



UNIVERSITETI POLITEKNIK I TIRANËS FAKULTETI I INXHINIERISË MEKANIKE

DISERTACION

për fitimin e Gradës Shkencore

"DOKTOR"

TEMA: STUDIM I THELLUAR SASIOR I DIFUZIONIT SHUMËFAZOR NË SISTEMIN DYSH FE-ZN

> Doktoranti M.Sc. Ing. EDLIRA PRESPA

Udhëheqës Shkencor Prof.Dr. YLLI SHEHU

Tiranë 2021



REPUBLIKA E SHQIPËRISË UNIVERSITETI POLITEKNIK I TIRANËS FAKULTETI I INXHINIERISË MEKANIKE

DISERTACION

Punuar e paraqitur nga:

M.Sc. Ing. Edlira DHUKA PRESPA

për fitimin e Gradës Shkencore

"DOKTOR"

TEMA: STUDIM I THELLUAR SASIOR I DIFUZIONIT SHUMËFAZOR NË SISTEMIN DYSH FE-ZN

MBROJTUR MË DATË ??! PARA JURISË:

1. Prof.Dr. Vladimir KASEMI

2. Prof.Asoc. Shpresa CASLLI

3. Prof.Asoc. Dervish ELEZI

4. Prof.Dr. Vladimir NIKA

5. Prof.Dr. Nexhmedin LOHJA

| JURISE: | . 0 |
|-----------|-----------------|
| KRYETAR | Padiwar 15 8202 |
| ANËTAR | agaling |
| ANËTAR (9 | ponent) APC ' |
| ANËTAR | 100-2 |
| | ponent) Mult |
| | , |

Tiranë 2021





UNIVERSITETI POLITEKNIK I TIRANËS FAKULTETI I INXHINIERISË MEKANIKE

DISERTACION

për fitimin e Gradës Shkencore

"DOKTOR"

TEMA: STUDIM I THELLUAR SASIOR I DIFUZIONIT SHUMËFAZOR NË SISTEMIN DYSH FE-ZN

Doktoranti: M.Sc. Ing. EDERA DHUKA PRESPA Tiranë 2021

Udhëheqës Shkencor: Prof.Dr.YLLI SHEHU







UNIVERSITETI POLITEKNIK I TIRANËS FAKULTETI I INXHINERISË MEKANIKE DEPARTAMENTI I PRODHIM –MENAXHIMIT SHKOLLA E DOKTORATURËS – NË INXHINIERI MEKANIKE

Ky studim është realizuar në

Universitetin Teknik Bergakademi Freiberg, në Gjermani,

Fakultetin e Shkencave të Materialeve dhe Teknologjise

(Fakultät für Werkstoffwissenschaft und Werkstofftechnologie)

Udhëhequr nga: Prof.Dr.-Ing.habil.Dr.h.c. H. Oettel Dr.rer.nat. D.Heger

i mbështetur nga DAAD

Parathënie

| 1. | Hyrje. | 6-7 |
|------------|---|-------|
| 2. | Bazat teorike të procesit të difuzionit | 7 |
| 2.1. | Procesi i diuzionit | 7-9 |
| 2.2. | Pikëpamja fenomenologjike e procesit të difuzionit | 9 |
| 2.2.1. | Termodinamika e proceseve të pakthyeshme (teoria fenomenologjike e difuzionit) | 9-10 |
| 2.3. | Ekuacionet e Difuzionit - Ligjet e Fick-ut | 10-11 |
| 2.3.1. | Ligji i parë i Fick-ut | 11-13 |
| 2.3.1.1. | Koeficienti i difuzionit D (Difuziviteti – Shpërhapja) | 13 |
| 2.3.1.2. | Varësia e temperaturës së koeficientit të difuzionit | 13-14 |
| 2.3.1.3. | Energjia e aktivizimit | 14-15 |
| 2.3.1.4. | Teoria atomike e difuzionit – Teoria e shpërndarjes së rastësishme | 15 |
| 2.3.1.5. | Frekuenca e kapërcimeve atomike | 15-16 |
| 2.3.2. | Ligji i dytë i Fick-ut | 16-17 |
| 2.3.2.1. | Zgjidhjet e ekuacionit të difuzionit (Ligji i dytë i Fick-ut) | 17 |
| 2.3.2.1.1. | Shtresa e hollë, ose burimi i çastit | 17-18 |
| 2.3.2.1.2. | Zgjidhja e funksionit të gabimit (Shpërndarja fillestare infinit) | 19 |
| 2.3.2.2. | Koeficienti i difuzionit - varësia nga përqëndrimi. Analiza Boltzmann - Matano | 19-21 |
| 2.4. | Procesi i difuzionit në metale | 21 |
| 2.4.1. | Vetë-difuzioni në metale | 21-23 |
| 2.4.2. | Mekanizmi ndërmjetësor | 23 |
| 2.4.2.1. | Difuzioni ndërmjetësor | 24 |
| 2.4.3. | Mekanizmi i boshllëqeve (difektit pikësor) | 24-25 |
| 2.4.3.1. | Difuzioni i defekteve pikësore | 25-26 |
| 2.4.4. | Difuzioni i papastërtive | 26-27 |
| 2.4.5. | Difuzioni kimik apo ndër-difuzioni | 27-28 |
| 2.4.6. | Difuzioni sipërfaqësor | 29-30 |
| 2.4.7. | Difuzioni me ndryshim faze. Difuzioni shumëfazor | 31-32 |
| 2.5. | Regjimet e difuzionit | 32-34 |
| 2.5.1. | Zgjidhjet analitike (kufijte kokrrizore, dislokacionet) | 35-38 |
| 2.6. | Procesi i difuzionit në sistemin binar Fe-Zn | 38-41 |
| 2.6.1. | Metalet e pastra Fe dhe Zn | 41-45 |
| 2.6.2. | Diagrama fazore e sistemit të lidhjes dyshe Fe-Zn | 46-49 |
| 2.7. | Bazat teorike themelore të punës eksperimentale për difuzionin në gjendje të ngurtë | 49 |
| 2.7.1. | Teknikat konvencionale | 49-50 |
| 2.7.2. | Difuzioni nga Përpunimi termik (procesi i pjekjes) | 49-50 |
| 2.7.3. | Metalografia | 50 |

| 2.7.4. | Konceptet themelore të mikroskopit optik me dritë | 51-52 |
|------------|--|----------------|
| 2.7.4.1. | Analizat Mikroskopike | 52-53 |
| 2.7.5. | Mikroanalizuesi elektronik i mostrës (EPMA) | 53-54 |
| 2.7.5.1. | Teknika e Mikroanalizës elektronike të mostrës (EPMA) | 54-55 |
| 2.7.5.1.1. | Sistemi detektues dhe numërues me rreze X | 55 |
| 2.7.5.1.2. | Spektometri me rreze X i shpërhapjes së gjatësisë së valës (SSHGJV - WDS) | 55-56 |
| 2.7.5.2. | Aplikime | 57 |
| 3. | Puna eksperimentale | 58 |
| 3.1. | Prodhimi i mostrave | 58-59 |
| 3.2. | Karakteristikat e mostrave Fe-Zn | 60-62 |
| 3.2.1. | Përgatitja e mostrave | 60-61 |
| 3.2.2. | Emërtimi i mostrave | 61-62 |
| 3.3 | Procesi i përpunimit termik | 62-63 |
| 3.4. | Metodat metalografike të përgatitjes së mostrave Fe – Zn | 64 |
| 3.4.1. | Procesi mekanik i shlifimit | 64 |
| 3.4.2. | Procesi mekanik i polirimit | 64-65 |
| 3.4.3 | Brejtja kimike -Procesi kimik i brejtjes | 65 |
| 3.5. | Procedurat e hulumtimit të mikroskopit optik me dritë | 66-67 |
| 3.6. | Procedura eksperimentale dhe përgatitja e mostrave për analizën ESMA | 67-68 |
| 3.6.1. | Pajisja: JXA 8800R/RL | 67-68 |
| 3.6.2. | Përgatitja e mostrës | 68 |
| 3.6.3. | Platforma e mostrave | 68 |
| 3.6.4. | Procedura eksperimentale - matjet e profilit të përqendrimit | 69 |
| 3.6.5. | Hartat e analizës fazore të bëra me rreze X me antë të ESMA | 69 |
| 4. | Rezultatet e punës eksperimentale dhe Diskutime | 70-97 |
| 4.1. | Vrojtimi me anë të Mikroskopit me dritë, struktura e shtresave të difuzionit në | 70-76 |
| | sistemi Fe-Zn | |
| 4.1.1. | Matjet e trashësisë së shtresës së difuzionit | 77 |
| 4.2. | Llogaritjet me mikro-tufat elektronike të profilit të përqëndrimit dhe trashësisë së shtresësës së difuzionit | 78 |
| 4.2.1. | Materiali baze Hekur – Zink | 78 |
| 4.2.2. | Llogaritjet e bëra me anë të ESMA të profilit të përqëndrimit pas procesit të difuzionit nga përpunimi termik | 78-85 |
| 4.3 | Varësia e katrorit të trashësisë së fazës (x) nga koha e përpunimit | 86-90 |
| 4.4 | Llogaritja e koeficientit të rritjes së fazës ζ dhe energjisë së aktivizimit | 91-93 93 94 |
| 4.5 | Llogaritja e koeficientëve të difuzionit të fazës ζ | JJ-94 |

| 4.6. | Analiza e energjisë dispersive me rreze X (EDX) | 94-97 |
|----------|---|--------------|
| 5. | Konkluzione | 98 |
| 6. | Literatura Referencë | 99-100 |
| 7. | Shtojcë | 101 |
| 6. 7. | Literatura Referencë Shtojcë | 99-10 101 |

1. Hyrje

Difuzioni, ose siç quhet dhe ndryshe shpërhapja, në përgjithësi është i pranishëm në shumicën e proceseve dinamik në natyrë. Procesi i difuzionit është veçanërisht i theksuar në temperatura të larta; ai ekziston në të gjitha format e materies. Difuzioni luan një rol shumë të rëndësishëm në një gamë mjaft të gjerë, për shembull në procesin e korrozionit në metale apo dhe të ushqyerit e qelizave të trupit të njeriut. Duke marrë parasysh përgjithësinë dhe shumëllojshmërinë e proceseve të difuzionit, është e qartë se të kuptuarit dhe kontrolluarit e procesit të difuzionit ka rëndësi shumë të madhe për shkencën, teknologjinë, si dhe për ekonominë.

Kështu që pretendohet se mund të kenë qenë Roberts dhe Austen ata që kanë filluar studimet e para mbi procesin e difuzionit në gjendje te ngurtë, tashmë qysh prej 1896. Shumë studime mbi difuzionin janë kryer në vitin 1930, por ishte shpikja e tranzitorit në vitin 1948 nga Bardeen, Brattain dhe Schockley, të cilat i dhanë një nxitje të madh studimeve kërkimore mbi procesin e difuzion.

Qëllimi dhe struktura e këtij studimi

Qëllimi i këtij studimi është të përcaktojë eksperimentalisht procesin e difuzionit shumëfazor gjatë përpunimit termik të atomeve të hekurit dhe zinkut në sistemin dysh Fe-Zn dhe të studiojë varësinë e tyre mbi temperaturën, kohën dhe përbërjen.

Përmbajtja e këtij studimi është si vijon:

- Në kapitullin (2) prezantohen teoritë dhe konceptet themelore për procesin e difuzionit në metale.
- Në kapitullin vijues (3) janë prezantuar teknikat eksperimentale të aplikuara së bashku me një përmbledhje të shkurtër të teknikave të duhura për të prodhuar mostrat Fe-Zn mbi të cilat do të kryen eksperimente të procesit të difuzionit, metodat e përgatitjes dhe analizat përkatëse.
- Në kapitullin (4) është paraqitur puna e autorit, ku demostrohen rezultatet eksperimentale të hulumtuara me anë të mikroskopit optik me dritë, duke paraqitur fotot e mikrostrukturës së difuzuar të sistemit Fe-Zn, si dhe llogaritjet matematikore.
- Kapitulli (5) konsiston në diskutimin e rezultateve të arritura në këtë studim nga autori dhe
 Kapitulli (6) ofron një përmbledhje të përgjithshme, të përfundimeve eksperimentale të nxjerra në këtë studim.

 Kapitujt e fundit përkatësisht (7) dhe (8), tregojnë referencat mbi të cilat është mbështetur ky studimit dhe shtojcën bashklidhur tij, e cila përmban të gjitha rezultatet e marra, nga hulumtimi me anë të Mikroskopit optik me dritë, si dhe llogaritjet e përftura nga analizat e ndryshme të përdorura në këtë studim.

Në këtë punim është studiuar procesi i difuzionit përgjatë përpunimit termik të sistemit dysh Hekur – Zink (Fe-Zn). Për këtë janë shfrytëzuar tre temperatura të përpunimit termik, përkatësisht temperatura 300°C, 350°C dhe 380°C. Për çdo temperaturë janë përdorur kohë të ndryshme të përpunimit termik, 1h, 2h, 3h, 4h, 9h, 16h, 25, 36 orë. Për çdo temperaturë është vërejtur prania e fazës ζ dhe në temperatura të larta të pjekjes si dhe për periudha kohore të gjata, janë të pranishme gjithashtu dhe fazat ζ , δ , Γ , faza të cilat janë të pranishme dhe në diagramën fazor të sistemit dysh Fe - Zn. Duke studiuar varësinë e katrorit të trashësisë së fazës nga koha e përpunimit termik të sistemit, ne kemi llogaritur *konstanten e rritjes së fazës, k.* Gjithashtu duke njohur konstanten e rritjes së fazës për çdo temperaturë, është mundur të llogaritet *energjia e aktivizimit* dhe *koefiçenti i difuzionit të fazës*, të cilat mund të shfrytëzohen për të parashikikuar rritjen e fazave për çdo temperaturë dhe kohë.

2. Bazat teorike të procesit të difuzionit

2.1. Procesi i difuzionit

Difuzioni është lëvizja, ose transporti i një materie, ose specie kimike molekulare nga një zonë me përqendrim të lartë në një zonë me përqëndrim të ulët. Proceset e difuzionit ndodhin në të gjitha gjendjet e materies, por në themel proceset e difuzionit molekular mund të ndryshojnë në mënyrë domethënëse. Vetitë që rrjedhin nga këto procese difuzioni ndryshojnë dukshëm për gazet, lëngjet dhe trupat e ngurtë.

Një formë analoge e dukurisë së difuzionit quhet përçueshmëri. Në këtë rast, është nxehtësia "specia kimike" që transportohet nga lëvizja molekulare. Në difuzionin kimik, nxehtësia migron nga rajonet me nxehtësi të lartë në rajonet me nxehtësi më të ulët. Që procesi i difuzionit të ndodh, temperatura duhet të jetë mjaftueshmërisht e lartë për të kapërcyer pengesat energjitike të lëvizjes së atomeve. [1]

Difuzioni është proces kinetik molekular që çon në homogjenizimin, ose përzierjen, e komponenteve kimike në një fazë të re. Materialet homogjenë mund të shndërrohen në johomogjenë si rezultat i procesit të difuzionit. Procesi i difuzionit ndodh në një trup të ngurtë kristalor, nga lëvizjet e rastësishme të atomeve në rrjetën kristalore dhe çdo efekt i dallueshëm i ndonjë lëvizje të rregullt të atomeve, është vetëm një nën-produkt i përbërjes, ose i detyruar ndaj ndryshimit të energjisë. [2]. Në një sistem jo-uniform, procesi i difuzioni i dedikohet përzierjes spontane si rezultat i nxitimit termik, axhitimit si edhe nga ekzistenca e gradientit të përqendrimit (p.sh. gradienti i potencialit kimik) [2].

