

**Procesy  
kontrolowane dyfuzją**

Witold Kucza

# Nawęglanie

**Nawęglanie** jest procesem, w którym powierzchnia materiału podlega **dyfuzyjnemu nasyceniu węglem**.

**Nawęglanie** (z następującym po nim hartowaniem i odpuszczaniem) ma na celu **otrzymanie utwardzonej powierzchni** przedmiotu, odpornej na ścieranie, przy **jednoczesnym zachowaniu miękkiego rdzenia**.

**Nawęglaniu** poddaje się **stale niskowęglowe** (do 0,25% zawartości węgla), w których zawartość węgla w strefie nawęglania wzrasta do **1,3%**, na głębokości od **0,5 do 2 mm**.

# Nawęglanie

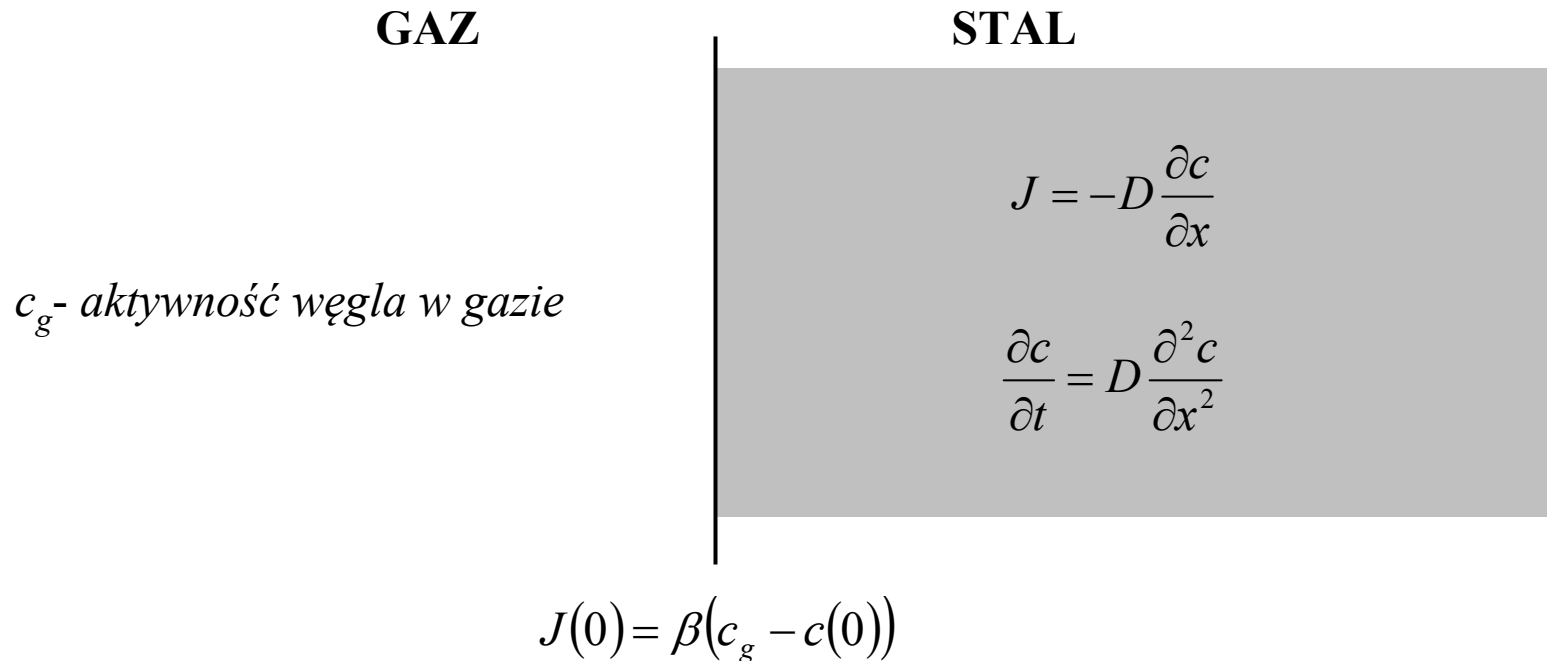
W procesie nawęglania można wyodrębnić **dwa etapy**:

- **absorpcja**, tj. przechodzenie węgla w postaci atomowej przez powierzchnię metalu
- **dyfuzyjne wnikanie** węgla do stali.

Jako **środek nawęglający** w nawęglaniu gazowym stosuje się acetylen, gaz ziemny, gazy otrzymywane przy rozkładzie produktów naftowych oraz innych węglowodorów.

Nawęglanie gazowe przeprowadza się w temperaturze **850-950°C**.

