17. Prikaz plinova zarobljenih tijekom skrućivanja metala [28]

Pukotine

Pukotine u metalu najčešće nastaju zbog naprezanja materijala. Uzroci mogu biti razni: naprezanja tijekom skrućivanja metala iz taline, velike razlike u naprezanjima na površini i u unutrašnjosti materijala, zamor materijala uslijed dinamičkih naprezanja, naprezanje u zavaru (slika 18) i drugo [23].



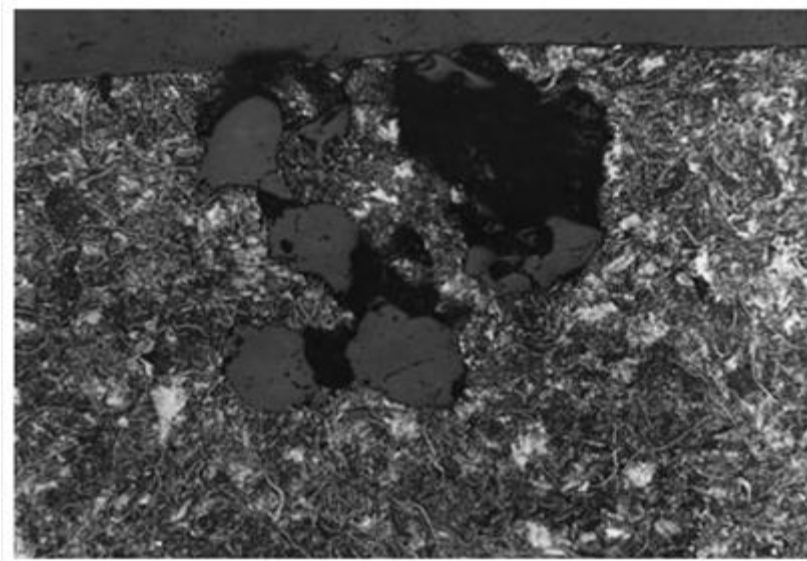
Slika 18. Pukotine u zoni utjecaja topline zavara [29]

Uključci

Uključci su najčešće nemetalni i mogu nastati tijekom proizvodnje ili tijekom lijevanja metala, a oni su [25]:

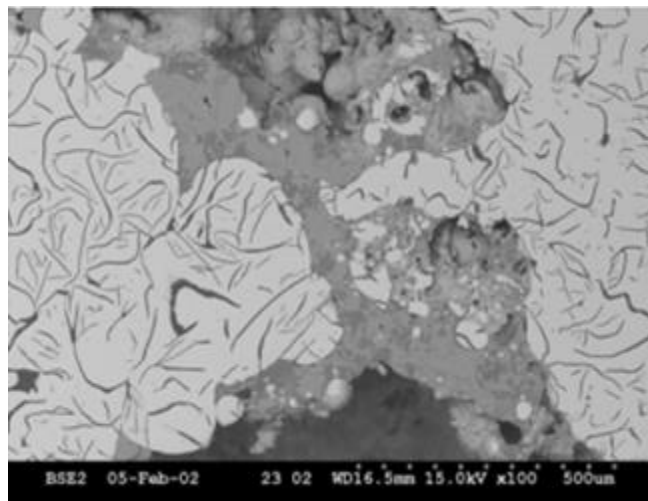
- oligoelementi zaostali tijekom rafinacije metala (npr. sumpor, fosfor),

- čestice kalupnog ili jezgrenog materijala koje je talina erodirala tijekom izlivanja u kalup (slika 19),



Slika 19. Mikrografija uključka (pijesak) u sivom lijevu [30]

- čestice troske ili vatrostalnog materijala koje su iz lonca s talinom ušle u kalup (slika 20).



Slika 20. Uključak troske u metalu [31]

4. DIFUZIJA

Difuzija je pojava transporta materije nasumičnim gibanjem atoma. Pri tome se atomi pokušavaju odmaknuti jedni od drugih i izbjeći utjecaj tuđeg elektromagnetskog polja, tj. kreću se s područja više koncentracije atoma na područje niže koncentracije, i nakon određenog vremena, ravnomjerno se raspoređuju u prostoru [14]. To vrijedi i za plinove, koji se međusobno miješaju i čiji se atomi pokušavaju ravnomjerno rasporediti u spremniku, a tako i za dvije tekućine koje se u potpunosti miješaju. Isto se događa i s metalima, samo što u metalima djeluju jake atomske veze koje pokušavaju zadržati atom u ravnotežnom položaju i spriječiti ga da napusti svoje mjesto u kristalnoj rešetci.

Difuziju možemo podijeliti prema uvjetima odvijanja difuzijskog procesa na stacionarnu i nestacionarnu, o čemu govore Fickovi zakoni difuzije. S druge strane promatrajući mjesto na kojem se odvija difuzija, difuziju možemo podijeliti na difuziju:

- u volumenu (prazna mjesta i intersticijski atomi),
- kroz dislokacije,
- po granici zrna i
- na površini metala (površinska difuzija).

4.1. Fickovi zakoni difuzije

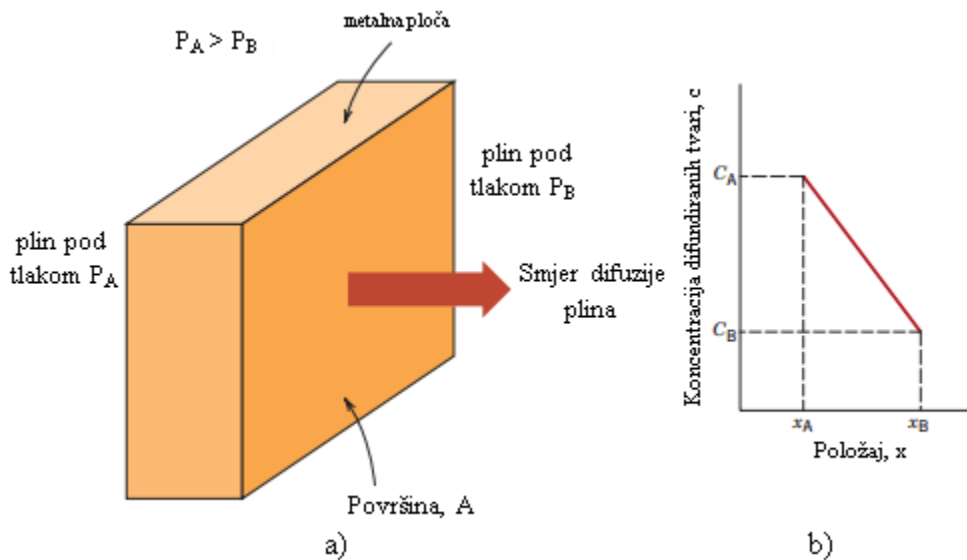
Prvi Fickov zakon

Prvi Fickov zakon opisuje difuziju pri stacionarnim uvjetima, tj. bez obzira na promjenu koncentracijskog gradijenta u odnosu na širenje difuzije.

Tok difuzije označava količinu prijenosa mase i on se može izraziti kao [14]:

$$J = \frac{dM}{dtA} \quad (9)$$

gdje je J ($\text{mol/m}^2\text{s}$) difuzijski tok, M je masa (ili broj atoma) koja difundira u jedinici vremena dt (s), dok je A površina kroz koju se odvija difuzija. Na slici 21 a vidimo pročišćavanje vodika iz zraka difundiranjem vodika kroz ploču čistog paladija.



