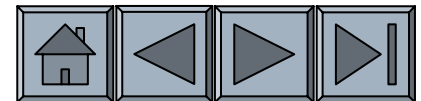


MALZEME BİLİMİ VE MÜHENDİSLİĞİ

Bölüm 5 – Malzemelerde Atom ve İyon Hareketleri



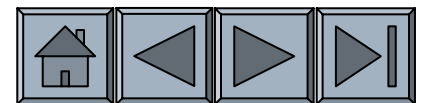
Hedefler

- Malzemelerde difüzyon uygulamalarını ve prensipleri incelemek.
- Difüzyonun ileri malzemelerin üretimi ve sentezlenmesinde nasıl uygulandığını görmek



İçerik

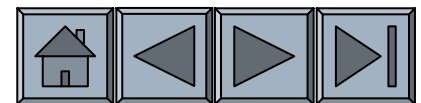
- 5.1 Difüzyon Uygulamaları
- 5.2 Atom ve İyonların Kararlılığı
- 5.3 Difüzyon Mekanizmaları
- 5.4 Difüzyon Aktivasyon Enerjisi
- 5.5 Difüzyon Hızı (1. Fick Kanunu)
- 5.6 Difüzyonu Etkileyen Faktörler
- 5.7 Polimerlerin Geçirgenliği
- 5.8 Kompozisyon Profili (2. Fick Kanunu)
- 5.9 Difüzyon ve Malzeme Prosesi





Bölüm 5.1. Difüzyon Uygulamaları

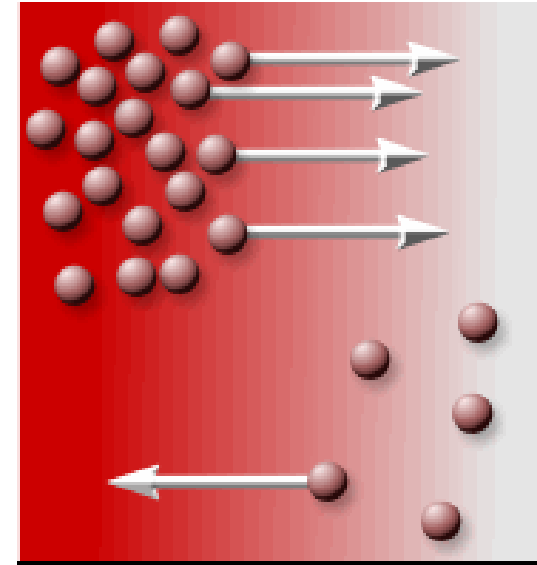
- **Nitrüleme** – Yüzey sertleştirme yöntemidir.
- **p-n junction** – Yarı iletkenler için Dopant/Ekler
- **Plastik İçecek Şişelerinin Üretimi**
- **Saçılma ve Tavlama** – Sert manyetik malzemeler
- **Sıcak Daldırma Galvanizleme** – Kaplama ve İnce Filmler
- **Isıl Bariyer Kaplamalar** Türbin kanatları için



Difüzyon

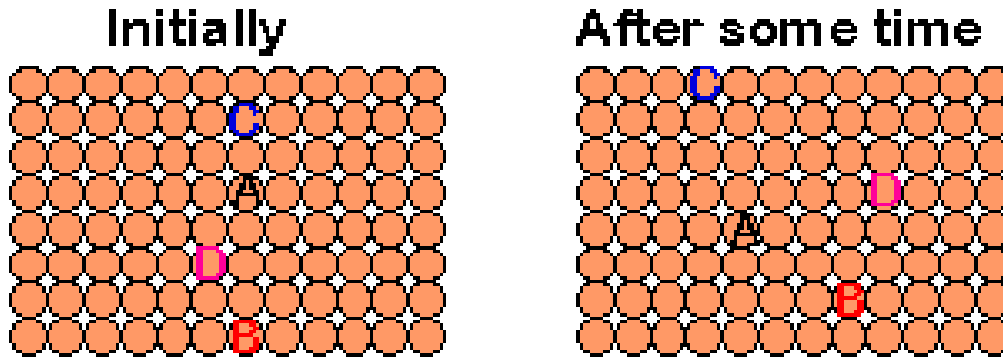
Bir malzeme içinde atomların hareketidir.

1. Kendi Kendine Difüzyon
2. Alaşımlarda Difüzyon



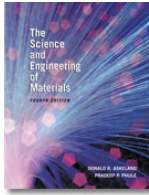
Kendi Kendine Difüzyon

- Saf, katı, düzenli malzemelerde atomlar bir kafes pozisyonundan diğerine hareket ederler. Bu işlem radyoaktif izler kullanılarak tespit edilir.

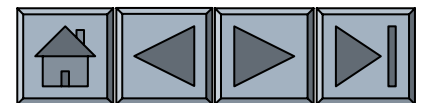
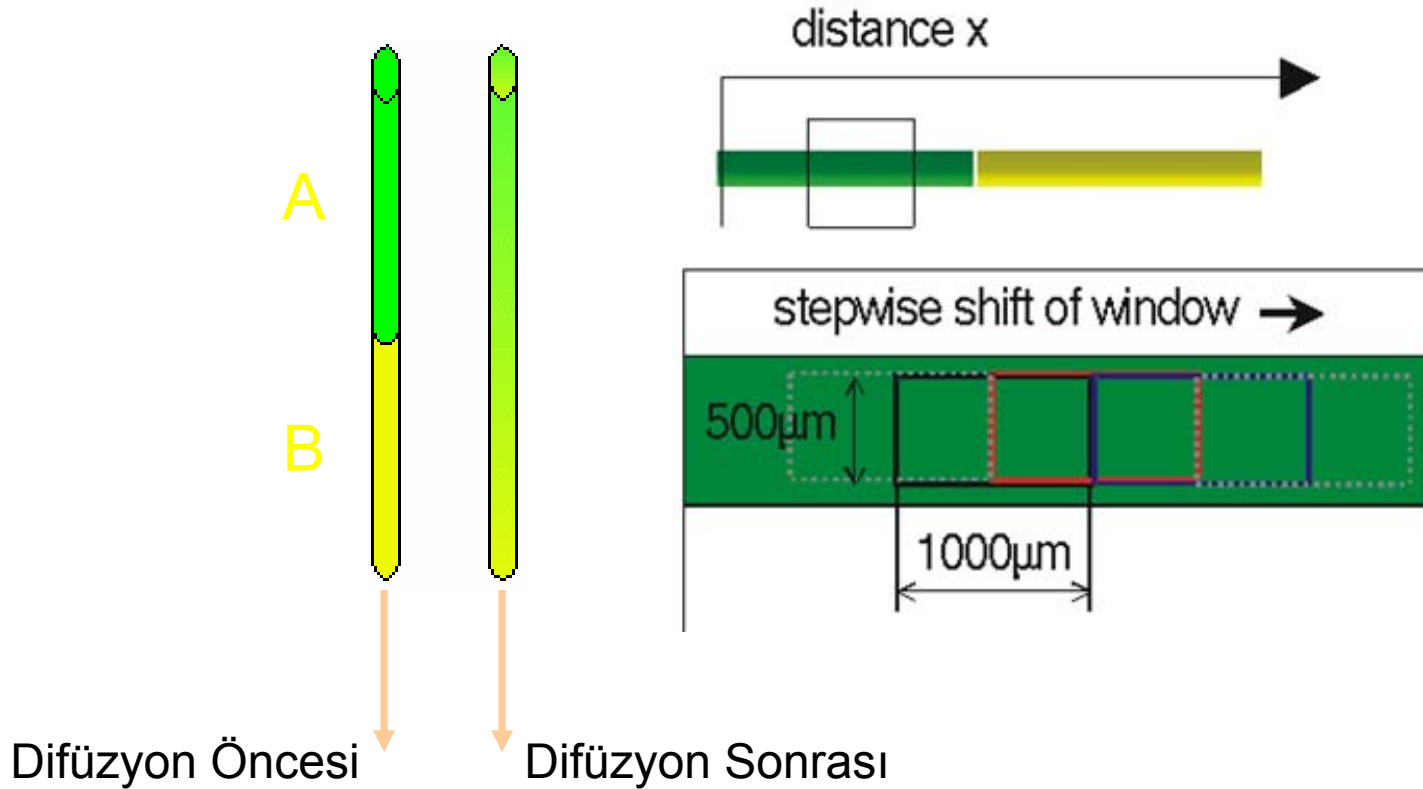


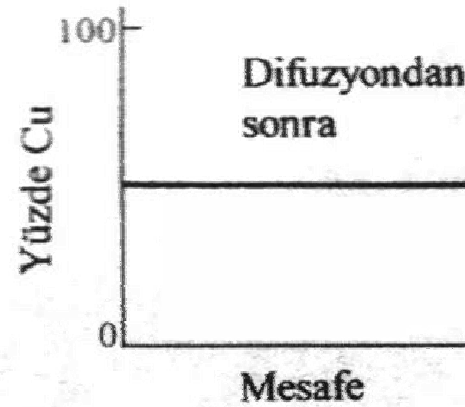
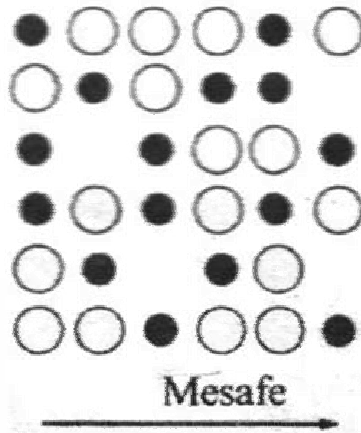
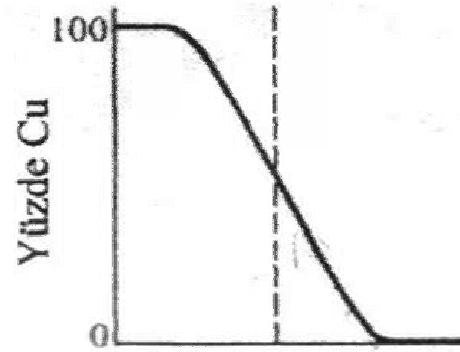
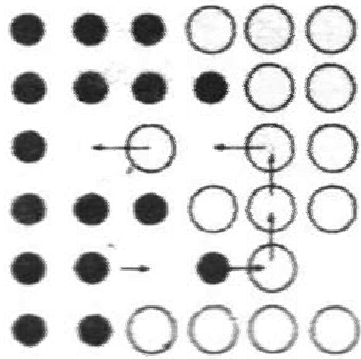
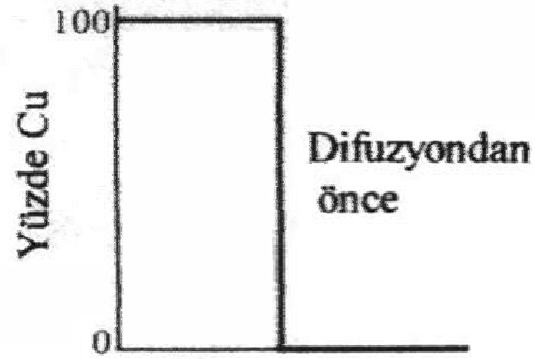
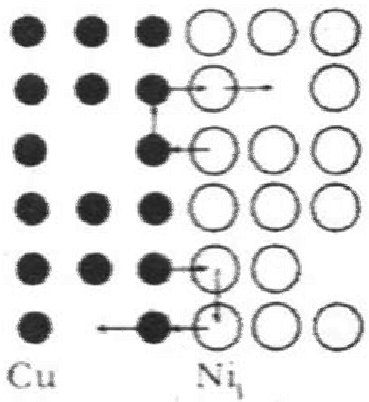
- Bütün malzemelerde kendi kendine difüzyon olur.

Alaşımlarda Difüzyon



- Alaşımlar ve seramiklerde, benzer olmayan atomların difüzyonu da söz konusudur.

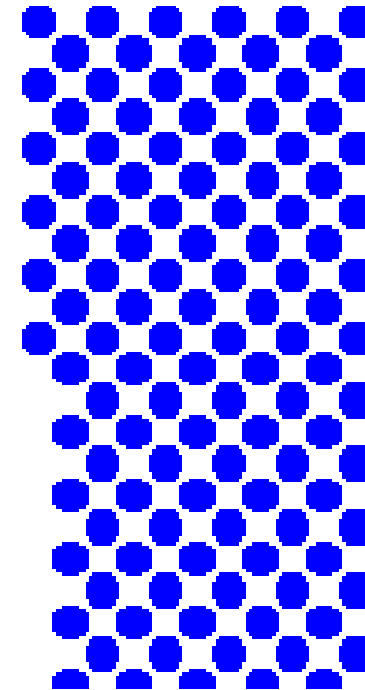
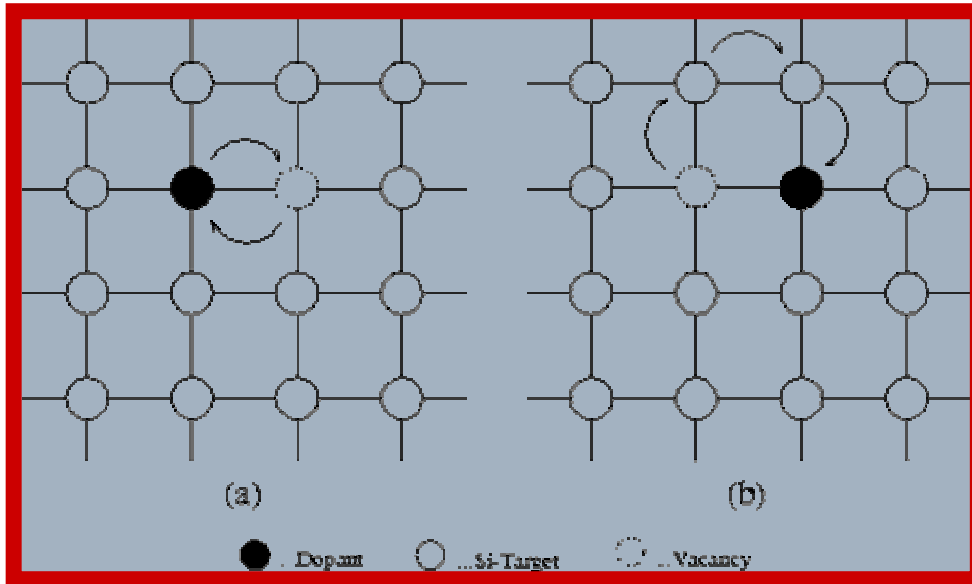




Bakır atomlarının nikel difüzyonu

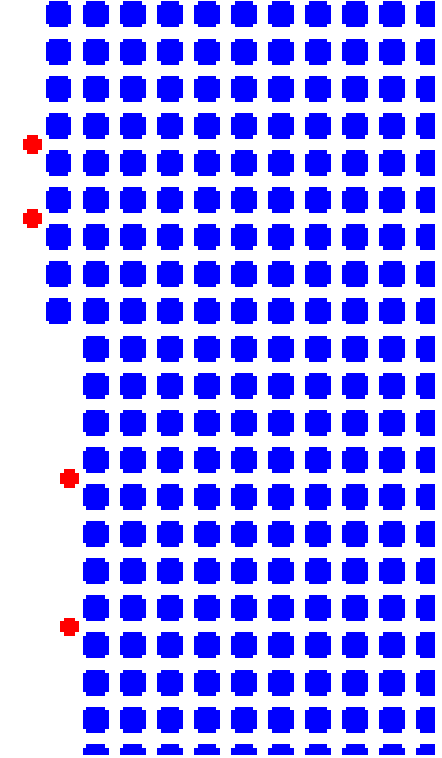
Difüzyon Mekanizmaları

Boşluk Difüzyonu: Bir atom yanındaki boşluğu doldurmak için kendi kafesindeki yerini terk eder, orijinal kafeste bir boşluk oluşturur. Difüzyon devam ettiğinde atomların ve boşlukların karşıt akımı söz konusudur.



Difüzyon Mekanizmaları

Arayer Difüzyonu: Kristal yapıda küçük bir arayer atomu varsa, atom bir arayerden diğerine hareket eder. Bu mekanizmanın gerçekleşmesi için boşluklara gerek yoktur.



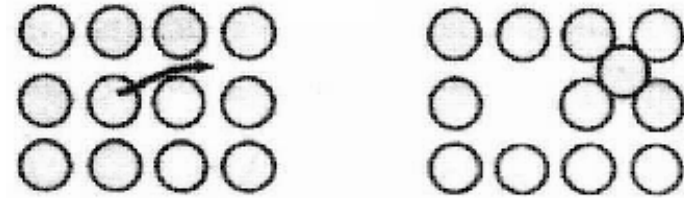
Difüzyon Mekanizmaları



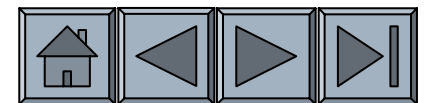
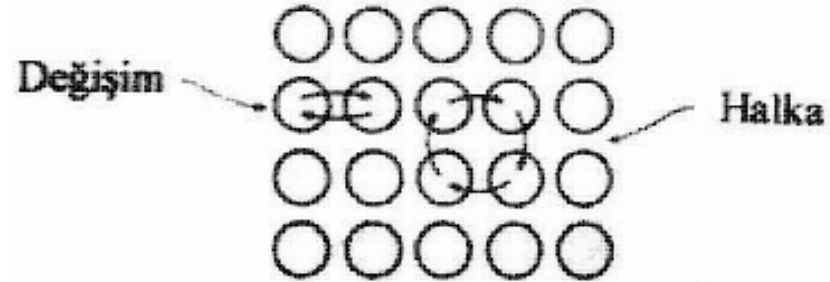
Diğer Difüzyon Mekanizmaları:

Bazen bir yer alan atomu normal kafes noktasını terk eder ve bir arayer pozisyonuna girer.

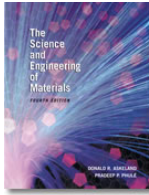
Bu arayer şeklinde difüzyon mekanizması yaygın değildir. Çünkü atom küçük arayerlere kolaylıkla sığmaz.



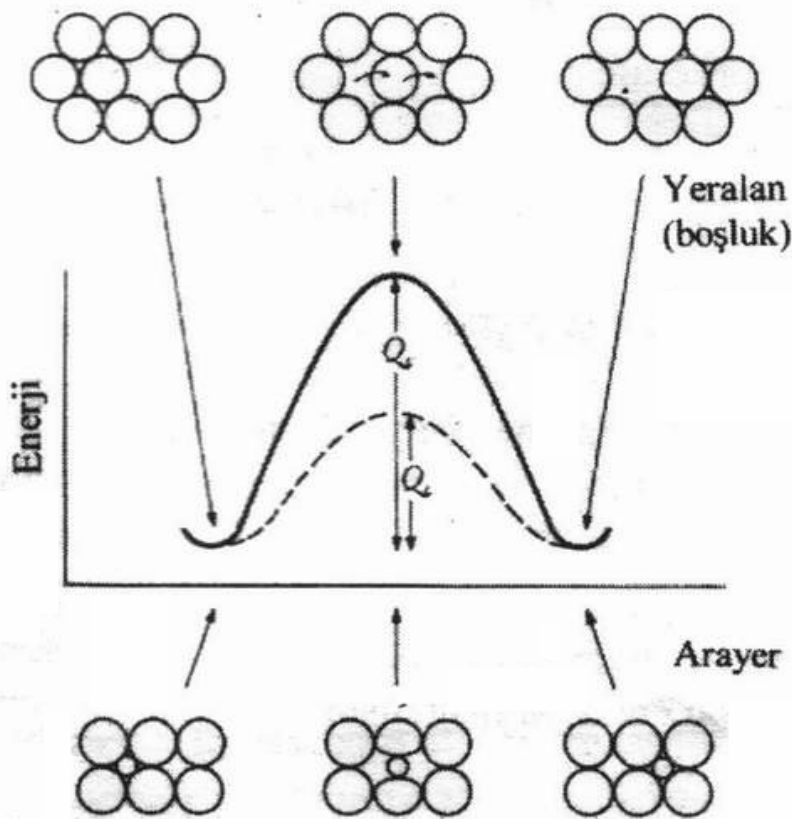
Atomlar çok basit veya halka mekanizmasıyla da hareket ederler.



Difüzyon İçin Aktivasyon Enerjisi (Q)



- Nispeten kararlı konumda ve düşük enerjili atomun yeni bir bölgeye hareket etmesi için gerekli olan enerjidir.

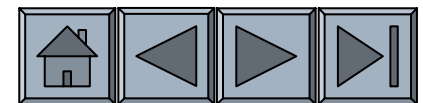


- Atomların yeni konumlarına geçmelerini sağlayacak bir enerji gereklidir.

- Bu enerji sınırını aşmak için atom ısıtılır.

- $Q(\text{arayer}) < Q(\text{boşluk})$

- Aktivasyon enerjisi düşük ise difüzyon daha kolay gerçekleşir.



Difüzyon Hızı (Birinci Fick Kanunu)

Birim zamanda, birim düzlem alanı boyunca geçen atom sayısı olarak tanımlanan akı (J) ile ölçülebilir.