Më sipër thamë që proceset e difuzionit ndodhin në të gjitha gjendjet e materies, por në themel proceset molekulare mund të ndryshojnë në mënyrë domethënëse, kjo ndodh sepse: • difuzioni është i rëndësishëm gjatë procesit të ngurtësimit të materies

 difuzioni mund të përdoret me qëllimin që të pengojë papastërtitë që ndikojnë vetitë mekanike të sistemit.

Matematika e procesit të difuzionit është bazuar në ligjet e Fick-ut. Për një gradient të përqëndrimit kimik në një vëllim të caktuar të materies, papastërtitë e materialit do të jenë të prirura të lëvizin dhe kjo do të shkaktojë ulje të këtij gradienti përqendrimi. Në qoftë se kjo rrjedhë lëvizjeje do të jetë e vazhdueshme dhe e qëndrueshme për një kohë të mjaftueshme, lënda do të bëhet homogjene dhe kështu procesi i difuzionit do të pushojë. [2]

Mekanizmat e Difusionit janë:

- Mekanizmi i drejtpërdrejtë me ndërfutje (rrënjosje) (1)
- Mekanizmi i difuzionit me boshllëqe (2) (Figure 2.1)
- Mekanizmi i shkëmbimit në tretësirë me ndërfutje zëvendësim: Mekanizmi Frank Turnbull (3)
 - Atomi fillon të lëviz nga një vendodhje e rregullt në rrjetën kristalore, shkon në pozicionin ndërmjetësor dhe difuzon relativisht shpejtë.
 - Prania e boshllëqeve; proseci i difuzion përfundon në vendndodhjen e boshllëqeve.

Mekanizmi i shkëmbimit zëvendësim-ndërfutje: (difuzioni i atomeve të huaja) pa praninë e boshllëqeve: ndryshe i quajtur mekanizmi "Nxjerr – jasht - përzë" (Kick-out), <u>(4)</u>. (Figure 2.1.)

- Atomet papastërti B, në vendodhjen ndërmjetëse, fillojnë të difuzojnë aty duke nxjerrë jashtë një atom, nga vendodhja e tij e rregullt në rrjetë; i cili vetvetiu starton kështu difuzionin ndërmjetësor.
- Difuzioni i atomeve B përfundon në vendodhjen e rregullt të rrjetës, por mund të fillojë sërish aty, pasi të ketë nxjerrë jasht një atom tjetër. [2]

Papastëritë (4)



Figura 2.1. Përmbledhje e mekanizmave të difuzionit [3]

Faktorët që ndikojnë në procesin e difuzionit janë:

- Mekanizmi i difuzionit: speciet/llojet ne difuzion atomet me ndërfutje, difuzojnë më shpejt se boshllëqet.
- Difuzioni dhe Speciet bartëse e ato difuzive Do dhe Qd, janë të ndryshme për çdo lëndë tretësirë, palë tretëse, e trup të ngurtë.
- Temperatura vlera e difuzionit rritet shumë shpejt me rritjen e temperaturës.

 Mikrostruktura – procesi i difuzionit ndodh më të shpejtë tek polikristalet përkundrejt materialeve mono kristalinë, sepse difuzioni në kufijtë e grimcave është më i shpejtë se difuzioni trupor. Difuzioni i përshpejtuar mund të ndodhë gjithashtu dhe përgjatë nyjeve të dislokacionit. [1]

2.2. Pikëpamja fenomenologjike e procesit të difuzionit

Kushtet e ekuilibrit të qëndrueshëm, të cilat arrihen në një materie përcaktohen nga "termodinamika e sistemit."

Ndryshimet e energjisë së lirë në sistem sigurojnë forcën lëvizëse për difuzionin. Kjo gjë përcakton rrugën që difuzioni merr, pra se si përqendrimet lokale do të ndryshojnë. Megjithatë, është lëvizja e atomit ajo që përcakton sesa shpejtë materiali do të arrijë gjendjen e ekuilibrit, duke përcaktuar "kinetikën" e reagimit.

Nga një pikëpamje fenomenologjike, proceset e difuzionit dhe më përgjithësisht, ato te migrimit atomik, mund të trajtohen në dy mënyra: 1) në një mënyrë disi formale, p.sh. disa nga ligjet e transportit në fizikë, ose 2) në një mënyrë shumë më të mirë fizike, bazuar në termodinamikën e proceseve të pakthyeshme. [4]

2.2.1.Termodinamika e proceseve të pakthyeshme

Nga ligji i parë i Fick-ut kuptohet se kur gradienti i përqendrimit të llojit *i*, arrin në zero, atëherë e gjithë rrjedhja neto për llojin *i*, ndalon. Në përgjithësi, rrjedhja neto për llojin *i* do të ndalojë, vetëm atëherë kur të gjitha forcat e drejtpërdrejta ose të tërthorta që ndikojnë llojin *i* janë zero.

Ky efekt konsiderohet i mirëqenë në sajë të lidhjes lineare që qëndron ndërmjet çdo fluksi dhe të gjithë forcave të drejtimit të tij. Kështu për fluksin *i* në një sistem me *k* komponente, jepet: [4]

$$J_i = \sum_k L_{ik} X_k + L_{iq} X_q \quad (1)$$

Ku, L_s quhen keficientët fenomenologjik dhe x_i është forca lëvizëse për komponentin *i*, dhe shënohet si $- grad\mu_i$, ku μ_i është potenciali kimik i llojit *i*.

Një karakteristikë e rëndësishme e koeficientëve fenomenologjikë është se ata janë të pavarur nga forca lëvizëse. Më tej mund të themi, se matrica e koeficienteve L është simetrike: gjë kjo e cila ndonjëherë ka marrë emrin si teoria Onsager-it, ose kushtet e reciprocitetit. Kështu kemi:

$$L_{ii} = L_{ii} \tag{2}$$

Seti i ekuacioneve të përfaqësuara nga Eq. (2) zakonisht quhen "ekuacionet fenomenologjike", ose " ekuacionet Onsager " dhe konsdiderohen si postulatet qëndrorë të Teorisë së proceseve të pakthyeshme.

Koeficientët fenomenologjikë nganjëherë kanë një "kuptim më të gjërë" sesa sasiorë, sic mund të jetë "koeficienti i difuzionit". Ky kuptimi më i gjerë vjen për shkak se koeficientët fenomenologjikë nuk varen nga forca lëvizëse, por vetëm nga temperatura dhe përbërja. Për fat të keq, përcaktimi eksperimental i L_s është më i vështirë në rastin e gjendjes së ngurtë. Gjithsesi mund të derivojnë lidhje midis L_s dhe koeficientit të difuzionit të gjurmës së matur. Së fundi, hasen disa "korrelacione-lidhje reciproke" në procesin e difuzionit, p.sh. faktori i korrelacionit të gjurmuës dhe efekti boshllëk, mund të shprehen gjithashtu në termat e L_s. Ndonjëherë kjo mund të ndihmojë në të kuptuarit e këtyre korrelacioneve. [4]

2.3. Ekuacionet e Difuzionit - Ligjet e Fick-ut

• Ligji i parë i Fick-ut: është një ekuacion që përshkruan rrjedhën e një papastërtie (atomi intersticial, boshllëku) në një substancë, që tregon se fluksi i materialit përgjatë një plani të dhënë është në proporcion me gradientin e përqendrimit përgjatë planit. Sidoqoftë, shpesh ndodh që Ligji i parë i Fick-ut nuk është një përshkrim i përshtatshëm i procesit të difuzionit meqënëse gradienti i përqëndrimit të papastërtive në një vëllim të caktuar materiali, zvogëlohet me kalimin e kohës.

• Ligji i dytë i Fick-ut: përshkruan këtë dukuri. Zgjidhja e Ligjit të dytë të Fick-ut varet mjaft nga metoda me të cilën papastërtitë depozitohen tek substrakti. Është e rëndësishme të kuptohet se si ndodh një dukuri e tillë, se sa shpejt do të ndodh procesi i difuzionit dhe sa shpejtë do të avancojë në reaksionet kimike të gjendjes së ngurtë, në transformimin e fazës, precipitimin dhe rritjen e kristaleve dhe në mikrostrukturën e materialeve.

Ka dy mënyra kryesore sipas të cilave depozitohen papastërtitë në një substancë sipas difuzionit termik:

• *Në metodën e parë*, e njohur si paradepozitim, një rrjedhë e papastërtive vazhdimisht arrin në sipërfaqen e substrakteve në mënyrë të tillë që, gradienti i përqendrimit të papastërtive mbetet konstant në sipërfaqen e substraktit.

• *Në metodën e dytë*, e njohur si rishpërndarja ose difuzioni drejtues, një shtresë e hollë e materialeve të papastërtive është depozituar tek substrakti. Në këtë rast, gradienti i përqëndrimit të papastërtive në sipërfaqen e substraktit zvogëlohet me kalimin e kohës. [2]

2.3.1. Ligji i parë i Fick-ut

Le të marrim në konsideratë fluksin e grimcave të llojeve të caktuara në një sistem një dimensional. Grimcëzat mund të jenë molekula, atome, jone, pika defekti, elektrone të lira, hapësiraelektronike, etj. Le të jetë c(x,t) përqëndrimi i tyre, i shprehur në numrin e grimacave, ose moleve për njësi vëllimi.

Kur gradienti i përqëndrimit të papastërtive $\partial C/\partial x$, ekziston në një vëllim të përcaktuar të substancës së matricës, materiali i papastërtive do të ketë prirjen e natyrshme për të lëvizur, në mënyrë duke u vetëshpërndarë më tepër brenda matricës dhe të ulë gradientin. [5]





Duke pasur kohë të mjaftueshme, kjo rrjedhë papastërtish do të arrijë gradualisht të jetë homogjene brenda matricës, duke bërë kështu që rrjedha neto e papastërtive të ndalojë. Matematika e këtij mekanizmi transporti u formalizua në vitin 1855 nga Fick, i cili për të vërtetuar postulatin e tij, mori të mirëqenë se fluksi i materialeve përgjatë një plani të dhënë është në proporcional me gradientin e përqendrimit përgjat këtij plani (figura 2.3.1).

Kështu, Ligj i parë i Fick-ut (3), konsiston:

$$J = -D \quad \frac{\partial C(x, t)}{\partial x}$$
(3)

ku: J - është fluksi i rrjedhës,

D – Konstantja e difuzionit

Fluksi shpreh numrin e grimcave që përshkrojnë njësinë e sipërfaqes, në njësinë e kohës.

D, është konstantja e difuzionit të materialit që difuzohet në një material specifik, dhe $\partial C(x,t)/\partial x$ është gradienti i përqëndrimit. Difuzioni konstant i një materiali quhet " koeficienti i difuzionit " ose thjesht "difuziviteti". Ai është i shprehur në njësitë e [gjatësisë²/time⁻¹], si dhe [µm²/orë], në njësi të sistemit SI. Shenja negative e anës së djathtë të ekuacionit tregon se papastërtitë rrjedhin në drejtim të përqendrimit më të ulët.

Ligji i parë i Fick-ut përgjithësohet në tre dimensione:

$$\mathbf{J} = -\mathbf{D}\nabla c \tag{4}$$

ku, D është kështu një tensor i rendit të dytë.

Në fakt, rrjedha e grimcave në një drejtim të dhënë, mund të ndodhë për dy shkaqe: njëri nga shkaqet i dedikohet gradientit të përqendrimit, dhe tjetri i dedikohet veprimit të një force të jashtme, apo forcë lëvizëse. Nën ndikimin e kësaj force, grimcëzat lëvizin me një shpejtësi mesatare të caktuar $\langle v \rangle$, e cila jep një rritje të fluksit $\langle v \rangle c$. Shprehja e përgjithshme për fluksin është:

$$J = -D\frac{\partial c}{\partial x} + \langle v \rangle c \tag{5}$$

Termi i parë në anën e djathtë të ekuacionit është quajtur "fluksi Fickian" ose "fluksi i difuzionit", dhe termi i dytë, depozitim, ose (i quajtur ndryshe " rrjedha e masës").

Termi i dytë në Ek. (5) zyrtarisht është analog me të parin, ai paraqet një fluks proporcional me gradientin, pasi forca mund të shihet si një gradient. [4]

2.3.1.1. Koeficienti i difuzionit D

Koeficienti i difuzionit, ose "shpërhapja", i cili shpjegohet në termin e frekuencës së kërcimit atomik, Γ , ka vartësi të madhe nga temperatura. Është treguar hap pas hapi, lidhja e D (i cili është proporcional me shkallën e difuzionit), me temperaturën, me anë të shprehjes:

$$D = D_0 \exp\left(\frac{-Q_{\rm ID}}{RT}\right) \tag{5}$$

ku: - D₀ është faktori i frekuencës,

- Q_{ID} është e barabartë me entalpinë e migrimit të atomeve me ndërfutje, ΔH_m .

Të dy këto terma mund të merren si konstante të materialit [5].

2.3.1.2. Varësia e temperaturës së koeficientit të difuzionit

Ekuacioni i mësipërm mund të shkruhet si:

$$\ln D = \ln D_0 - \frac{Q}{R} \cdot \left(\frac{1}{T}\right) \tag{6}$$

ose,

$$\log D = \log D_0 - \frac{Q}{2.3R} \left(\frac{1}{T}\right) \tag{7}$$

Energjia e aktivizimit Q dhe faktori i frekuencës D_0 , mund të vlerësohen nga grafiku, $\ln D$ kundrejt 1/T ose, $\log D$ kundrejt 1/T. [4]

Këto grafikë janë quajtur, grafikët e Arrhenius:



Figura 2.3.1.2. Varësia nga temperatura e koeficientit të difuzionit [4]

2.3.1.3. Energjia e aktivizimit

Në mënyrë që atomet të kërcejnë drejt hapësirave boshe (ose atomeve ndërmjetësor), ato duhet të posedojnë energji termike të mjaftueshme për të thyer barierat dhe për të çarë përmes fqinjëve të tyre. Energjia e nevojshme për të shkaktuar lëvizjen e atomeve, G_m, quhet *energjia e aktivizimit* për lëvizjen e boshllëqeve (Figura 2.2.1.3.). Materialet e ngurtë janë kristalinë, në mënyrë të veçantë për shkak se çdo pozicion jashtë rrjetës, pra jo në rrjetë, është i shoqëruar me një energji të lartë. Në pikën G_m të energjisë së aktivizimit të atomeve, ata mund të thyejnë lidhjet e brendshme atomike duke lëvizur në një pozicion të ri, i cili gjeneron një barrierë energjike për lëvizjen atomike. Një kërcim atomik i atomeve do të ndodhë vetëm kur lëvizja termike, do të gjenerojë një lëkundje mjaft të madhe për të kapërcyer atomin mbi barrierën.