Slika 21. a) Difuzija plina kroz metalnu ploču, b) profil koncentracije difuzije [16]

Krivulja na grafu (slika 21 b) prikazuje difuzijski profil plina kroz metalnu ploču, koji se naziva koncentracijski gradijent. Ako je koncentracijski gradijent linearan, možemo ga izraziti kao:

$$\frac{dc}{dx} = \frac{c_A - c_B}{x_A - x_B} \quad (10)$$

gdje je c_A koncentracija plina na ulaznoj površini plina, c_B koncentracija na izlaznoj površini, a x_A i x_B položaji ulazne i izlazne površine. Pošto se tok difuzije ne mijenja s promjenom vremena, ostvaren je uvjet za stacionarnu difuziju, koja se može opisati 1. Fickovim zakonom:

$$J = -D \frac{\partial c}{\partial x} \quad (11)$$

gdje je D difuzijski koeficijent (m^2/s). Negativni predznak govori da je smjer difuzije od više koncentracije vodika prema nižoj.

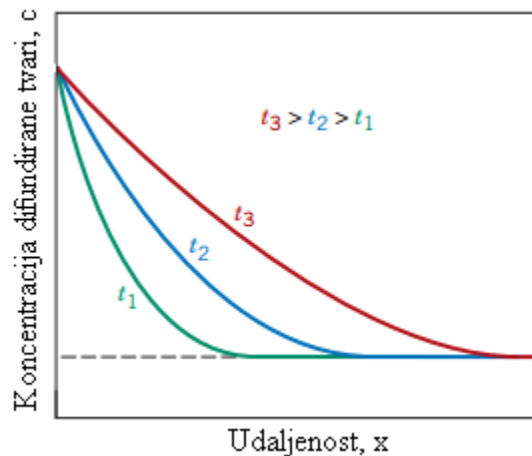
Kirkendall je primijetio da kod međudifuzije bakra i mjedi dolazi do kretanja početne granice dodira metala. Zaključak te pojave bio je da difuzivnost nije svojstvo sustava, već da različiti elementi u višekomponentnim sustavima imaju različite difuzijske koeficijente, tj. da difundiraju različitom brzinom. U tablici 3 su prikazani difuzijski koeficijenti za neke elemente te pripadajuće vrijednosti energije aktivacije [22].

Tablica 3. Koeficijenti difuzije za određene elemente [21]

Difundirajući element	Metal	Koeficijent difuzije D_0 [m ² / s]	Aktivacijska energija Q [kJ / mol]
Fe	γ -Fe	5.10	284
Fe	α -Fe	2.8	251
C	γ -Fe	2.3	148
C	α -Fe	6.2	80
N	γ -Fe	3.4	145
N	α -Fe	6.6	78
H	γ -Fe	6.3	43
H	α -Fe	1.2	15
O	α -Fe	2.0	86
Ni	γ -Fe	5.0	276
Mn	γ -Fe	3.5	282
Cr	γ -Fe	5.4	286

Drugi Fickov zakon

U praksi, većina slučajeva se odvija u nestacionarnim uvjetima, tj. kada se tok difuzije i koncentracijski gradijent mijenjaju s promjenom vremena te dolazi do nakupljanja ili smanjenja difundirajuće tvari u određenim dijelovima metala, što znači da 1. Fickov zakon više nije primjenjiv (slika 22).



Slika 22. Prikaz promjene koncentracijskog gradijenta s promjenom vremena [16]

Pri tim uvjetima možemo koristiti 2. Fickov zakon u obliku parcijalne diferencijalne jednačine:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial c}{\partial x} \right) \quad (12)$$

dok za slučaj kada je D neovisan o sastavu jednačica poprimi oblik:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad (13)$$

Rješenja 2. Fickovog zakona

S obzirom na široku primjenjivost 2. Fickovog zakona, kako bismo izračunali difuziju potrebno je definirati granične uvjete za svaki slučaj i primijeniti odgovarajuće numeričke metode rješavanja, kojih ima mnogo. Neki od primjera rješenja su [14]:

- Van Ostrand-Deweyevno rješenje kod kojeg se D smatra neovisnim o koncentraciji, a može se primijeniti na reakciju plina i čvrste tvari, pri čemu se čvrsta tvar smatra polubeskonačnom,
- Grubeovno rješenje kod kojeg se smatra da D nije funkcija sastava i da postoji topljivost komponenata u čvrstome stanju te da su čvrste tvari u kontaktu beskonačne.

4.2. Difuzija u volumenu

Ukoliko zamislimo idealnu kristalnu rešetku atom će imati određene prepreke u procesu difuzije. Jedna od prepreka su međuatomske privlačne sile koje pokušavaju atom zadržati u svom položaju. Kao druga prepreka pojavljuje se otežano gibanje atoma u gusto složenoj rešetki [22]. Zbog navedenih razloga smatra se da direktna izmjena dvaju atoma u idealnoj kristalnoj rešetki nije moguća. Međutim, ako su prisutne greške u kristalnoj rešetki, difuzija

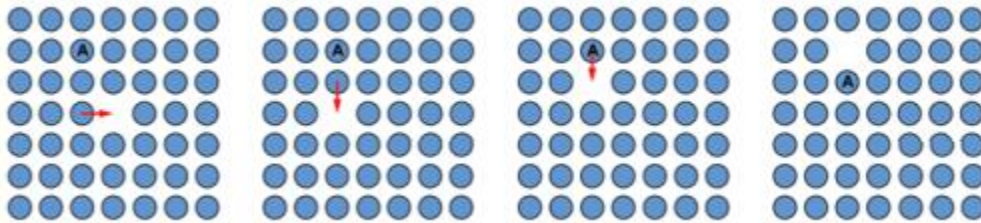
će se odvijati pomoću mehanizma koji zahtjeva malu energiju aktivacije, tj. nisku energiju savladavanja prepreke. Približna energija aktivacije se opisuje relacijom:

$$E_a = 0.14 T_t \text{ (kJ/mol)} \quad (14)$$

gdje je T_t temperatura taljenja metala u kelvinima. Stoga, difuzija u volumenu može se odvijati samo pomoću praznih mjesta (vakancija) ili intersticijskih atoma [32].

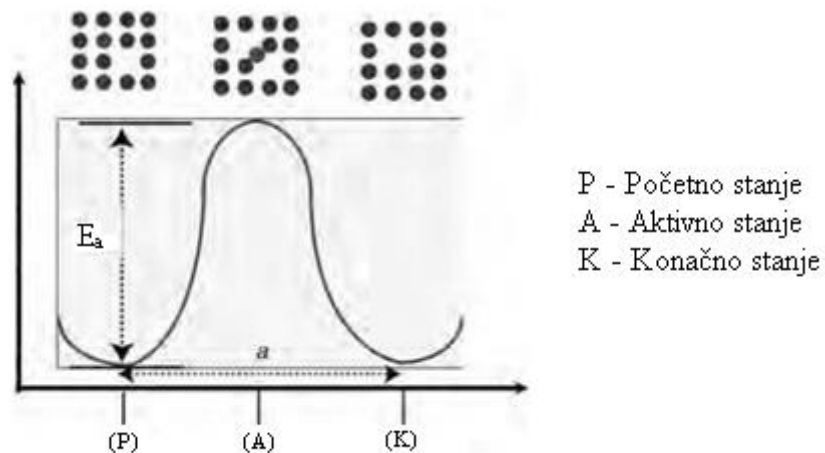
Mehanizam praznih mjesta

Na slici 23 prikazan je mehanizam odvijanja difuzije putem praznih mjesta.