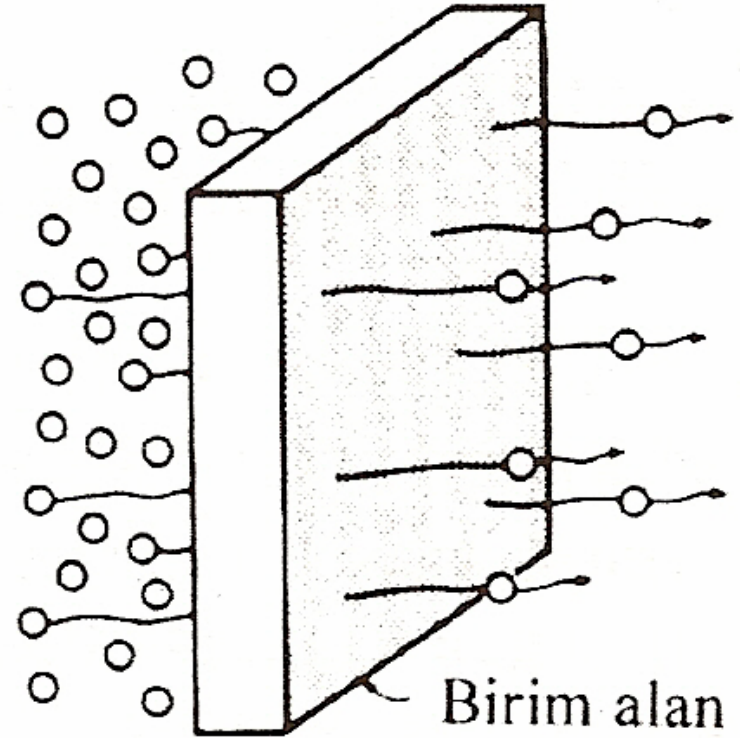
Birinci Fick Kanunu:

$$J = -D \left(\frac{\Delta c}{\Delta x} \right)$$

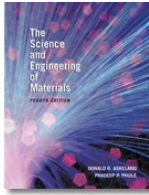
J : Akı (atomlar/m²s)

D : Difüzyon katsayısı (m²/s)

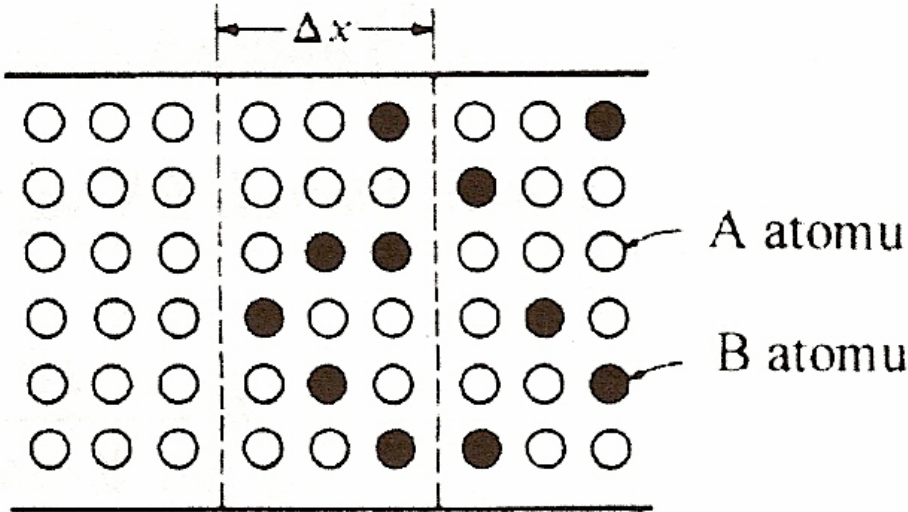
$\Delta c / \Delta x$: Konsantrasyon gradyanı (atomlar/m³.m)



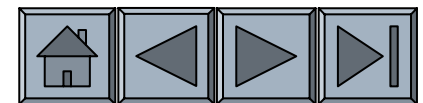
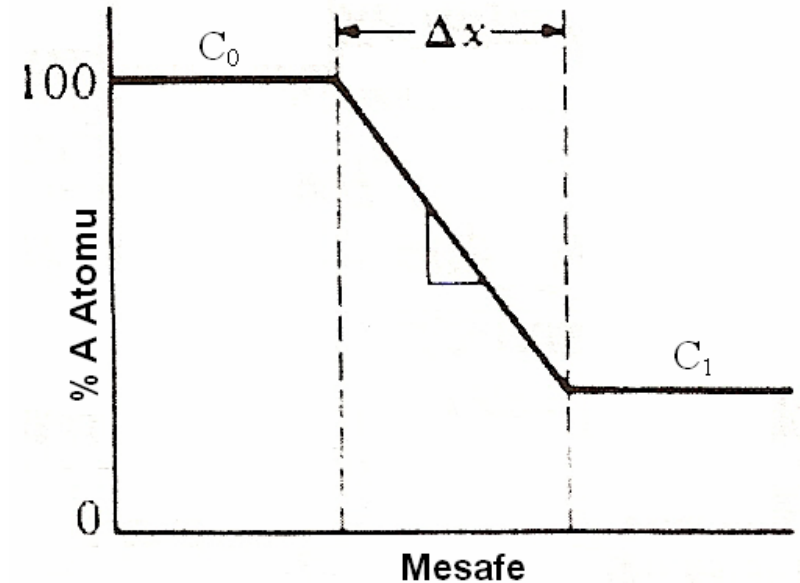
Konsantrasyon Gradyantı

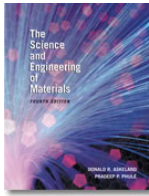


- ❖ Malzeme kompozisyonunun uzaklık ile nasıl değiştiğini gösterir.



- ❖ Konsantrasyon gradyanı yüksek iken başlangıçtaki akısı da yüksektir ve gradyant azalırken düzenli bir şekilde düşer.





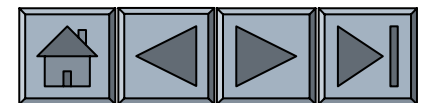
Sıcaklık ve Difüzyon Katsayısı

$$D = D_0 \exp\left(\frac{-Q}{RT}\right)$$

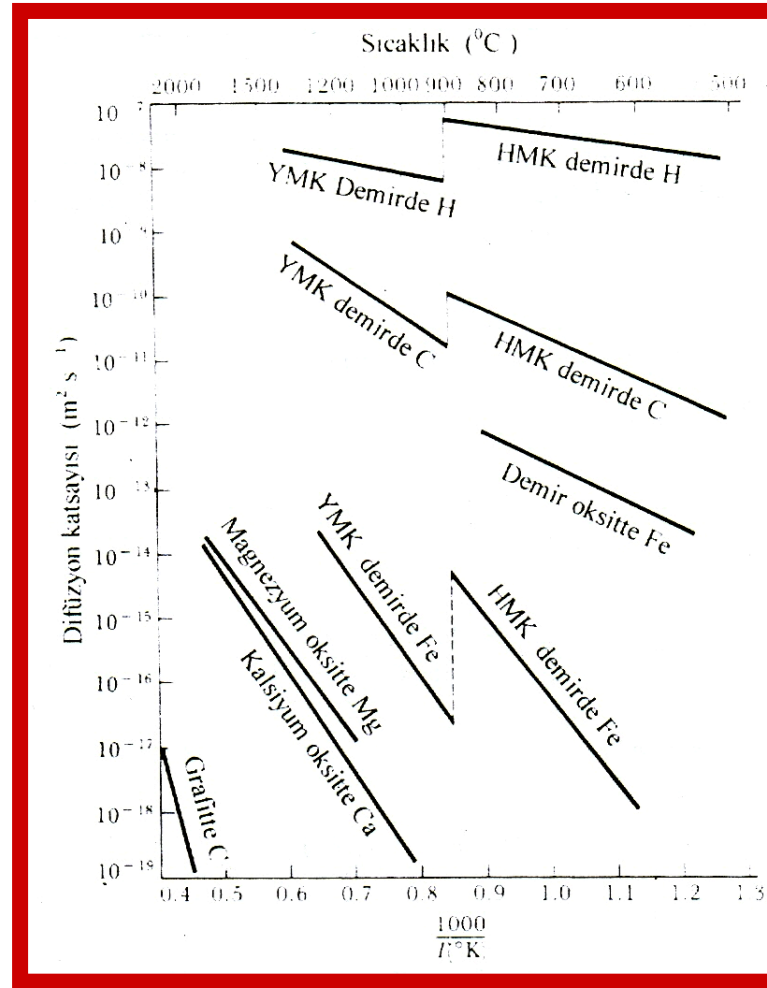
- Q: aktivasyon enerjisi (J/mol)
- R: gaz sabiti (8.314 J/mol.K)
- T: mutlak sıcaklık (K)
- D_0 : sabit

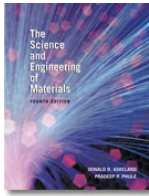
Sıcaklık ↑ ise **difüzyon katsayısı** (D) ↑ ve **atomların akısı** (J) ↑

□ $T < T_{\text{erg}} \cdot 0,4 \Rightarrow$ Difüzyon çok yavaştır.



Bazı seramik ve metaller için sıcaklığın fonksiyonu olarak D , difüzyon katsayıları

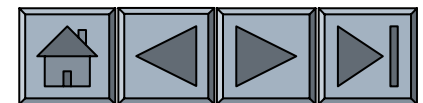




- Aktivasyon enerji engelini aşmak için az bir ısı enerjisi gerekli olduğundan, küçük bir Q aktivasyon enerjisi, difüzyon katsayısını ve akısını artırır.

Q (düşük yoğunluklu kristal yapı) < Q (sıkı paket kristal yapı)

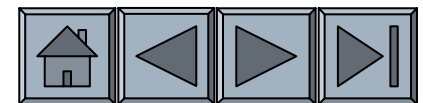
- YMK-Fe'de difüz eden C atomları için $Q = 137.850 \text{ J/mol}$
- HMK-Fe'de difüz eden C atomları için $Q = 87.570 \text{ J/mol}$

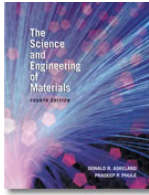




Aktivasyon Enerjisi ve Difüzyon Mekanizması

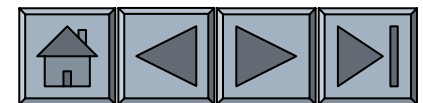
- Düşük ergime sıcaklığına sahip malzemelerde aktivasyon enerjisi daha düşüktür.
- Q (küçük yeralan atomları) $<$ Q (büyük yeralan atomları)

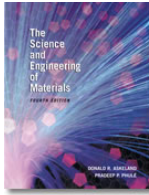




Zaman

- Difüzyon zaman gerektirir (akı birimi: atomlar/m².s)
- Isıl işlem zamanı, yüksek sıcaklık kullanılarak veya difüzyon mesafesi (Δx) ile azaltılabilir.



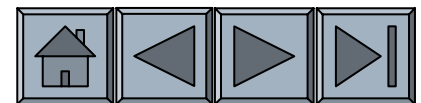


İkinci Fick Kanunu:

- Atomların dinamik veya statik halini tanımlar.

$$\frac{d_c}{d_t} = D \frac{d^2 c}{dx^2}$$

- D terimi sabit kaldıkça değişik şartlarda aynı konsantrasyon profili elde edilebilir. Bu özellik belirli bir ısı işlemin uygulanması için gerekli zaman üzerine sıcaklığın etkisini belirlemeyi sağlar.



Kompozisyon Profili (2.Fick Kanunu)

$$\frac{C_s - C_x}{C_s - C_0} = \operatorname{erf} \left(\frac{x}{2(Dt)^{-1/2}} \right)$$

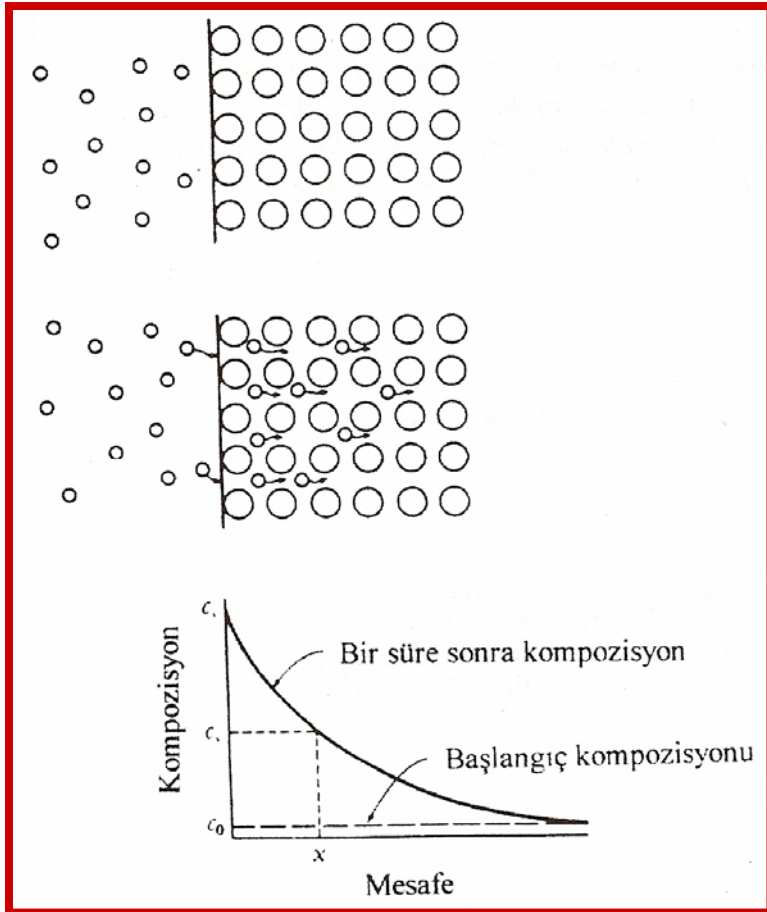
C_s : malzeme yüzeyinde difüz eden atomların sabit bir konsantrasyonu

C_0 : malzemede difüz eden atomların başlangıç üniform konsantrasyonu

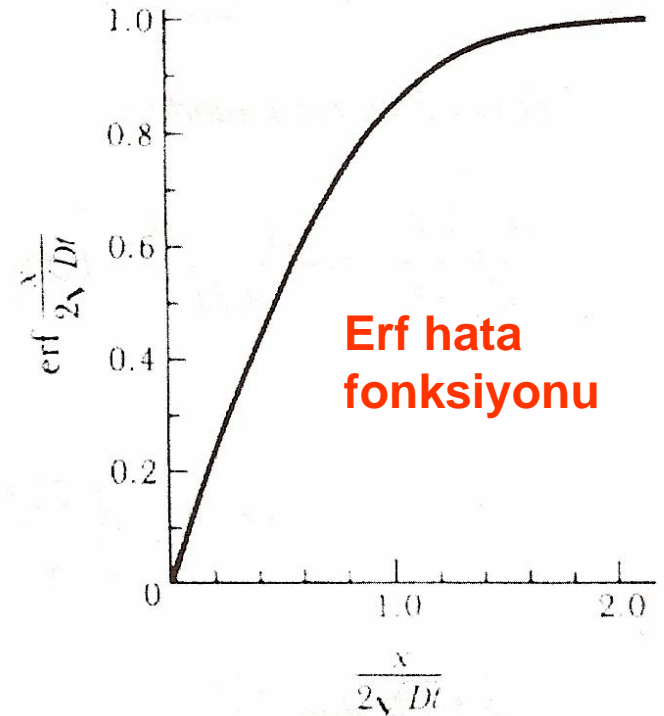
C_t : t zaman sonra yüzeyden x kadar uzaklıkta difüz eden atomların yoğunluğu

erf: hata fonksiyonu

Kompozisyon Profili (2.Fick Kanunu)



$$\frac{C_s - C_x}{C_s - C_0} = \text{erf} \left(\frac{x}{2(Dt)^{1/2}} \right)$$



İç Difüzyon ve Kirkendall Etkisi



- Birbirine aynı zamanda difüz eden 2 tür atomun yoğunluk profilinin belirlenmesinde kullanılır.

$$\frac{C_x - C_m}{C_1 - C_m} = \operatorname{erf} \left(\frac{x}{2(Dt)^{-1/2}} \right)$$

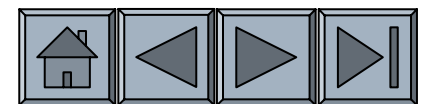
C_1 : 1. malzemedeki A atomunun konsantrasyonudur.

C_m : 1. ve 2. malzemedeki A atomunun ortalama konsantrasyonudur.

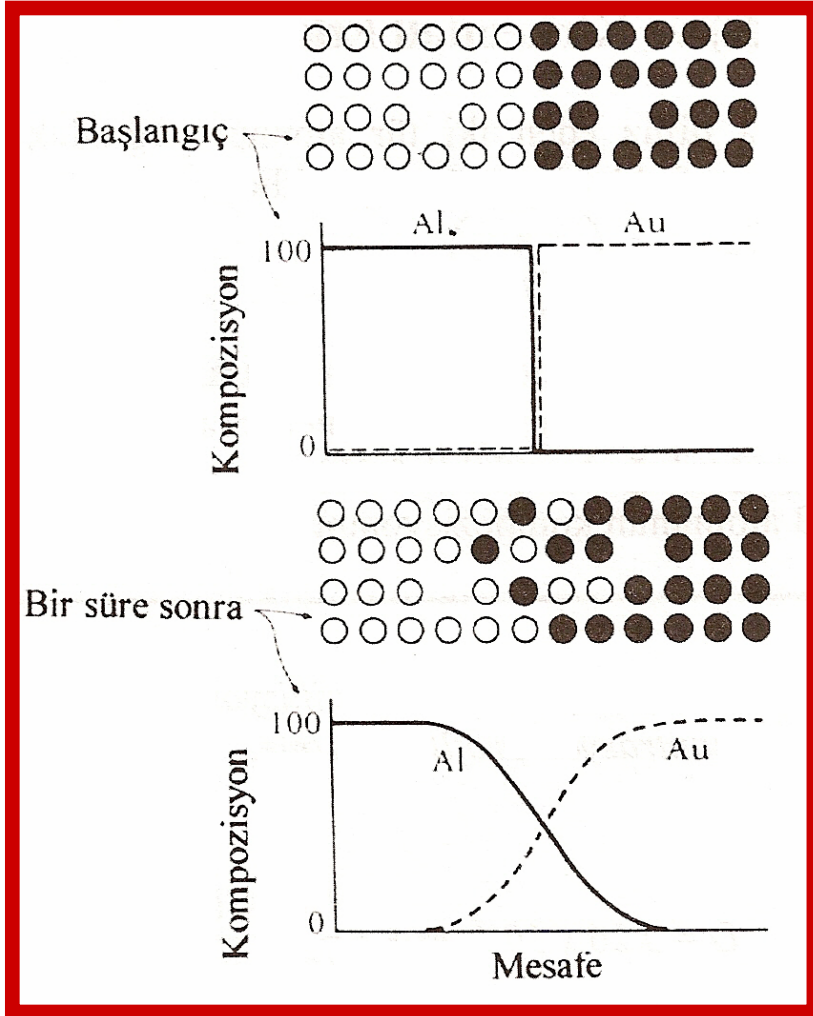
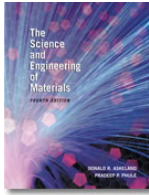
C_x : t zaman sonra orijinal yüzeyden bir x mesafesinde 2. malzemedeki A atomunun konsantrasyonudur.

D: 2. malzemedeki A atomunun difüzyon katsayısıdır.