Në mënyrë që një atom ndërmjetësor të lëvizë nga një vendodhje në tjetrin, ai duhet të kapërcejë barrierën e aktivizimit, e cila është shumë më e madhe se energjia termike e atomeve madje dhe në pikën e tyre të shkrirjes. [6]



Figura 2.3.1.3. Energjia e aktivizimit dhe paraqitja skematike e difuzionit të një atomi nga pozicioni i tij fillestar në një vendodhje-boshllëk të rrjetës atomike

Për çdo oshilacion/luhatje të atomit, probabiliteti që ai të kapërcejë barrierën energjitike jepet nga:

$$\exp\left(-\frac{\Delta G_m}{kT}\right) \tag{8}$$

ku: ΔG_m është energjia e lirë e Gibbs-it për migrimin atomik.

Meqenëse atomet ndërmjetësor kanë gjithmonë vendodhje të boshllëqeve për të lëvizur, shkalla e kërcimit të atomeve varet vetëm nga energjia termike mbi barrierën energjike.

Difuzioni i atomeve ndërmjetësor varet nga produkti i probabilitetit që një boshllëk të jetë i pranishëm në një vendndodhje të afërt, dhe nga probabiliteti që atomi të kërcejë drejt këtij boshllëku.

2.3.1.4. Teoria atomike e difuzionit – Teoria e shpërndarjes së rastësishme

Teoria fenomenologjike ose e vazhduar e difuzionit është ngritur mbi termat e sasisë, ashtu si edhe koeficienti i difuzionit, apo sic ndodh në përgjithësi për koeficientët fenomenologjik. Nga vetë natyra e saj, kjo teori makroskopike nuk përbën referencë në ngjarjet atomike të dallueshme që i japin rritje difuzionit të dallueshëm makroskopik.

Për të përshkruar fenomenet atomike, është formuluar një teori e plotë dhe e veçantë, e emërtuar " Teoria e shpërndarjes së rastësishme". Kjo teori është bazuar në një kusht paraprak sipas të cilit difuzioni makroskopik është rezultati neto i shumë kërcimeve individuale atomike. Teoria orvatet të lidhë madhësi të tilla si koeficientët e difuzionit, ose në përgjithësi, *Lij*, në terma të karakteristikave atomike e të rrjetës, veçanërisht frekuencat e kërcimeve. Shpërndarje e rastësishme do të thotë se çdo kërcim i grimcave është i pavarur nga të gjitha kërcimet pararendëse, si në gjatësi dhe në drejtim. [4]

2.3.1.5. Frekuenca e kapërcimeve atomike

Së pari, që një atom të kërcejë nga njëri vend në tjetrin, është e nevojshme të sigurohet prania e nje difekti për mesataren e kërcimit. Për mekanizmin e difuzionit me ndërfutje, esencialisht ka gjithmonë një hapsirë boshe, një boshllëk me ndërfutje të disponueshme edhe në rastet e një përqëndrimi të lartë të atomeve me ndërfutje. Për mekanizma të tjerë, atomi

duhet të "presë" derisa difekti të ndodhë, apo të jetë i pranishëm. Probabiliteti i një defekti, le të themi i një boshllëku, për të lëvizur në vendodhjen fqinj të një atomi të dhënë është përqëndrimi fraksionues i boshllëkut, c_v . Probabiliteti i një atomi të dhënë pranë një boshllëku është kështu $g c_v$, ku g është numri i koordinimit.

Frekuenca e kërcimit Γ mund të zbërthehet në:

$$\Gamma = g c_V \omega \tag{9}$$

Ku, ω është quajtur zakonisht frekuenca e "shkëmbimit", që shpreh ndryshimin mes një atomi dhe vendodhjes së vakancës fqinjë dhe për të dalluar atë nga frekuenca aktuale e kërcimit, Γ . [4], [6]

2.3.2. Ligji i dytë i Fick-ut

Ligji i parë i Fick-ut nuk e konsideron faktin se gradienti dhe përqëndrimi lokal i grimcave në një material, zvogëlohet me rritjen e kohës, një aspekt që është shumë i rëndësishëm në procesin e difuzionit. Ligjit i parë i Fick-ut nuk është veçanërisht i dobishëm për matjet e difuzionit në gjendje të ngurtë, meqenëse difuziviteti i gjendjes së ngurtë është përgjithësisht i vogël, arritja e një gjendje të qëndrueshme mund të marrë një kohë shumë të gjatë.



Figura 2.3.2. Ligji i dytë i Fick-ut [5]

Në rastet që kanë varësi nga koha, p.sh., kur fluksi në çdo pikë ndryshon me kalimin e kohës, duhet të kombinohet ligji i parë Fick-ut me ekuacionin e ekuilibrit të materialit. Për llojet të cilat u binden një ligji konservator, ekuacioni i vazhdimësisë, është:

$$\frac{\partial J}{\partial x} = -\frac{\partial c}{\partial t} \tag{10}$$

Duke kombinuar (5) dhe (10) kemi:
$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial c}{\partial x} \right) - \frac{\partial}{\partial x} \left(\langle v \rangle c \right)$$
 (11)

Kështu ekuacioni i përgjithshëm i difuzionit është një ekuacion diferencial i pjesshëm, i rendit të dytë. Ai nuk mund të zgjidhet analitikisht nëse D dhe $\langle v \rangle$ varet nga përqëndrimi, kështu nga x dhe t. Zgjidhja bëhet më e thjeshtë nëse D dhe $\langle v \rangle$ janë të pavarura nga përqendrimi, ky është rasti për sistemet, të cilët mbeten kimikisht homogjene (p.sh. vetë-difuzioni). Kështu ekuacioni (11) mund të shkruhet:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} - \langle v \rangle \frac{\partial c}{\partial x}$$
(12)

Në rast se termi nuk ka kuptim, ekuacioni (1,5) reduktohet në:

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

një ekuacion që shpesh dhe në mënyrë të papërshtatshme, është quajtur ligji i dytë i Fick-ut. Ekzistojnë zgjidhje të ndryshme analitike për equacionet (12) dhe (13) në lidhje me kushtet e ndryshme fillestare dhe kufitare. Këto zgjidhje shprehin formën e profilit të përqendrimit, apo thellësinë e profilit c(x,t) dhe lejojnë llogaritjen e koeficientit të difuzionit D, nga profili i përqëndrimit të përftuar eksperimentalisht (kur zgjidhja c(x,t), e ekuacionit të difuzionit është përcaktuar, vetë koeficienti i difuzionit merret si një parametër, duke përputhur zgjidhjen eksperimentale, c(x,t) me atë analitiken c(x,t)). [4]

2.3.2.1. Zgjidhjet e ekuacionit të difuzionit (Ligji i dytë i Fick-ut)

Kjo bëhet e njohur nëpërmjet disa rasteve të thjeshta, zgjidhjeve analitike dhe metodave të integruara grafike të përdorura për rastin e varësisë së përqendrimit, në mënyrë që të ilustrojë kinetikën e procesit të difuzionit. [4]

2.3.2.1.1. Shtresa e hollë, ose burimi i çastit : Llojet e difuzionit depozitohen si një shtresë e "hollë" mbi sipërfaqen e mostrës, ose në një "sanduiç" (Figura 2.3.2.1.1) të dy mostrave identike.

Kusht fillestar është:

$$t = 0$$
 , $c(x,0) = Q\delta(x)$
 $t = 0$

Ku, δ tregon funksionin delta Dirac, e përcaktuar nga: $\delta(x) = 0$, $x \neq 0$ dhe

$$\forall t, \quad \int_{0}^{+\infty} c \, dx = Q \qquad or \qquad \int_{-\infty}^{+\infty} c \, dx = Q$$

Ku, Q është sasia e atomeve të depozituar në njësinë e sipërfaqes. Limitet e integrimit janë $0,+\infty$ për shtresën e sipërfaqes (mostra gjysëm - infinit) dhe $-\infty,+\infty$ për "sanduiçin" (mostra infinit).

Zgjidhja analitike për gjeometrinë "sanduiç" është:



Figura 2.3.2.1.1. Gjeometria e shtresës së hollë (sipërfaqa depozituese, ose "sanduiç") [4]

Për sipërfaqen depozituese, faktori i 1/2 në para-eksponencial është hequr. Në Figurën 2.3.2.1.1.1. është ilustruar evolucioni i profilit të përqendrimit i një shtresë të hollë në funksion të kohës.



Figura 2.3.2.1.1.1.Evolucioni i profileve të përqendrimit të një shtresë e hollë në funksion të kohës. Numri i kurbave tregon vlerat e *Dt* [4]

2.3.2.1.2. Zgjidhja e funksionit të gabimit (Shpërndarja fillestare infinit)

Kushti fillestar është funksioni veprues për x = 0:

$$t = 0 \quad \begin{cases} x < 0 \quad c = c_2 \\ x > 0 \quad c = c_1 \end{cases}$$

Figura 2.3.2.1.2. Interdifuzioni: Evolimi i profilit të përqendrimit në funksion të kohës, t1 <t2 <t3

Për arsye simetrie, përqendrimi në ndërfazën fillestare (x = 0), mbetet konstante në vlerën e $\frac{1}{2}$ (C1 + c2). [4]

Pra, kemi:

$$\frac{c-c_1}{c_2-c_1} = \frac{1}{2} \operatorname{erf}\left[\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right]$$
(15)

Ku "erf" shpreh " Funksionin e gabimit, ose gabimin e integralit të Gauss - it:

$$erf \ z = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_{0}^{z} \exp\{-u^{2}\} du$$
 (16)

2.3.2.2. Koeficienti i difuzionit - varësia nga përqëndrimi. Analiza Boltzmann - Matano

M.q.s. ligji i Fick-ut, për variablin \tilde{D} , nuk mund integrohet drejtpërdrejt, atëherë vlerat e tij merren në mënyrë eksperimentale. Një ide mbi këtë, jepet nga metoda më e zakonshme analiza Boltzmann-Matano. Një çift difuzioni "i pastër" është kalitur në një temperaturë konstante për një kohëzgjatje të caktuar. Pas nxjerrjes nga furra, në mostër gjenerohet një profil i përqëndruar. Në shumë raste, kur përbërja e materialit varion në një shkallë të gjerë përqëndrimi, koeficienti i difuzionit nuk është konstant, ndaj kërkohet kështu një integrim grafik, ose numerik. Nisur nga kjo, plani përgjatë të cilit një numër i barabartë atomesh të elementëve kanë kaluar në të dy drejtimet, është definuar si ndërfaza e Matano-s. "Koeficienti i difuzionit i varur nga përqëndrimi " mund të përftohet nga ndërtimi i grafikëve për përbërje, përqëndrime të ndryshme, C duke përdorur ekuacionin:

$$D(c) = -\frac{1}{2t} \cdot \frac{\int_{c_1}^{c_2} x \, dc}{(\frac{dc}{dx})_c}$$
(17)

Ky është ekuacioni i mirënjohur si " Ekuacioni Boltzmann-Matano ", i cili lejon llogaritjen e *D* për të gjithë diapazonin e përqendrimit, me kusht që kushtet fillestare dhe kufitare janë funksione të λ ($\lambda = x/\sqrt{t}$ - ky ndryshim i variablave është i njohur si " transformimi i Boltzman ", dhe mund të përdoret vetëm kur kushtet fillestare dhe kufitare janë vetë funksione të variablit λ). Ek. (17) mund të përdoret për llojet gjysmë-infinit mesatar me një përqëndrim konstant të sipërfaqes, ku origjina në aksin *x*, marret tek sipërfaqja. Për një çështje interdifuzioni (tipi infinit-mesatare), origjina në aksin *x*, ose λ përcaktohet nga ekuacioni:

$$\int_{c_1}^{c_2} x \, dc = 0 \tag{18}$$

Kjo origjinë tradicionalisht quhet "Matano indërfaza".



Figura 2.3.2.2. Ndërfaza Matano [5]

Ndërfaza Matano fikson dy fusha të barabarta në profilin c(x) (figura 2.3.2.2); është plani përgjatë të cilit, sasitë e barabarta të materialit, kanë lëvizur në drejtimin pozitiv dhe negativ. Për të llogaritur *D*, së pari përcaktohet vendndodhja e ndërfazës Matano nga përafrime të njëpasnjëshme, e në vijim përcaktohet sipërfaqa korresponduese integralit (Figura 2.3.2.2.1) si dhe pjerrësia e tangentes me kurbën c(x), në vendodhjen në fjalë. Kjo nuk përbën ndryshim, kur në fundin e çiftit të difuzionit integrimi ka nisur, pasi të dy fushat e vizuara në figurën 2.3.2.2.1, janë të barabarta nga Ek. (18). [4], [5], [6].



Figura 2.3.2.2.1. Interdifuzioni: Llogaritja e koeficientit të difuzionit, D - varur nga përqëndrimi [4]

2.4. Procesi i difuzionit në metale

2.4.1. Vetë-difuzioni në metale

Vetë-difuzioni ndodh nga një mekanizmëm i difuzionit pikësor, të boshllëqeve i cili luan një rol të rëndësishëm. Renditja e saktë e grimcave, lidhur me lëvizjen në një sipërfaqe të tillë, bën që ligjet e Fick të konsiderohen të pavlefshme për sistemin "një rrjesht i vetëm-(single-file)". Në të vërtetë, mungesa e shkëmbimit të grimcave, çon në parashikimin e njohur që zhvendosja e grimcave në fuqi të dytë, në sistemet e vazhduar "një rrjesht i vetëm", rritet me rrënjën katrore të kohës, në kontrast me procesin e zakonshëm të difuzionin, ku rritej në mënyrë lineare me kalimin e kohës.

Për të vëzhguar difuzionin në mënyrë makroskopike është e nevojshme të kemi një gradient përqëndrimi. Në rastin e një metali të pastër, përdoret një gjurmëlënës radioaktiv prej të njëjtit metal. Metoda e gjurmëlënësit konsiston në (figura 2.4.1): atomet radioizotopike të gjurmëlënësit depozitohen mbi sipërfaqen e një trupi të ngurtë p.sh. me anë të elektrodepozitimit.

Procesi i difuzionit izotermik u krye për një kohë të dhënë në një mostër input, një ampulë kuarci (T < 1600 ° C) dhe më pas mostra ndahet në pjesë të vogla, mekanikisht, kimikisht ose me anë të teknikës me shkëputje (me anë të bombardimit me jone energjik). [6]



Figura 2.4.1. Ilustrimi skematik i metodës së gjurmëlënësit: tregohen hapat kryesore – depozitimi i gjurmëlënësit, difuzioni nga kalitja, ndarja seriale dhe vlerësimi i profilit të depërtimit [6]

Koeficienti i difuzionit të matur, që përftohet, emërtohet "koeficienti i difuzionit gjurmëlënës", me simbolin D^* . Për shkak se gjurmëlënësi është kimikisht i njëjtë me bartësin, ky koeficient emërtohet gjithashtu si "koeficienti i vetë-difuzionit" (figura 2.4.1.1).