Slika 23. Mehanizam odvijanja difuzije putem praznih mjesta [21]

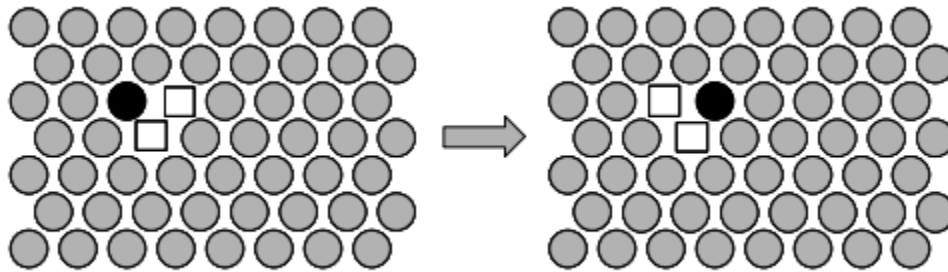
Prazno mjesto se "kreće" kroz kristalnu rešetku tako što neki od susjednih atoma postigne dovoljno energije za zauzeti prazno mjesto (E_a), te ostavi prazninu na položaju gdje se prije nalazio (slika 23 i 24). Ta praznina je ponovno dostupna svim susjednim atomima, pa tako i onome koji je prije zauzimao sada slobodno mjesto u rešetci, te postoji mogućnost da se vrati u prethodni položaj.



Slika 24. Migracija atoma i pripadajuća energija [33]

Slika 24 prikazuje također i energetska barijeru kristalne rešetke koju atom mora savladati, kako bi se mogao premjestiti sa svog položaja u rešetci na slobodno mjesto.

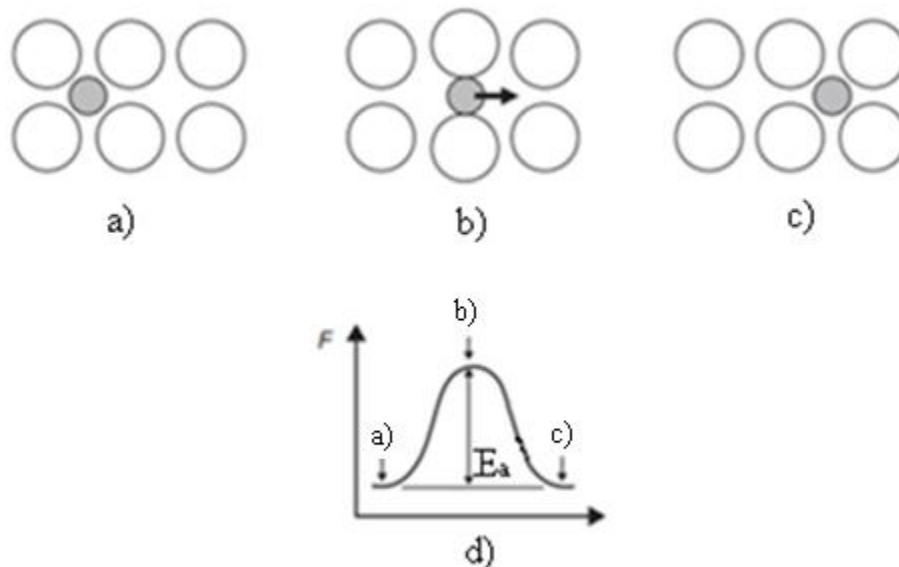
Na temperaturama iznad $2/3$ temperature tališta T_t , dolazi do spajanja praznih mjesta i formiranja dvostrukih praznih mjesta, koja pospješuju difuzivnost (slika 25). Doprinos praznih mjesta u difuziji ne premašuje 20 %.



Slika 25. Difuzija dvostrukim praznim mjestima u gustoj strukturi [34]

Intersticijski mehanizam

Atomi malih promjera poput vodika, ugljika, dušika, mogu se gibati kroz intersticijske šupljine osnovnog metala. Iako su mnogo manji i uvijek imaju slobodnu intersticijsku šupljinu, svejedno moraju razmaknuti atome osnovnog metala, te deformirati kristalnu rešetku kako bi se pomaknuli (slika 26). Za to im je potrebno savladati određenu energiju aktivacije E_a [22].



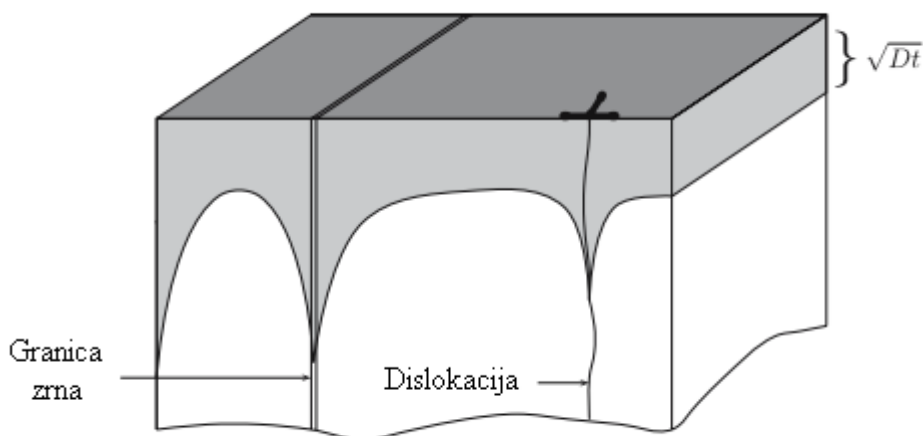
Slika 26. Mehanizam odvijanja difuzije pomoću intersticijskih atoma [22]

Eksperimentalno je otkriveno da je energija aktivacije za intersticijsku difuziju otprilike 80 kJmol^{-1} za C i N, ali mnogo manje za manji H atom [35].

4.3. Difuzija po granicama zrna i dislokacijama

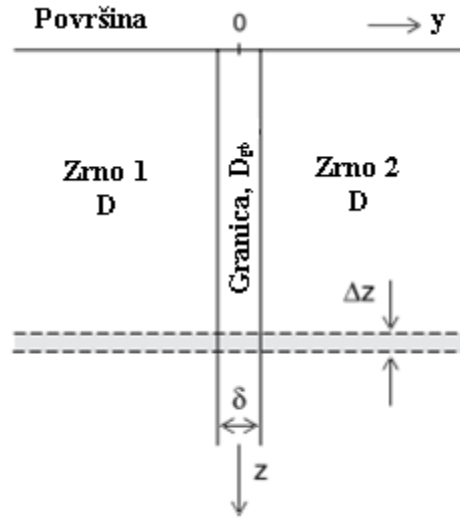
Difuzija po granicama zrna

Na slici 27 prikazan je proces difuzije po granicama zrna i dislokacijama.