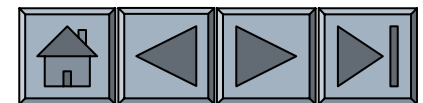
erf: hata fonksiyonu



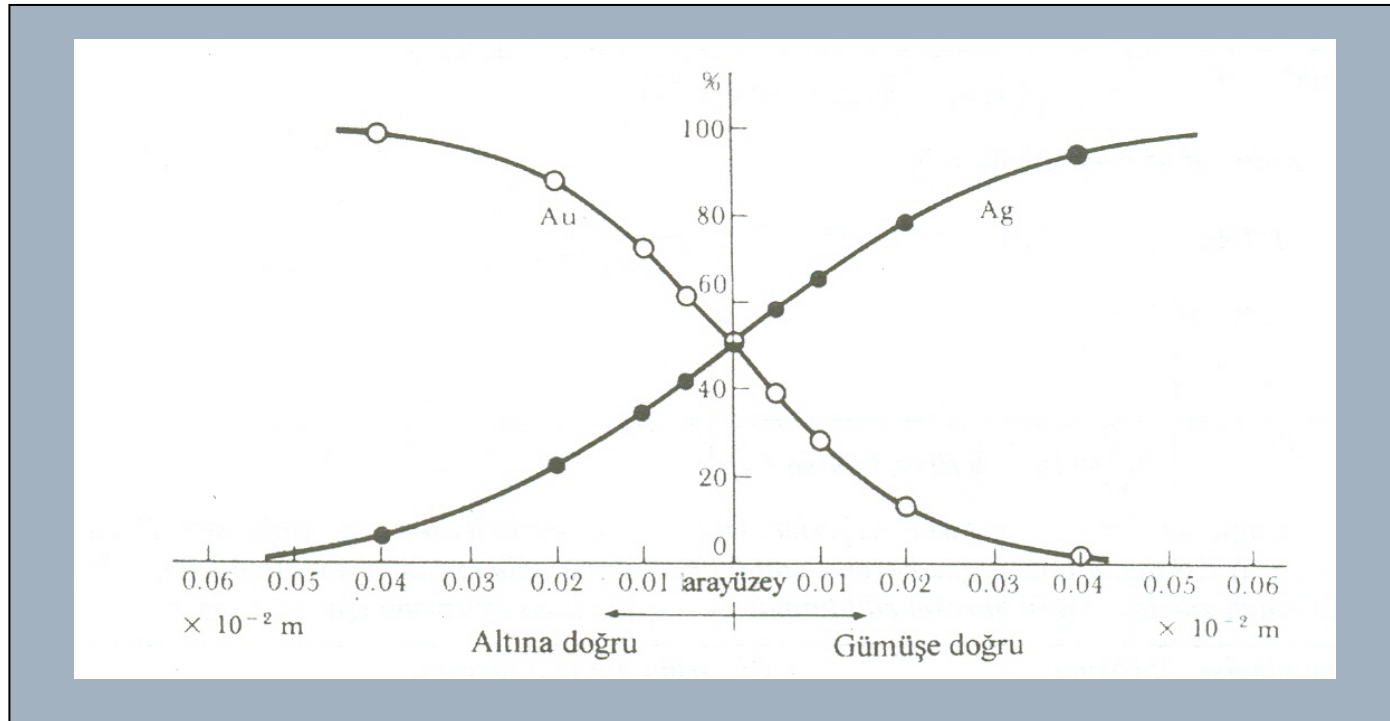
İç Difüzyon ve Kirkendall Etkisi



2. Fick kanunu gösteren Al ve Au'nun iç (karşılıklı) difüzyonu.



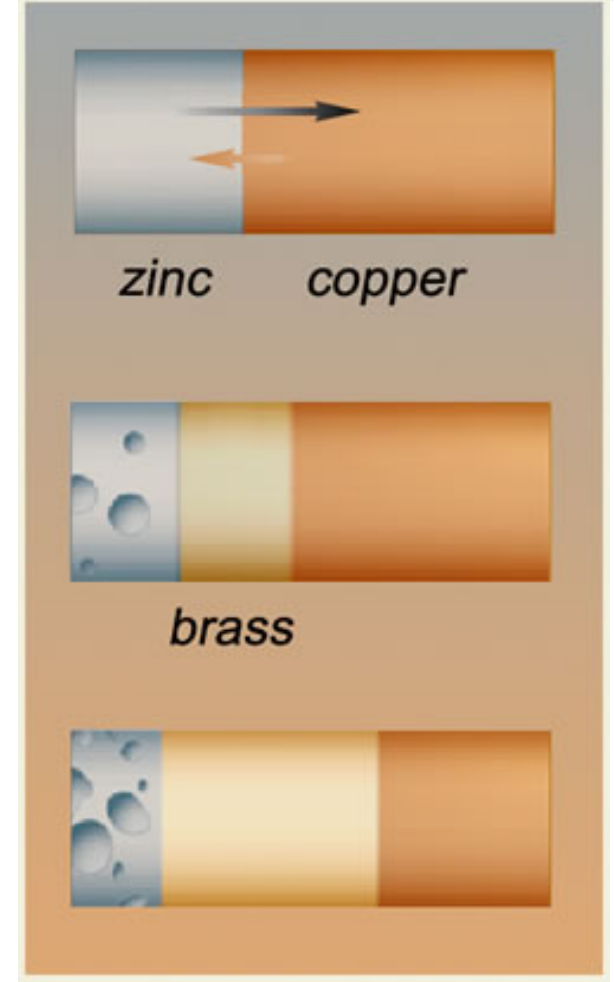
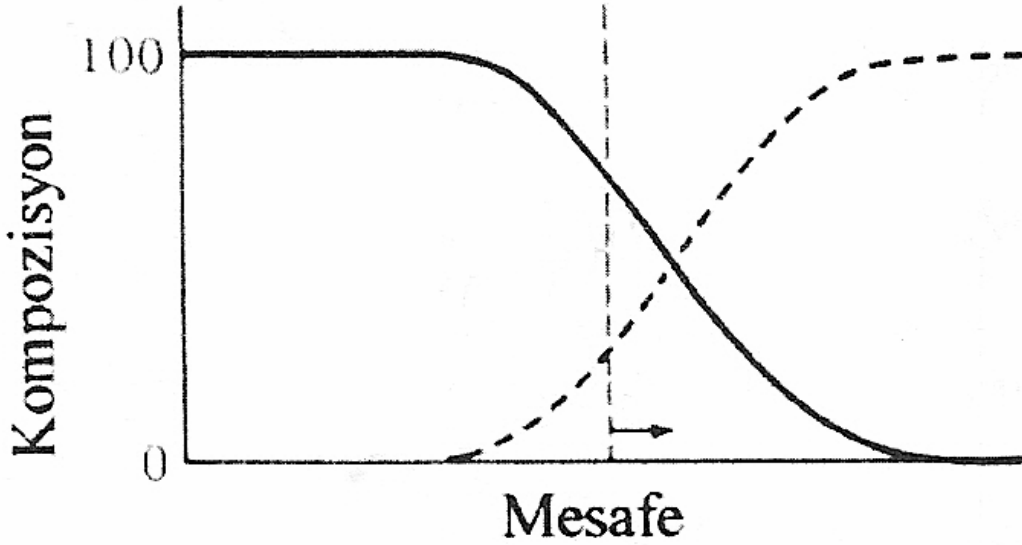
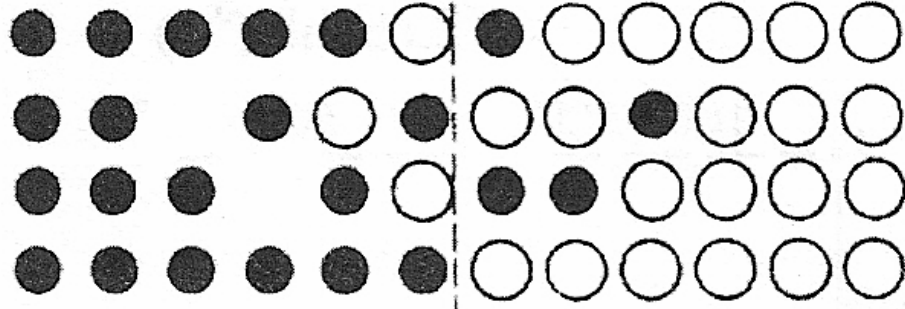
Gümüş ve Altın Atomlarının İç (Karşılıklı) Difüzyonu



Kirkendall Etkisi

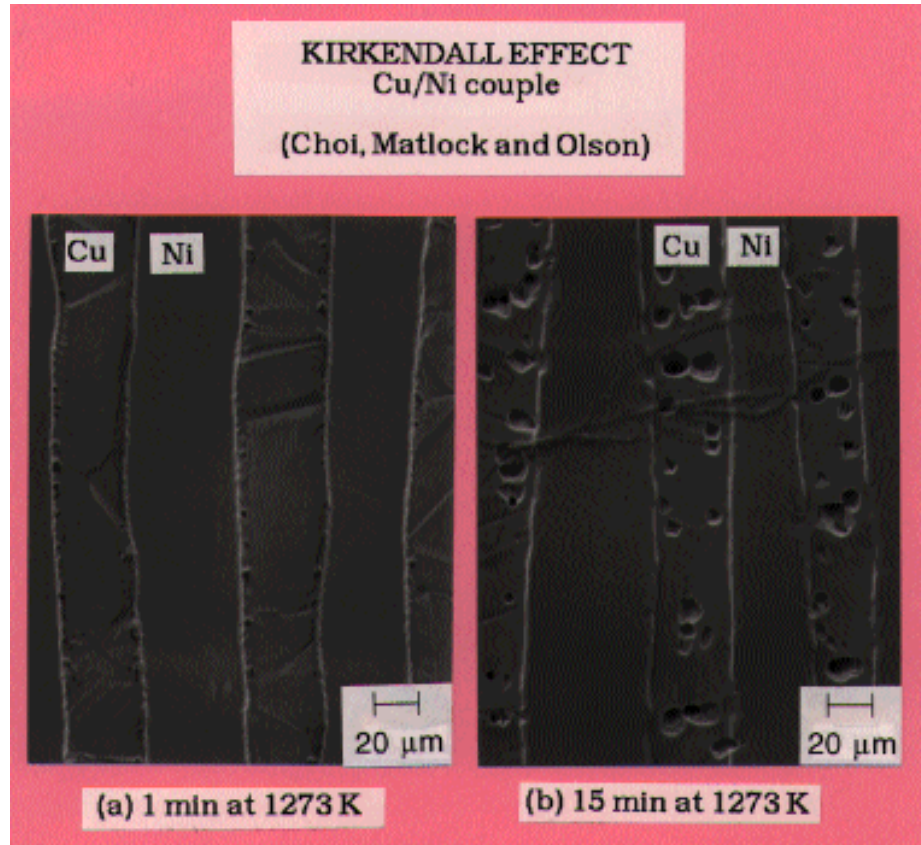
- Aynı difüzyon katsayısına sahip bir difüzyon çiftinde, 2 tür atom aynı anda difüz ettiğinde simetrik konsantrasyon profili elde edilir ve 1. ve 2.malzeme arasındaki orijinal arayüzey sabitleşir.
- Ara yüzeyde daha önce sıkışmış olan parçacıklar da arayüzeyle birlikte hareket ederler.
- Farklı difüzyon hızlarından dolayı, difüzyon çifti arayüzeyinin hareketi Kirkendall Etkisi olarak adlandırılır.

Kirkendall Etkisi



Farklı difüzyon hızları orijinal 2 metal arasındaki ara yüzeyin hareketine neden olur.

Kirkendall Etkisi



Difüzyon Türleri

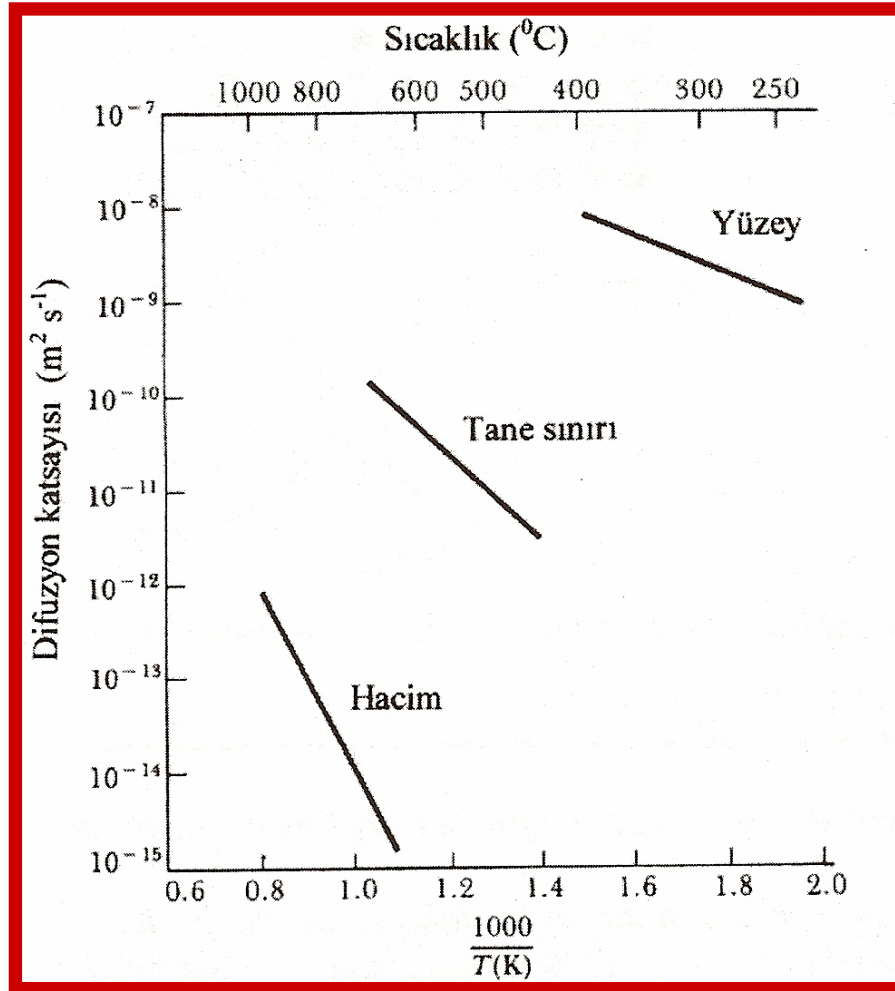
❖ Hacim Difüzyonu: Aktivasyon enerjisi büyük, difüzyon hızı düşüktür.

❖ Tane Sınırı Difüzyonu

❖ Yüzey Difüzyonu

Aktivasyon enerjileri düşük, difüzyon katsayıları yüksektir.

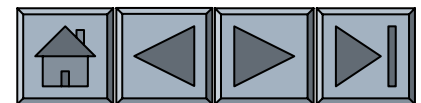
Difüzyon Türleri





Tane Büyümesi ve Difüzyon

- Tane sınırı alanının, tane büyümesi ile azaltılması, malzemedede daha düşük bir toplam enerji elde edilmesini sağlar.
- Tane sınırlarının büyümesi, gerekli aktivasyon enerjisi ile bağlantılıdır.



Tane Büyümesi ve Difüzyon

$$d = (kt)^n$$

d: tanelerin ortalama çapı

t: tane büyümesi için gerekli zaman

n: genellikle $< 0,5$

k: sabit

❖ Yüksek T ve düşük Q, k'yı artırır, tane boyutu artar.

Sürüklenme Kuvveti

- Tane sınırlarına engeller sokularak, tane büyümesini engelleyen kuvvete **sürüklenme kuvveti** denir.

$$R = \frac{4r}{f}$$

R: tanenin yarıçapı

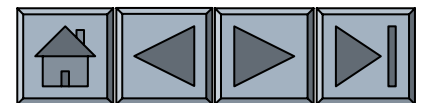
r: engelin yarıçapı

f: engellerin kısmi hacmi



Difüzyonla Bağlanma

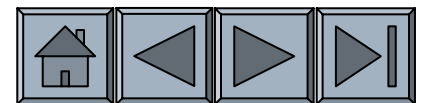
- Malzemeleri birleştirmede kullanılan bir yoldur.
- Aşamaları, yüksek bir basınçta iki yüzeyi sıkıştırma, yüzeyi düzgünleştirme ve atom atoma iyi bir temas alanı oluşturma için impuritelere kırmadır.
- Genellikle titanyum gibi alaşımların, benzer olmayan metal, malzeme ve seramiklerle birleştirilmesi için kullanılır.



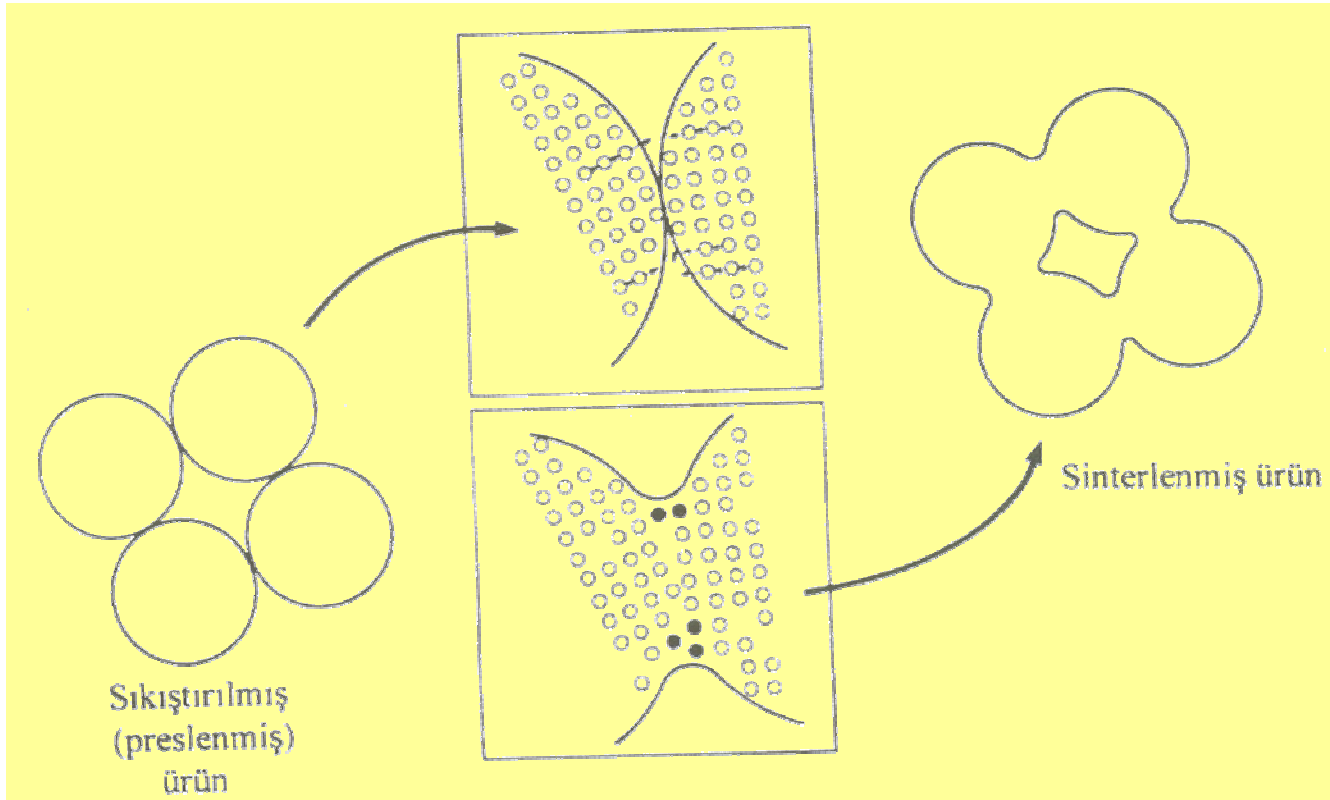
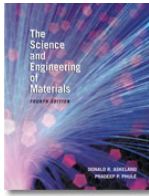


Sinterleme ve Toz Metalurjisi

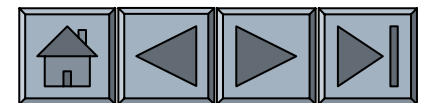
- Sinterleme, malzeme parçacıklarının birbirleriyle birleşmesini sağlayan ve kademeli bir şekilde parçacıklar arasındaki gözenek hacmini azaltan bir yüksek sıcaklık işlemidir.
- Metalik ve seramik parçaların üretiminde sık uygulanan bir aşamadır.



Sinterleme ve Toz Metalurjisi Esnasında Difüzyon İşlemleri



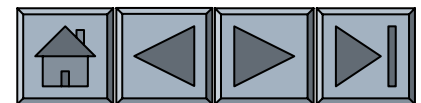
- Temas noktalarına atomlar difüz eder, köprüler oluşturur ve sonunda boşlukları doldurur.





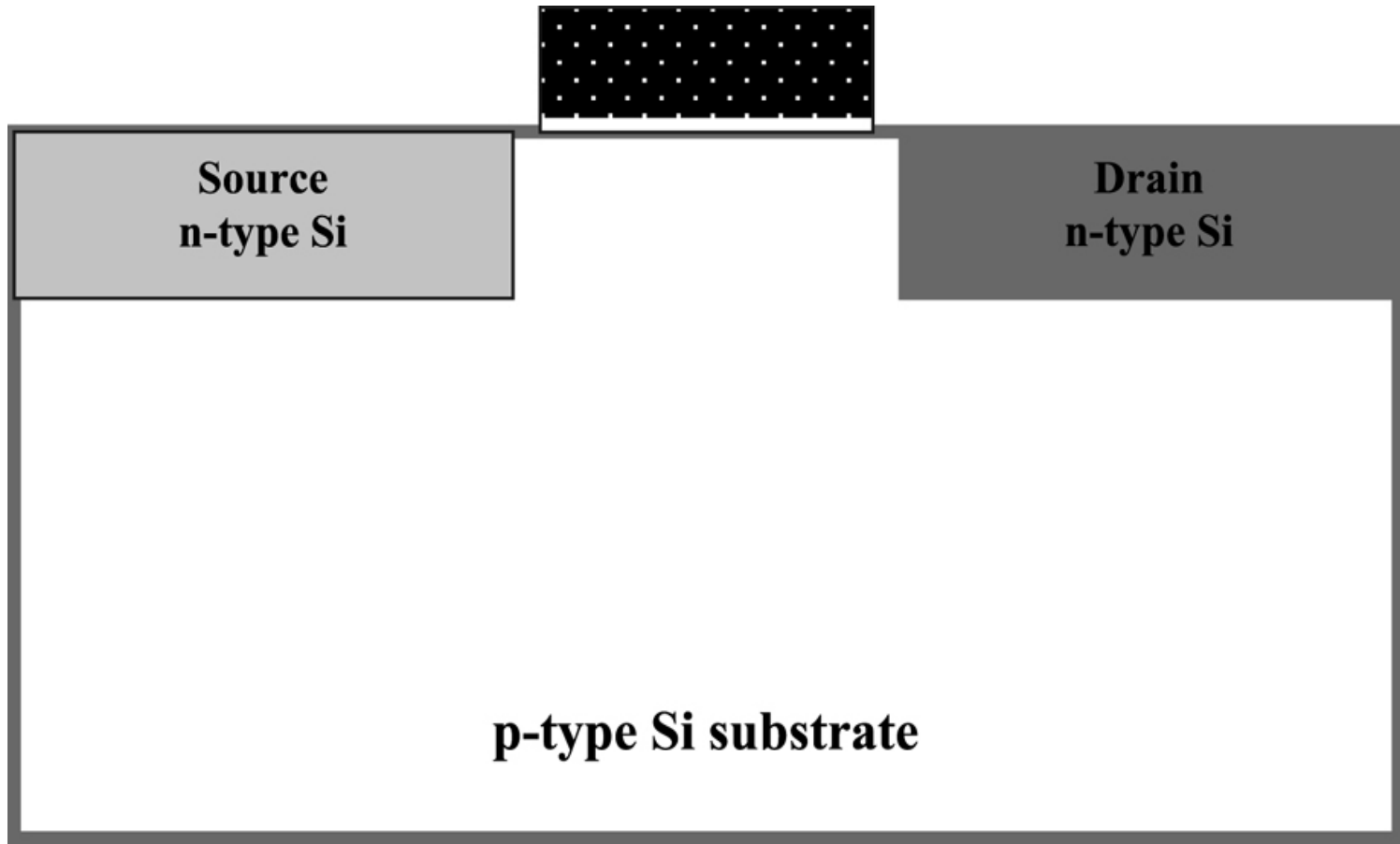
İyonik Bileşiklerde Difüzyon

- İyonik bileşiklerde difüze eden bir iyon sadece aynı yüke sahip bölgelere girer. Bunun için bitişik iyonları sıkıştırmak, zıt yüklenen bölge yakınından geçmek ve daha uzun bir mesafeye hareket etmesi gerekir.
- Bu yüzden *iyonik malzemelerin aktivasyon enerjileri metalik malzemelerden daha yüksek ve difüzyon hızları daha düşüktür.*

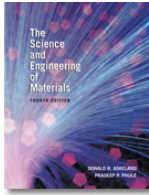




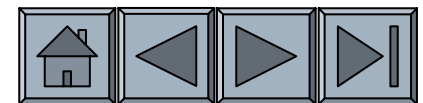
**Karbürleme prosesini kullanarak
çeliğin sertleştirilme ısıl işlemi.**

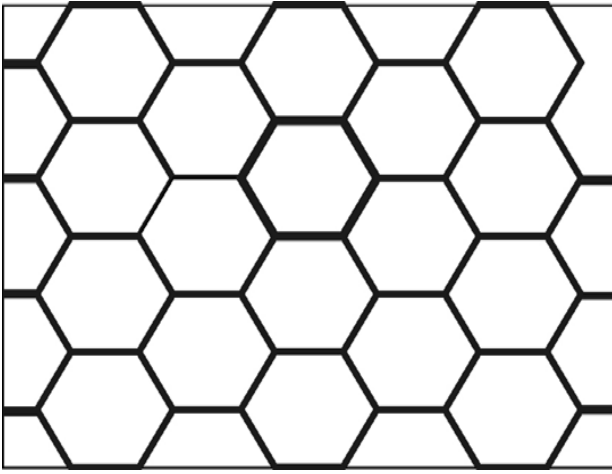


©2003 Brooks/Cole, a division of Thomson Learning, Inc. Thomson Learning, Inc. is a trademark used herein under license.