Figura 2.4.1.1. Koeficienti i vetë-difuzionit (koeficienti i difuzionit gjurmëlënës) [7]

Koeficienti i difuzionit gjurmëlënës në trupat e ngurtë normalisht ndjek një formë grafike të Arrhenius:

$$D = D_0 \exp\left\{-\frac{Q}{RT}\right\}$$
(19)

Në shumicën e metaleve të pastër vetë-difuzioni karakterizohet nga një faktor frekuence D_0 i cili bie në rangun nga 10^{-3} deri $5x10^{-6}$ m²s⁻¹. Kjo korrespondon me aktivizimin e entropive të cilat janë pozitive dhe të rendit *k*, konstantja e Boltzmann. Aktivizimi i energjisë Q jepet

afërsisht (± $\approx 10\%$) nga $Q = 34T_{M,Pt}$, ku $T_{M,Pt}$ është pika e shkrirjes. Këto vlera çojnë në një vlerë të koeficientit të vetë-difuzionit në pikën e shkrirjes rreth $10^{-12} \,\mathrm{m^2 s^{-1}}$.

2.4.2. Mekanizmi ndërmjetësor me ndërfutje

Mekanizmi ndërmjetësor i difuzionit, është strukturë më e komplikuar, dhe madhësia e atomeve është padyshim e rëndësishme për kërcimin. Në këtë mekanizëm, Figura 2.4.2., atomet kërcejnë nga një vendodhje ndërmjetësore tek tjetra pa përfshirë drejtpërdrejtë pjesën tjetër të rrjetës. Ndonjëherë, ky mekanizëm përcaktohet si "mekanizmi ndërmjetësor i drejtpërdrejtë". [6]



Figura 2.4.2. "Mekanizmi i difuzionit ndërmjetësor " [8]

Meqenëse atomeve ndërmjetësor, nuk ju nevojitet që të kërcejnë, për t`u fqinjëzuar me një defekt pikësor, në kuptimin që ato ndodhen gjithmonë pas një boshllëku, koeficientët e difuzionit të atomeve, që migrojnë me anë të këtij mekanizmi, priren të kenë vlera mjaft të larta.

Kështu siç mund të pritet, atomet si ato të H, N dhe O, të cilat janë në mënyrë të dukshme më të vogla se tretësi, zakonisht inkorporohen në faqet ndërmjetësore të metalit. Në këtë mënyrë, formohet një tretësirë e ngurtë me ndërmjetësim. Difuzioni ndërmjetësor shpesh aktivizohet në temperatura shumë të ulëta.

Gjithashtu, duhet të vihet në dukje se pa praninë e defekti, *t* i cili ndikon në kërcimin e atomeve, asnjë shkallë e përqendrimit të defektit dhe si rrjedhojë as energjia e formimit të defektit, nuk ndikon në energjinë e aktivizimit për procesin e difuzionit. Atomet vetëndërmjetësor në metale kanë një entalpi më të madhe të formuar, në krahasim me defektet pikësore. Kur atomet ndërmjetësor ekzistojnë në një përqendrim të madh, në material ndodh procesi i difuzionit ndërmjetësor. [6]

2.4.2.1. Difuzioni ndërmjetësor - me ndërfutje

Nëse frekuenca e vibrimit atomik është ν dhe numri i koordinimit është g, numri i përgjithshëm i përpjekjeve për sekondë është $g\nu$. Kjo jep frekuencën e kërcimeve Γ për atomet ndërmjetësor si:

$$\Gamma = g \, \nu \exp\left(-\frac{\Delta G_m}{k \, T}\right) \tag{20}$$

Duke konsideruar, diferencën e energjisë së lirë, e cila ekziston për shkak të një diference të madhe të energjisë lidhëse dhe një ndryshimi të vogël të entropisë, do të kemi:

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T \,\Delta S_m \tag{21}$$

dhe duke supozuar se koeficientët e difuzionit janë në përpjestim me probabilitetet e kërcimit, kjo jep një varësi temperature të koeficientit të difuzionit, *D*:

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{\Delta H_m}{RT}\right) \quad (22)$$

Ku ΔH_m matet me atome ndërmjetësore për mol. D_0 quhet *faktori i frekuencës*, ose *para-eksponencial*.

Ai ka të njëjtat përmasa si koeficienti i difuzionit, dhe varet nga gjeometria e kristalit (numri i koordinimit, *g* dhe parametri i rrjetës, *a*).

Kështu, koeficientët e difuzionit për atomet ndërmjetësore ndjekin një model të tipit Arrhenius, me një energji aktivizimi, që është e barabartë me barrierën e entalpisë së migrimit të atomeve. [4], [6]

2.4.3. Mekanizmi i boshllëqeve - difektit pikësor

Mekanizmi më i rëndësishëm i procesit të difuzionit është pa dyshim, mekanizmi i boshllëqeve. Për tu zhvendosur nga njëra anë e rrjetës në tjetrën, atomet kanë nevojë për energji, në mënyrë që të këpusin lidhjet me atomet fqinjë dhe për të shkaktuar shformimet e

nevojshme të rrjetës gjatë lëvizjes nga njëra faqe e saj në tjetrën (figura 2.4.3). Kjo energji vjen nga vibrimet atomike (Eav ~ kT).

Migrimi atomik ndodh për shkak të shpërnguljes së defekteve pikësore, apo boshllëqeve. Rrjedha e materialit, atomeve të tij, është e kundërt me drejtimin e rrjedhës së defekteve pikësore. Figura 2.4.3, tregon një atom zëvendësues të tretur, ose një atom tretës që thjesht shpërhapet nga ndërrimi i vendeve me defektin pikësor. Ndërmjet lëndës së tretur dhe defektit pikësor, mund të ndodhin bashkëveprime tërheqëse, ose shtytëse, të cilat mund të kenë një ndikim të thellë mbi koeficientin e difuzionit të materialit të ngurtë.



Figura 2.4.3. Mekanizmi i hapësirave të lira [9]

Përfundimisht, mekanizmi i defektit pikësor është mekanizmi më i preferuar për metalet dhe aliazhet, si për bartësit ashtu edhe për lëndët tretëse zëvendësuese. Tërësitë e defekteve pikësore si, ato dyshe apo treshe, mund të kontribuojnë në procesin e difuzionit. Ky fakt duket dhe është i rëndësishëm sidomos tek metalet në temperaturat e larta. [4]

2.4.3.1. Difuzioni i defekteve pikësore

Frekuenca e kërcimeve për atomet zëvendësuese ështe produkt i probabilitetit që një defekt pikësor të jetë i pranishëm në një prej faqeve fqinje më të afërta, frekuenca e vibrimit atomik, dhe i probabilitetit që barriera e energjisë për shpërngulje mund të tejkalohet nga ndonjë luhatje. Frekuenca e kërcimit është:

$$\Gamma = g c_V v \exp\left(-\frac{G_m}{RT}\right)$$
(23)

Përqendrimi i defekteve pikësore varet nga temperatura, si më poshtë:

$$c_{V} = \exp\left(-\frac{\Delta G_{V}}{RT}\right) = \exp\left(-\frac{\Delta H_{V} - T\Delta S_{V}}{RT}\right)$$
(24)

Ku ΔH_{ν} , është energjia e barrierës, që rritet me gjenerimin e defektet pikësore/mol. Kjo jep varësinë nga temperatura e koeficientit të difuzionit, si më poshtë:

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{\Delta H_m + \Delta H_V}{RT}\right)$$
(25)

Energjia e aktivizimit *Q*, për difuzionin zëvendësues është si rrjedhojë, shuma e ndryshimit të entalpisë për gjenerimin e defekteve pikësore dhe shpërnguljen e atomit:

$$Q = \Delta H_m + \Delta H_V \tag{26}$$

Vlerat tipike të C_v, janë në vlerat 10⁻⁴ ... 10⁻³, afër pikës së shkrirjes. [4], [6]

2.4.4. Difuzioni i papastërtive

Në mënyrë që të matim koeficientin e difuzionit të papastërtive, gjurmëlënësi është në këtë rast papastërtia (figura 2.4.4) dhe është kimikisht i ndryshëm nga bartësi (materiali bazë). Përqendrimi i papastërtive, duhet të jetë mjaftueshëm i ulët, në mënyrë që të mos ketë gradient të përbërjes kimike. Për shkak se papastërtitë ndodhen gjithnjë në gjendje tretësire të ngurtë të qëndrueshme; atëherë papastërtitë shpesh emërtohen "lënda e tretur" dhe koeficienti i difuzionit të papastërtive, ndonjëherë emërtohet "koeficienti i difuzionit të lëndës së tretur", në hollim pa mbarim.



Figura 2.4.4 Koeficenti i difuzionit për papastërtinë A (në hollim infinit) në mikpritësin B, kur mekanizmi i vakumit është duke punuar (për ndërfaqe kubike)

Koeficienti i përshtatshëm i difuzionit, për një papastërti A, në një bartës B, kur vepron mekanizmi i defektit pikësor, për rrjetat kubike është:

$$D_{A} = g p_{AV} \omega_{A} r^{2} f_{A} / 6 = D_{A}^{0} \exp(-Q_{A} / RT)$$
(27)

Ku *g* është koordinimi, p_{AV} është faktori i mundshmërisë së defektit pikësor në papastërtitë, ω_A është frekuenca e shkëmbimit papastërti-defekt pikësor, *r* është distanca e kërcimit dhe f_A është faktori i korrelacionit së papastërtive. Sërish, ashtu si për vetë-difuzionin në metale, ndër shumë raste një prejt tyre, mund të dallohet për sjellje "normale", ku kurbat e Arrhenius janë lineare dhe ku vlerat e D_{0A} dhe Q_A nuk ndryshojnë shumë nga vlerat e vetë-difuzionit. Vlerat relative përcaktohen kryesisht nga $\Delta Q = Q_A - Q_B$, ku Q_B është energjia e aktivizimit të vetë-difuzionit për bartësin. Kur $D_A > D_B$, papastërtia është një difuzor i shpejtë dhe vlera e ΔQ është negative. Shpesh është gjetur se kjo korrelohet me një situatë ku valenca e papastërtisë, është më e madhe se sa ajo e bartësit. E anasjellta është e vërtetë atëherë kur $D_A < D_B$.

Ngjashmëria ndërmjet difuzionit të papastërtisë dhe të bartësit, jep kështu mekanizmin e defektit pikësor për të dyja rastet. Për këtë mekanizëm mund të tregohet lehtësisht se:

$$\Delta Q = \left(H_A^m - H_B^m\right) + E_B - Q' \quad (28)$$

Ku H_A^m dhe H_B^m janë entalpitë e aktivizmit të migrimit të papastërtive dhe bartësit, E_B është entalpia e lidhjes papastërti - defekt pikësor; dhe Q' është entalpia e aktivizimit, që rrjedh nga varësia e temperaturës së f_A . Në fakt, normalisht ky është një kontribut i vogël. [4], [6], [7]

2.4.5. Difuzioni kimik apo ndër-difuzioni

Kur një përbërje devijon nga kompozimi stekiometrik ajo mund të jetë subjekt i difuzionit nën ndikimin e gradienti të kompozimit, gradient i potencialit kimik. Për këtë arsye, ky proces, shpesh quhet "*difuzion kimik*".

Le t`i hedhim një sy difuzionit të një monoshtrese të asorbuar mbi një seksion të pastër të sipërfaqes, një sistem i përbërë nga një pseudo-përbërës. Në të gjitha këto raste vetëm një lloj atomi përfshihet në procesin e difuzionit, i cili e sjell sistemin në një përzierje të zakonshme,

kjo është arsyeja pse sistemi quhet sistem me një pseudo-përbërës. Shpesh, procesi mund të përfytyrohet si ndër-difuzion i faqeve të defekteve pikësore dhe atomeve.

Koeficienti i difuzionit që përshkruan këtë proces, zakonisht quhet "koeficienti i difuzionit kimik", ose ndonjëherë "koeficienti i ndër-difuzionit". Zakonisht, për të shprehur këtë parametër përdoret simboli \widetilde{D} . Për këto sisteme, me një pseudo-përbërës, emërtimi i preferuar dhe më i përdorshëm i këtij parametri është, *koeficienti i difuzionit kimik*. Në përgjithësi, koeficienti i difuzionit kimik nuk barazohet me atë të vetë-difuzionin, për shkak të efekteve që lindin nga gradienti i përbërjes kimike. [4]



Figura 2.4.5. Mekanizmi i difuzionit kimik apo ndërdifuzionit [8]

Difuzioni kimik, në tretësirat dyshe të ngurta, me zëvendësim, shpesh quhet *ndër-difuzion* (Figura 2.4.5).

Në një rast tipik, metali i pastër A lidhet me metalin e pastër B dhe difuzioni ndodh në temperaturë të lartë. Ndonëse atomet e dy metaleve A dhe B lëvizin, vetëm një profil përqendrimi, le të themi profili i A, vërtetohet, profili përqëndrimit i metalit B nuk përmban informacione të reja.

Koeficienti përfundimtar i difuzionit, i cili nxirret nga ky profil përqëndrimi, sipas analizës së Boltzmann-Motano, emërtohet *koeficienti i ndër-difuzionit* dhe jepet me simbolin \widetilde{D} . Ky koeficient unik i difuzionit është i mjaftueshëm për të përshkruar ndryshimet e profilit të përqendrimit të çiftit. [4],[6]

2.4.6. Difuzioni sipërfaqësor

Njohuria rreth procesit të difuzionit të sipërfaqes është më pak e avancuar se ajo e difuzionit të rrjetës kristalore, për disa arsye: - ka më pak njohuri teorike të mjedisit dhe të difekteve të tij strukturore, - mundësia e disa mekanizmave difuzioni për të ndodhur, në konkurencë brenda materies, - vështirësia për të lidhur të dhënat eksperimentale makroskopike dhe proceseve elementare të difuzionit. Në bazë të strukturës së sipërfaqeve, tre janë tipet e sipërfaqeve që dallohen sipas orientimit kristalografik të planit të sipërfaqes:

Sipërfaqet e veçanta: me indekse të ulëta të ligjit të Millers: {100}, {110}, dhe {111} për strukturat kubike.

Sipërfaqet e afërta: të përftuara nga rrotullimi paraprirës rreth një aksi që përmbahet në planin e sipërfaqes.

•Sipërfaqet e rastësishme: për të cilat rrethinat e atomeve trazohen nëpër trashësitë e disa mono-shtresave, ashpërsia e sipërfaqes është e konsiderueshme dhe nuk është i mundur asnjë përshkrim i thjeshtë atomik. [4]

Modeli *tarracë-e dalë–nyje/*terrace-ledge-kink, mund të përdoret për të përshkruar sipërfaqet e veçanta dhe ato fqinje, por jo ato të rastësishme. Sipërfaqja është e ndërtuar nga plane të veçanta, tarraca, të ndara nga të dala të drejta. Plani i sipërfaqes shënohet nga indekset e Miller.