Slika 27. Prikaz difuzije po granici zrna i po dislokaciji [34].

Poznato je da je difuzija po granicama zrna veća od difuzije u volumenu (kristalu) metala. Kod Fisherovog modela promatranja difuzije po izoliranoj granici zrna (slika 28), granica zrna se smatra pločom velike difuzivnosti D_{gb} širine δ , koja se nalazi između dva izotropna kristala male difuzivnosti. Difuzija se odvija istovremeno i kroz volumen i duž granice zrna [34].



Slika 28. Fisherov model difuzije po granici zrna [34]

Zbog velike brzine difuzije po granici zrna atomi napuštaju granice zrna i prelaze u susjedne kristale, povećavajući tako ukupnu količinu difuzije. Ukupna količina difundirane tvari ovisi o koncentracijama: c , koja je uspostavljena difundiranjem u kristalima preko početne površine difuzije ili sa granice zrna; i c_{gb} koja je unutar granice zrna. Difuzija se objašnjava s nekoliko parametara: ξ objašnjava doseg bočne difuzije iz granice zrna u zrno metala (slika 28) [34]:

$$\xi \equiv \frac{y - \delta/2}{\sqrt{Dt}} \quad (15)$$

gdje je y udaljenost, a \sqrt{Dt} širina difuzijske zone. Veličina η opisuje direktnu difuziju iz izvora u kristalna zrna [34]:

$$\eta \equiv \frac{z}{\sqrt{Dt}} \quad (16)$$

gdje je z udaljenost od izvora ili početne površine. Le Claire-ov parametar opisuje do koje mjere je difuzija u granici zrna povećala difuziju u kristalnoj rešetci [34]:

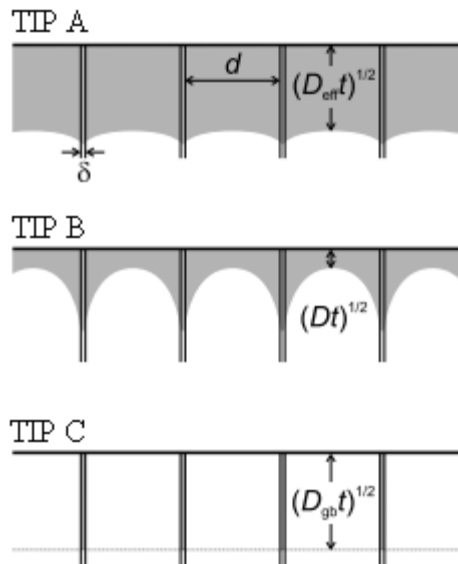
$$\beta \equiv \frac{(\Delta-1)\delta}{2\sqrt{Dt}} \approx \frac{\delta D_{gb}}{2D\sqrt{Dt}} \quad (17)$$

gdje je

$$\Delta \equiv \frac{D_{gb}}{D} \quad (18)$$

Difuzija u polikristalima (Harrison-ov model)

Ovisno o svojstvima metala i uvjetima difuzijskog žarenja kod kompleksnih mehanizama difuzije po granici zrna se mogu primijetiti različiti difuzijski režimi. Harrison je te kinetičke režime podijelio u tri grupe, tip A, tip B i tip C (slika 29) [34].



Slika 29. Ilustracija Harrisonovih A, B i C režima u polikristalima [34]

Tip A kinetičkog režima nalazimo nakon difuzijskog žarenja na visokim temperaturama, dugim vremenima žarenja i sitnozrnatim materijalima. Duljina difuzije u kristalnoj rešetci, \sqrt{Dt} , mora biti samo malo veća od razmaka d između granica zrna [34]:

$$\sqrt{Dt} \geq d/0.8 \quad (19)$$

Tada se difuzijske granice na susjednim granicama zrna preklapaju i difuzijski atom može posjetiti mnogo zrna i granica zrna tijekom eksperimenta.

S makroskopskog stajališta polikristal se pokorava Fickovom zakonu za homogeni medij s efektivnim difuzijskim koeficijentom D_{eff} . Potonji predstavlja težinski prosjek difuzivnosti kristalne rešetke D i granične difuzivnosti D_{gb} . U slučaju samo-difuzije, Hart je predložio efektivnu difuzivnost za dislocirane kristale. Modificirano za difuziju u polikristalima približni izraz za efektivnu difuzivnost dan je kao [34]:

$$D_{eff} = gD_{gb} + (1 - g)D \quad (20)$$

gdje je količina g udio atomskih mjesta u granici zrna polikristala, koji se može napisati kao [34]:

$$g = \frac{q\delta}{d} \quad (21)$$

gdje je q numerički faktor ovisan o obliku zrna. Na primjer, $q = 1$ za paralelne granice zrna i $q = 3$ za kubična zrna.

Tip B kinetike se može susresti kod barem jedne od sljedećih situacija [34]:

- difuzijsko žarenje na nižim temperaturama,
- relativno kratka vremena žarenja,
- materijali s dovoljnom veličinom zrna.

Tip C kinetike odgovara uvjetima gdje izostaje difuzija iz kristalne rešetke te se difuzija odvija samo po kristalnim rešetkama ne ulazeći u susjedna zrna. To se može povezati s difuzijskim žarenjem pri dovoljno niskim temperaturama ili dovoljno kratkim vremenima difuzijskog žarenja. Ovdje vrijedi [34]:

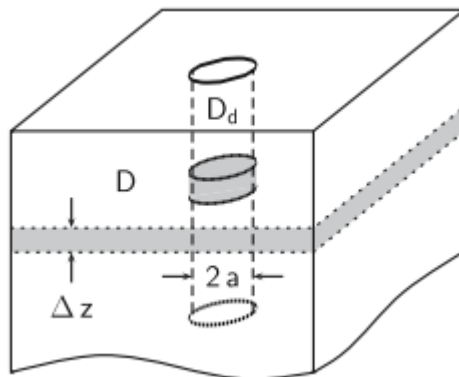
$$\sqrt{Dt} \ll s\delta \quad (22)$$

gdje je $s\delta$ efektivna širina. Pomoću C tipa kinetike može se izračunati koeficijent difuzije D_{gb} , jer za razliku od A i B tipa, u C tipu ne dolazi do difuzije sa zrnom metala.

Difuzija po dislokacijama

Dislokacije omogućuju jednostavnije puteve za difuziju od kristalne rešetke, tako da se kroz dislokaciju atomi mogu gibati mnogo brže.

Smoluchowski je iznio najjednostavniji model za promatranje difuzijskih svojstava dislokacija (slika 30), u kojem se dislokacije promatraju kao cijev radijusa a , s time da se vrijednost a najčešće pretpostavlja da je 0,5 nm. Prema ovome modelu ne može se jednostavno izraziti D_d , ali je analogan Fisherovom modelu za difuziju po granici zrna.



Slika 30. Smoluchowskijev model dislokacije u obliku cijevi [34]

Dislokacijska gustoća se označava ρ_d i ona odgovara ukupnoj duljini dislokacijskih linija u jedinici volumena kristala. Prosječna duljina dislokacija u žarenom materijalu iznosi oko $10 \text{ km} / \text{cm}^3$, dok kod visoko deformiranih metala može doseći i 10^5 do $10^6 \text{ km} / \text{cm}^3$.