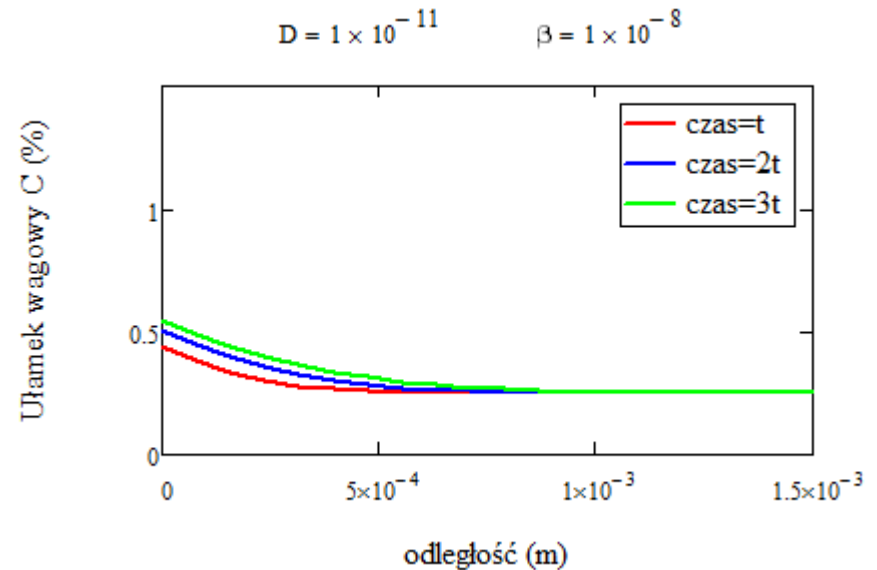
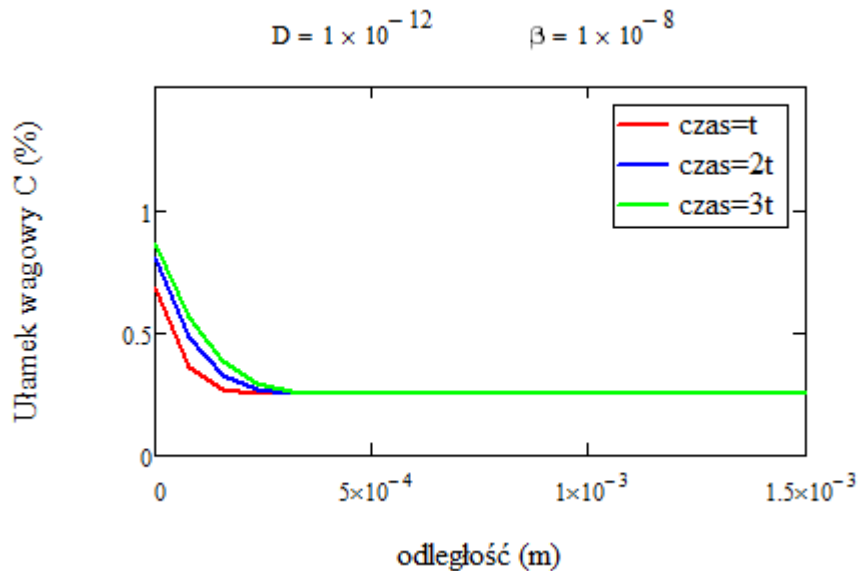
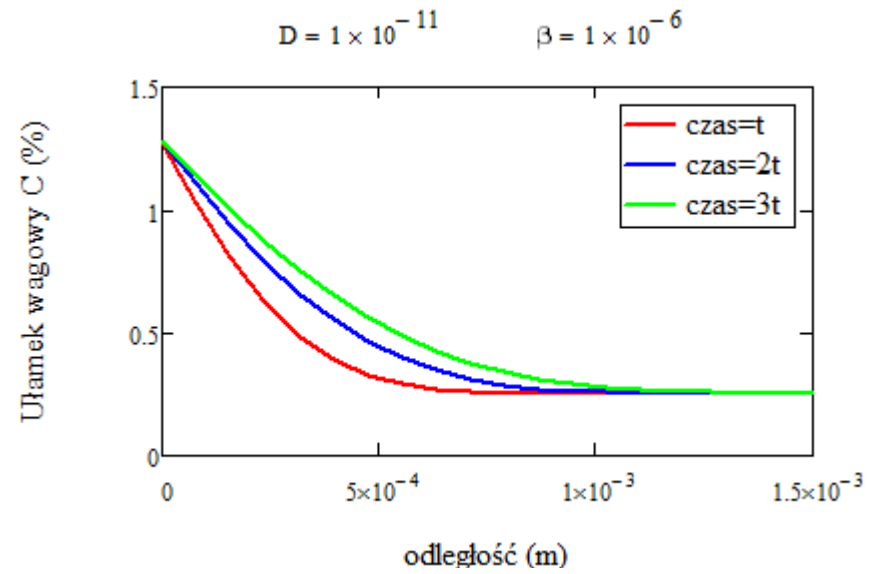
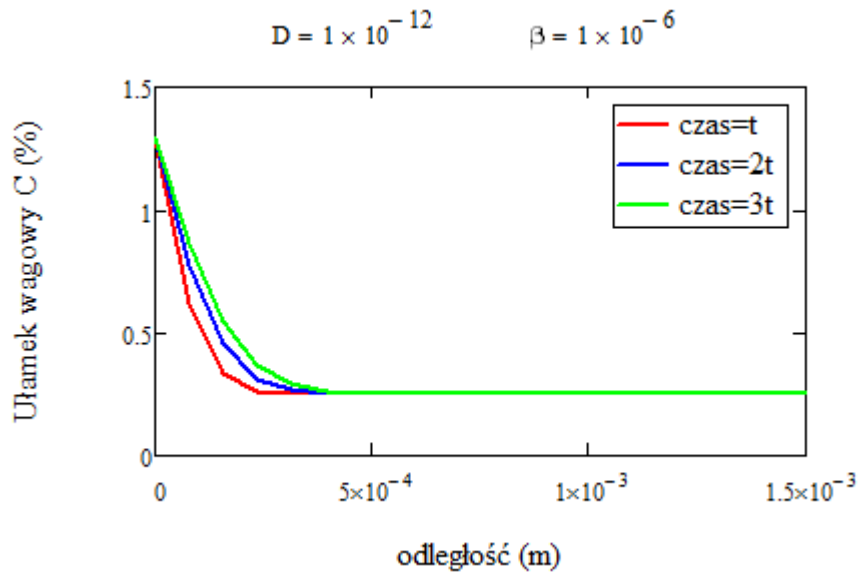
# Nawęglanie