Sipërfaqja paraqet të dalat dhe nyjet të cilat, gjeometrikisht janë të nevojshme për të përcaktuar orientimin e saj sipas modelit TLK; përveç kësaj, ka të dala dhe nyje të rastësishme që rezultojnë nga mënyra e përgatitjes së sipërfaqes: a) shfaqja e dislokacioneve të shtrënguara; b) gabimi në orientimin e sipërfaqes; c) një mikroreliev, që rezulton nga përpunimet e polirimit, madhësia e joneve, kalitja etj., të cilat në shkallë atomike shpjegohen me një popullim të nyjeve, me të njëjtin rregull, si më lartë.

Modeli TLK përshkruan një sipërfaqe në zero absolute. Me rritjen e temperaturës, nyjet shfaqen në të dalat të krijuara në çift, me shenjë të kundërt dhe në tarraca shfaqen defektet pikësore. Në vijim, nuk shfaqen më të dala të reja, pasi energjia e formimit të tyre është shumë e lartë dhe kërkon temperatura shumë më të larta. Përqendrimi i nyjeve jepet nga ligjet e ekuilibrit termik; ai mund të jetë shumë i lartë për shkak të energjisë së formimit.

Tek metalet ai është krejtësisht i ulët. Proceset e formimit të nyjeve dhe të defekteve pikësore janë të lidhura ndërmjet tyre; një çift nyjesh mund të shihet si një defekt pikësor i futur në një të dalë. Të dalat dhe veçanërisht nyjet luajnë një rol, si zanafillë dhe fole, për defektet pikësore.

Modeli TLK është i vlefshëm vetëm për një vlerë $\approx 0.6 T_{\rm M}$ për shkak të ashpërsisë së sipërfaqes, rindërtimit dhe tranzicionit të parashkrirjes. [6]



Figura 2.4.6. Krijimi i një difekti pikësor në një sipërfaqe: a) cifti defekt pikesor-adatom (atom i njohur); b) adatomi qe largohet nga nyja dhe gjurma e lene nga ai; c) siperfaqja e defektit pikesor [6]

Në një material të pastër, defektet pikësore janë boshllëqe sipërfaqësore dhe atomi i njohur. Ato krijohen dhe shkatërrohen në nyje (figura 2.4.6.b. dhe 2.4.6.c.). Ato mund të prodhohen njëlloj në çift mbi tarraca (figura 2.4.6.a.). Në kundërshtim me rastin e defekteve pikësore dhe atomet ndërmjetësor në metale, entalpitë e formimit të defekteve pikësore sipërfaqësore dhe atomeve të njohur janë të krahasueshme, në bazë të llogaritjeve të çiftit potencial. Gjithsesi, ato varen nga orientimi i sipërfaqes.

Si rregull i përgjithshëm, entalpitë e formimit janë pak më të vogla se ato në volumin e kristalit. Është e vështirë të parashikohet se cili tip i defektit është mbizotërues. Përshkrimi i mësiperm zbatohet tek metalet.

2.4.7. Difuzioni me ndryshim faze. Difuzioni shumëfazor

Procesi i difuzionit ndërmjet dy llojeve metalik shoqërohet shpesh me krijimin e një, ose disa përbërësve ndër-metalik. Ky fenomen përshkruhet nën emërtimin "*difuzioni shumëfazor*", i cili thekson procesin e difuzionit si pjesë e të gjithë procesit.

Në sistemet reale, difuzioni, shpesh shoqërohet me formimin e fazave të reja dhe/ose me reaksionet kimike; një reaksion kimik në këtë rast nënkupton formimin e një, ose më shumë përzierjeve të përbëra prej dy materialesh bazë. Gjatë proceseve të saldimit, sinterizimit apo shtresëzimit, nga procesi i depozitimit në sipërfaqe, apo nga përpunime të tjera të sipërfaqes, mund të shfaqen faza të reja, si edhe nga çdo veprim ku dy materiale të ndryshme janë në kontakt, në një temperaturë mjaftueshmërisht të lartë. Kjo është arsyeja kryesore e rëndësisë teknologjike, të procesit të difuzionit shumëfazor.

Procedura eksperimentale e procesit të difuzionit shumëfazor tregohet skematikisht në Figurën 2.4.7. Ku një çift difuzioni formohet nga dy elemente A dhe B, ose nga dy përzierje $A_x B_{1-x}$ dhe $A_y B_{1-y}$. [6]



Figura 2.4.7. Çifti i difuzionit përpara dhe pas procesit të difuzionit me pjekje [6]

Nëse supozojmë se diagrama fazore e sistemit përmban përbërje ndër-metalike, atëhëre procesi i ndër-difuzionit do të shkaktojë formimin e shtresave ndër-metalike.

Në figuren 2.4.7.1 ilustrohet një diagramë fazore hipotetike që përmban vetëm një përzierje ndër-metalike dhe një profil përqendrimi, i cili rezulton nga procesi i ndër-difuzionit.





Në figurë tregohet aspekti i një reaksioni kimik ndërmjet llojeve të atomeve në kufijtë e fazës. Tërësia e kinetikës së një procesi të tillë mund të drejtohet, si nga procesi i difuzionit, ku paraqitet përmes rritjes së fazës produkt, ose nga reaksioni që ndodh në ndërfaqe. Në rastin e parë procesi do të jetë "difuzion i kontrolluar", ndërsa në rastin e dytë "reaksion i kontrolluar". Në përgjithësi, kinetika e formimit dhe rritjes së fazave ndër-metalike është rezultat i të dy proceseve. Përfundimisht, proceset e difuzionit përcaktojnë tërësinë e kinetikës në këtë rast. Kur i tërë procesi i difuzionit është i kontrolluar, rritja e shtresave ndër-metalike, në një sistem binar, i bindet ligjit të rritjes parabolike:

$$\Delta x_{\beta}^2 = 2k_{\beta}t \tag{29}$$

Ku me Δx_{β} shënohet trashësia e shtresës. Kidson ka treguar se rritja konstante, ka kuptimin që vijon:

$$k_{\beta} = 2\left\{ \left[\frac{\left(\widetilde{D}\,K\right)_{\gamma\,\beta} - \left(\widetilde{D}\,K\right)_{\beta\,\gamma}}{c_{\beta\,\gamma} - c_{\gamma\,\beta}} \right] - \left[\frac{\left(\widetilde{D}\,K\right)_{\beta\,\alpha} - \left(\widetilde{D}\,K\right)_{\alpha\,\beta}}{c_{\alpha\,\beta} - c_{\beta\,\alpha}} \right] \right\}$$
(30)

ku, $c_{\alpha\beta}$ përcakton përbërjen e ekuilibrit (në fraksione atomike) në anën e fazës " α – side", të një ndërfaqe α/β , $\widetilde{D}_{\alpha\beta}$ përfaqëson koeficientin e ndërdifuzionit në fazën α , pranë ndërfaqes α/β , në një diagramë ku paraqitet, përqendrimi ndaj $\frac{x}{\sqrt{t}}$. Siç u përmend në derivatin e ekuacionit (30), çdo ndikim i qartë i proceseve të ndërfaqes, si bërthamëzimi i fazës, transferimi atomik që ndodh përgjatë ndërfaqes, dhe krijimi, ose asgjësimi i defektve pikësore në ndërfaqe, është shpërfillur. Kjo gjë haset dhe vërtetohet vetëm në rastet, për kohë të gjata të procesit të difuzionit, apo kur procesi i rritjes është tërësisht process difuzioni i kontrolluar. Konstantet e rritjes, mund të ndikohen nga faktorë si, transporti i masës përgjatë qarqeve të shkurtra të difuzionit, siç janë kufijtë kokërrizor. [6]

2.5. Regjimet e difuzionit

Mund të dallohen tre regjime të kinetikës, të cilat varen nga vlerat e parametrave të strukturës; ato shënohen tradicionalisht me gërmat A, B dhe C.

Kinetika e Tipit-A

$$(Dt)^{\frac{1}{2}} >> \Lambda \tag{31}$$

Ose, $(Dt)^{\frac{1}{2}} >> d$

(31-a)

Vëllimi i penetrimit, është më i madh se sa madhësia e hapësirës së rrjetës të trajektoreve të qarqeve të shkurtra. Profilet e përqendrimit, normalisht ndjekin zgjidhjen e ekuacionit të Fick-ut për një sistem homogjen. Por, koeficienti i difuzionit, është në fakt qartësisht i dhënë nga *ekuacioni i Hart*:

$$D_{\rm app} = (1 - f)D + fD'$$
(32)

Ku f, është fraksioni i vëllimit të faqes, që ndodhet në trajektoren e qarkut të shkurtër [4].

Për një rrjet dislokacioni: $f = \pi a^2 \rho_d$ Ndërsa për një polikristal: $f \approx 3\delta/d$

Ky ekuacion është ende i vlefshëm për, $\sqrt{Dt} \gg \Lambda$ apo *d*, për sa kohë depërtimi është mjaftueshëm i madh, p.sh. kinetika e tipit B nuk arrihet. Sipas Le Claire dhe Rabinovitch, kushti për vlefshmërinë e ekuacioneve të Hart (31), për dislokacionet është: $\sqrt{Dt} > 5\Lambda$. Meqenëse, $D' \gg D$ dhe $Q' \ll Q$, ku Q' është energjia e aktivizimit, efektet e trajektoreve të rrethimit të shkurtër shfaqen, sapo temperatura është mjaftueshëm e ulët, me $D_{app} > D$. Kështu, në temperatura të ulta, vihet re një devijim nga sjellja e Arrehenius. [4]

• Kinetika e Tipit-C

Ky tip, është e kundërta e rastit të kinetikës së tipit A:

$$(Dt)^{\frac{1}{2}} \ll \delta, a \tag{33}$$

Vëllimi i penetrimit, është i papërfillshëm në krahasim me dimensionin e prerjes tërthore të trajektores së qarkut të shkurtër. Fluksi difuzional, praktikisht orientohet në kanale të përbëra nga tuba - dislokacionet, apo pllaka - kufijtë e kokrrizave, pa ndonjë difuzion anësor në vëllim.

Sido që të jetë, kushti i kufi mbi sipërfaqen, përqendrimi c_s i sipërfaqes është konstant, i pavarur nga *t*, për sa kohë difuzioni në sipërfaqe mund të mbajë këtë kusht, në hyrje të trajektoreve të rrethimit të shkurtër.

Kështu, zgjidhja e ekuacionit te Fick-ut është:

$$\bar{c} = \text{const} \cdot \text{erfc}\left(z/\sqrt{D't}\right)$$
(34)

Ku "erfc" është funksioni i gabimit plotësues, =1 - erf; konstantja është në përpjestim me c_s dhe fraksionin e vëllimit të materialit me qark të shkurtër ($3\delta/d$ për kufijtë, $\pi a^2 \rho_d$ për dislokacionet).

Kinetikat e tipit C janë me interes të madh, përderisa ato lejojnë një matje të drejtpërdrejtë të D', dhe jo për $D'\delta$ apo D'a, të cilat përftohen nga kinetika e tipit B. Për fat të keq, ato i korrespondojnë kushteve shumë të vështira eksperimentale.

Kinetika e Tipit-B

Ky është një rast i ndërmjetëm, rasti klasik për studimet mbi procesin e difuzionit të kokrrizave kufitare:

$$a \ll (Dt)^{\frac{1}{2}} \ll \Lambda/2 \tag{35}$$

$$\delta \ll (Dt)^{\frac{1}{2}} \ll d/2$$

Në këtë rast, në vëllim ka difuzion të njëhershëm, duke filluar nga sipërfaqja, dhe difuzion përgjatë trajektores të qarkut të shkurtër, të ndjekura nga rrjedhja, p.sh., difuzioni anësor nëpër kokrriza, duke ndjekur trajektoret e qarkut të shkurtër, kufijeve kokërrizor (Figura 2.5). Kushtet, në lidhje me dimensionet *d*, Λ dhe kohëzgjatjes së difuzionit, janë të tilla që difuzioni anësor në dy qarqe të shkurtër fqinjë, nuk duhet të përkojnë ndërmjet tyre. [4]




2.5.1. Zgjidhjet analitike

Në strukturën e modelit të tipit Fisher, ekuacionet e difuzionit shkruhen për dy zona-regjime me difuzivitet D (metali A) dhe D' > D (metali B) (figura 2.5.1), përkatësisht me kushtet e përshtatshme të vazhdimësisë, në ndërfaqe. [4]



Figura 2.5.1. Rajonet me difuzivitet D dhe D', e modelit tip - Fisher [10]

Kufijtë kokërrizorë

Ato përfaqësohen nga një pllakë me trashësi δ paralele me planin(y,x). Problemi bëhet dydimensional, ekuacioni i difuzionit në kokrriza, shkruhet:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D\nabla^2 c = D\left(\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 c}{\partial z^2}\right), \qquad |x| > \frac{\delta}{2}$$
(36)

Zgjidhja e këtij sistemi ekuacionesh kërkon disa supozime të thjeshta: merret në shqyrtim kinetika e tipit B. Zgjidhje të sakta për ekuacionet e mësipërme janë dhënë nga Whipple (1954) për sipërfaqe me përqëndrim konstant, dhe nga Suzuoka (1961) për burimin e shtresave të holla.

Zgjidhja e Suzuoka për burimin e shtresës së hollë, ka formën [4]:

$$\overline{c}(z,t) = \frac{Q_0}{\left(\pi D t\right)^{\frac{1}{2}}} \left[\exp\left(-\frac{\eta^2}{4}\right) + \frac{C_{II} + C_{III}}{\lambda} \right]$$
(37)

me \overline{c} , është shënuar përqëndrimi mesatar në një seksion dz, e njësisë së sipërfaqes në thellësinë z, me variabla të padimensionuara:

$$\eta = \frac{z}{\left(Dt\right)^{\frac{1}{2}}}$$

$$\lambda = \frac{d/2}{\left(Dt\right)^{\frac{1}{2}}}$$

Zgjidhja e Whipple për sipërfaqet me përqëndrim konstant c_0 , është:

$$\overline{c}(z,t) = c_0 \left\{ \operatorname{erfc} \frac{n}{2} + \frac{2\eta}{\sqrt{\pi \lambda}} \left(C_{\mathrm{II}} + C_{\mathrm{III}} \right) \right\}$$
(38)

Faktori λ , paraqitet për një polikristal me madhësi mesatare *d* të kokrrizës. Kufijtë përgjatë të cilëve ndodh difuzioni, supozohen të jenë pingul me sipërfaqen; gjatësia mesatare e konturit kufitar është $\approx \frac{d}{2}$ për njësi të sipërfaqes.