Prosječna udaljenost između dislokacija se označava sa Λ i ovisi o načinu na koji su dislokacije raspoređene. Prosječna udaljenost dislokacija se računa [34]:

$$\Lambda = \frac{K}{\sqrt{\rho_d}} \quad (23)$$

gdje je K veličina uređenosti. Npr. za kvadratni raspored paralelnih dislokacija $K = 1$, dok je za heksagonalni raspored $K = \sqrt{3}/2$.

Kod difuzije po dislokacijama kao i kod difuzije po granici zrna razlikujemo tri kinetička režima, a pojavljivanje određenog režima ovisi o razmaku dislokacija i duljini difuzije u kristalnoj rešetci (tablica 4) [34].

Tablica 4. Uvjeti kinetičkih režima [34]

Tip kinetičkog režima	A	B	C
Uvjet	$\sqrt{Dt} > \Lambda$	$a \ll \sqrt{Dt} \ll \Lambda$	$a > \sqrt{Dt}$

Kod A tipa režima područja difuzije se jako preklapaju, kod B tipa je preklapanje zanemarivo, dok je kod C tipa difuzija ograničena samo na jezgru dislokacije i karakterizirana je radijusom dislokacije a [34].

Uvjeti tipa A vrijede za duga difuzijska žarenja i visoke difuzijske gustoće. Pošto je difuzija u ovom tipu kombinacija difuzije u kristalnoj rešetci i difuzije po dislokaciji, računamo efektivni difuzijski koeficijent D_{eff} koji je težinski prosjek D i D_d , prema jednadžbi [34]:

$$D_{eff} = D[1 + \pi a^2 \rho_d (D_d/D - 1)] \quad (24)$$

gdje je volumni udio dislokacija,

$$g = \pi a^2 \rho_d \quad (25)$$

Tip kinetike B odgovara slučaju izoliranih dislokacija. Tada je međusobna udaljenost dislokacija dovoljna da se pojedina difuzijska polja ne preklapaju. Koeficijent difuzije može se izračunati po krivulji grafa logaritma prosječne koncentracije \bar{c} i dubine prodiranja difuzije z koja se dobiva se po jednadžbi [34]:

$$\frac{\partial \ln \bar{c}}{\partial z} = - \frac{A(\alpha)}{\sqrt{(D_d/D - 1)a^2}} \quad (26)$$

gdje je \bar{c} prosječna koncentracija, a veličinu $(D_d/D - 1)a^2$ može se izračunati iz nagiba krivulje, kao i Δ prema jednadžbi (18) kad je poznat promjer cijevi a , a parametar α iznosi [34]:

$$\alpha \equiv \frac{a}{\sqrt{D_d t}} \quad (27)$$

Tip C se očekuje kod niskih temperatura i kratkih vremena difuzijskih žarenja.

D_d se može direktno izračunati iz jednadžbe [34]:

$$\left(\frac{\partial \ln \bar{c}}{\partial z^2}\right)_{tail} = -\frac{1}{4D_d t} \quad (28)$$

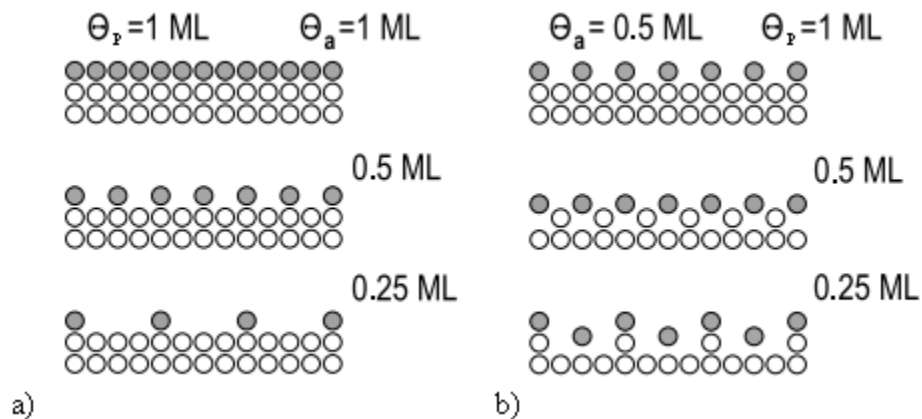
4.4. Difuzija na površini metala

Površinska difuzija je gibanje adsorbiranih atoma (adatomima), molekula i atomskih grupa na površini metala [36]. Postoji više načina na koje se slobodni atomi mogu naći na površini, kao npr. kondenzacijom iz plinovite faze (adsorpcijom), odvajanjem iz unutrašnjosti metala ili difuzijom duž površine metala. Najčešći slučaj je adsorpcijom, pa stoga adsorbirane atome nazivamo i adatomima, a metal površine na koju su adsorbirani substrat. Prema jačini sila koje međudjeluju između metalne površine i adsorbiranih čestica, adsorpciju dijelimo na [36]:

- fizisorpciju (fizikalna adsorpcija) i
- kemisorpciju (kemijska adsorpcija).

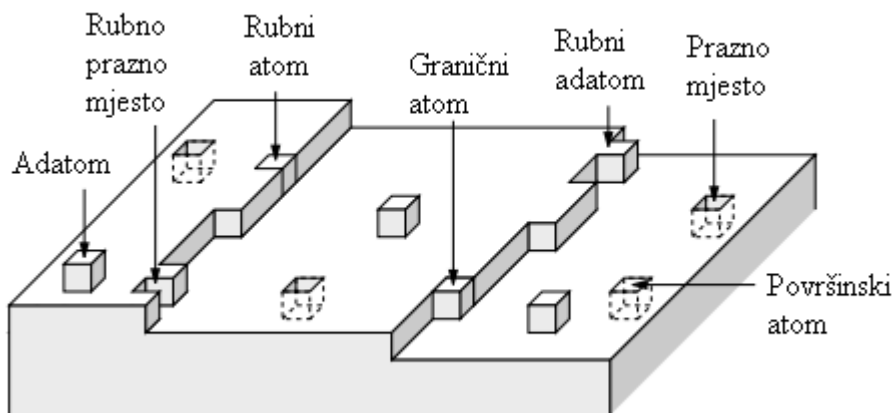
Fizisorpcija se odnosi na slučajeve kada su sile međudjelovanja površine i adatomske slabe Van der Waalsove sile (10 – 100 meV). Zbog slabe interakcije, adatom ne utječu bitno na površinu oko adsorpcijskog mjesta. Kod kemisorpcije metal tvori jake kemijske veze s adsorbiranim atomima, koje mogu biti kovalentne ili ionske i energije veze im se kreću između 1-10 eV. Kod kemisorpcije moguća je disocijacija adsorbirane molekule na atome koji postaju adsorbirani neovisno jedan o drugome na površini, a može doći i do promjene na površini.

Adsorbatska prekrivenost opisuje koncentraciju adsorbiranih čestica na površini izraženih u jedinicama monosloja, ML . Jedan monosloj odgovara jednom adatomu ili molekuli za svaku kristalnu ćeliju dimenzija 1×1 idealne površine. No, treba napomenuti da je monosloj relativan o svojstvima površine, što se vidi iz slike 31 [36]:



Slika 31. Prikaz monosloja pri: a) različitoj prekrivenosti površine adatoms i istoj prekrivenosti supstrata, b) različitoj prekrivenosti površine adatoms i supstrata [36]

Kod promatranja difuzije na površini, površina nije savršeno ravna, već ima odstupanja koja se smatraju defektima. To su: adatoms, prazna mjesta, rubovi površina, rubni adatoms, rubna prazna mjesta i granični atomi (slika 32) [36].