**Warunek brzegowy Neumanna**

*Uwaga: dla dostatecznie dużych wartości  $\beta$  powyższy warunek można zastąpić warunkiem brzegowym Dirichleta (wtedy istnieje rozw. analityczne, patrz poprzedni wykład „Dyfuzja w stanie nieustalonym: cienka warstwa”, w ogólnym przypadku takiego rozw. nie ma).*

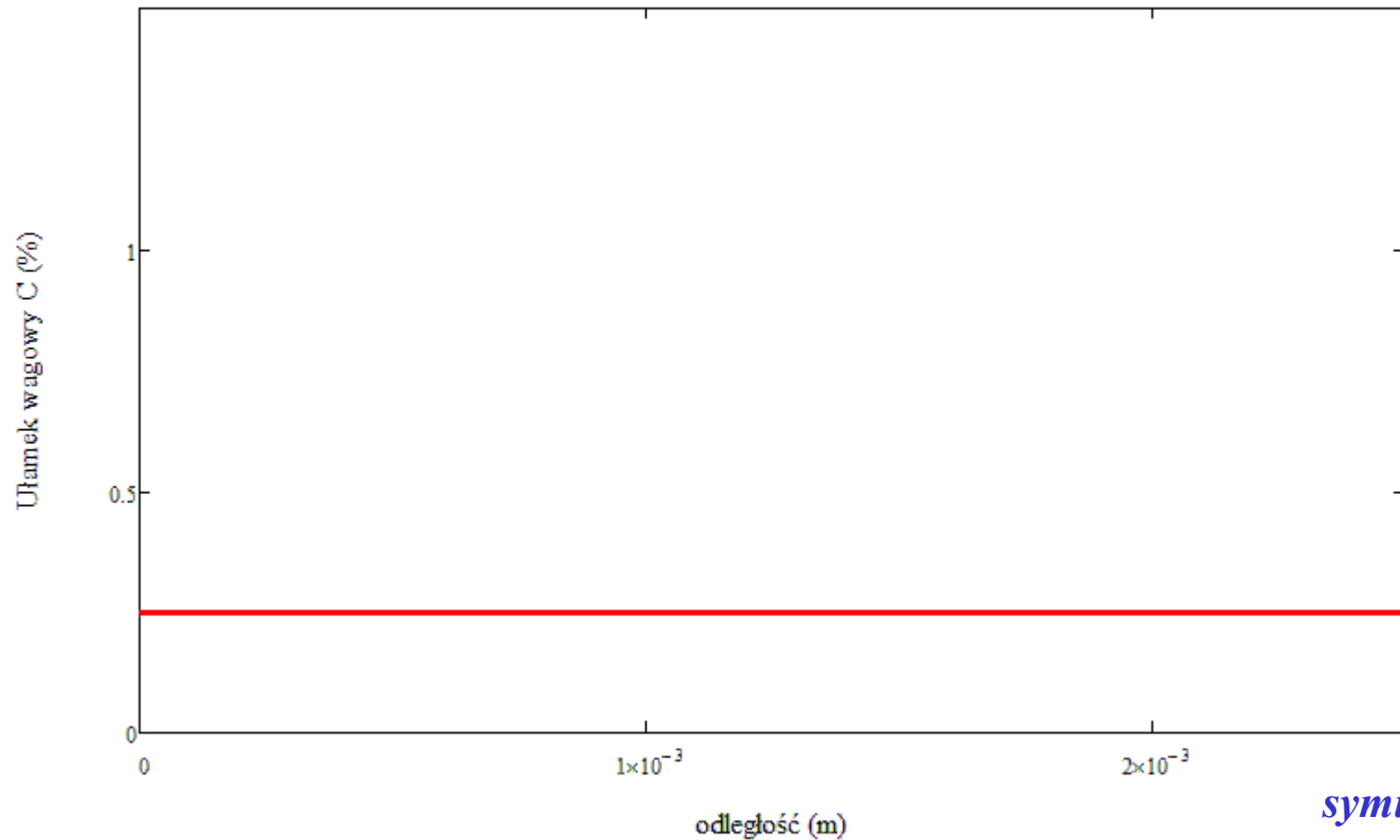
# Nawęglanie, przypadki skrajne



# Nawęglanie wieloetapowe

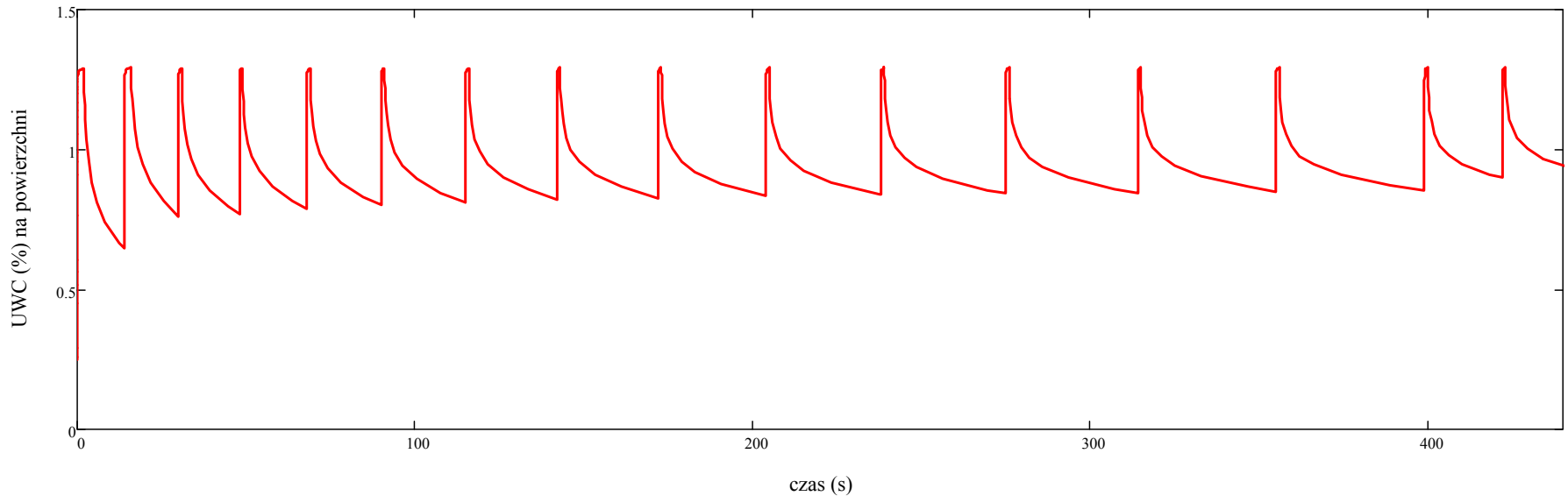
ETAP(t) = "NASYCANIE"

czas = 0



*symulacje*

# Nawęglanie wieloetapowe



**Nawęglanie** jest stosowane między innymi przy produkcji kół i wałków zębatych, wałków rozrzędu, sworzni tłokowych i kulistych, pierścieni i wałków łożysk tocznych o dużych wymiarach.

# Korozja w żelbetach

**Trwałość konstrukcji żelbetowych** jest zależna od szybkości korozji metalowych elementów zbrojenia, która z kolei jest funkcją stężenia składników powodujących obniżenie pH w betonowej osnowie.

Początkowy, wysoko alkaliczny odczyn betonu (pH ok. 13) zmniejsza się na skutek wnikania agresywnych składników z kwaśnego otoczenia (pH < 7).

W grupie silnych depasywatorów stali znajdują się chlorki, których obecność w konstrukcjach żelbetowych jest spowodowana używaniem soli drogowej w zimie (nawierzchnie dróg, mosty, płyty parkingów) lub obecnością wody morskiej (konstrukcje nabrzeży, mola).

Dla zawartości chlorków w cieczy porowej powyżej 0.4% masy cementu następuje **korozja elementów zbrojenia**.