Në formulimin fillestar, është marrë parasysh një kufi i vetëm për njësi të gjatësisë; kjo zgjidhje përftohet nga zëvendësimi i $\frac{2}{d}$ për njësi. Koeficienti i difuzionit të vëllimit *D*, (ose, D_{app} , i cili mund të jetë paksa i ndryshëm nga koeficienti i saktë *D*), mund të llogaritet nga pjesa përkatëse e thellësisë së profilit (nga shënimet e Claire (1963)).

$$D'\delta = 0.66 \left(\frac{4D}{t}\right)^{\frac{1}{2}} \left[-\frac{\partial \log \bar{c}}{\partial z^{\frac{6}{5}}}\right]^{-\frac{5}{3}}$$
(39)

Vini re, se zgjidhjet për kinetikën e tipit B jepen vetëm për produktin $D'\delta$ të kufirit të kokrrizës. Vetëm kinetika e tipit C lejon përcaktimin e drejtpërdrejtë të koeficientit D', por praktikisht vetëm për një gamë të vogël temperaturash. [4]

Dislokacionet

Në rastin e kinetikës së tipit B, përdoret modeli i tipit Fisher: sipas të cilit dislokacionet janë pingul me sipërfaqen, të përfaqësuara nga tuba me rreze a, ku koeficienti i difuzionit është D_{d} .



Figura 2.5.1.1. Modeli i tipit Fisher për kufijtë kokërrizorë, ose dislokacionet [4]

Zgjidhjet e sakta për këtë problem janë dhënë nga Le Claire dhe Rabinovitch, për kushtet kufitare të zakonshme për një dislokacion të izoluar dhe për dislokacionet pingul me sipërfaqen, në mënyrë që fushat e difuzionit nga dislokacionet e veçanta të mos përkojnë mbi njëra – tjetrën.

Shprehja e *c*, është shumë e dy termave: e para, $\exp(-z^2)$, ose $\operatorname{erfc}(z)$, përfaqëson vëllimin e difuzionit në sipërfaqe; e dyta përfaqëson difuzionin përmes dislokacioneve, në përpjestim me prerjen tërthore të sipërfaqes së përgjithshme, $\pi a^2 \rho_d$, ku ρ_d është densiteti i dislokacioneve: Për burimin e shtresës së hollë, zgjidhja është analoge me atë të Suzuoka për kufijtë e kokrrizës. Nëse zgjidhja është e shprehur në kushtet e depërtimit të reduktuar,

$$\eta = \frac{z}{\left(Dt\right)^{\frac{1}{2}}}$$
 gjejmë:

$$\overline{c}(\eta) = \frac{Q_0}{\left(\pi D t\right)^{\frac{1}{2}}} \left[\exp\left(-\frac{\eta^2}{4}\right) + \pi a^2 \rho_d Q^{\mathrm{II}} \right]$$
(40)

Ku Q^{II} jepet nga një integral i dyfishtë. Një zgjidhje e ngjashme jepet dhe për sipërfaqen me përqëndrim konstant:

$$\bar{c}(\eta) = c_0 \left[\operatorname{erfc} \frac{\eta}{2} + \pi \, a^2 \, \rho_d \, Q^1 \right] \tag{41}$$

Zgjidhjet e mësipërme zbatohen vetëm nëse $\varepsilon = \sqrt{\pi a^2 \rho_d} < \alpha = \frac{a}{\sqrt{Dt}}$, dislokacionet ndodhen në një distancë të mjaftueshme nga njëri-tjetri.

Për kohë të gjata të difuzionit, ε mund të jetë më e madhe se α , me një tendencë drejt profileve tipike të kinetikës së tipit A, me një koeficient difuzioni të dukshëm të dhënë nga Hart (1956):

$$D_{app} \approx D \left[1 + \varepsilon^{2} \left(\Delta - 1 \right) \right]$$

$$ku: \Delta = \frac{D_{d}}{D}. \quad [4]$$
(42)

2.6. Procesi i difuzionit në sistemin binar Fe-Zn

Objekt i këtij studimi është lidhja binare Fe-Zn. Dihet se llojet atomike të ndyshme, në përgjithësi kanë një probabilitet të ndryshëm të lëvizjes drejt hapësirave boshe të rrjetës. Kjo i jep jetë një numëri të madh fenomenesh të rëndësishme dhe interesante, të cilat janë të një interesi të vecantë për t'u studiuar më hollësisht në vijim. Këto efekte janë ilustruar me anë të procesit të difuzionit ndërmjet metaleve të pastër Fe dhe Zn.

Shpeshherë, elementet e procesit të difuzionit klasifikohen me termat difuzor "i ngadaltë" dhe "i shpejtë" (1). Difuzorët e ngadaltë shfaqin koeficientë difuzioni, në mënyrë të arsyeshme, të rendeve të përafërt me atë të vetë-difuzionit, ndërsa difuzorët e shpejtë shfaqin koeficientë difuzioni, të cilët janë të rendeve më të mëdha për një temperaturë të dhënë. Ndryshimi i madh në shkallën dhe kategorfinë e difuzivitetit, ndërmjet difuzorëve të shpejtë dhe atyre të ngadaltë, rrjedh kryesisht nga mekanizmat e tyre të ndryshme të difuzionit, të cilat nga ana e tyre janë të lidhur ngushtë me përfshirjen e tyre në rrjetën pasuese.

Difuzorët e ngadaltë, siç janë grupet e zakonshëm, grupi i III dhe V dopant/vartës, janë të tretshëm në mënyrën me zëvendësim dhe kërkojnë defekte pikësore të brendshme për procesin e tyre të difuzionit, ndërsa difuzorët e shpejtë si **Fe** janë të tretshëm dhe me predominancë, në mënyrën me ndërfutje dhe lëvizin duke kërcyer nga një vendodhje ndërmjetësore në tjetrën, pa patur nevojë për praninë e defekteve pikësore të brendshëm.

Meqenëse shumica e elementeve të tretshëm në mënyrën me ndërfutje, kanë lidhje të dobët me rrjetën, procesi i kërcimit të atomeve në vetvete nuk përfshin prishjen e lidhjes, siç ndodh në rastin e elementeve të tretshëm në mënyrën me zëvendësim. Gjithashtu, ka dhe elementë me koeficientë difuzioni që ndodhen ndërmjet intervalit të vlerave ekstreme të difuzuesëve, të shpejtë dhe atyre të ngadaltë. Mekanizmi përkatës zëvendësim-ndërfutje i difuzionit (7, 8), luan gjithashtu një rol të rëndësishëm në difuzionin e dopantëve dhe papastërtive në komponimet e grupeve të III-V.

Nëse probabiliteti i kërcimit të dy llojeve është i ndryshëm, edhe fluksi përgjatë një plani të dhënë të rrjetës do të jetë gjithashtu i ndryshëm – në çiftin Fe - Zn, atomet e Fe lëvizin drejt anës së pasur me atome të Zn, me një shpejtësi të caktuar, të ndryshme nga ajo e lëvizjes së atomeve të Zn drejt anës së pasur me atome të Fe. Kjo mungesë ekuilibri në lëvizjen atomike duhet të kompensohet nga një lëvizje e barabartë, ose "zhvendosja e boshllëqeve" të jete në drejtim të kundërt.

Është treguar se për shkak të një lëvizje të tillë, përqendrimet e boshllëqeve në çdo njërën anë të çiftit, do të shmangen nga gjendja e ekuilibrit – kështu do të ketë një tejkalim të boshllëqeve në njërën anë të çiftit dhe pakësim nga ana tjetër e tij. Në mënyrë që përqendrimet të jenë pranë ekuilibrit, ose afër me të, boshllëqet shkatërrohen, ose krijohen në vendndodhje dhe burime të ndryshme si dislokacionet, kufijtë kokrrizore, etj.. Një rezultat i rëndësishëm në krijimin e boshllëqeve në një anë të dislokacionit është shtrirja e një gjysmë plani. Në mënyrë të ngjashme, boshllëqet që fundosen në një dislokacion shkatojnë tkurrjen e tij. Si rrjedhojë, të tëra planet e rrjetës, mund të shkatërrohen, ose krijohen nga lëvizja e boshllëqeve dhe kjo shkakton lindjen e një efekti tjetër të rëndësishëm, atë të zhvendosjes së rrjetës.

Të dhënat për difuzionin e tretjeve të ndryshme me ndërfutje, në Fe shfaqin efektin e numrit atomik në energjinë e aktivizimit. Atomet e vogla shkaktojnë më pak deformim, meqenëse lëvizin përgjatë rrjetës, kështu që kanë një entalpi më të vogël për tu zhvendosur.

Shpejtësia e depozitimit së rrjetës

Shprehja e shpejtësisë v, së zhvendosjes së rrjetës, jepet si më poshtë:

$$v = (D_{\rm A} - D_{\rm B}) \frac{\partial X_{\rm A}}{\partial x}$$

(43)

Ku D_{Fe} dhe D_{Zn} janë përkatësisht koeficientët e difuzionit të Fe dhe Zn, dhe X_{Fe} është fraksioni molar i Fe. Në vijim të paragrafit shpjegohet se zhvendosja e rrjetës do të ndikojë në fluksin e rrjetës difuzuese J_{A}^{\prime} .

Fluksi i rrjetës = fluksin për shkak të gradientit të përqendrimit + fluksin për shkak të lëvizjes, pra zhvendosjes së rrjetës, ose,

$$J'_{A} = -D_{A} \frac{\partial C_{A}}{\partial x} + \nu C_{A}$$
(44)

Sipas studimeve të mëparshme, fazat, të cilat formohen në gjerësinë e shtresës së difuzionit në sistemin Fe-Zn, ndërmjet hekurit të pastër dhe zinkut të pastër, në lidhje me shkallën e temperaturës së kalitjes dhe përbërjes, janë Γ -(Fe₃Zn₁₀), Γ ₁-(Fe₅Zn₂₁), &-(FeZn₇), dhe ζ -(FeZn₁₃).[3]

Faza e parë, e cila formohet në temperaturat 573-665°C, është faza δ . Pas formimit të fazës δ , formohet faza Γ_1 përgjatë fazës α në anën e hekurit dhe rritet ndërmjet fazës Γ_2 (faqja e zinkut) dhe hekurit. Së fundi, në anën e zinkut formohet faza ζ .

Rritja konstante e shtresave të difuzionit ka një domethënie të ndërlikuar. Ato varen nga difuziviteti në shtresat kufitare, gjithashtu dhe nga difuziviteti i rritjes së fazës, nga gradientët e përqendrimit në të dyja faqet e ndërfaqes dhe nga limitet e tretshmërisë së fazes, si dhe në përgjithësi ai është i varur nga temperatura. Nëse arsyetohet dhe hulumtohet dhe mbi entalpinë e aktivizimit për rritjen e procesit, ajo ka gjithashtu një domethënie të ndërlikuar. Në përgjithësi, vlera e saj nuk është e njejtë me atë të entalpisë së aktivizimit të procesit të ndër-difuzionit gjatë rritjes së shtresës.

Përcaktimi i vlerës së entalpisë së aktivizimit, në rritjen e një shtrese ndër-metalike, është, më e shumta, një mesatare e disa entalpive të aktivizimit thelbësore. Nëse shohim një paraqitje grafike lineare të Arrhenius, për rritje konstante, kuptojmë që ajo është e përdorshme në mënyrë empirike. Sido që të jetë, ajo tregon faktin se, një nga termat mbizotëron mbi termat e tjerë, ose që entalpitë e aktivizimit janë të ngjashme me njëra-tjetrën. Përveç kësaj, konstantet e rritjeve mund të influencohen nga transportimi i masës përmes difuzionit të qarqeve të shkurter, siç kufijtë e kokrrizave. [5.04.2005]

Koeficenti i difuzionit i lidhjes – sistemit dysh me zëvendësim Fe-Zn

Për difuzionin zëvendësues në sistemin dysh të lidhjes Fe-Zn, difuzivitetet për secilin lloj, D_{Fe} dhe D_{Zn} nuk janë vetëm në funksion të temperaturës, por gjithashtu edhe të përbërjes.

Kjo ndodh për shkak të ndryshimit të përqendrimit të boshllëkut, X_v me përbërjen. Figura 2.6, ilustron këtë concept me anë të krahasimit të përqendrimeve të boshllëkut, në një temperaturë të dhënë, për llojet, hekurin dhe zinkun e pastër, si një lidhje 50/50.

Në përgjithësi, metali Fe me temperaturë të lartë shkrirjeje, do të përmbajë më pak defekte.



Figura 2.6. Varësia e difuzivitetit nga përbërja (përqëndrimi i boshllëqeve, X_v)

Është treguar se nëse dy elementë përzihen për të krijuar një tretësirë të ngurtë, përqendrimi i boshllëkut për lidhjen e përftuar mund të marrë një vlerë të ndërmjetme, që do të varet nga përzierja. Derisa difuziviteti i secilit lloj të jetë në përpjestim me X_v , rezulton që D_{Fe} , D_{Zn} dhe koeficienti i ndër-difuzionit \tilde{D} , do të jenë në vartësi të përbërjes.

2.6.1. Metalet e pastra Fe dhe Zn

Hekuri është një element relativisht i bollshëm, në univers. Ai gjendet në diell dhe në shumë tipe yjesh, në sasi të madhe. Bërthamat e hekurit janë shumë të qëndrueshme. Hekuri është metali që ndeshet më dendur në jetën e përditshme, gjithnjë në formën e objekteve të prodhuara, dhe zakonisht i mbuluar me një veshje mbrojtëse, ose në përbërje në thellësi të

objeketeve. Strukturat prej betoni përmbajnë gjithmon hekur të përforcuar; po ashtu makinat, pajisjet elektrike, duke përfshirë dhe transformatorët, kanë në përbërje të tyre materiale hekuri. Hekuri njihet si metali më i mirë për ndërtimin e armëve dhe mjeteve, ku aftësia e tij në përzirje, lidhje të tjera dhe trajtim termik, për të ju përshtatur cdo lloji përdorimi, e bën atë metalin kryesor të teknologjisë.

Hekuri i pastër nuk është i përshtatshëm për t'u përdorur si material strukturor. Kjo sepse ai është i dobët, i butë, dhe shumë i farkëtueshëm, dhe nuk i përgjigjet trajtimit termik në një shkallë të vlefshme, kështu që metali i pastër nuk haset shpesh në përdorimet komerciale, tregti, por ai zakonisht përzihet me karbonin, ose me metale të tjera. Karboni është elementi kryesor më i rëndësishëm përzierës për të forcuar hekurin. Sasi të vogla të karbonit duke u rritur deri 0.80 - 0.90 %, e rrisin, në mënyrë të qëndrueshme, forcën dhe fortësinë e hekurit. Çeliku, që është në thelb hekur i përzier me karbon dhe një përqindje të vogël, le të themi deri në dhjetë përqind elemtë të tjerë, mund të trajtohet termikisht për të përftuar një shkallë të gjerë të fortësisë, rezistencës dhe farkëtueshmërisë - epshmërisë.

Në temperaturë dhome, hekuri gjendet në formën e *ferritit*, ose e quajtur ndryshe faza α e hekurit, me një strukturë kubike me centrim në qendër. Në temperaturën 910°C, ai ndryshon në fazën γ të hekurit , e cila është strukturë kubike me centrim në faqe dhe disi më i butë.

- Karakteristikat e përgjithshme të Fe
- \Diamond Densiteti i hekurit α është 7.86 g/cc.
- ◊ Hekuri shkrin në temperature 1535°C dhe në 3000°C zien.
- ◊ Nxehtësia specifike e këtij metali është rreth 0.107 cal/g-K.
- ◊ Përcjellshmëria termike e Fe, është 3.37 cal/s-cm-K.
- \Diamond Rezistencat elektrike e tij 9.71 µ Ω -cm.