N-p-n transistörünün şematik gösterimi. Yarı iletken malzemeler üzerinde değişik bölgelerin oluşturulmasında difüzyon önemli rol oynar. Mikroelektronik teknolojisinde bu tür transistörlerin geliştirilmesi önemlidir.



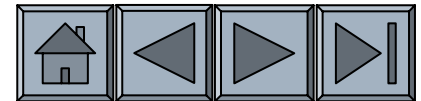
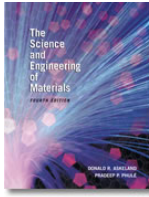


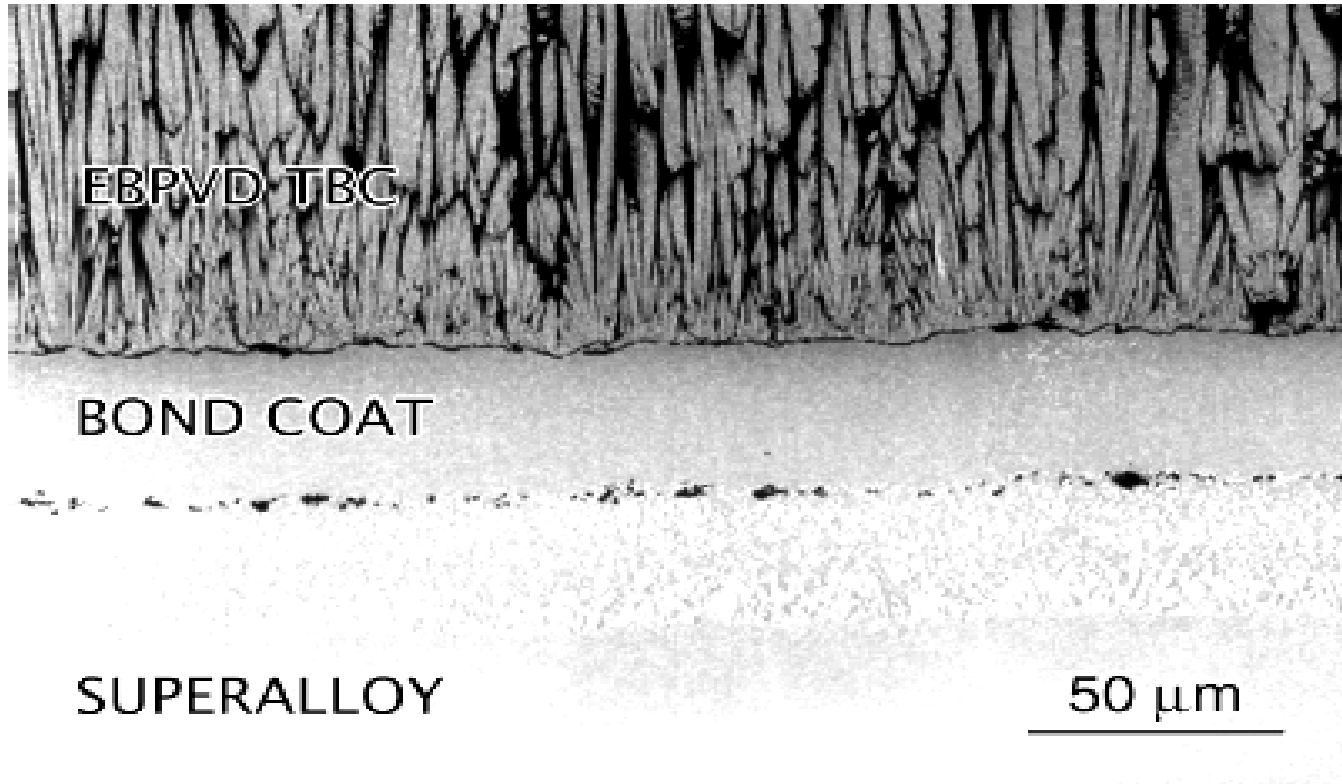
©2003 Brooks/Cole, a division of Thomson Learning, Inc.
Thomson Learning, is a trademark used herein under license.



Isıl işlem sonrası Co-Pt-Ta-Cr filmin şematik gösterimi. Isıl işlem sonrası çoğu Cr taneden tane sınırlarına difüze olur. Bu bilgisayar hard disklerinde magnetik özelliğın gelişmesini sağlar.

Korozyonu önlemek amacıyla, Sıcak Daldırılmış Galvanize Parçalar ve Yapılar.

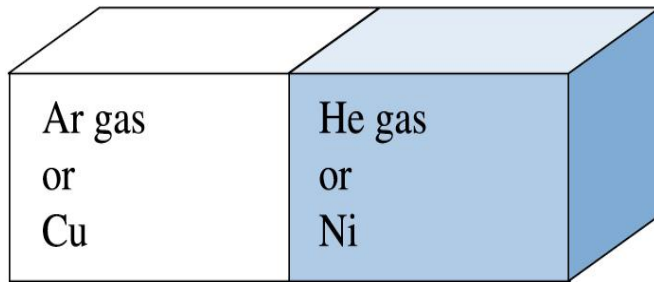




Nikel temelli süper alaşım üstüne ısı bariyer kaplama.

Örnek 5.1 Ar/He ve Cu/Ni difüzyonu

Geçirgenliği olmayan eşit iki bölmeli bir kutu düşün. Bir tarafta saf (Ar) gazı; diğer tarafta saf He gazı var. İki bölme arasındaki kısım açıldığında ne olur? Ar yerine Cu tek kristali ve He yerine Ni tek kristali olduğu durumda ne olur?



Ar/He ve Cu/Ni difüzyonu.

©2003 Brooks/Cole, a division of Thomson Learning, Inc. Thomson Learning, is a trademark used herein under license.

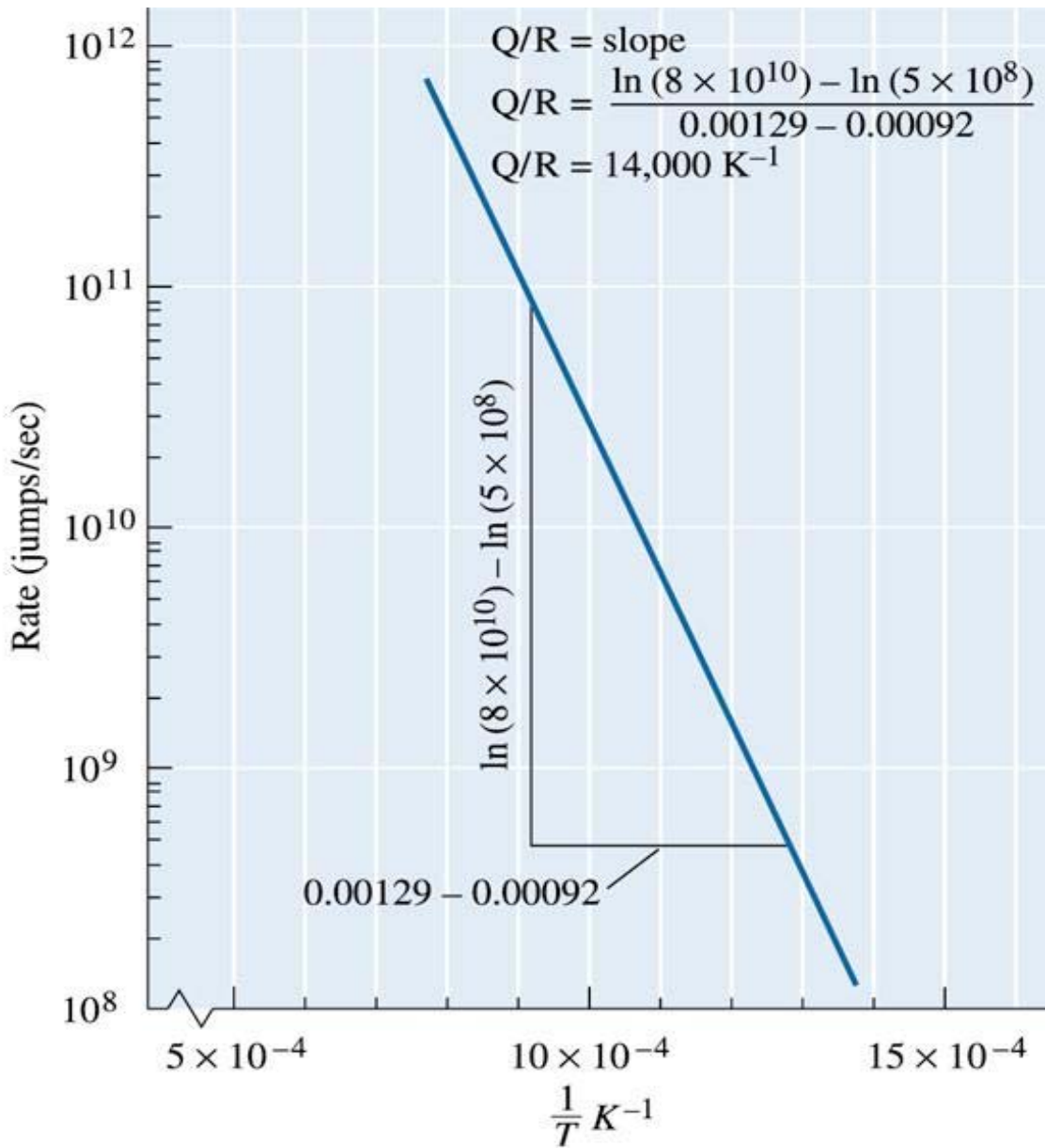
ÇÖZÜM

Ara bölme açıldığında, Ar helyum bölgesine He da Argon bölgesine difüze olur. (konsantrasyon farkının olmadığı varsayıldığında)

Aynı durum oda sıcaklığında Ni ve Cu içinde doğrudur. Konsantrasyon gradyanı farkı bulunduğu da sıcaklık Cu atomların Ni ye difüzyonunu veya tersini görmek için çok düşük kalacaktır.

Bölüm 5.2 Atomlar ve İyonların Stabilitesi

- Arrhenius denklemi
- Aktivasyon enerjisi – Reaksiyonun oluşması için gerekli enerjidir.

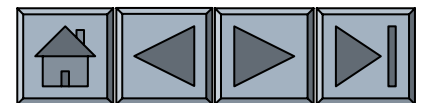


**Arrhenius grafiği.
 Hıza karşı, $1/T$
 aktivasyon enerjisini
 hesaplamak için
 kullanılır.**



Örnek 5.3 Arayer Atomları İçin Aktivasyon Enerjisi

Arayer atomlarının bir yerden diğer yere 500°C de 5×10^8 jumps/s hızla ve 800°C de ise 8×10^{10} jumps/s hızla gittiği düşünülürse aktivasyon enerjisini hesaplayınız?



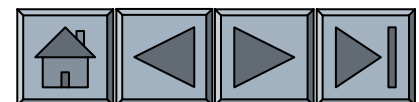


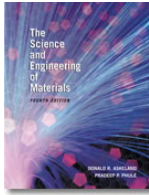
ÇÖZÜM

$\ln(\text{hız})$ a karşı $1/T$ grafiği; eğimi $Q/R = 14,000 \text{ K}^{-1}$,
veya $Q = 27,880 \text{ cal/mol}$. Alternatif olarak:

$$\text{Rate}\left(\frac{\text{jumps}}{s}\right) = c_0 \exp\left(\frac{-Q}{RT}\right)$$

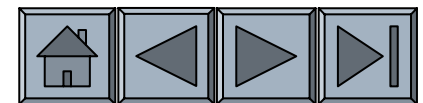
$$Q = \frac{5.075}{0.000182} = 27,880 \text{ cal/mol}$$

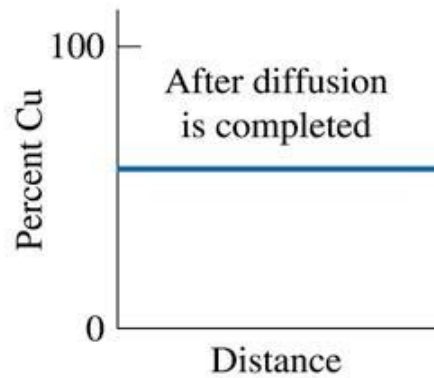
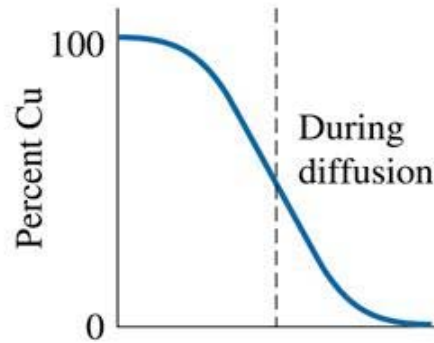
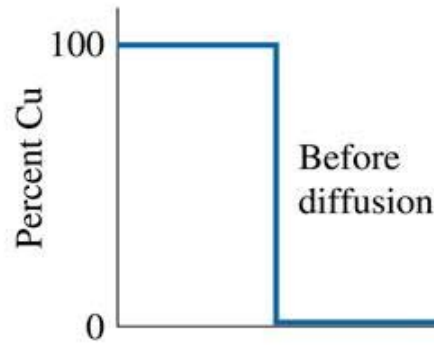
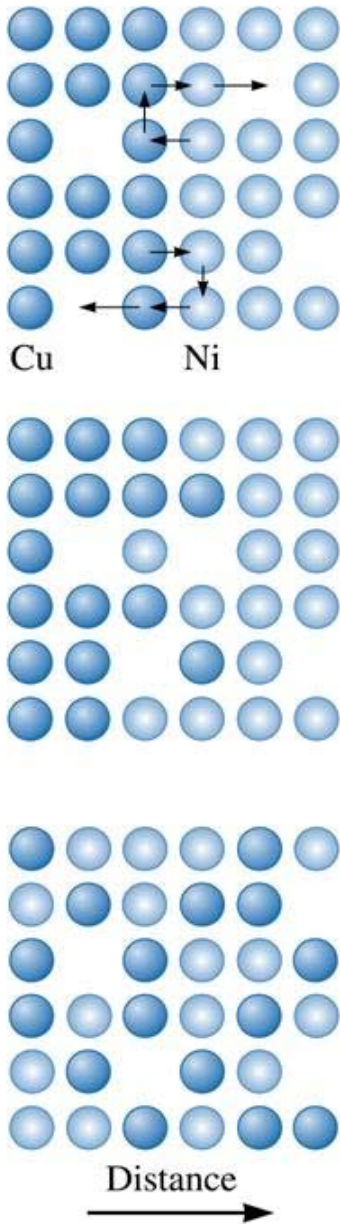




Bölüm 5.3. Difüzyon Mekanizmaları

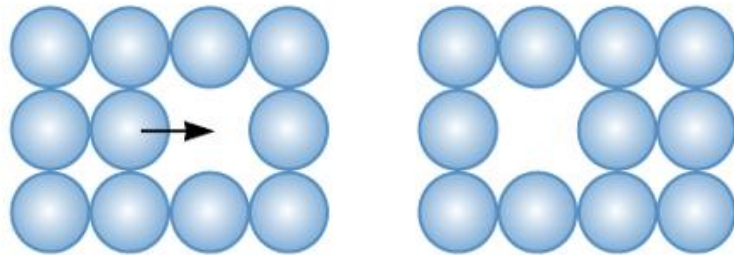
- **Kendi Kendine Difüzyon** – Atomların rastgele hareketidir. Genellikle saf metallerde olur.
- **Boşluk Difüzyonu** – Kristal içinde bir atomun daha önce oluşan bir boşluğu doldurmak için oluşan difüzyondur.
- **Arayer Difüzyonu** – Kristal yapıdaki bir küçük atomun bir arayerden diğerine difüzyonudur.





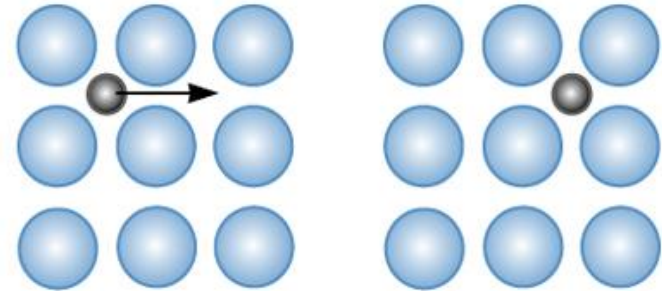
Bakır atomlarının Nikel atomlarına difüzyonu. Sonuçta bakır atomları nikel atomları içerisine rastgele dağılır.

Motion of atom →



← Motion of vacancy

(a) Vacancy mechanism



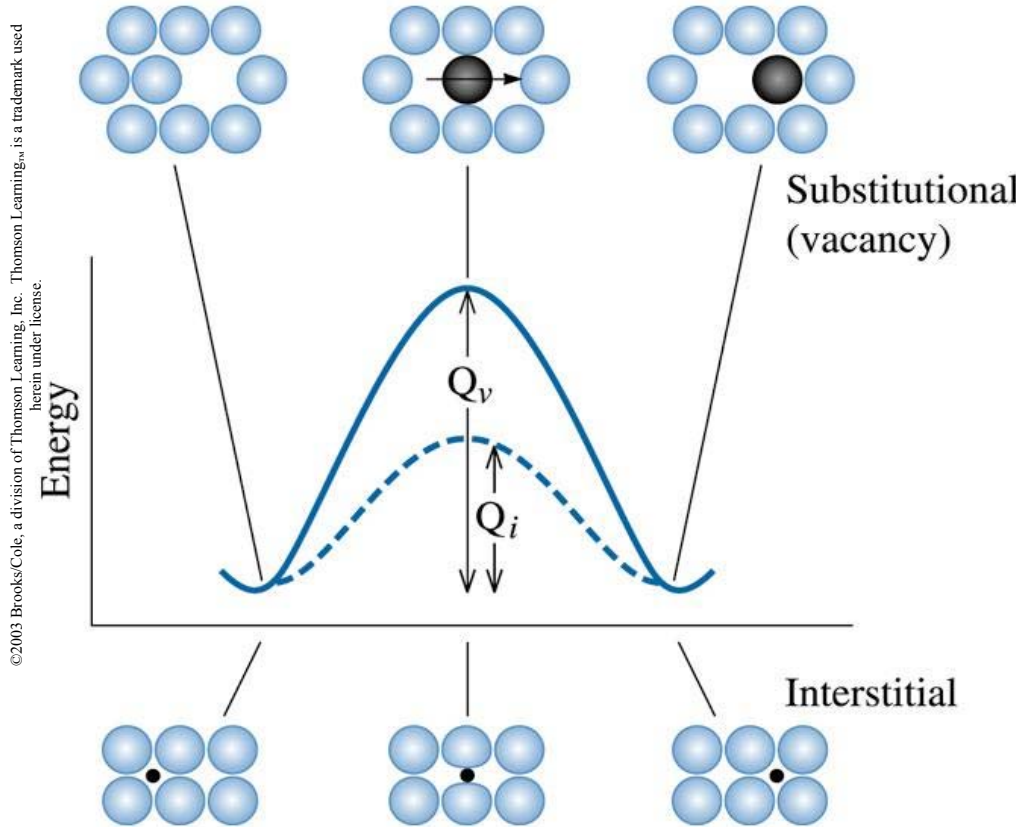
(b) Interstitial mechanism

©2003 Brooks/Cole, a division of Thomson Learning, Inc. Thomson Learning, is a trademark used herein under license.

Malzemelerde difüzyon mekanizmaları. (a) boşluk veya yeralan atom difüzyonu (b) arayer difüzyonu

Bölüm 5.4. Difüzyonun Aktivasyon Enerjisi

- **Difüzyon çifti** – Difüzyon çalışmalarına konu olan elementlerin birleşimidir.



Atomların sıkıştırılarak difüzyon esnasında bir diğerine geçmesi için yüksek enerji gerekir. Bu enerji aktivasyon enerjisidir Q .

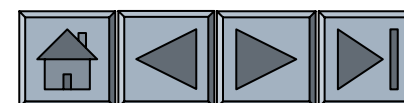
Yeralan atomlarının difüzyonu için arayer atomlarından daha fazla enerjiye gereksinim vardır.

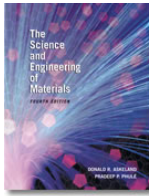
TABLE 5-1 ■ Diffusion data for selected materials



Diffusion Couple	Q (cal/mol)	D_0 (cm ² /s)
Interstitial diffusion:		
C in FCC iron	32,900	0.23
C in BCC iron	20,900	0.011
N in FCC iron	34,600	0.0034
N in BCC iron	18,300	0.0047
H in FCC iron	10,300	0.0063
H in BCC iron	3,600	0.0012
Self-diffusion (vacancy diffusion):		
Pb in FCC Pb	25,900	1.27
Al in FCC Al	32,200	0.10
Cu in FCC Cu	49,300	0.36
Fe in FCC Fe	66,700	0.65
Zn in HCP Zn	21,800	0.1
Mg in HCP Mg	32,200	1.0
Fe in BCC Fe	58,900	4.1
W in BCC W	143,300	1.88
Si in Si (covalent)	110,000	1800.0
C in C (covalent)	163,000	5.0
Heterogeneous diffusion (vacancy diffusion):		
Ni in Cu	57,900	2.3
Cu in Ni	61,500	0.65
Zn in Cu	43,900	0.78
Ni in FCC iron	64,000	4.1
Au in Ag	45,500	0.26
Ag in Au	40,200	0.072
Al in Cu	39,500	0.045
Al in Al ₂ O ₃	114,000	28.0
O in Al ₂ O ₃	152,000	1900.0
Mg in MgO	79,000	0.249
O in MgO	82,100	0.000043

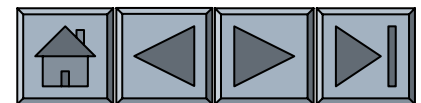
From several sources, including Adda, Y. and Philibert, J., La Diffusion dans les Solides, Vol. 2, 1966.