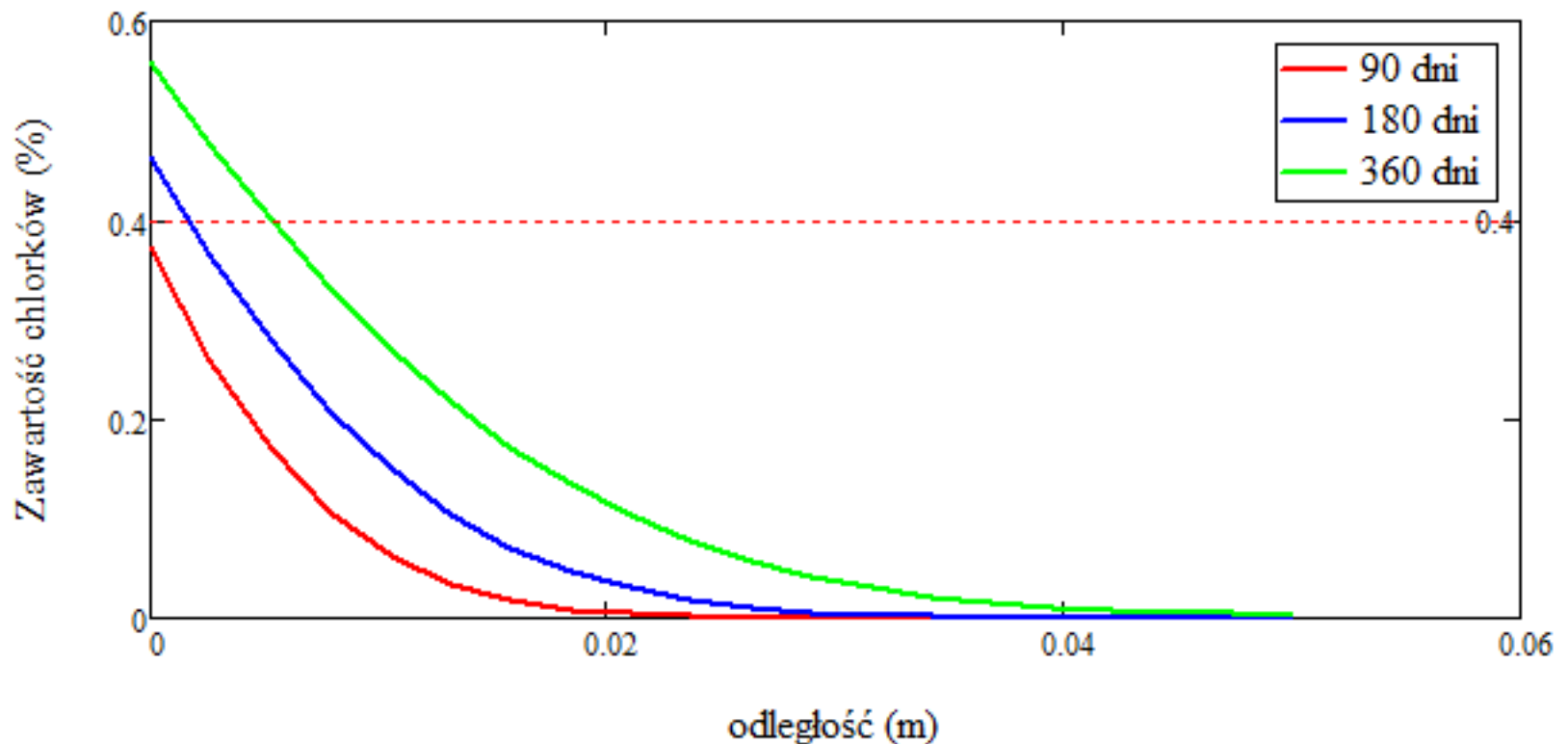


# Korozja w żelbetach

*Równanie rządzące tym procesem są analogiczne jak w przypadku nawęglania.*

$$D = 5.312 \times 10^{-12}$$

$$\beta = 3.938 \times 10^{-10}$$



# Utlenianie

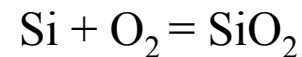