Metalet e hekurit janë përcjellës shumë të mirë të elektricitetit dhe nxehtësisë.

Hekuri është një material me cilësi të shkëlqyera dhe i shumëanshëm për konstruksionet e forta, rezistent, lehtësisht i përpunueshëm dhe i formueshëm, dhe ç'është më e rëdësishmja ai është i lirë në çmim në krahasim me alternativat e tjera.

Plasticiteti e bën atë të jetë konkurues, veçanërisht për produktet që duhet të prodhohen për një çmim të ulët, ku fortësia dhe jetëgjatësia nuk janë karakteristikat kryesore të kërkuara. Përzierjet me metalet e tjera, si nikelin, kromin dhe magnezin, i japin hekurit avantazhe të mëtejshme.

Hekuri është një metal me ngjyrë të argjendtë, i shndritshëm dhe ka veti të rëndësishme magnetike.

Një ndër vetitë e hekurit, për të cilën nuk ka zëvendësues në një çmim ekuivalent, është se ai mund të induktohet dhe të shkaktojë një fushë të fortë magnetike vetëm nga një ngacmim i vogël me rrymë elektrike.

Magnetizmi i grupit të metaleve të hekurit, është një veti e rrallë dhe e shquar. Kjo jo për shkak të prirjeve të lindura magnetike të atomeve, por i dedikohet *strukturës* së metalit. Ky shpjegim përshtatet dhe me karakteristikat e Fe, si metal i grupit të tij, ku në nivelin *d* të tij mund të mbajë 10 elektrone dhe në gjendje të mbushur, humbet energji poshtë nivelit *4s* të elektroneve.

Të gjitha këto atome, që mbushin nivelin energjitik *d*, përfaqësojnë metalet që janë shumë të ngjashëm brenda një grupi; nëse niveli *d* i elektroneve do të ishte më brenda, këto metale do të kishin akoma më tepër ngjashmëri, nga ç`kanë. Kështu, në lidhje me magnetizmin, këto elektrone luajnë rolin kryesor.

Këto veti që tashmë konsiderohen të njohura dhe të zakonshme quhen ndryshe edhe *ferromagnetizëm*, *antiferromagnetizëm* dhe *ferrimagnetizëm*. Të treja vetitë, në themel, janë të ngjashme, por kanë shprehje të përcaktimit të tyre të ndryshme.

Oksidet, janë okside ferror, FeO, dhe oksid ferritik, Fe_2O_3 . Oksidi ferror nuk është i qëndrueshëm ndaj oksidimit pjesor të Fe_3O_4 apo $FeO \cdot Fe_2O_3$. Kjo substancë e rëndë dhe e zezë është *magnetiti*, një xeheror i rëndësishëm i hekurit, dhe substancë mjaft interesante, e cila ka një ndikim të rëndësishëm në lidhje me magnetizmin.

Metali i pastër është shumë reaktiv kimikisht, dhe me veti gërryese të shpejtë, veçanërisht në kontakt me ajrin e lagësht apo në temperatura të larta. Hekuri është një nga papastërtitë më të dëmshme në disa përzierje, për shkak të reduktimit të madh të rezistencës ndaj korrozionit, madje nëse është i pranishëm në sasi të vogla.

Të metat e hekurit janë pesha e tij dhe prirja e tij e natyrshme për t`u ndryshkur, por avantazhet e hekurit të përmendura më lartë janë shumë të mira; gjithsesi, këto konsiderata mbizotërojnë vetëm në fusha të kufizuara të aplikimit. Gjithashtu, hekuri është i rëndësishëm si bartës i oksigjenit në gjak.

Zinku është një metal me ngjyrë blu në të bardhë dhe me shkëlqim metalik. Ai është i thyeshëm në temperatura të zakonshme, por dhe i farkëtueshem duke e nxehur në temperatura nga 100 deri 150°C. Ai është një përcjellës i mirë i elektricitetit, dhe digjet në ajër të nxehtë e të tejskuqur, duke formuar re të bardha oksidi.

Origjina e emrit të zinkut vjen nga gjermanishtja - *Zink*. Ai ka qenë i njohur që në përiudhat pre-historike dhe si përbërësit ashtu edhe vetë metali janë përdorur për shumë vjet edhe përpara se të mendohej e flitej për ekzistencën e vetë elementëve.

Ky metal përdoret për të formuar varietet të gjerë e të larmishëm lidhjesh, përzierjesh edhe me metale të tjera. Tunxhi, nikel argjendi, metale të tjera, bronxi komercial, bronzi elastik, argjendi gjerman, materialet e butë ngjitës, që perdoren per ngjitje, sladim dhe ngjitësit, alumin janë disa pre lidhjeve më të rëndësishme të tij.

Ai përdoret për ngjitje të ndryshme, për galvanizimin e hekurit dhe të metaleve të tjera, për siguresat elektrike, anodat dhe për rastet e sahatëve njehsorë, ashtu si edhe nëpër cati, në ulluqe si dhe në objekte, pjesë të tjera shtëpiake të kësaj natyre.

Zinku nuk është metal ferromagnetik; por në lidhjen e tij ZrZn₂ shfaq veti ferromagnetike në temperaturat poshtë 35°K. Ai ka veti të veçanta elektrike, termike, optike të gjendjes të ngurtë, që deri më sot nuk janë shqyrtuar tërësisht.

Zinku i pastër gjithashtu shfaqet si një metal në ngjyrë blu në argjend dhe i farkëtueshëm, me strukturë kristalore hekzagonale, paketë e mbyllur, dhe me një pikë shkrirjeje dhe vlimi të ulët. Metali shumë i pastër i zinkut, mund të nxirret nga rafinimi i zonave të caktuara të zinkut të papërpunuar, ku kristale të veçantë mund të rriten me një shkallë pastërtie më të mirë se 99.9999%.

Shumica e zinkut sot përftohet nga ZnS, i cili nxirret nga perzierjet e zinkut xeheror (mineral), dhe i nënshtrohet pjekjes në mënyrë për të larguar sulfurin. Zinku gjithashtu, mund të përftohet nga elektroliza e sulfatit ujor të zinkut, një ushtrim ky që mund të behët dhe në kushtë të zakonshme laburatorike.

• Karakteristikat e përgjithshme të Zn:

- ◊ Pika e shkrirjes në 419.4°C;
- ◊ Pika e vlimit në 907°C;
- ◊ Pesha specifik 7.133 (25°C);
- ◊ Zinku rikristalizohet dhe rrjedh pranë R.T.
- ◊ Nuk mund të sforcohet dhe ngurtësohet në mënyrë domethënëse.

Zinkut është mjaft rezistent ndaj korrozionit dhe është përdorur shpesh si veshje për metalet me bazë hekuri. Thurja e shtresave të holla të zinkut me ato të hekurit, ose çelikut, njihet ndryshe si procesi i "galvanizimit", kjo shtresë ndihmon për të mbrojtur hekurin ndaj procesit të korrozionit. Zinku mundet të derdhet dhe modelohet pa vështirësi. Pasi ai shfaq veti superplastike.

Lidhjet e zakonshme konvencionale të Zn të krijuara gjatë reaksioneve hipereutektik, veçanërisht përbërja Zn-4%Al, ka veti të tilla, si derdhshmëri të lartë, janë lehtësisht të përpunueshme, kanë veti të mira mekanike, si dhe nuk kanë rrezik nga gërryerja, korrozioni intergranular. Oksidi i zinkut është një material unik dhe shumë i përdorshëm për civilizimin modern.

Ai përdoret gjerësisht në prodhimin e bojrave, produkteve prej kauçuku, në kozmetikë, farmaceutikë, për mbulesat e dyshemesë, plastikë, për bojërat e shtypit, për sapun, për akumulimin e baterive, tekstilet, pajisjet elektrike dhe për produkte të tjera. Sulfiti i zinkut përdoret, për të bërë fushat e sahatëve të ndritshëm, për rrezet X dhe ekranet e televizorëve, si dhe për dritat fluoreshente. Një përdorim relativisht i ri për spërkatjet me zink termal, është ai për mbrojtjen katodike tek betoni.

-Avantazhet e lidhjeve të Zn në projektimet inxhinierike

1. Prodhimtari në shkallë të lartë të derdhjes së stampave,

2. Forma rrjetash për projektime të ndërlikuara, toleranca të kufizuara, sipërfaqe të përpunuara mire,

- 3. Shlifimi: ku derdhja mund të jetë punuar me makineri, përkulje, stampim
- 4. Atësia për t'u lidhur: mund të precinohet, ose gozhdohet, ngjitet;
- 5. Rezistenca ndaj gërryerjes relativisht e mirë;
- 6. Fortësia është përgjithësisht e mjaftueshme;
- 7. Kosto: konkurues me Al dhe Cu

-Disavantazhet e lidhjeve të Zn në projektimet inxhinierike

- 1. Fortësi e pamjaftueshme/fortësia mbi 95º C
- 2. Dendësi relativisht e lartë 7.1 g/cm3
- 3. Strukturë HCP, kufijtë e deformimit plastik.

2.6.2. Diagrama fazore e sistemit të lidhjes dyshe Fe-Zn

Fazat e ekuilibrit të Fe të pastër janë: (1) Lëngu (L); (2) Faza bcc, δ ; (3) Faza fcc, γ ; (4) Faza bcc α ; dhe (5) Faza cph ϵ . Figura 2.6.2 paraqet diagramën temperaturë - përbërje e fazës, në lidhjen dyshe Fe-Zn. Diagrama tregon: (1) tretshmëri të madhe të Zn në (α Fe); (2) një lak të mbyllur të kurbës (γ Fe); (3) efekt domethënës magnetik mbi tretshmërinë e Zn në (α Fe); (4) katër faza ndërmetalike: Γ 1, Γ 2, δ , ξ ; dhe (5) tretshmëri shumë të kufizuar të Fe në (Zn) (~ në 0.001 at. % F).



Figura 2.6.2. Diagrama fazore e lidhes dyshe Fe-Zn

Figura e mësipërme përfshin gjithashtu efektin e renditjes magnetike mbi tretshmërinë e Zn në (α Fe), dhe paraqet marrëdhëniet e shkrirjes, ku evidentohen pak të ndryshme në zonën, apo anën e pasur me Zn.

Në veçanti, në këtë vlerësim, shohim reaksionin $\Gamma_1 + L \leftrightarrow \delta$ në 665 °C krahasuar me 672 °C, dhe zhvillimin e reaksionit L $\leftrightarrow \zeta$ + (Zn), reaksionit të ndodhur në temperaturën 425 °C (~ 6 ° C mbi pikën e shkrirjes së Zn së pastër).

Kjo tërheqje përcaktohet (vlerësohet) në temperaturën 0,05°C nën pikë e shkrirjes së Zn. Vini re se (α Fe) _p and (α Fe) _f i referohen tretjeve (α Fe), respektivisht paramagnetik dhe ferromagnetik.

Pikat specifike të diagramës Fe-Zn janë përmbledhur në Tabelën 2.6.2.1. Vini re se faza Γ_1 dhe Γ_2 në këtë vlerësim janë emërtuar respektivisht Γ and Γ_1 .

| Reaksioni | Përbë | rja, në. | % Zn | Temperatura °C | Tipi i Reaksionit |
|--|---------|----------|------|----------------|----------------------|
| L ↔ δFe | | 0 | | 1535 | Pika e shkrirjes |
| δFe ↔ γFe | | 0 | | 1394 | Alotropike |
| $\gamma Fe \leftrightarrow \alpha Fe_p$ | | 0 | | 912 | Alotropike |
| $\alpha Fe_{p} \leftrightarrow \alpha Fe_{f}$ | | 0 | | 771 | Ferromagnetike |
| $\alpha Fe_p \leftrightarrow \alpha Fe_f + \Gamma_1$ | ~21 | ~21 | ~68 | ~640 | Pika fundore Kritike |
| $\alpha Fe_p + L \leftrightarrow \Gamma_1$ | 42 | 92 | 72 | 782 | Peritektike |
| $\Gamma_1 + L \leftrightarrow \delta$ | 86.5 | 96.5 | 82.5 | 672± 10 | Peritektike |
| $\Gamma_1 + \delta \leftrightarrow \Gamma_2$ | 81 | 86.5 | 76.5 | 550± 10 | Peritektoid |
| $\delta + L \leftrightarrow \zeta$ | | | | | Peritektike |
| $L \leftrightarrow \zeta + (Zn)$ | 99.9979 | 94 | ~100 | 419.53 ±0,05 | Eutektike |
| L ↔ Zn | | 100 | | 419.58 | Pika e shkrirjes |

Tabela 2.6.2. 1. Pikat specifike të diagramës fazore të lidhjes Fe-Zn

L ↔ ζ + (Zn) - Eutektik. Shihet një eutektikë e mundshme në 99.9979 at. % Zn dhe 0.05 ± 0.05°C poshtë pikës së shkrirjes së Zn të pastër. Temperatura eutektike aktuale që paraqitet është 419.40 ± 0.05°C.

(αFe) – tretja e ngurtë bcc e hekurit (αFe) shtrihet në një maksimum prej ~42 at.% Zn në 782°C, e cila jepet nga reaksioni peritektik αFe_p + L ↔ Γ₁. Egziston një ndikim domethënës në tretshmërinë e Zn në (αFe) nga renditja magnetike.

(γ Fe) – një zonë e pasur me atome, tretje e ngurtë Fe, e gjitha në një temperaturë të lartë, e demostruar nga prezenca e një lakoreje të mbyllur γ . Tretshmëria maksimale e Zn në (γ Fe) raportohet si 5.68 at.% Zn në ~1150°C, dhe në kufijtë fazorë, [(γ Fe) + (α Fe)]/(α Fe) në këtë temperature, është në 6.30 at.% Zn.

Γ₁, **Fe**₃**Zn**₁₀ – faza Γ₁ është e qëndrueshme poshtë temperaturës peritektike 782°C dhe ka një gamë maksimale homogjeniteti prej ~69 to 83 at. % Zn në ~672°C. Kjo fazë shfaqet, si rregull, në shtresat me trashësi prej disa μm.

Γ₂, **Fe**₅**Zn**₂₁ – shtrirja e homogjenitetit të fazës Γ₂ është ~78 to 81 at. % Zn sic është përcaktuar në mostrën e ftohur pas përpunimin termik. Ajo shpërbëhet në ~81 at. % Zn, 550 ± 10°C nga reaksioni peritektoid Γ₁ + δ ↔ Γ₂.

δ-FeZn₁₀ – kjo fazë paraqet një gamë homogjeniteti që shtrihet nga 87 në 91.5 ± 0.2 at. % Zn dhe ajo shkrin nga reaksioni peritektik δ ↔ Γ₁ + L, në temperaturën 672°C. Kjo fazë hekzagonale shfaqet nga ana e hekurit, si një fazë kompakte (δ₁k) dhe nga ana e zinkut në formë vargu ($\delta_1 p$). Pikërisht kjo fazë zgjon interesin më të madh në shtresën në studim të lidhjes.