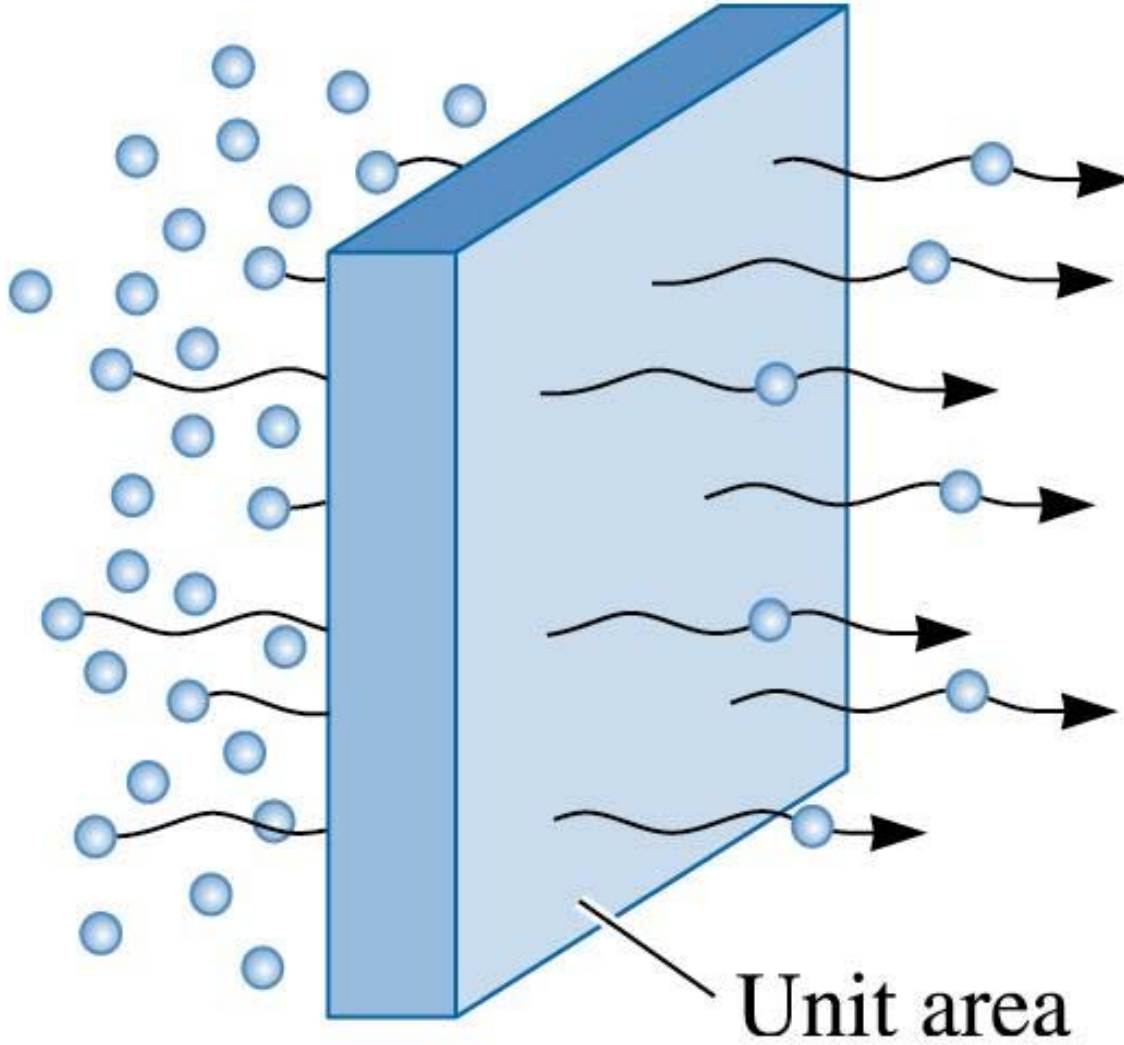




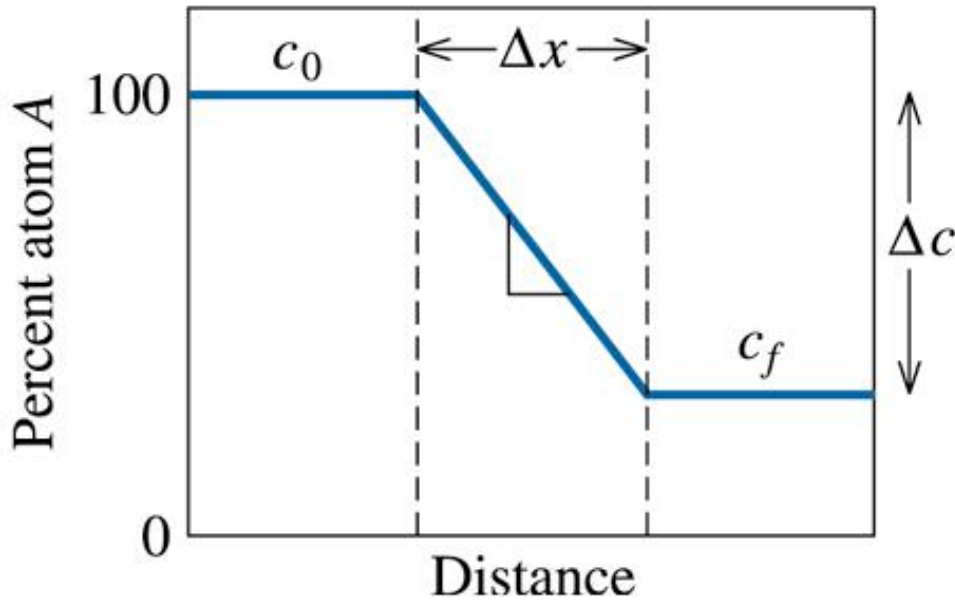
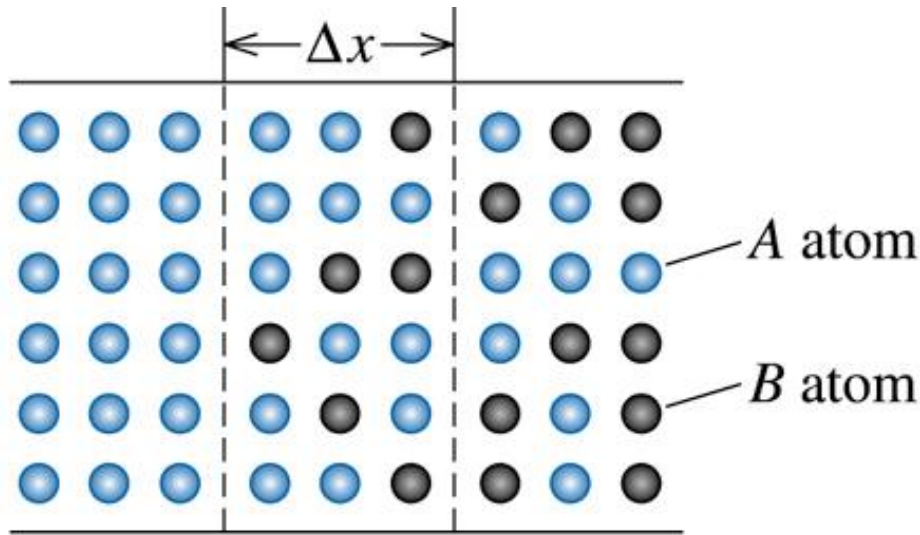
Bölüm 5.5. Difüzyon Hızı (1. Fick Kanunu)

- **1. Fick Kanunu**- Akışkan atomlar ile difüzyon katsayısı ve konsantrasyon gradyanı arasındaki ilişkidir.
- **Difüzyon katsayısı (D)** – Atom, iyonların difüzyonunda sıcaklık bağımlı katsayıdır.
- **Konsantrasyon Gradyanı** –Uniform olmayan malzeme kompozisyon değişim hızının uzaklıkla değişmesidir. Tipik olarak $\text{atom/cm}^3 \cdot \text{cm}$ veya at\%/cm .

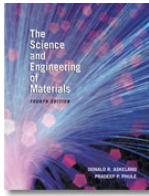




Difüzyon
esnasındaki akış
birim alanı birim
zamanda geçen
atom sayısıdır.

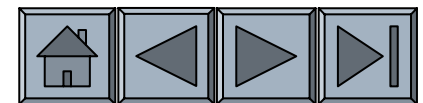


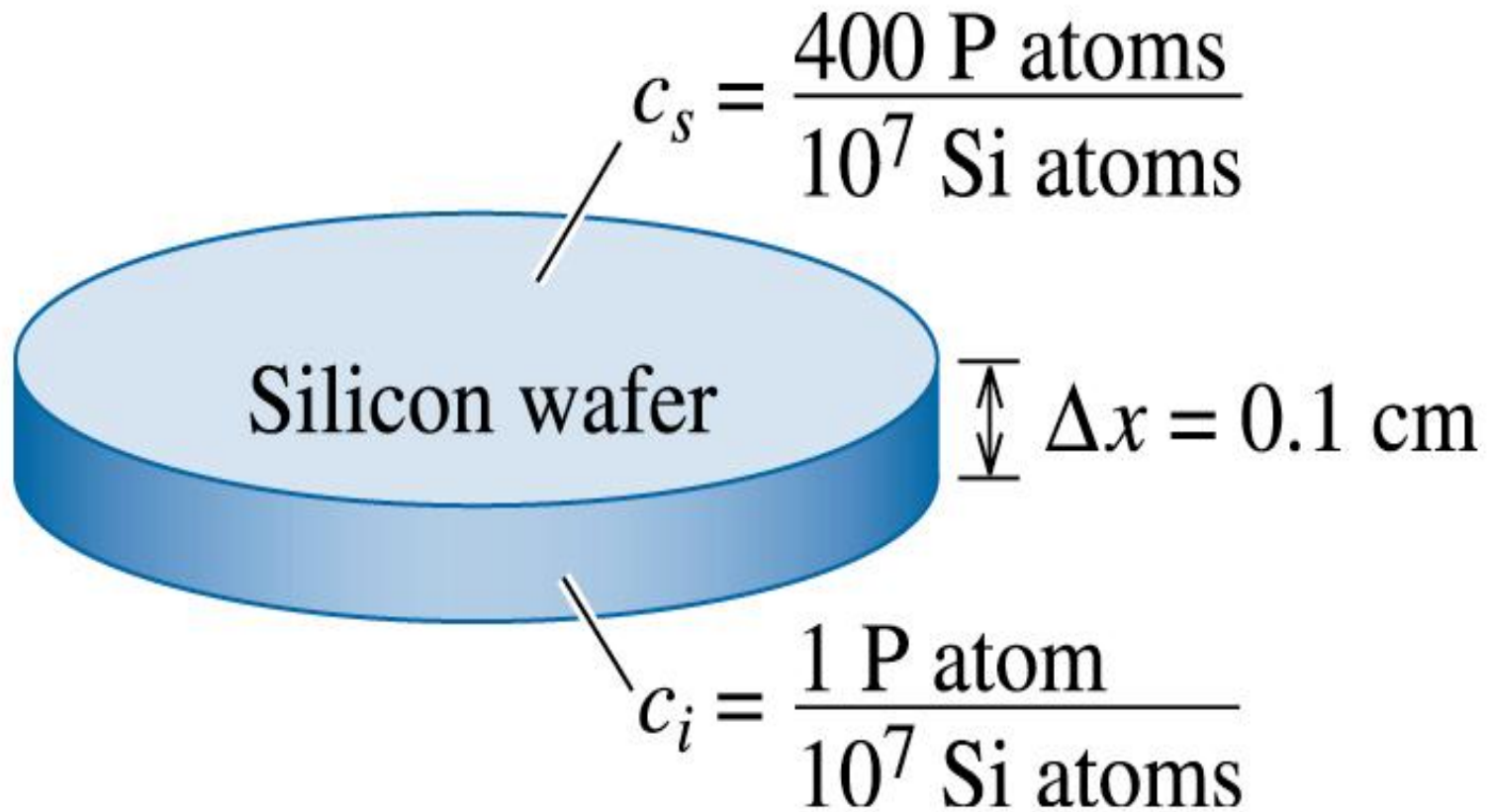
Konsantrasyon
gradyantının
gösterimi.



Örnek 5.4. Yarı İletken Doping

Transistör üretiminde bilinen yöntemlerden biride yarı iletken malzemeye empürite atomlar ilave edilir. Silisyum 0.1 cm kalınlıkta olsun ve her 10 milyon Si atoms normalde bir P atomu vardır içinde 400 fosfor (P) atomu olduğu varsayıldığında konsantrasyon gradyanını (a) atomik yüzde ve (b) atoms /cm³.cm. Cinsinden hesaplayınız. Si latis parametresi 5.4307 Å.





©2003 Brooks/Cole, a division of Thomson Learning, Inc. Thomson Learning_® is a trademark used herein under license.

P atomlarının konsantrasyon değişimini gösteren silisyum wafer.

ÇÖZÜM

a) Atomik yüzde cinsinden başlangıç ve yüzey kompozisyonlarını hesapla.

$$C_i = \frac{1P_{atom}}{10^7 atoms} \times 100 = 0.00001at\%P$$

$$C_s = \frac{400P_{atom}}{10^7 atoms} \times 100 = 0.004at\%P$$

$$\frac{\Delta c}{\Delta x} = \frac{0.00001 - 0.004at\%P}{0.1cm} = -0.0399 \frac{at\%P}{cm}$$

ÇÖZÜM (devam)



b) Birim hücrenin hacmi:

$$V_{\text{hücre}} = (5.4307 \times 10^{-8} \text{ cm})^3 = 1.6 \times 10^{-22} \text{ cm}^3/\text{hücre}$$

10^7 Si atomlarını içeren hacim, 8 atom/hücre elmas kübik yapıdır:

$$V = 2 \times 10^{-16} \text{ cm}^3$$

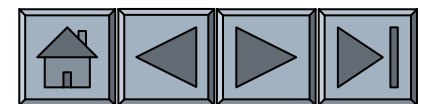
Atoms/cm³ kompozisyon:

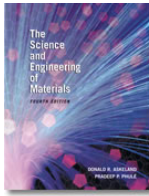
$$c_i = \frac{1 \text{ Patom}}{2 \times 10^{-16} \text{ cm}^3} = 0.005 \times 10^{18} P \left(\frac{\text{atoms}}{\text{cm}^3} \right)$$

$$c_s = \frac{400 \text{ Patoms}}{2 \times 10^{-16} \text{ cm}^3} = 2 \times 10^{18} P \left(\frac{\text{atoms}}{\text{cm}^3} \right)$$

$$\frac{\Delta c}{\Delta x} = \frac{0.005 \times 10^{18} - 2 \times 10^{18} P \left(\frac{\text{atoms}}{\text{cm}^3} \right)}{0.1 \text{ cm}}$$

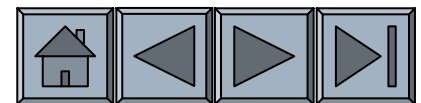
$$= -1.995 \times 10^{19} P \frac{\text{atoms}}{\text{cm}^3 \cdot \text{cm}}$$

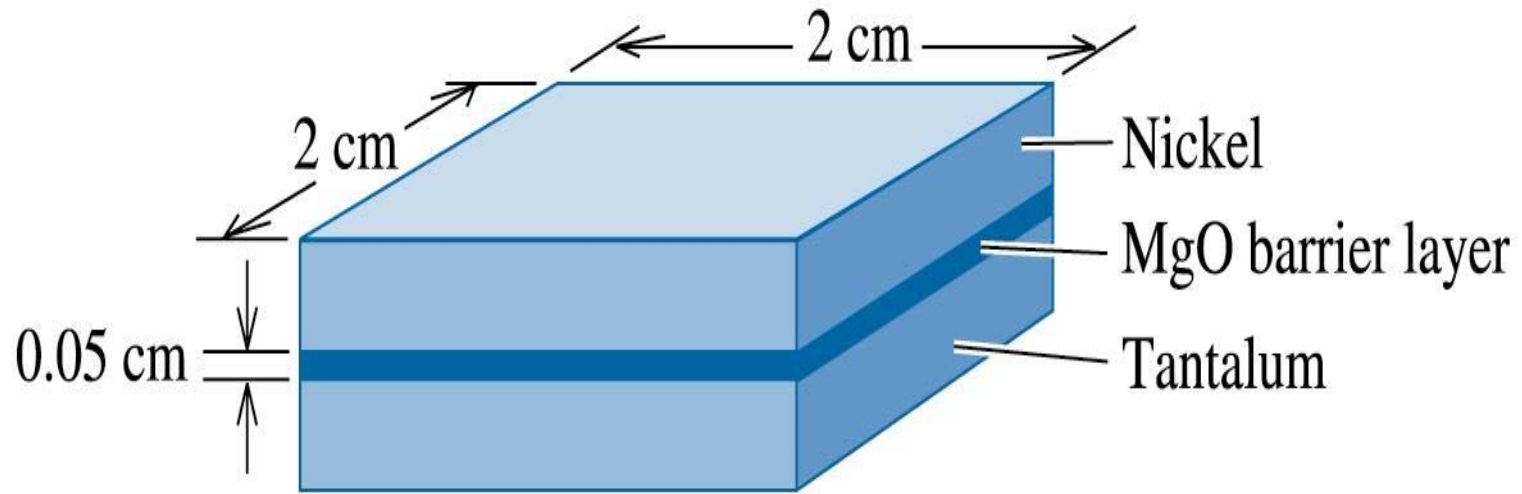




Örnek 5.5. MgO'da Nikel Difüzyonu

0.05 cm MgO tabakası Ni ve Ta arasına difüzyon bariyeri olarak iki metal arasında reaksiyonu önlemek için kaplanmıştır. 1400°C'de Nikel iyonları oluşmakta ve MgO'dan Tantal içine difüze olmaktadır. MgO'dan her saniye geçen Ni iyonların sayısını hesaplayınız? MgO içinde Ni iyonlarının difüzyon katsayısı 9×10^{-12} cm²/s, ve 1400°C Nikelin latis parametresi 3.6×10^{-8} cm.





©2003 Brooks/Cole, a division of Thomson Learning, Inc. Thomson Learning, is a trademark used herein under license.