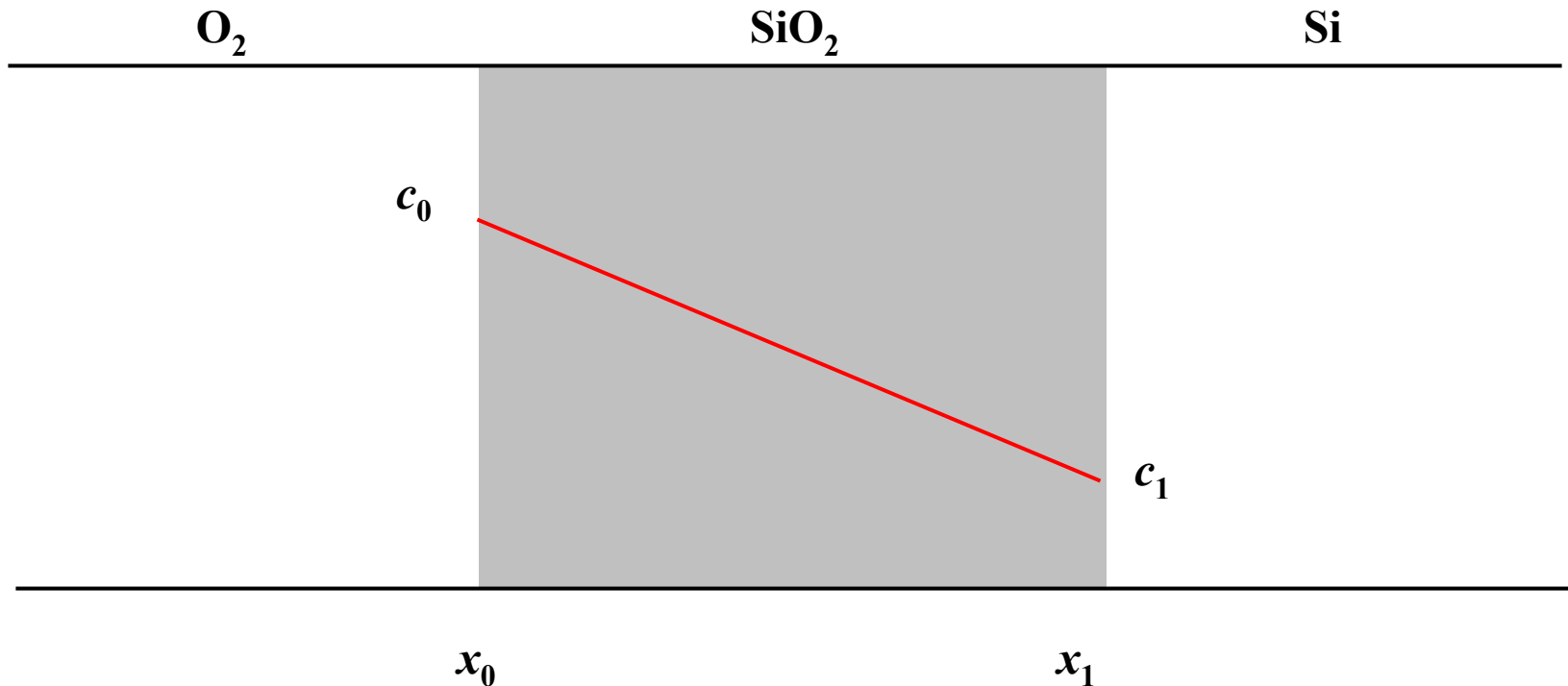
Ponieważ **metale** w przyrodzie występują głównie **w postaci rud** (jedynie nieliczne jako czyste pierwiastki bądź stopy) zatem **w stanie równowagi** będą występowały w postaci utlenionej (np. jako tlenki lub siarczki).