Slika 32. Prikaz površine s označenim defektima [36]

Navedene površinske greške su termodinamički stabilne, a njihov nastanak ovisi o temperaturi i energiji njihovog nastanka, koje pak ovise o energiji atoma na određenom mjestu na površini, tj. o broju susjednih atoma.

Koeficijent difuzije D računa se po jednadžbi [36]:

$$D = \frac{va^2}{z} \quad (29)$$

gdje je a udaljenost skoka atoma, a ν učestalost skokova, dok je z broj susjednih mjesta na koja atom može prijeći ($z = 2$ za jednodimenzionalnu difuziju, $z = 4$ za kubičnu rešetku i $z = 6$ za heksagonsku).

Difuziju na površini dijelimo prema pokrivenosti površine i prema posebnostima površine na kojoj se difuzija odvija.

Prema pokrivenosti površine dijelimo je na [36]: - "tracer" difuziju i

- kemijsku difuziju.

"Tracer" difuzija ne prati nužno difuziju radioaktivnih izotopa, nego gibanje jedne adsorbirane čestice. Specifična su vrlo niska adsorbatska pokrivanja (oko 0,01 ML), tako da nema međudjelovanja među adatomima.

Kemijska difuzija prati difuziju kod srednjih do velikih adsorpcijskih pokrivanja kada postoji značajno međudjelovanje među adatomima.

Prema posebnostima površine difuziju dijelimo na [36]: - unutrašnju difuziju i

- masenu difuziju.

Unutrašnju difuziju opisuje gibanje adsorbiranih čestica po površini koja je jednolikog potencijala, nema defekata niti razlike površina. Zbog posebnih uvjeta promatranja, često su vrijednosti unutrašnje i "tracer" difuzije identične.

Masena difuzija prati realne površine koje sadržavaju površinske greške i posjeduju energije vezanja različite od ravnih površina. Masena difuzija se odvija tako da adatom koji se kreće po površini ostane povezan u nekoj greški ili pogodnom mjestu, ili uzrokuje gibanje druge čestice.

Atomi se na površini metala mogu gibati raznim mehanizmima, a to mogu činiti i u parovima s drugim atomima, ili čak tvoriti grupe ili klastere atoma koji se također mogu kretati. Postoji mnogo mehanizama kojima se atomi gibaju po površini, a najvažniji su [36]:

- difuzija skakanjem (hopping),
- atomska izmjena,
- "tunneling" difuzija,
- difuzija praznih mjesta,
- daleki skokovi,
- difuzija oskakivanjem,
- "cross-channel" difuzija.

Difuzija klastera uključuje gibanje atomskih klastera koji po veličini mogu biti od atomskih parova do otoka koji sadrže stotine atoma. Mehanizmi kojima se gibanje klastera može odvijati su: - individualni mehanizmi,

- difuzija na granici,
- evaporacijsko-kondenzacijska difuzija,
- "leapfrog" difuzija,
- sekvencijsko istiskivanje,
- organizirani mehanizmi, gdje pripadaju: - dislokacijska difuzija,
 - klizeća difuzija,
 - reptacijska difuzija,
 - difuzija smicanjem.

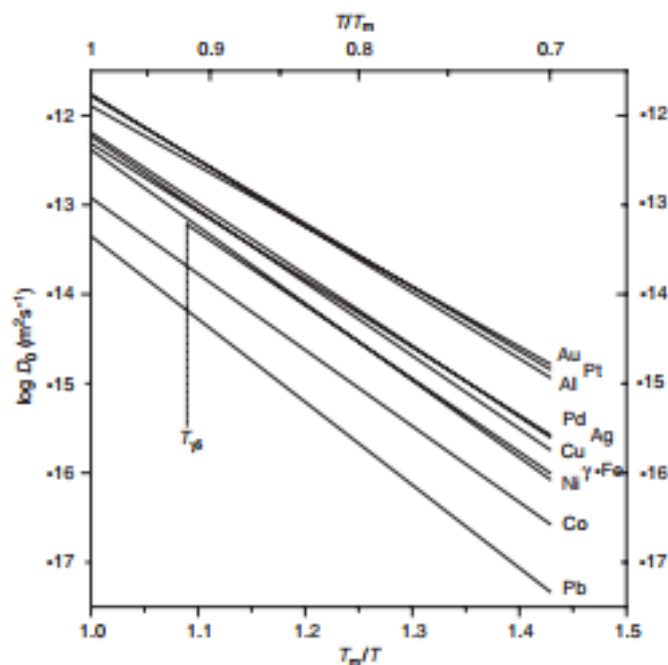
4.5. Čimbenici koji utječu na brzinu difuzije

Utjecaj temperature na difuziju

Najveći utjecaj na difuziju ima temperatura, a ovisnost koeficijenta difuzije o temperaturi se često može opisati Arrheniusovom jednačbom [16]:

$$D = D_0 \exp \left(-\frac{Q_d}{RT} \right) \quad (30)$$

gdje je D_0 koeficijent difuzije neovisan o temperaturi pri 25°C, Q_d je aktivacijska energija difuzije, T je apsolutna temperatura, a R predstavlja plinsku konstantu. To znači da s porastom temperature raste i difuzija u metalima (slika 33) [16].

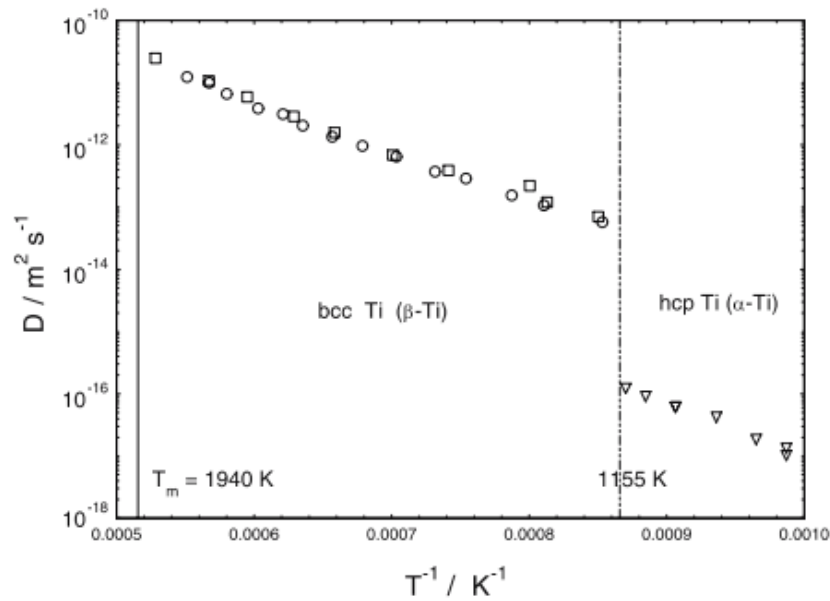


Slika 33. Grafički prikaz samodifuzije u metalima s volumno centriranom rešetkom [32]

Na slici je vidljivo povećanje brzine difuzije s porastom temperature za metale poput olova, kobalta, aluminija, nikla, bakra, srebra, itd.