Difüzyon çifti

ÇÖZÜM

Ni/MgO arayüzünde Ni'nin kompozisyonu %100 Ni'dir veya

$$C_{Ni / MgO} = \frac{4Ni \frac{atoms}{unitcell}}{(3.6 \times 10^{-8} cm)^3} = 8.57 \times 10^{22} \frac{atoms}{cm^3}$$

Ni kompozisyonu Ta/MgO arayüzeyinde % 0 dir. Böylece gradyan:

$$\frac{\Delta c}{\Delta x} = \frac{0 - 8.57 \times 10^{22} \frac{atoms}{cm^3}}{0.05cm} = -1.71 \times 10^{24} \frac{atoms}{cm^3.cm}$$



ÇÖZÜM (devam)

MgO tabakası boyunca Ni atomlarının akışı:

$$J = -D \frac{\Delta c}{\Delta x} = (9 \times 10^{-12} \text{ cm}^2 / \text{s})(-1.71 \times 10^{24} \frac{\text{atoms}}{\text{cm}^3 \cdot \text{cm}})$$

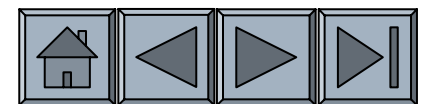
$$J = 1.54 \times 10^{13} \frac{\text{Ni atoms}}{\text{cm}^2 \cdot \text{s}}$$

2 cm × 2 cm ara yüzeyi saniyede geçen atom sayısı:

Saniyede geçen toplam Ni atom = J(Area)

$$= (1.54 \times 10^{13} \text{ atom/cm}^2 \cdot \text{s}) (2 \text{ cm})(2 \text{ cm})$$

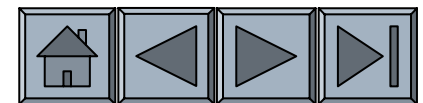
$$= 6.16 \times 10^{13} \text{ Ni atom/s}$$

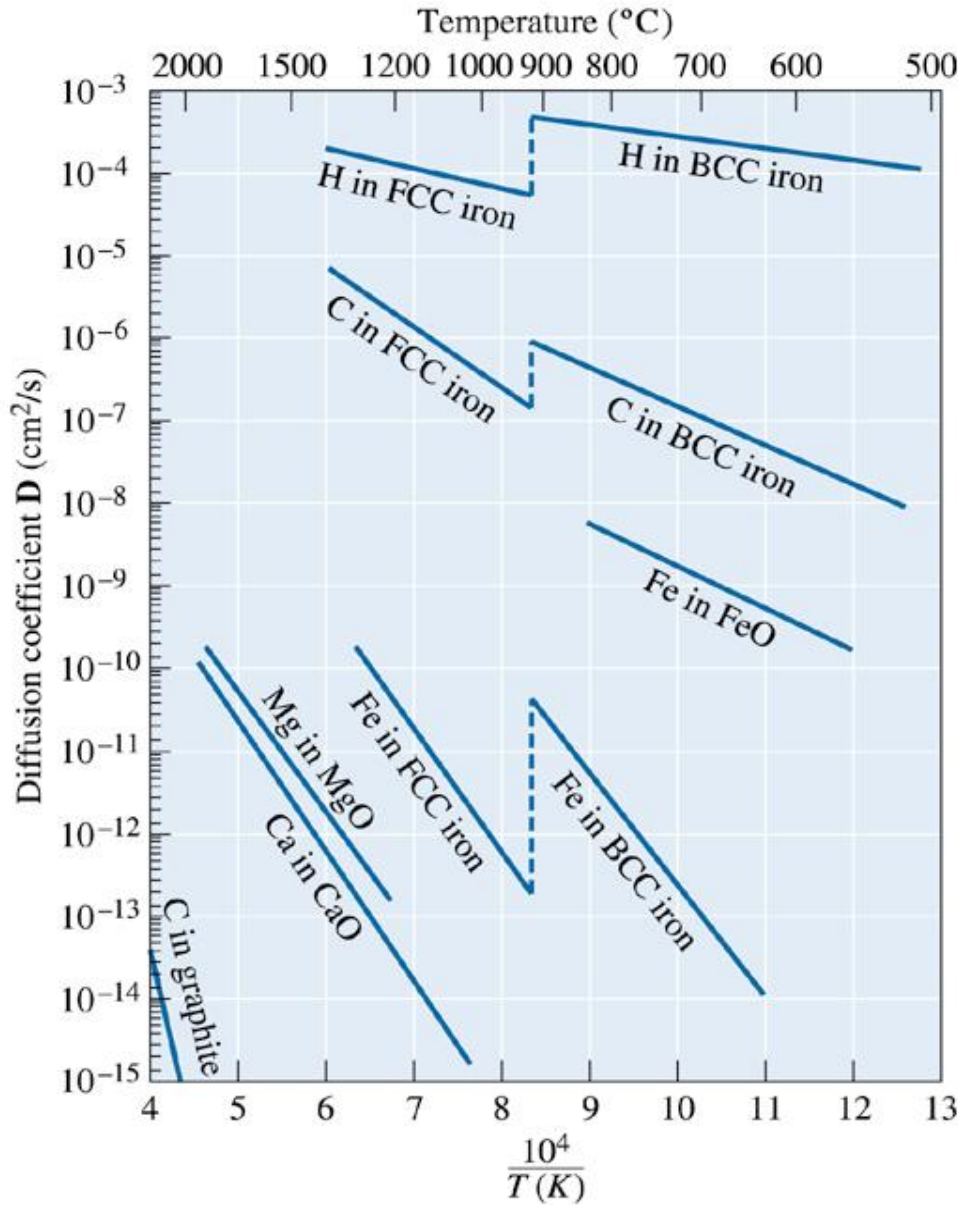




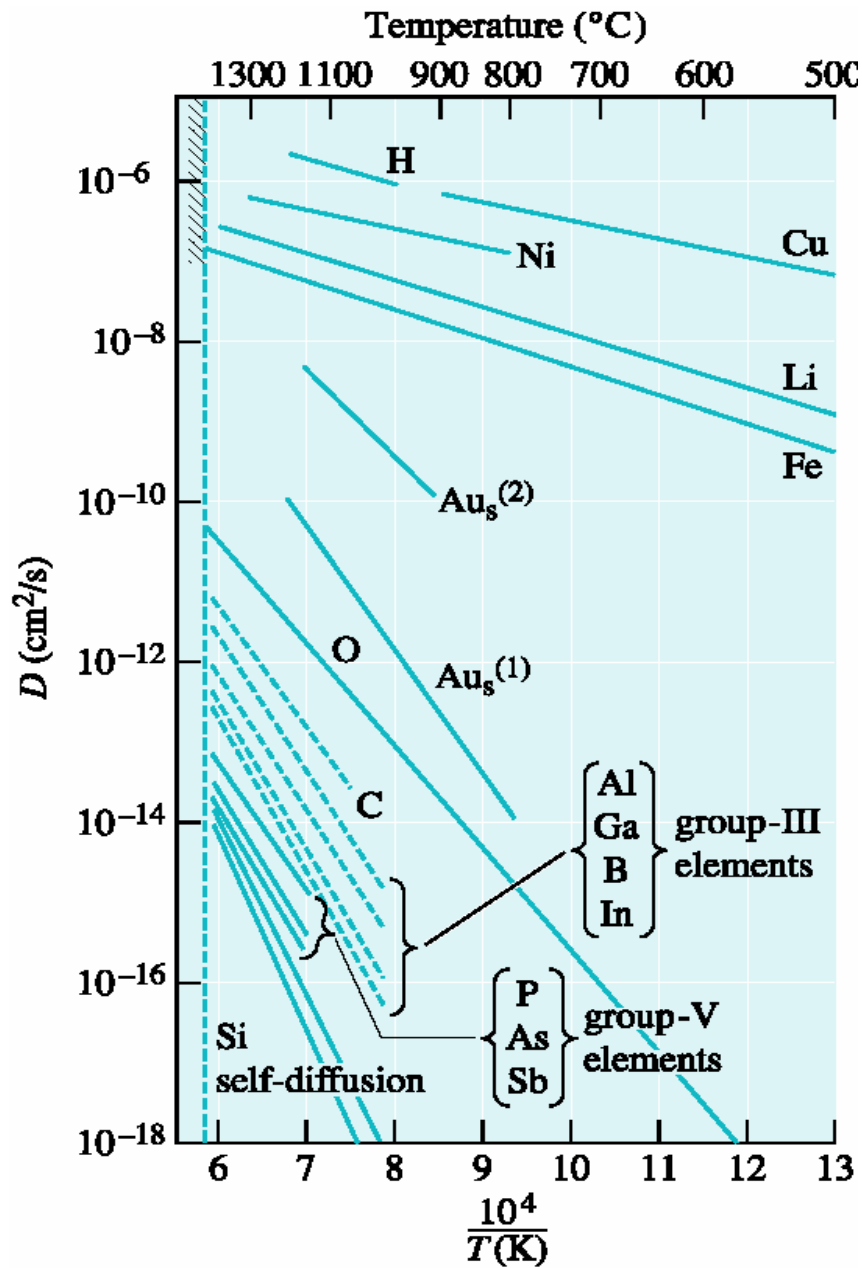
Bölüm 5.6. Difüzyonu Etkileyen Faktörler

- Sıcaklık ve Difüzyon katsayısı (D)
- Difüzyon Türleri, Hacim Difüzyonu, Tane Sınırları Difüzyonları, Yüzey Difüzyonu
- Zaman
- Bağ yapısı ve Kristal Yapısı
- Matris kompozisyonu ve Difüze olan yapıların konsantrasyonu

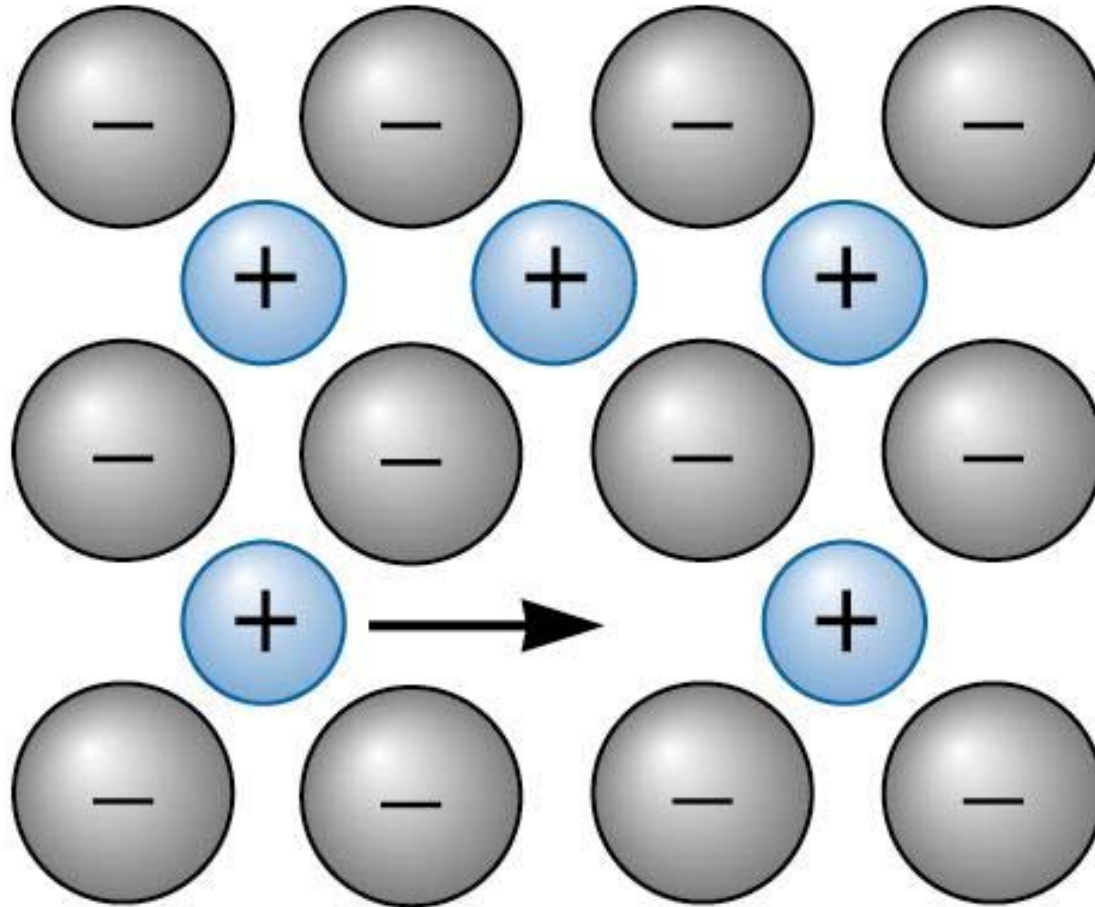




Metal ve seramikler için sıcaklığın tersine bağlı olarak difüzyon katsayısı. Arrhenius grafiğinde D , difüzyon prosesinin hızını gösterir. Eğimi dik olan eğriler yüksek aktivasyon enerjisinin habercisidir.

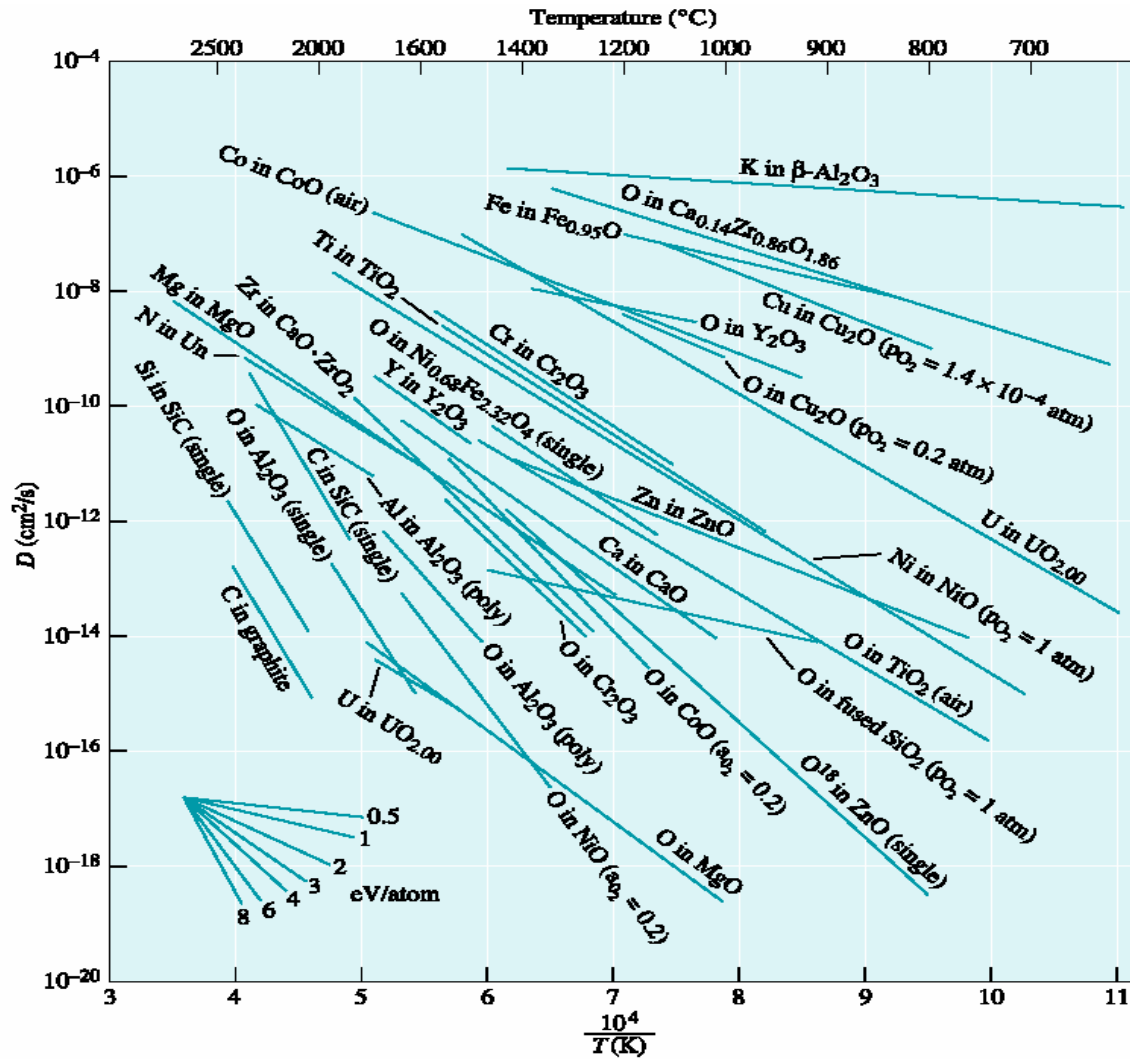


Silisyumdaki değişik eklentilerin (D_{pant}) difüzyon katsayıları

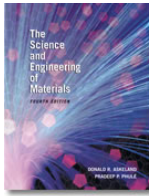


©2003 Brooks/Cole, a division of Thomson Learning, Inc. Thomson Learning[®] is a trademark used herein under license.

İyonik bileşiklerde difüzyon. Anyonlar sadece diğer anyon bölgelerine yerleşirler. Küçük katyonlar daha hızlı difüze olurlar.

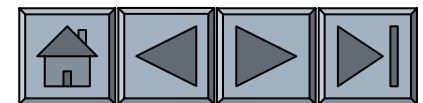


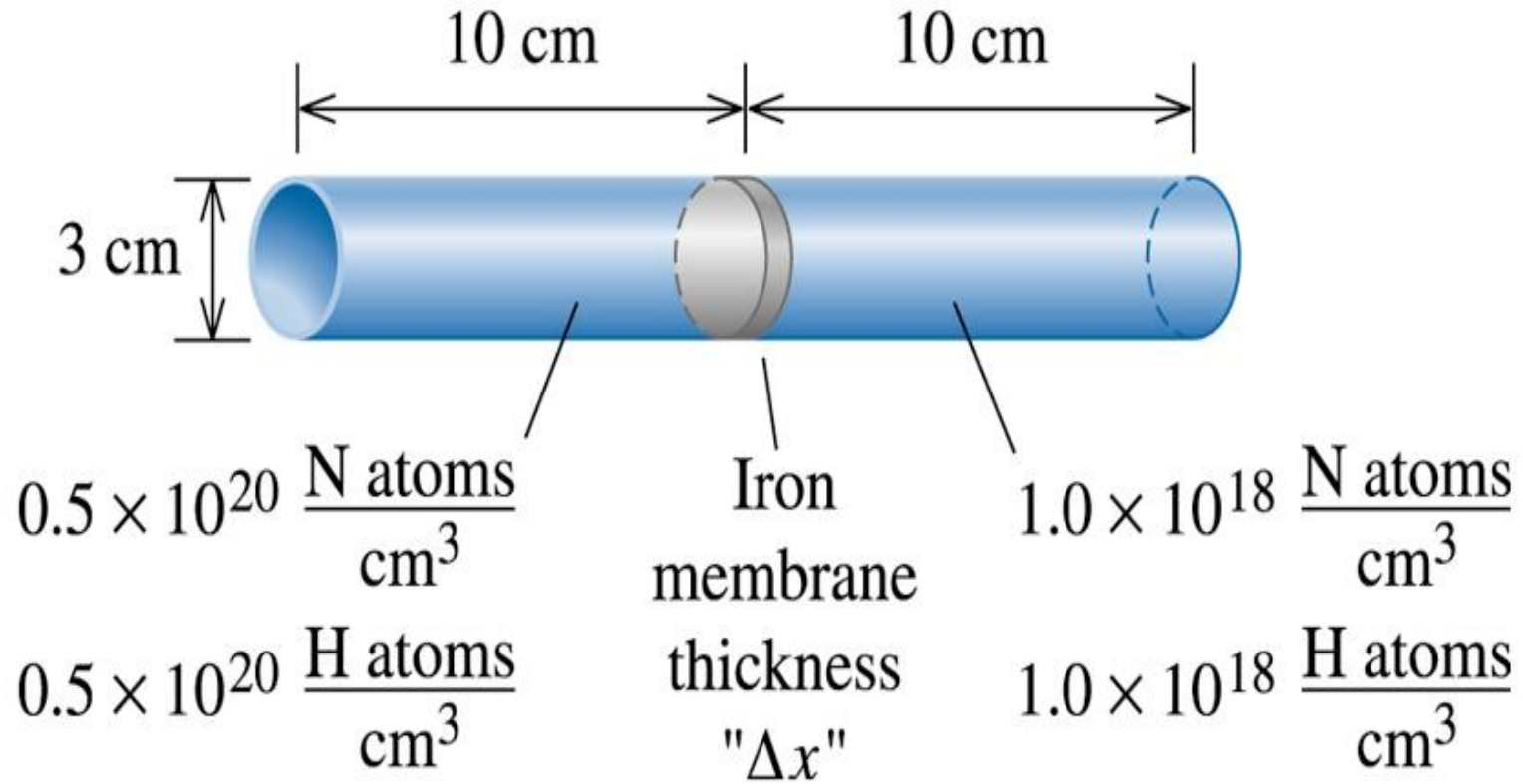
Değişik oksitlerdeki difüzyon katsayıları.



Örnek 5.6. Membran Tasarımı

3 cm'lik çapa ve 10 cm boya sahip bir silindir diğer bir silindire geçirgen olmayan bir membran ile bağlıdır. Bir tarafta 0.5×10^{20} N atom/cm³ ve 0.5×10^{20} H atom/cm³ içerir. Gaz boruya devamlı N ve H'nin konsantrasyonunu sabit tutmak için eklenir. Diğer tarafta ise 1×10^{18} N atom/cm³ ve 1×10^{18} H atom/cm³ vardır. Tüm sistem 700°C'de çalışır. Demir HMK yapıya sahiptir. Öyle bir demir membran tasarlanmalıdır ki %1den fazla N kaybına izin vermeli ve hidrojenin %90'ının membrandan geçmesini sağlamalıdır.





©2003 Brooks/Cole, a division of Thomson Learning, Inc. Thomson Learning,™ is a trademark used herein under license.

Membran tasarımı.

ÇÖZÜM

The total number of nitrogen atoms in the container is:

$$(0.5 \times 10^{20} \text{ N/cm}^3)(\pi/4)(3 \text{ cm})^2(10 \text{ cm}) = 35.343 \times 10^{20} \text{ N atoms}$$

The flux is then:

$$J = \frac{(0.0098 \times 10^{18} \text{ (N atoms/s)})}{\left(\frac{\pi}{4}\right)(3 \text{ cm})^2}$$

$$= 0.00139 \times 10^{18} \text{ N } \frac{\text{atoms}}{\text{cm}^2 \cdot \text{s}}$$



$$D = D_0 \exp\left(\frac{-Q}{RT}\right)$$

In a similar manner, the maximum thickness of the membrane that will permit 90% of the hydrogen to pass can be calculated:

$$\text{H atom loss per h} = (0.90)(35.343 \times 10^{20}) = 31.80 \times 10^{20}$$

$$\text{H atom loss per s} = 0.0088 \times 10^{20}$$

$$J = 0.125 \times 10^{18} \frac{\text{H atoms}}{\text{cm}^2 \cdot \text{s}}$$

$\Delta x = 0.0128 \text{ cm} = \text{minimum thickness of the membrane}$

$$\Delta x = \frac{\left(1.86 \times 10^{-4} \frac{\text{cm}^2}{\text{s}}\right) \left(49 \times 10^{18} \frac{\text{H atoms}}{\text{cm}^3}\right)}{0.125 \times 10^{18} \frac{\text{H atoms}}{\text{cm}^2 \cdot \text{s}}}$$

$$= 0.0729 \text{ cm} = \text{maximum thickness}$$

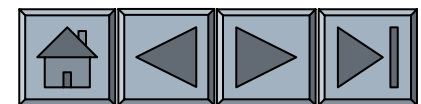


TABLE 5-2 ■ *The effect of the type of diffusion for thorium in tungsten and for self-diffusion in silver**

Diffusion Type	Diffusion Coefficient (D)			
	Thorium in Tungsten		Silver in Silver	
	D_0 cm ² /s	Q cal/mole	D_0 cm ² /s	Q cal/mole
Surface	0.47	66,400	0.068	8,900
Grain boundary	0.74	90,000	0.24	22,750
Volume	1.00	120,000	0.99	45,700

* Given by parameters for Equation 5-4.

Örnek 5.7 Tungsten Thoryum Difüzyon Çifti

Saf tungsten ve tungsten alaşım (%1 toryum içeren) arasında difüzyon çifti oluştur. 2000°C de bir kaç dakikalık proses sonunda 0.01 cm lik bir tabaka oluşturulur. Toryum atomlarının akışı (a) difüzyon hacim difüzyonu ise, (b)tane sınırı difüzyonu ve, (c)yüzey difüzyonu olduğunda nedir?

TABLE 5-2 ■ *The effect of the type of diffusion for thorium in tungsten and for self-diffusion in silver**

Diffusion Type	Diffusion Coefficient (D)			
	Thorium in Tungsten		Silver in Silver	
	D_0 cm ² /s	Q cal/mole	D_0 cm ² /s	Q cal/mole
Surface	0.47	66,400	0.068	8,900
Grain boundary	0.74	90,000	0.24	22,750
Volume	1.00	120,000	0.99	45,700

* Given by parameters for Equation 5-4.