Proces utleniania może być **ograniczony kinetycznie** w przypadku gdy na powierzchni pierwiastków metalicznych lub stopów powstanie zgorzelina (tlenek, siarczek) chroniący materiał przed dalszym utlenianiem.

Im bardziej zwarta zgorzelina, im lepiej przylegająca i im mniej zdefektowana tym **wolniejsza kinetyka utleniania**. W pewnych przypadkach tzw. „**alumina-**” lub „**chromia-formers**”, zadaniem dodatków stopowych (np. glinu lub chromu) jest selektywne wytworzenie odpowiednich tlenków na pow. stopów.

# Utlenianie Si

W przypadku elementów elektronicznych (opartych na krzemie) wytworzenie  $\text{SiO}_2$  na jego powierzchni uniemożliwia dyfuzję domieszek oraz izoluje elektrycznie podłoże.

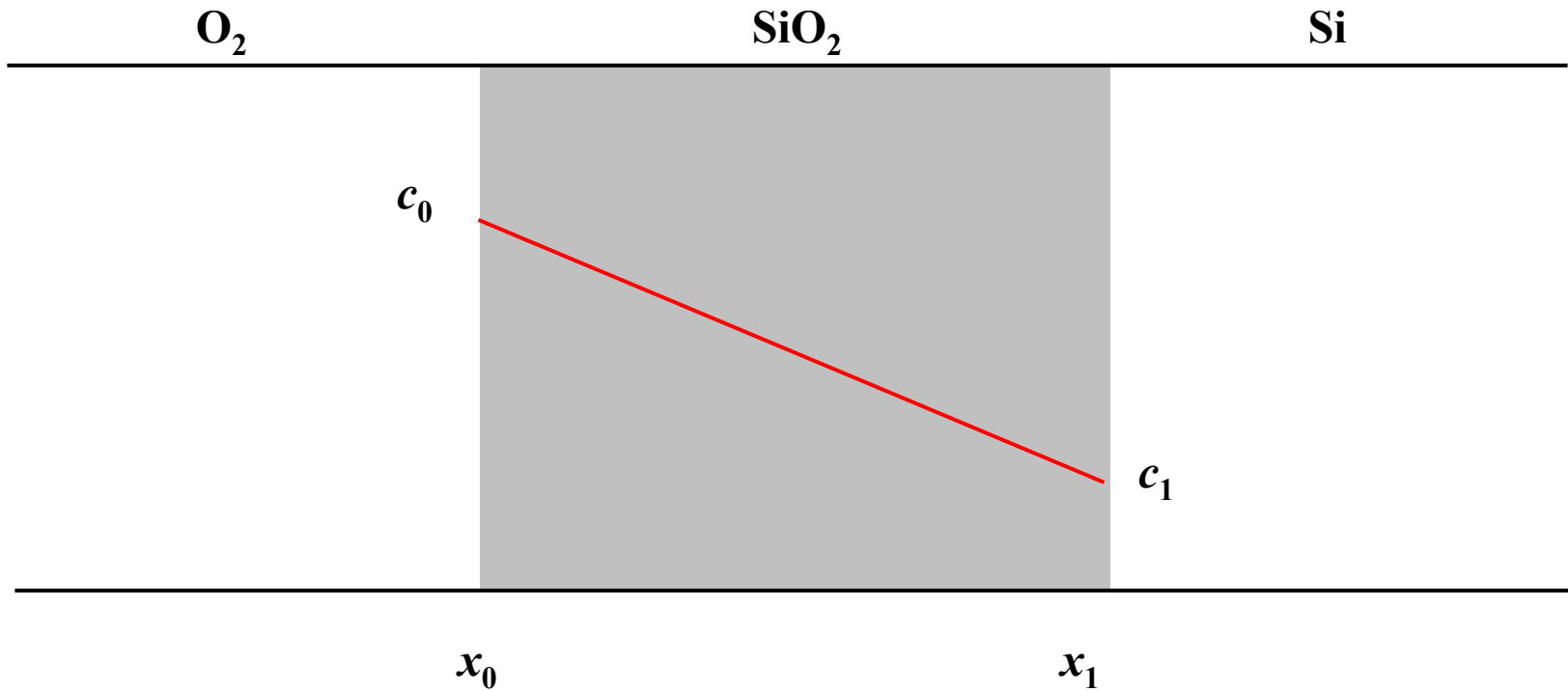


# Utlenianie Si

## Ważniejsze założenia:

- warstwa tlenku jest **gęsta, jednofazowa i ściśle przylega do podłoża**
- tlen **dyfunduje** przez warstwę tlenku **do granicy  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  gdzie następuje reakcja z krzemem**
- mamy do czynienia z **quasi-stacjonarnością**: układ jest dynamiczny ale **przybliżamy go szeregiem stanów stacjonarnych**. W takim ujęciu profil koncentracji tlenu jest w przybliżeniu dany funkcją liniową (patrz wykład „Dyfuzja w stanie stacjonarnym” lub „Elektrochemia” wyprowadzenie równania Hendersona).

# Utlenianie Si



$$\left. \begin{aligned}
 J_{O_2} &= -D_{O_2} \left( \frac{\partial c_{O_2}}{\partial x} \right) \approx -D_{O_2} \left( \frac{c_1 - c_0}{x_1 - x_0} \right) \\
 \frac{d(x_1 - x_0)}{dt} &= A \cdot J_{O_2}
 \end{aligned} \right\} \frac{d\Delta x}{dt} = \frac{B}{\Delta x} \implies \Delta x^2 = 2 \cdot B \cdot t \implies \begin{cases} \Delta x^2 = k \cdot t \\ \Delta m^2 = k_p \cdot t \end{cases}$$

*$\Delta m$ - przyrost masy na jednostkę powierzchni*

# Utlenianie

$$\Delta m = \sqrt{k_p \cdot t}$$

$$\Delta x = \sqrt{k \cdot t}$$

$$\frac{\Delta m}{M_{Si}} = \frac{m_{SiO_2}}{M_{Si} + 2M_O}$$

$$m_{SiO_2} = \Delta m \frac{M_{SiO_2}}{M_{Si}}$$

$$\Delta x = \frac{m_{SiO_2}}{\rho_{SiO_2}}$$

$$k = k_p \left( \frac{M_{SiO_2}}{\rho_{SiO_2} M_{Si}} \right)^2$$

**Przykład: utlenianie Mg**

$k_p = 3 \cdot 10^{-10} \text{ kg}^2/(\text{m}^4\text{s})$  w  $500^\circ\text{C}$