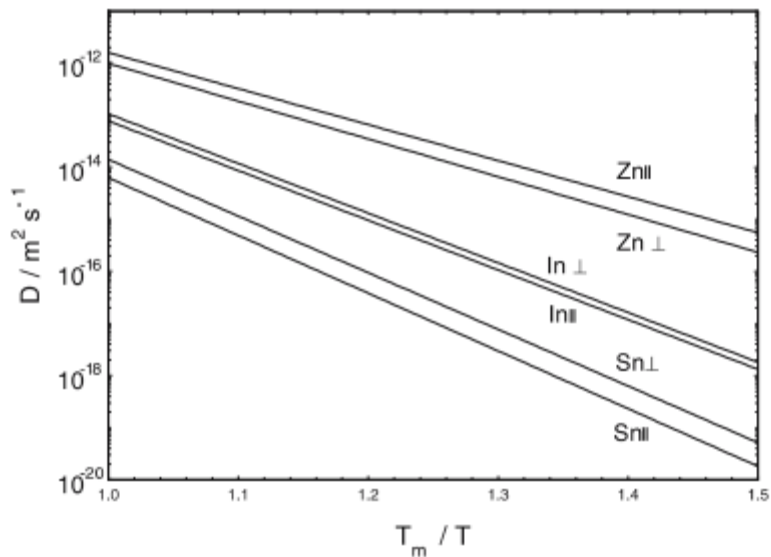
Utjecaj kristalne strukture na difuziju

Struktura kristalne rešetke ima višestruki utjecaj na brzinu difuzije. Difuzija se brže odvija u kubičnoj volumno centriranoj strukturi koja je slabije popunjena od kubično plošne i heksagonske strukture. To je jasno vidljivo na grafičkom prikazu difuzije metala kod kojih dolazi do mijenjanja kristalne strukture pri faznim transformacijama (slika 33) [34].



Slika 34. Prikaz samodifuzije u α - i β – fazama titana [34]

Utjecaj ima i anizotropija kristalne rešetke koja se ne pojavljuje u kubičnim strukturama, ali je prisutna u heksagonskoj i tetragonskoj strukturi. Na slici 34 vidljivo je da se kod kositra i indija koji kristaliziraju u tetragonskom sustavu difuzija odvija brže u smjeru okomitom na os c, koja predstavlja visinu kristalne rešetke, dok se kod cinka difuzija odvija brže u smjeru paralelnom sa osi c [14].



Slika 35. Dijagram samodifuzije u monokristalima Zn, In i Sn paralelno i okomito na osi ravnine [34]

Utjecaj granica zrna i dislokacija

Dislokacije i granice zrna utječu tako da pružaju lakši prolaz difundirajućih atoma. Kod difuzije po granicama zrna difuzija se odvija po granicama zrna i u dislokacijama, te prelazi u susjedna zrna metala [34]. Difuzija će se brže odvijati u sitnozrnatom metalu [14].

Utjecaj nečistoća na difuziju

Kod α -Ti primjećen je negativan utjecaj kisika na difuziju nikla, željeza i mangana. S povećanjem koncentracije kisika vidi se određeni pad difuzivnosti metala u titanu [37].

4.6. Metode mjerenja difuzije

Metode mjerenja difuzije mogu biti direktne i indirektne. Direktne su one koje su direktno povezane s Fickovim zakonima i njihovom definicijom difuzijskog koeficijenta. Osjetljive su na relativno velike difuzijske udaljenosti pa se nazivaju i makroskopskima [35]. Kod indirektnih metoda mjerenja difuzije mjere se fenomeni koji ovise o atomskoj mobilnosti, pa se nazivaju i mikroskopske metode. Mjerenje tih pojava nije direktno povezano Fickovim zakonima [34].

Direktne metode su [35]:- mehaničko profiliranje dubine "tracera",

- masena spektrometrija sekundarnim ionima (SIMS),
- analiza elektronskom mikroprobom (EMPA),
- augerova elektronska spektroskopija (AES),
- rutherfordovo povratno raspršenje (RBS),
- analiza nuklearne reakcije (NRA),
- širokopojasna metoda nuklearne magnetske rezonance i
- metoda pulsiranog gradijenta nuklearne magnetske rezonancije.

Indirektne metode su [35]: - mehanička spektroskopija ("after efekt", unutarnje trenje,

Gorski efekt),

- magnetska relaksacija,
- nuklearna magnetska rezonancija (NMR),
- mosbauerova spektroskopija (MBS) i
- kvazi-elastično raspršenje neutrona (QENS).

4.7. Primjena difuzije u metalurgiji

Proces difuzije je od neizmjerne važnosti za metalurgiju zato što je osnova mnogih postupaka proizvodnje i obrade metala. Stoga, se s difuzijom susrećemo kod raznih toplinskih obrada. Na metalima vršimo toplinske obrade sa svrhom: omekšavanja metala, kako bismo mu podoljšali plastičnost; uklanjanja zaostalih naprezanja; homogenizacije metala, kako bismo dobili jednoliki sastav po cijelom presjeku, tako što omogućimo jednoliku fazu u metalu difuzijom legiranih elemenata na povišenim temperaturama, npr. austenitizaciju; postizanja povećane žilavosti materijala; postizanja povećane tvrdoće zakaljivanjem; dodavanja drugih elemenata na površini metala, kako bi se povećala otpornost površine na trošenje ili koroziju; postizanja magnetičnosti metala ili legure, uklanjanje površinskih elemenata (toplinskom oksidacijom ili kemijskim tretiranjem) i slično. Difuzija ima veliku ulogu i kod spajanja metala (zavarivanje), kod metalurgije praška (faza sinteriranja) [35] i u novije doba kod 3-D printanja.

5. ZAKLJUČAK

Difuzija se kod plinova i kapljevina definira kao prijenos tvari iz područja veće u područje manje koncentracije. Za razliku od toga što toplinsko gibanje čestica u plinovima i kapljevinama uzrokuje međusobno miješanje dviju ili više tvari, u čvrstim tvarima (npr. metalima) atomi ili ioni svoja mjesta u kristalnoj rešetki mijenjaju putem procesa difuzije jednim od mogućih mehanizama (praznim mjestima, intersticijskim atomima itd). Kretanje atoma kroz neki metal ne možemo vidjeti, ali možemo uočiti posljedice kretanja tih atoma u obliku promjena koje se događaju u mikrostrukтури metala i njegovim svojstvima.

Brzina difuzije neke tvari je proporcionalna njezinu koncentracijskom gradijentu sukladno Fickovim zakonima difuzije, a ovisi o mnogobrojnim faktorima poput temperature, tlaka, veličine zrna, oblika kristalne rešetke, veličine difundirajućeg atoma itd. Brzina difuzije se iskazuje koeficijentom difuzije, koji je određen za svaki metal pri određenoj temperaturi. Pri tome, važno je istaknuti da je difuzija pri sobnoj temperaturi zanemariva, jer je njezina brzina zanemarivo mala. Tek na višim temperaturama njezina je brzina zamjetljiva i ona raste s porastom temperature sukladno Arrheniusovom zakonu. Što se tiče veličine atoma koji difundira u kristalnu rešetku metala, brže će difundirati atom manjeg radijusa kroz kristalnu rešetku, nego atom većeg radijusa. Također, lakše će se odvijati difuzija kroz kubično centriranu rešetku, nego kroz heksagonsku, jer je heksagonska kristalna rešetka gusto pakirana i otežava gibanje atoma.