ÇÖZÜM

The lattice parameter of BCC tungsten is about 3.165 Å. Thus, the number of tungsten atoms/cm³ is:

$$\frac{W \text{ atoms}}{\text{cm}^3} = \frac{2 \text{ atoms/cell}}{(3.165 \times 10^{-8})^3 \text{ cm}^3/\text{cell}} = 6.3 \times 10^{22}$$

In the tungsten-1 at.% thorium alloy, the number of thorium atoms is:

$$c_{\text{Th}} = (0.01)(6.3 \times 10^{22}) = 6.3 \times 10^{20} \text{ Th atoms/cm}^3$$

In the pure tungsten, the number of thorium atoms is zero. Thus, the concentration gradient is:

$$\frac{\Delta c}{\Delta x} = \frac{0 - 6.3 \times 10^{20} \frac{\text{atoms}}{\text{cm}^3}}{0.01 \text{ cm}} = -6.3 \times 10^{22} \text{ Th} \frac{\text{atoms}}{\text{cm}^3 \cdot \text{cm}}$$

ÇÖZÜM (devam)

1. Volume diffusion

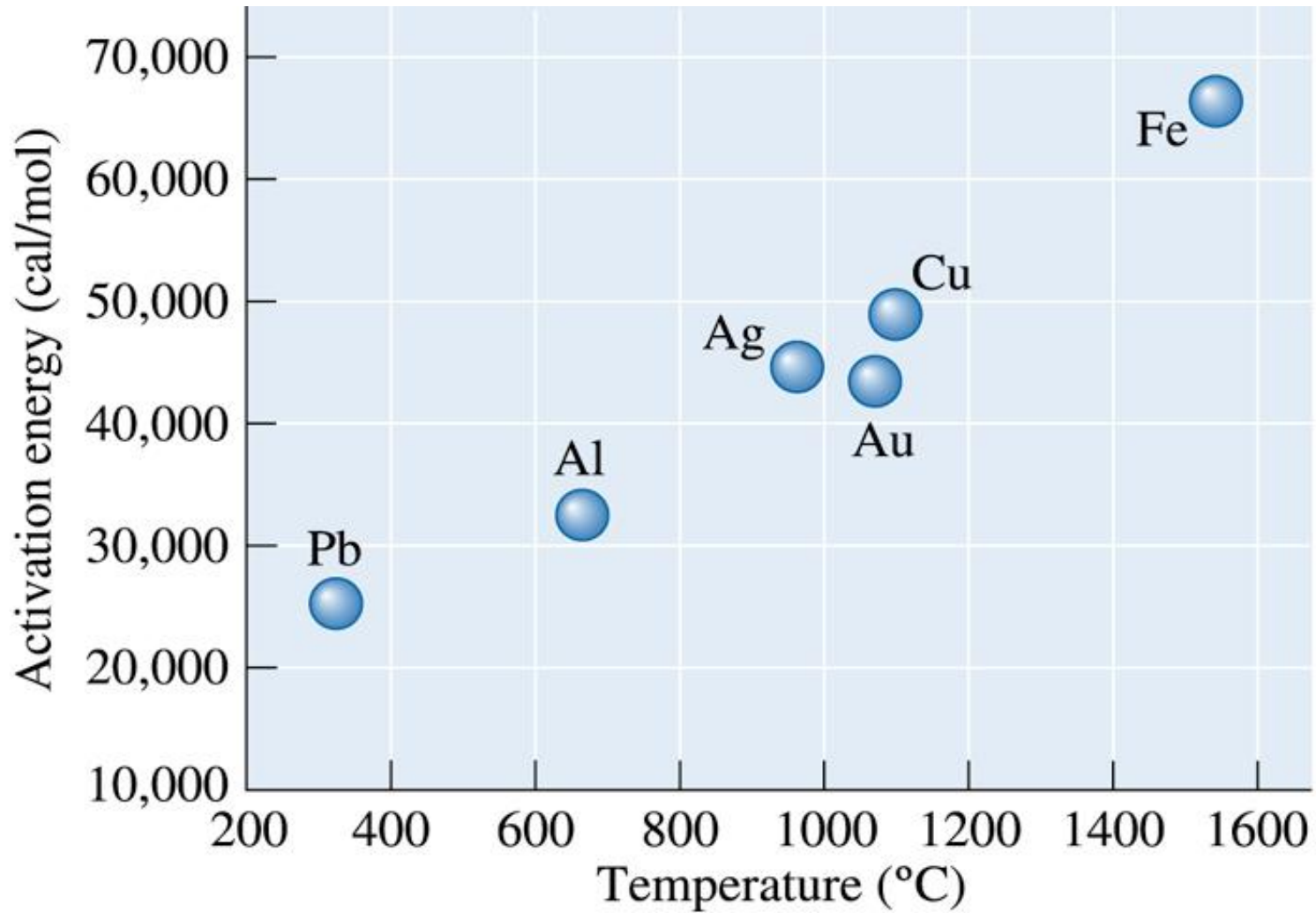
$$= 18.2 \times 10^{10} \frac{\text{Th atoms}}{\text{cm}^2 \cdot \text{s}}$$

2. Grain boundary diffusion

$$= 10.3 \times 10^{13} \frac{\text{Th atoms}}{\text{cm}^2 \cdot \text{s}}$$

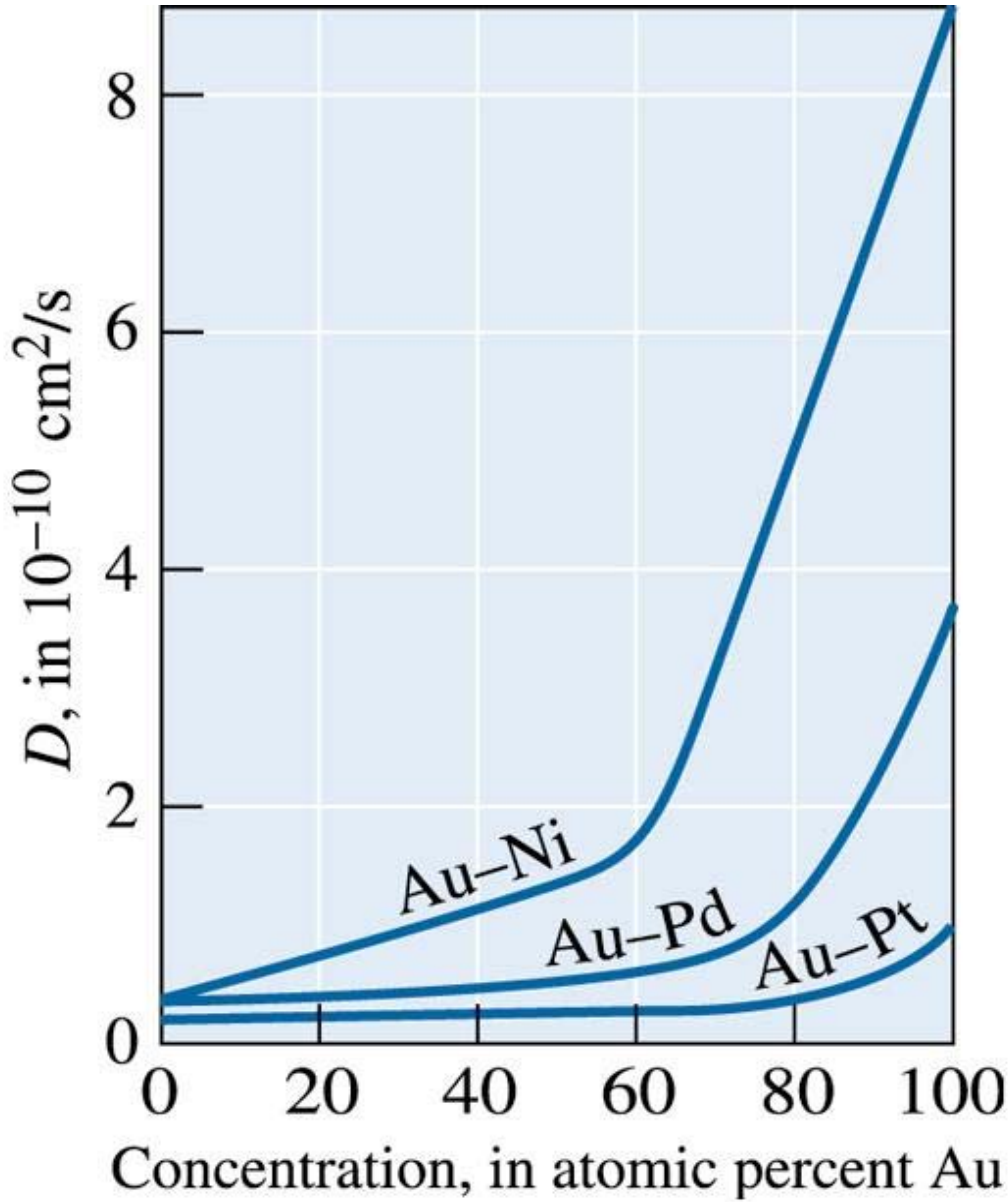
3. Surface diffusion

$$= 12.2 \times 10^{15} \frac{\text{Th atoms}}{\text{cm}^2 \cdot \text{s}}$$

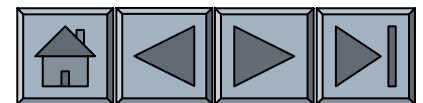


©2003 Brooks/Cole, a division of Thomson Learning, Inc. Thomson Learning, is a trademark used herein under license.

Metal ergime sıcaklığı arttıkça kendi kendine difüzyon için gerekli aktivasyon enerjisi artar.



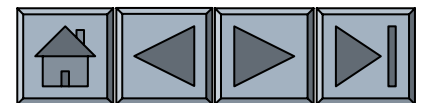
Altının difüzyon katsayısının konsantrasyonla ilişkisi





Bölüm 5.7 Polimerlerin Geçirgenliği

Geçirgenlik gaz veya buharın belirli sıcaklık ve relatif nemde bir birim alandan, bir birim zamanda veya bir birim kalınlıktan geçmesidir.



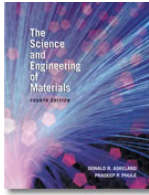
Örnek 5.9 Karbon (Gazlı) İçecek Şişelerinin Tasarımı

Gazlı içecekleri saklamak üzere kullanılacak plastik şişe tasarlamak için polimer seçimi yapılması istenmektedir.

Bu tasarımı yaparken ne tür faktörlerin göz önünde bulundurulması gereklidir?

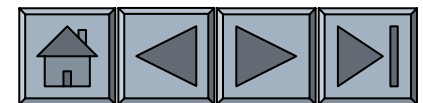
ÇÖZÜM

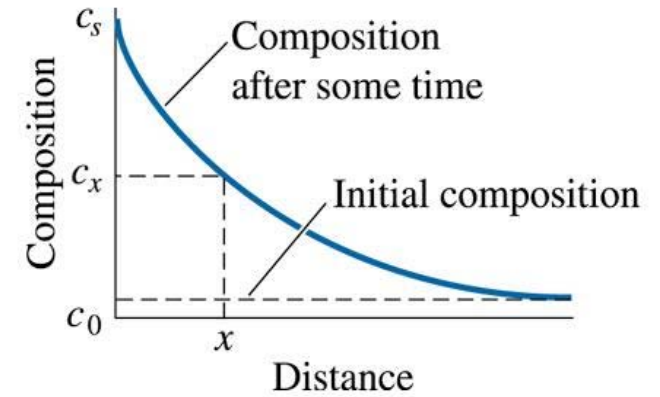
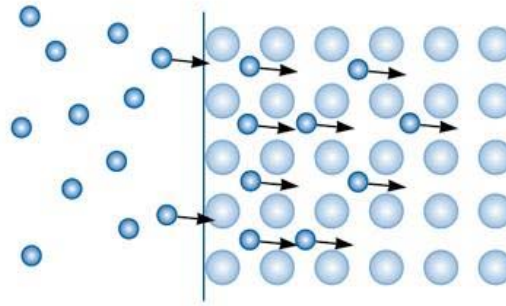
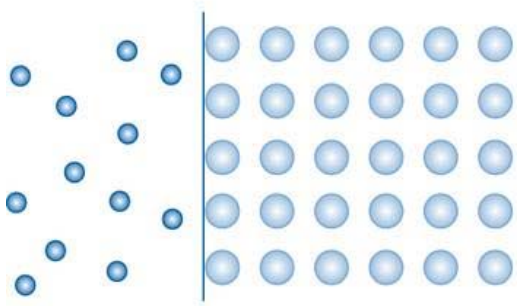
- Plastik malzeme karbon dioksit geçirgenliği çok az olmalıdır.
- Şişe gerekli mukavemete sahip olmalıdır. 6 feet'den (~183 cm) düştüğünde hasar görmemelidir.
- Polimer yüzeyine baskı yapılabilmelidir.
- Plastik şişe üretim prosesinin son mikro yapıya etkisi göz önüne alınmalıdır.



Bölüm 5.8 Kompozisyon Profili (2. Fick Kanunu)

- **2. Fick Kanunu** – Malzeme içine atomun dağılma hızını tanımlayan kısmi diferansiyel denklemdir.
- **Kirkendall etkisi** – Malzeme içinde atomların eşit olmayan difüzyon hızı sonucunda ara yüzeyin fiziksel olarak hareketidir.
- **Mor tabaka** – Altın alüminyum kaynağı esnasında iki atomun eşit olmayan difüzyon hızları sonunda oluşan boşluklardır. Sonunda kaynak zarar görür.





©2003 Brooks/Cole, a division of Thomson Learning, Inc. Thomson Learning, Inc. is a trademark used herein under license.

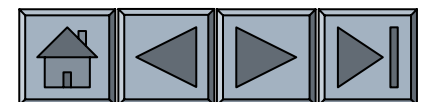
2. Fick kanunu gösteren atomların malzeme yüzeyine difüzyonu.

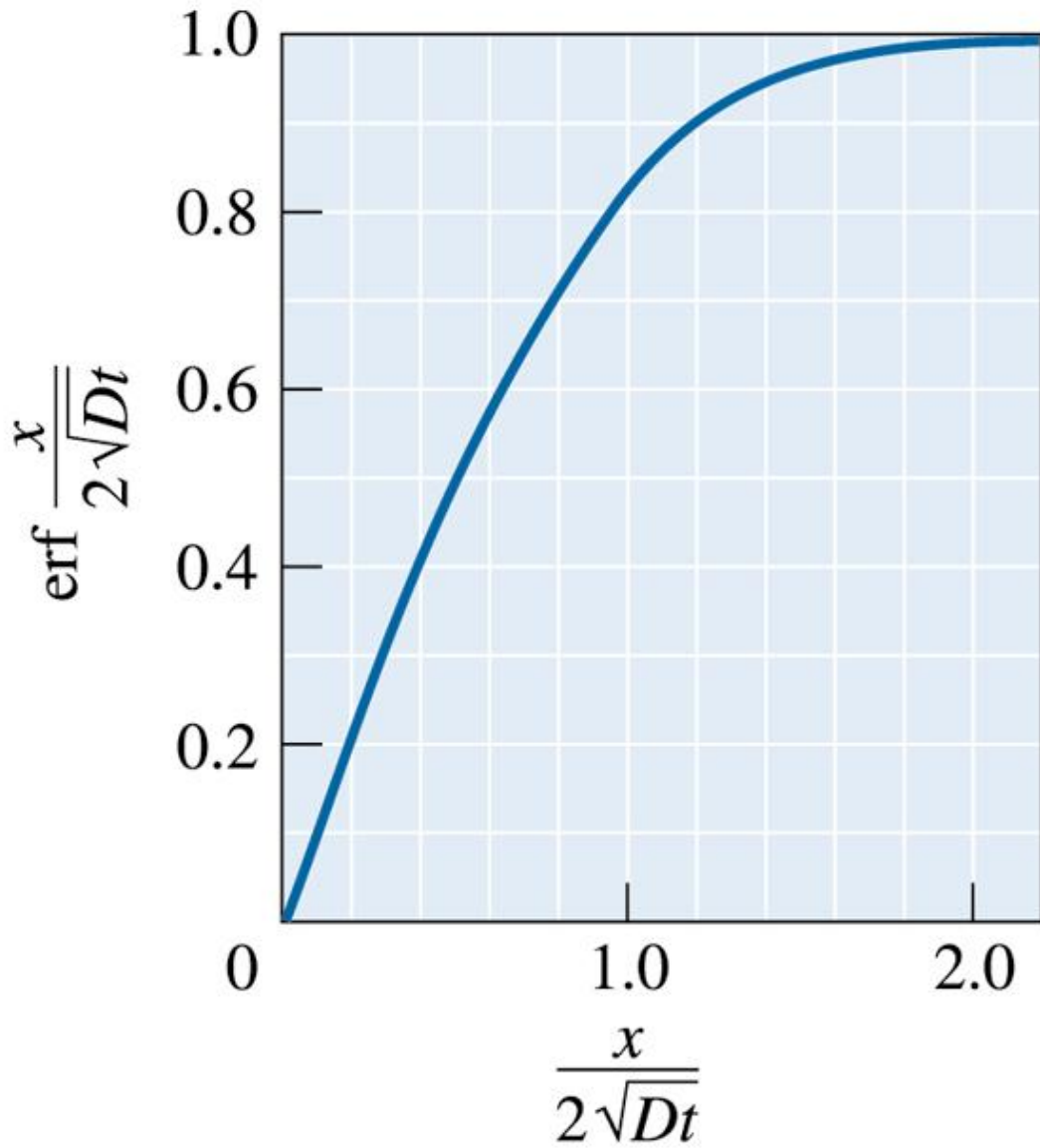
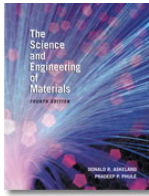


TABLE 5-3 ■ *Error function values for Fick's second law*

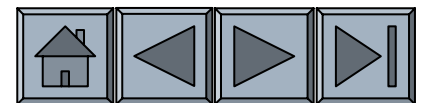
Argument of the error function $\frac{x}{2\sqrt{Dt}}$	Value of the error function $\text{erf} \frac{x}{2\sqrt{Dt}}$
0	0
0.10	0.1125
0.20	0.2227
0.30	0.3286
0.40	0.4284
0.50	0.5205
0.60	0.6039
0.70	0.6778
0.80	0.7421
0.90	0.7970
1.00	0.8427
1.50	0.9661
2.00	0.9953

Note that error function values are available on many software packages found on personal computers.





2. Fick kanununda hata fonksiyonunu gösteren grafik.



Örnek 5.10 Karbürizasyon Isıl İşleminin Tasarımı

%0.1 C içeren çelik dişli karbürizasyon işlemi ile sertleştirilmek isteniyor. Karbürizasyonda, çelik dişliler yüzeyine %1.2 C sağlayacak bir atmosferde yüksek sıcaklıkta tutulurlar.

Karbon çelik yüzeyinden içeriye difüze olur. Optimum şartlar için çelik 0.2 cm derinlikte %0.45 C karbon içermelidir. Bu optimum özellikleri sağlayacak karbürizasyon ısıl işlemini tasarlayınız?

Sıcaklığın 900°C ve çeliğin YMK olduğunu varsayınız?

ÇÖZÜM



Since the boundary conditions for which Equation 5-7 was derived are assumed to be valid we can use this equation.

$$\frac{c_s - c_x}{c_s - c_0} = \text{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right)$$

From Table 5-3, we find that:

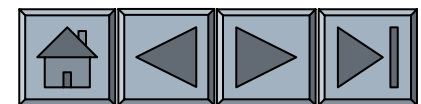
$$\frac{0.1 \text{ cm}}{\sqrt{Dt}} = 0.71 \quad \text{or} \quad Dt = \left(\frac{0.1}{0.71}\right)^2 = 0.0198 \text{ cm}^2$$

Any combination of D and t whose product is 0.0198 cm^2 will work. For carbon diffusing in FCC iron, the diffusion coefficient is related to temperature by Equation 5-4:

$$D = D_0 \exp\left(\frac{-Q}{RT}\right)$$

From Table 5-1:

$$D = 0.23 \exp\left(\frac{-32,900 \text{ cal/mol}}{1.987 \frac{\text{cal}}{\text{mol-K}} T(\text{K})}\right) = 0.23 \exp\left(\frac{-16,558}{T}\right)$$



ÇÖZÜM

Therefore, the temperature and time of the heat treatment are related by:

$$t = \frac{0.0198 \text{ cm}^2}{D \frac{\text{cm}^2}{\text{s}}} = \frac{0.0198 \text{ cm}^2}{0.23 \exp(-16,558/T) \frac{\text{cm}^2}{\text{s}}} = \frac{0.0861}{\exp(-16,558/T)}$$

Some typical combinations of temperatures and times are:

If $T = 900^\circ\text{C} = 1173 \text{ K}$, then $t = 116,174 \text{ s} = 32.3 \text{ h}$

If $T = 1000^\circ\text{C} = 1273 \text{ K}$, then $t = 36,360 \text{ s} = 10.7 \text{ h}$

If $T = 1100^\circ\text{C} = 1373 \text{ K}$, then $t = 14,880 \text{ s} = 4.13 \text{ h}$

If $T = 1200^\circ\text{C} = 1473 \text{ K}$, then $t = 6,560 \text{ s} = 1.82 \text{ h}$

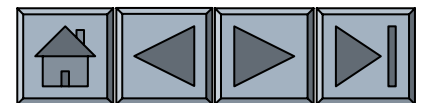


Örnek 5.11. Daha Ekonomik Isıl İşlem Tasarımı

500 adet çelik dişliyi 900°C 'de başarılı olarak karbürize etmek için 10 saat gereklidir. Demir YMK yapıya sahiptir. Karbürizasyon fırınına 900°C 'de işletmenin maliyeti saatte 1000\$ iken 1000°C 'de işletmek için 1500\$'a gerek vardır.