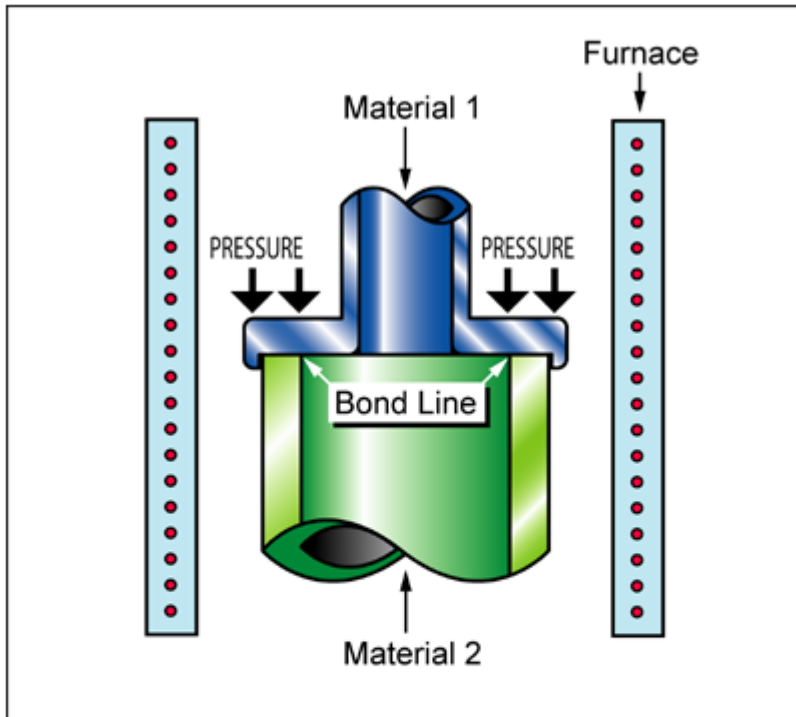
$t = 1000 \text{ h}$

$$\Delta m = 33 \cdot 10^{-3} \text{ g/m}^2$$

$$m_{MgO} = 83 \cdot 10^{-3} \text{ g/m}^2$$

$$\Delta x = 23 \cdot 10^{-6} \text{ m}$$

# Łączenie dyfuzyjne



*Szerokość złącza*

$$\Delta x = \sqrt{2 \cdot \tilde{D} \cdot t}$$

## Materials to be joined

Metals ✓

Glasses ✓

Ceramics ✓

Dissimilar materials ✓

# Cynkowanie ogniowe



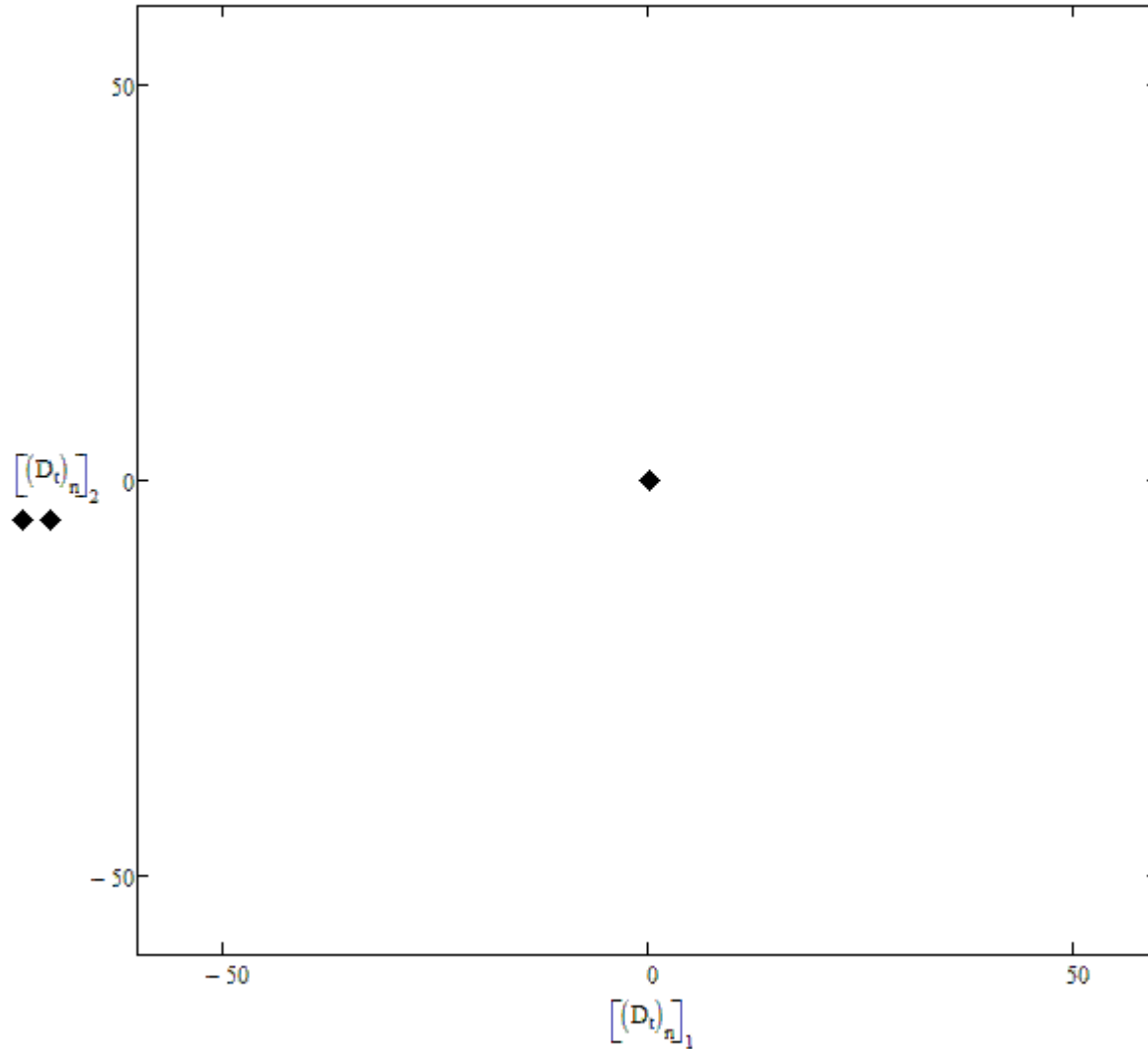
Ele ktroda	E (V)
Li/Li+	-3.02
Al/Al <sup>3+</sup>	-1.66
Zn/Zn <sup>2+</sup>	-0.76
Fe/Fe <sup>2+</sup>	-0.44
Fe/Fe <sup>3+</sup>	-0.04
Au/Au+	1.7

Powłoka cynkowa jest złożona z wielu warstw stopowych o różnych zawartościach żelaza:

- faza  $\gamma$  przylega do podłoża, ma grubość ok. 1  $\mu\text{m}$ , jest stopem o zawartości ok. 25% żelaza,
- faza  $\delta$ , jest stopem o zawartości ok. 10% żelaza,
- faza  $\zeta$  zawiera ok. 6% żelaza,
- warstwa prawie czystego cynku.



# Wzrost dendrytyczny



*symulacje*