Na difuziji se zasnivaju mnoge tehnološke operacije, zbog čega je difuzija vrlo značajan proces u mnogim granama industrije i primjenjuje se pri proizvodnji elektroničkih elemenata, pri faznim promjenama, oksidaciji metala itd. U metalurgiji je susrećemo u postupcima toplinske obrade poput očvršćavanja metala ili žarenja u svrhu povećanja duktilnosti metala, kod modificiranja svojstava površinskih slojeva, kod precipitacije faza, u praškastoj metalurgiji itd. Naime, u praksi je od iznimnog značaja razumjeti način kretanja atoma kroz metal, kako bi se mogli odabrati optimalni uvjeti procesa njegove proizvodnje.

6. LITERATURA

- [1]. <http://www.enciklopedija.hr/natuknica.aspx?id=5387> Dostupno (20.6.2019.)
- [2]. <http://www.enciklopedija.hr/natuknica.aspx?ID=9688> Dostupno (20.6.2019.)
- [3]. <http://www.enciklopedija.hr/natuknica.aspx?ID=67684> Dostupno (20.6.2019.)
- [4]. <http://www.enciklopedija.hr/natuknica.aspx?id=13250> Dostupno (20.6.2019.)
- [5]. https://www.researchgate.net/publication/228651893_Heroes_and_Highlights_in_the_History_of_Diffusion Dostupno (25.6.2019.)
- [6]. M. Legin-Kolar, D. Hršak, Opća kemija, interna skripta, Metalurški fakultet, Sisak, 2008.
- [7]. <https://www.britannica.com/science/Bohr-model/media/1/71700/155372>
Dostupno (9.7.2019.)
- [8]. R. Brdička, Osnove fizikalne kemije, školska knjiga, Zagreb, 1969.
- [9]. <https://us-static.z-dn.net/files/d40/ef2426a033d880147f261a767250ddc2.png>
Dostupno (8.7.2019.)
- [10]. <https://edutorij.e-skole.hr/share/proxy/alfresco-noauth/edutorij/api/proxy-guest/f969a6ae-b7e6-4724-a2fa-e56b4012d63b/kemija-1/m03/j01/index.html> Dostupno (12.7.2019.)
- [11]. <https://www.asminternational.org/documents/10192/1887146/amp16611p133.pdf/938f9-985-4a77-957e-f153d11eca3d/AMP16611P133> Dostupno (12.7.2019.)
- [12]. <https://edutorij.e-skole.hr/share/proxy/alfresco-noauth/edutorij/api/proxy-guest/f969a6ae-b7e6-4724-a2fa-e56b4012d63b/kemija-1/m03/j03/index.html>
Dostupno (23.7.2019.)
- [13]. https://www.pmf.unizg.hr/download/repository/FCS/11_pred.pdf
Dostupno (17.7.2019.)
- [14]. T. Matković, P. Matković, Fizikalna metalurgija I, interna skripta, Metalurški fakultet, Sisak, 2009.
- [15]. <https://glossary.periodni.com/glosar.php?hr=Bravaisova+re%C5%A1etka>
Dostupno (10.7.2019.)
- [16]. W. D. Callister, Materials Science and Engineering, Wiley, 2010.
- [17]. <http://academic.uprm.edu/pcaceres/Courses/MatEng/MSE3-3.pdf>

- Dostupno (3.8.2019.)
- [18]. [https://www.slideshare.net/RakeshSingh125/f-crystalstructure \(c\)](https://www.slideshare.net/RakeshSingh125/f-crystalstructure (c))
Dostupno (17.7.2019.)
- [19]. <https://practicalmaintenance.net/?p=1051>
Dostupno (17.8.2019.)
- [20]. <https://opentextbc.ca/chemistry/chapter/10-6-lattice-structures-in-crystalline-solids/>
Dostupno (17.7.2019.)
- [21]. M. Boniardi, A. Casaroli, Steel metallurgy Volume I, Lucefin SpA, Italy, 2017.
- [22]. R. E. Smallman, R. J. Bishop, Modern Physical Metallurgy and Materials Engineering, Butterworth-Heinmann, London, 1999.
- [23]. R. Higgins, Engineering Metallurgy Part 1, Applied Physical Metallurgy, Arnold, London, 1999.
- [24]. <https://larrymarshall.files.wordpress.com/2016/02/dislocationmovement.jpg>
Dostupno (19.8.2019)
- [25]. F. Unkić, Z. Glavaš, Osnove lijevanja metala , Zbirka riješenih zadataka, interna skripta, Metalurški fakultet, Sisak, 2009.
- [26]. <http://www.fumbarri.com/recommendations-manual-to-prevent-shrinkage-in-spheroidal-casting-parts/>
Dostupno (20.8.2019)
- [27]. <https://diecasting.com/blog/2016/09/29/porosity-in-die-casting-parts>
Dostupno (20.8.2019)
- [28]. <https://www.hillandgriffith.com/die-casting-news/die-casting-defects-gas-porosity-surface-defects>
Dostupno (20.8.2019)
- [29]. <https://link.springer.com/article/10.1007/s40436-013-0002-9>
Dostupno (20.8.2019)
- [30]. <http://foundrygate.com/upload/artigos/Casting%20Defect%20-%20Sand%20inclusions.pdf>
Dostupno (20.8.2019)
- [31]. <http://foundrygate.com/upload/artigos/Common%20Metallurgical%20Defects%20in%20Grey%20Cast%20Iron.pdf>
Dostupno (20.8.2019)
- [32]. G. Neumann, C. Tuijn, Self-diffusion and Impurity diffusion in pure metals, ELSEVIER, 2009.
- [33]. D. U. Furrer, S. I. Semiatin, ASM Handbook, Volume 22A - Fundamentals of Modeling for Metals Processing, ASM international, 2009.
- [34]. H. Mehrer, Diffusion in solids, Springer, 2007.
- [35]. A. K. Sinha, Physical Metallurgy Handbook, Mcgraw-Hill Handbooks, 2003.

[36]. K. Oura, V. G. Litshits, Surface Science-An Introduction, Springer, 2003.

[37]. H. Nakajima, M. Koiwa, Diffusion in Titanium, ISIJ International, Vol. 31 (1991), No. 8, 757-766.

Životopis

OSOBNI PODACI

Ime: Marin
Prezime: Pomahač
Kvalifikacije: Strojarski tehničar
Datum rođenja: 10.07.1992
Mjesto rođenja: Zagreb
Adresa: Obrtnička 82, 44316 Velika Ludina
E-mail: marin_pomahac@hotmail.com

OBRAZOVANJE

1999. – 2008. Osnovna škola Ludina, Velika Ludina
2008. - 2012. I. tehnička škola Tesla, Zagreb
2012. – 2019. Sveučilište u Zagrebu, Metalurški fakultet, Preddiplomski
sveučilišni studij metalurgije, metalurško inženjerstvo

VJEŠTINE

Strani jezici: Engleski
Rad na računalu: MS Office