Karbürizasyon sıcaklığını 1000°C 'ye çıkarmak ekonomik midir?

Başka hangi faktörler ele alınmalıdır?



ÇÖZÜM

Again assuming, we can use the solution to Ficks's second law given by Equation 5-7

$$\frac{c_s - c_x}{c_s - c_0} = \text{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right)$$

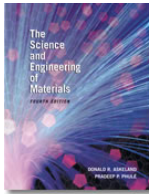
Note that, since we are dealing with only changes in heat treatment time and temperature, the term Dt must be constant.

To achieve the same carburizing treatment at 1000°C as at 900°C :

$$D_{1273}t_{1273} = D_{1173}t_{1173}$$

At 900°C , the cost per part is $(\$1000/\text{h}) (10 \text{ h})/500 \text{ parts} = \$20/\text{part}$

At 1000°C , the cost per part is $(\$1500/\text{h}) (3.299 \text{ h})/500 \text{ parts} = \$9.90/\text{part}$



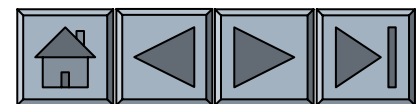
Örnek 5.12. Silisyum Alet Fabrikasyonu

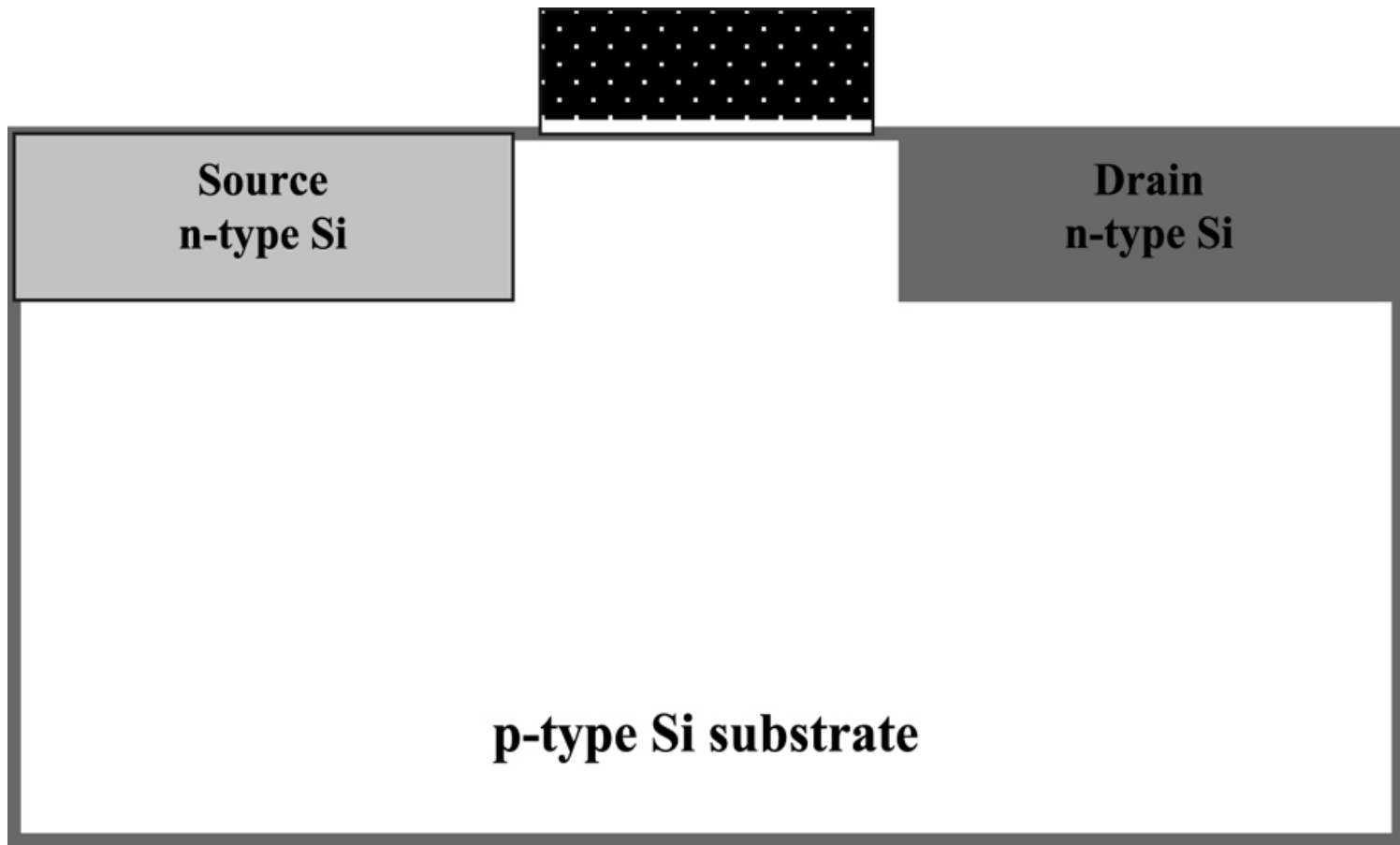
Devices such as transistors (Figure 5.2) are made by doping semiconductors with different dopants to generate regions that have p- or n-type semiconductivity.[1] The diffusion coefficient of phosphorus (P) in Si is $D = 65 \times 10^{-13} \text{ cm}^2/\text{s}$ at a temperature of 1100°C . [13] Assume the source provides a surface concentration of $10^{20} \text{ atoms/cm}^3$ and the diffusion time is one hour. Assume that the silicon wafer contains no P to begin with.

(a) Calculate the depth at which the concentration of P will be $10^{18} \text{ atoms/cm}^3$. State any assumptions you have made while solving this problem.

(b) What will happen to the concentration profile as we cool the Si wafer containing P?

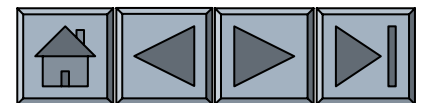
(c) What will happen if now the wafer has to be heated again for boron (B) diffusion for creating a p-type region?





©2003 Brooks/Cole, a division of Thomson Learning, Inc. Thomson Learning, Inc. is a trademark used herein under license.

Schematic of a n-p-n transistor. Diffusion plays a critical role in formation of the different regions created in the semiconductor substrates. The creation of millions of such transistors is at the heart of microelectronics technology



ÇÖZÜM

(a) We assume that we can use one of the solutions to Fick's second law (i.e., Equation 5-7):

$$\frac{c_s - c_x}{c_s - c_0} = \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right)$$

If $\operatorname{erf}(z) = 0.99$, $z = 1.82$, therefore,

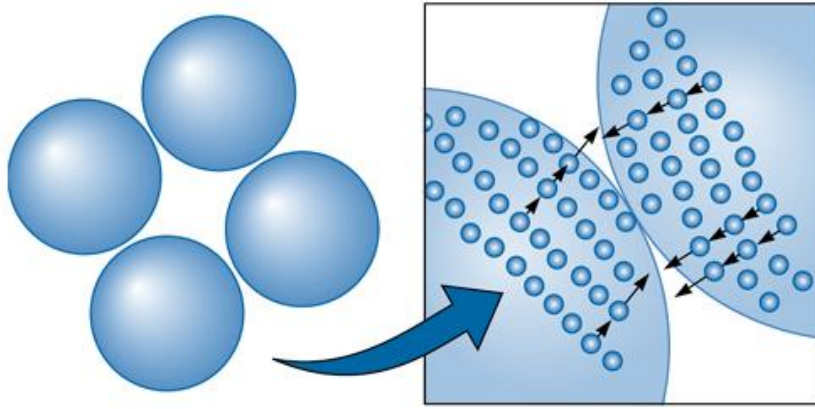
$$1.82 = \frac{x}{9.67 \times 10^{-5}}$$

or

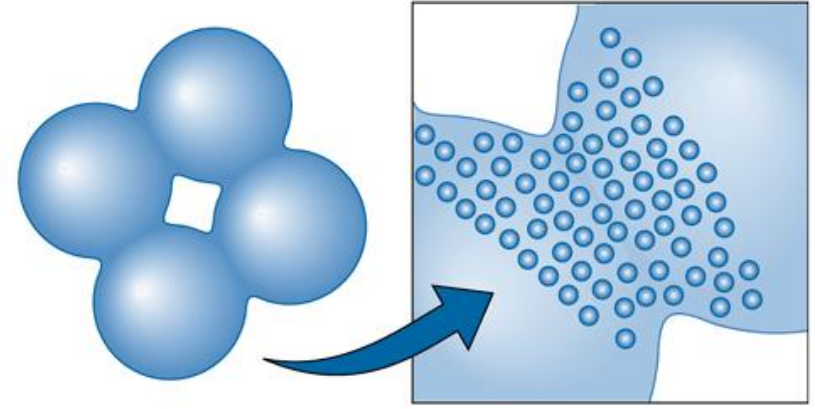
$$x = 1.76 \times 10^{-4} \text{ cm}$$

Bölüm 5.9. Difüzyon ve Malzeme Proses

- **Sinterleme**- Küçük partikülleri bir araya getirmek için kullanılan yüksek sıcaklık işlemidir.
- **Toz metalurjisi** – Monolitik metalik parçalar üretmek için kullanılan yöntemdir.
- **Dielektrik rezonatörler** –Baryum magnezyum tantalat veya baryum çinko tantalat gibi seramiklerdir.
- **Tane büyümesi** – Tane sınırının işgal ettiği alanı azaltmak için tane sınırlarının difüzyon ile hareketidir.
- **Difüzyon bağı** – iki yüzeyin bastırılarak yüksek sıcaklık ve basınçta bir araya getirilmesidir.



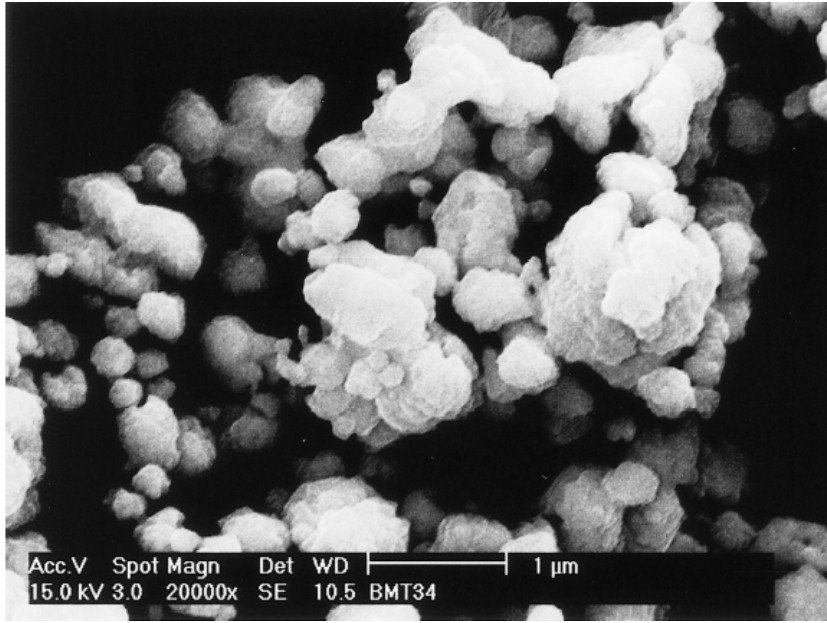
Compacted product



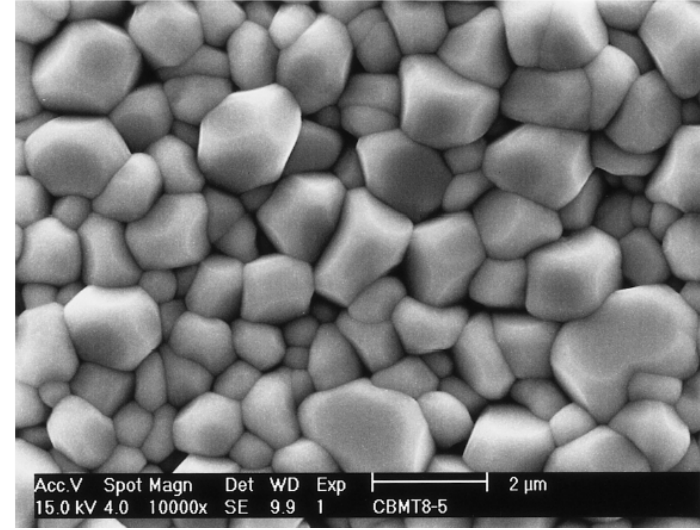
Partly sintered product

©2003 Brooks/Cole, a division of Thomson Learning, Inc. Thomson Learning, is a trademark used herein under license.

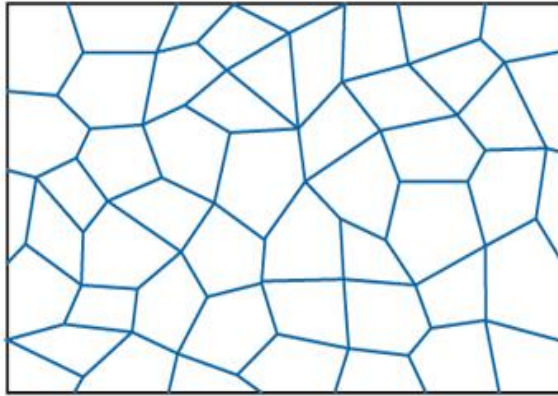
Sinterleme ve toz metalurjisi esnasındaki difüzyon prosesidir. Atomlar temas noktalarından difüze olurlar, por büyüklüğünü azaltarak köprü oluştururlar.



Baryum tantalat tozumun elektron mikroskobu görüntüsü. Elektronik parçalarda kablosuz iletişim için dielektrik rezonatör olarak kullanılırlar.

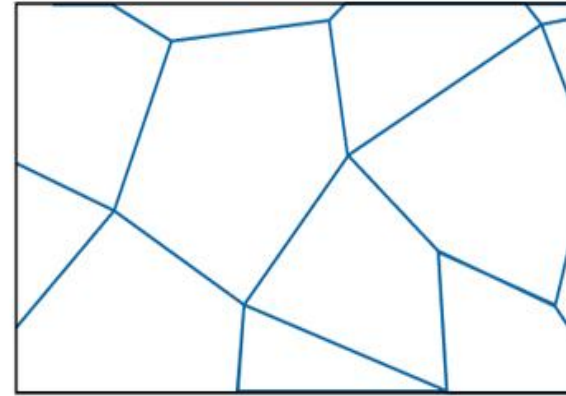


Sinterlenmiş baryum tantalat.



5 μm

(a) Initial microstructure

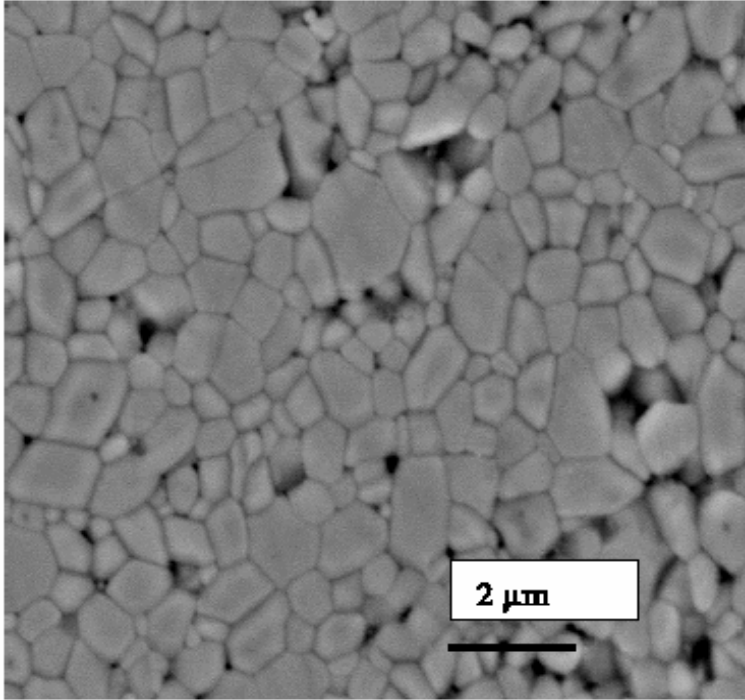


5 μm

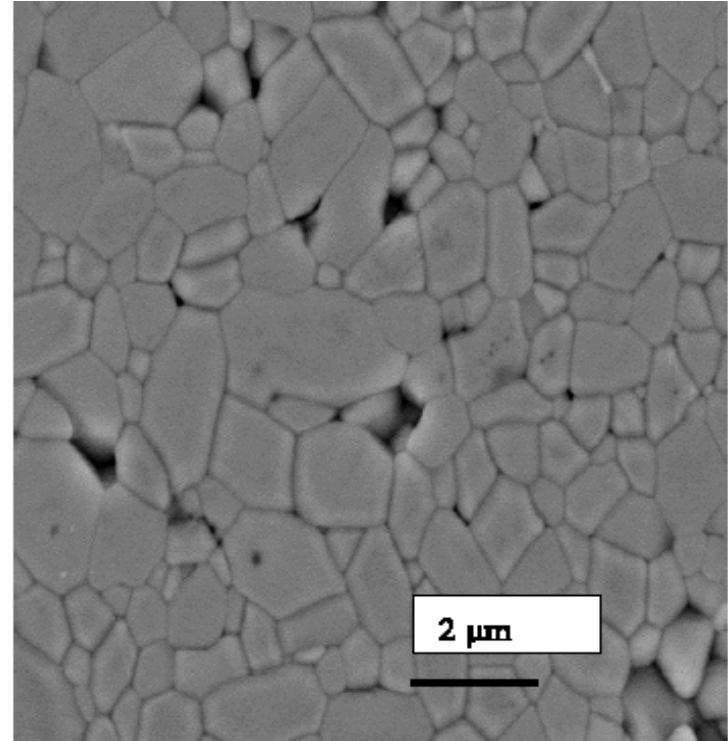
(b) Microstructure after grain growth

©2003 Brooks/Cole, a division of Thomson Learning, Inc. Thomson Learning[™] is a trademark used herein under license.

Atomların tane sınırlarından bir taneden diğer taneye difüze olması ile tane büyümesi oluşur.

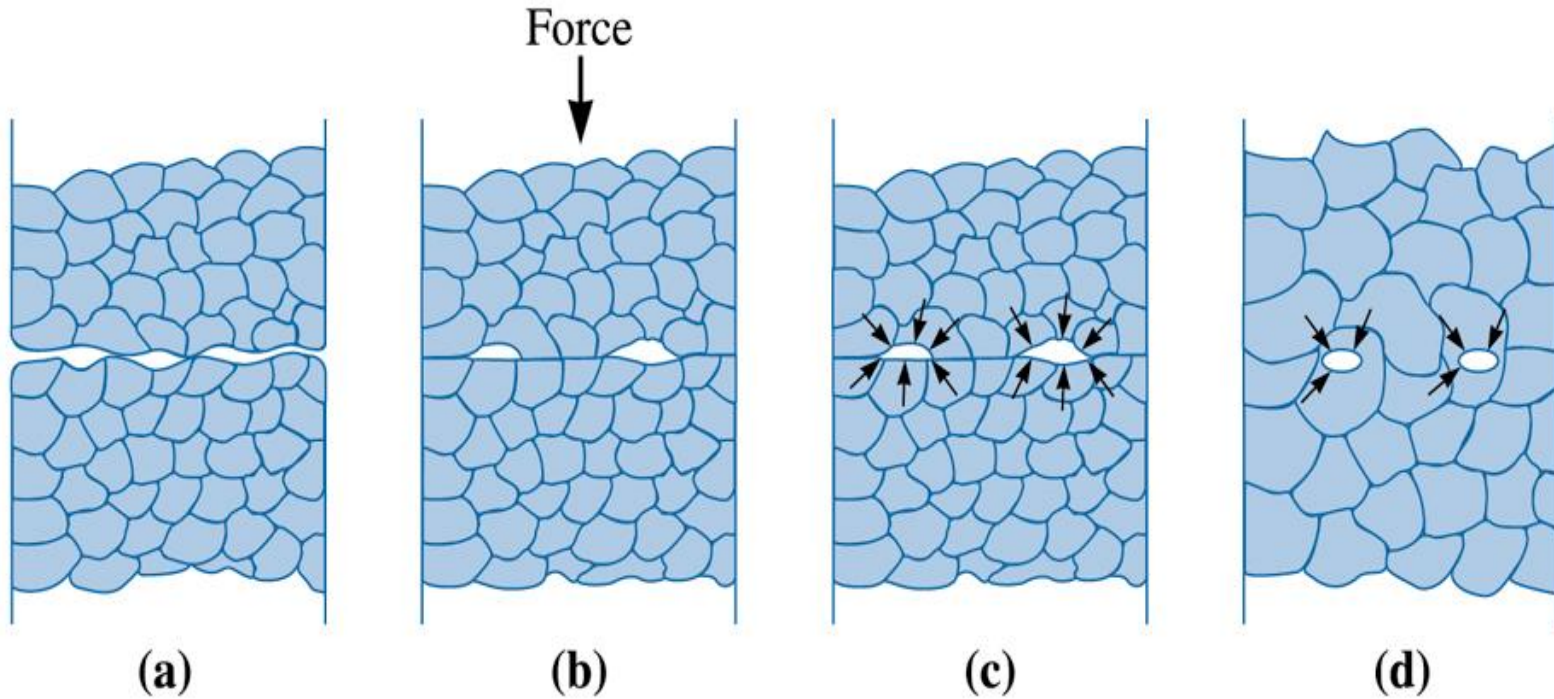


(a)



(b)

Alümina seramiklerde tane büyümesi. (a) 1350°C'de 150 saat sinterlenmiş. (b) 1350°C'de 30 saat.



©2003 Brooks/Cole, a division of Thomson Learning, Inc. Thomson Learning_{sm} is a trademark used herein under license.

Difüzyon bağında proses adımları. (a) İlk başta temas alanı küçüktür (b) basınç yüzeyi deforme eder ve bağ yapacak alan artar, (c) tane sınırı difüzyonu boşlukların büzülmesini sağlar, ve (d) boşlukların eliminasyonu hacim difüzyonu ile sağlanır.