ζ-FeZn₁₃ - faza ζ shkrin nga reaksioni peritektik ζ + L ↔ ζ në temperaturën 531 ± 10°C. Të gjitha vrojtimet, në anën e pasur me Zn të diagramës fazore Fe-Zn, tregojnë që faza ζ ka një gamë homogjeniteti të ulët prej (~1 at. %). Faza ζ është monokline. Ajo ka një formë të gjatë, pjesërisht e mjegullt dhe më pak kompakte se faza δ₁.

(**Zn**) – pika e shkrirjes së Zinkut është 419.58°C, dhe pika e vlimit në 1 atmosferë është 907°C. Tretshmëria e Fe në (Zn) është shumë e vogël, ekzaminimet mikroskopike dhe metodat e ndryshme (duke vëzhguar praninë, ose mungesën e një faze sekondare) të vetmet që japin "rezultate të dobishme", raportojnë tretshmërinë maksimale të Fe në (Zn) si < 0.002 at. %.

Gjendja e ekuilibrit të lidhjes mund të fitohet nga varësia, e energjisë së lirë nga temperatura dhe përbërja, ndonëse lidhjet ndërmetalike hekur-zink, janë shumë të ndryshme në format e tyre strukturore, në sipërfaqe, nga difuzioni i ndërsjelltë.

Në figurat e mposhtme paraqiten fazat vijuese të njohura, në temperaturën 450°C, nga ana e hekurit, në pjesën e fillimit të diagramë së gjendjes hekur-zink (figure 2.6.2.2) dhe struktura e tyre në figurën 2.6.2.3. [Nie66, Schu91]





Figura 2.6.2.3. Skema strukturore e një shtrese Fe-Zn [Nie66, Maa93]

Në diagramin e gjendjes së autorit Kubaschewski (figura 2.6.2.2) [ASM90], një shpërndarje shtesë e fazës Γ zë vend në fazat Γ dhe Γ 1. Ndryshimi i fazës δ në δ_1 nuk është marrë në konsideratë.

Të dhënat e përshtatshme të fazave teke Fe-Zn, të autorëve të ndryshëm janë përmbledhur

në tabelën 2.6.2.4, respektivisht me përbërjen në masë dhe përqindje atomike, dhe të dhënat e strukturës së tyre kristalore. Për shkak të zonës së gjerë të ekzistencës së fazave respektive, autorët japin stokiometri të ndryshme për të njëjtat faza. Ndër të tjera, në parim ato kanë ndikimin e parametrave si vijon, në përfundimin e reaksioneve midis hekurit dhe zinkut. [Maa93]

| Faza | Masa% Fe | Përbërja.at.%Zn | Stokiometria | Struktura Kristalore | Grupi hapsinor | Temperatura e shkrirjes |
|-------|-----------|-----------------|----------------------------------|----------------------|----------------------|----------------------------|
| α | ~ 100 | 0 to 4.2 | Fe | kubike | Im $\overline{3}$ m | 1535°°C |
| (δFe) | | | | kubike | Im $\overline{3}$ m | 1394°C |
| (γFe) | ~94 to 98 | 0 to 5.68 | | kubike | Fm 3 m | 1150°C |
| Γ1 | 17 - 22 | ~69 to ~83 | Fe ₃ Zn ₁₀ | kubike | Im 4 3m | 550°C |
| Γ2 | 21-28 | 78 to 81 | Fe ₅ Zn ₂₁ | kubike | Fm 4 3m | 665 – 782°C |
| δ | 7 - 12 | 86.8 to 91.9 | FeZn ₁₀ | hexagonale | P6 ₃ mc | 530 – 665°C |
| ζ | 6 - 7 | ~93 to 94 | FeZn ₁₃ | monokline | C2/m | 425 – 530°C |
| η | 0,08 | ~100 | Zn | hexagonale | P6 ₃ /mmc | 419°C |

Tabela 2.6.2.4. Të dhënat e strukturës kristalore Fe-Zn

2.7. Bazat teorike themelore të punës eksperimentale për difuzionin në gjendje të ngurtë

2.7.1. Teknikat konvencionale

Sasi e madhe dhe shumëllojshmëria e studimeve mbi procesin e difuzionit dhe materialeve, ka prodhuar metoda eksperimentale të shumta e të ndryshme për matjen e karakteristikave të difuzionit, në aspektin cilësor dhe sidomos atë sasior. [Bor88].

Parimi kryesor në të gjitha studimet eksperimentale të difuzionit, është të dimë dhe të kontrollojmë kushtet dhe të gjitha parametrat, të cilat ndikojnë procesin e difuzionit. *Së pari*, thelbësore është karakterizimi i cilësisë së mostrave të difuzionit. Siç dihet, sasia e papastërtive dhe mospërsosmërive të tjera mund të ndikojnë parametrat e difuzionit nën studim. Hapi *i dytë* është depozitimi i elementit difuzues në mostrën e materialit. Ai mund të depozitohet mbi sipërfaqen e mostrës duke përdorur disa teknika të ndryshme. [Rot84].

Meqënëse sipërfaqa e mostrës mund të jetë e ekspozuar ndaj reaksioneve kimike, është më mirë të fusim elementin difuzues nën sipërfaqen e mostrës. Përqëndrimi i elementit të difuzionit si dhe kushtet fillestare për procesin e difuzionin duhet të jenë të kontrolluara dhe të njohura.

Së treti, difuzioni nga përpunimi termik zakonisht shoqërohet me difuzionin substancial - të përbërjes, kështu që kushtet e përpunimit termik duhet të jenë të përcaktuara mirë dhe saktë. Kjo do të thotë se matjet e temperaturës duhet të jenë të sakta dhe kushtet e të qënit kimikisht të qëndrueshme janë të detyrueshme. Në fund, duhet të përcaktohet në mënyrë sasiore rishpërndarja e elementit të difuzionit pas përpunimit termik, dmth profili i thellësisë i elementit të difuzuar, llogaritet.

Parimi kryesor në shumicën e studimeve mbi difuzionin është përcaktimi i profilit të thellësisë së elementit të difuzionit para dhe pas rishpërndarjes së atomeve në matricat respektive të elementëve lidhës. Në këtë studim është përdorur metoda e profilit të thellësisë të profilit kimik të dretpërdrejtë.

2.7.2. Difuzioni nga përpunimi termik

Në përgjithësi për praktikat eksperimentale, procesi i difuzionit është shumë i ngadaltë në temperaturën e dhomës. Prandaj ai duhet të rritet me rritjen e temperaturë së mostrës. Kjo mund të realizohet duke përpunuar termikisht mostrat e elementëve të lidhjes në temperatura të larta. Siç u përshkrua më parë, përqëndrimi i defekteve, i cili është një faktor kritik për difuzionin, mund të ndryshohet dhe ndikohet nga reaksionet kimike në sipërfaqe të mostrës. Kjo do të thotë që gjatë përpunimit termik, të gjithë reaksionet kimik të mundshëm në sipërfaqe të mostrës duhet të shmangen, ose të kontrollohen.

Kontrrolli i saktë i temperaturës gjatë përpunimit termik është gjithashtu thelbësore. Gjithashtu periudhat, e ngrohjes dhe ftohjes, është e rëndësishme të jenë relativisht të shkurtra në krahasim me kohën e përpunimit termik, ose këto periudha të përkohshme të temperaturës duhet të merren parasysh, të konsideruar me kujdes. [Rot84].

Temperatura dhe koha e përpunimit termik përcakton rishpërndarjen e elementëve të difuzionit, në shtresën e difuzionit.

2.7.3.Metalografia

Një mostër metallografike e përgatitur saktë nga pikëpamje shkencore, duhet gjithashtu të jetë estetikisht e kënaqshme.

Qëllimi i kësaj praktike është që të kuptojmë se si të përgatiten dhe të interpretohet mostrat metallografike sistematikisht. Ky proces, përbën hapat e përgatitjes dhe interpretimin për një mostër metallografike si vijon:

◊ mblidhen informata mbi përbërjen e mostrës, në lidhje me përbërjen kimike, përpunimin, termik, përpunimin, diagramën fazore,

◊ prerja e mostër përfaqësuese, duke vënë në dukje planin e seksionit në studim që ka të bëjë me veçoritë (p.sh.drejtimi prej së gjati e shufrë së materilit)

◊ montimi i mostës, shlifimi dhe polirimi

◊ shqyrtimi i mostrës së pabrejtur

OBrejtje e lehtë dhe ekzaminim përsëri në mikroskoin optik

◊ Krahasimi ndërmjet mikrostrukturës që pritet pas përpunimit, referuar digramës fazore të ekuilibrit të lidhjes.

2.7.4. Konceptet themelore të mikroskopit optik me dritë

Mikroskopët janë instrumentë të projektuar për të prodhuar imazhe vizuale apo fotografike të zmadhuara të objekteve tepër të vegjël për t'u parë me sy të lirë. Mikroskopët modernë kompleksë paraqesin një veçori, një projektim tashmë me dy sektorë, apo platforma zmadhimi ndërtuar rreth sistemeve të veçanta okulare, objektivi dhe dylbia/okulari,

i montuar në skajet e kundërta të një tubi, i njohur si "tubi trup". Objektivi është i përbërë nga disa elementë okular që së bashku formojnë një imazh të zmadhuar dhe të vërtetë "imazhi i ndërmjetëm" i mostrës që është duke u shqyrtuar. Ky imazh i ndërmjetëm mund të zmadhohet më tej nga dylbia.

Përdoruesi i mikroskopit është në gjendje të vëzhgojë një "imazh virtual" shumë të zmadhuar të mostrës përmes okularit. Zmadhimi total i një mikroskopi përcaktohet duke bashkuar bashkarisht zmadhimin individual të objektivit dhe okularit. Mikroskopi duhet duhet të përmbushë tri detyra: - të prodhojë një imazh të zmadhuar të mostrës, - të veçojë detajet në imazh, - dhe ti bëjë këto detaje të dukshme për të syrin e njeriut, ose aparatin fotografik.

◊ Zmadhimi – Imazhi i një objekti mund të zmadhohet kur ai shihet nëpërmjet një lente të thjeshtë. Duke kombinuar një numër lentesh në mënyrën e duhur, një mikroskop mund të japë vlera shumë të larta zmadhimi.

◊ Lentet - veprimi i një lenteje të thjeshtë, që përdoret në mikroskop, drejtohet nga parimet e përthyerjes dhe pasqyrimit dhe mund të kuptohet me ndihmën e disa rregullave të thjeshta lidhur me gjeometrinë e përfshirë në gjurmën e dritës së rrezatuar përmes okularit.

Shkëlqimi, apo ndricimi i imazhit - Pavarësisht nga mënyra e shfrytëzuar në mikroskopin optik me dritë, ndriçimi i imazhit drejtohet nga fuqia e dritës së grumbulluar të objektivit, i cili është një funksion i hapjeve numerike të shumta. Ndriçimi i burimit të iluminimit të mikroskopit përcaktohet nga katrori i punës numerike, i numrit të hapjeve të kondensatorit, dhe sasia e dritës, ndriçimit të imazhit të mostrës është proporcional me katrorin e hapjeve numerike të objektivit.

◊ Objektivët e Mikroskopit – Objektivët e mikroskopit janë komponentët më të rëndësishëm të të një mikroskopi optik me dritë, sepse ato përcaktojnë cilësinë e imazheve që mikroskopi është i aftë të prodhojë. Ka një gamë të gjerë objektivësh në dispozicion, të aftë për të shfaqur performancë të shkëlqyer optike dhe të sigurojë eleminimin e pjesës më të madhe të shmangies optike.

◊ *Reflektimi në mikroskopin optik me dritë* – Për studimin mikroskopik të mostrave që janë opake, ku përfshihen gjysëmperçuesit, materialet qeramikë, metalet, materialet polimerikë dhe shumë të tjera, shfrytëzohen teknika duke përdorur epi-iluminishencën, ose iluminimin e tërthortë, të pjerrët.

◊ Formimi i imazhit – Në mikroskopin optik, formimi i imazhit ndodh në planin e ndërmjetëm të imazhit, ndërmjet interferencës midis, dritës së drejtpërdrejtë që ka kaluar nëpër mostër e pandryshuar dhe dritës së shpërbërë nga veçoritë apo karakteristikat e pranishme në përbërjen e mostër. Imazhi i prodhuar nga një lente objektivi është i bashkuar me mostrën, që do të thotë se çdo pikë e imazhit në planin ndërmjetës është gjeometrisht e lidhur me një pikë korresponduese në mostër.

2.7.4.1. Analizat Mikroskopike

◊ *Iluminimi i fushës së shndritshme (F.SH.)* - Është teknika iluminuese e ndricimit, më e zakonshme për analizën metallografike. Rrugina e dritës për iluminimin F.SH. është nga burimi i dritës, përmes objektivit, reflektohet në sipërfaqe duke u kthyer nëpër objektiv dhe përsëri në dylbinë – okularin, ose kameran e pajisur mikroskopi.

Ky tip i ndriçimi prodhon një prapavijë të ndritshme e të evidentueshme ndryshe për sipërfaqet e sheshta, duke nxjerr në pah me një ngjyrë tjetër, vecoritë, apo tiparet jo të sheshta të sipërfaqes, (poret, skajet, kufijtë kokërrizor të brejtur) të cilat evidentohen dhe duken me një ngjyrë më të errët, meqenëse drita reflektohet në pjesën e mbrapme në një kënd të caktuar në objektiv.

◊ *Iluminimi i fushës së errët* (F.E.) - Është një tekinkë iluminuese e ndriçimit më pak e njohur, por mjaft efiçente dhe e jashtëzakonshme. Rrugina e dritës për iluminimin F.E. është nga burimi i dritës, poshtë nga jashtë objektivit, reflektohet në sipërfaqe duke u kthyer nëpër objektiv dhe përsëri në dylbinë – okular, ose kameran e pajisur mikroskopi.

Ky tip i ndriçimi prodhon një prapavijë të errët të evidentueshme për sipërfaqet e sheshta, duke nxjerr në pah me një ngjyrë tjetër, vecoritë, apo tiparet jo të sheshta të sipërfaqes, (poret, skajet, kufijtë kokërrizor të brejtur) të cilat evidentohen dhe duken me një ngjyrë më të çelët, meqenëse drita reflektohet në pjesën e mbrapme në një kënd të caktuar në objektiv.

◊ Krijuesi i diferencialit të ndërfaqeve (KDN) - është një teknikë iluminimi shumë i dobishëm dhe i përdorshëm për shqyrtuar veçoritë, apo tiparet e mostrës së brejtur. KDN përdor një prizëm Normarski së bashku me një polarizues në pozicionin tërthor 90°. Të dyja tufat e dritës janë formuar në mënyrë të tillë që të përputhen e të përkojnë me planin e vatrës së objektivit, duke i bërë të dukshme ndryshimet e lartësisë si dhe variacionet në ngjyrë.

2.7.5. Mikroanalizuesi elektronik i mostrës (EPMA)

Për identifikimin e elementet përbërëse në mostër dhe studimin e shpërndarjes së tyre, si dhe vëzhgimin morfologjik të tyre, është përdorur një mikroanalizues elektronik. EPMA është një teknikë sasiore me të cilën është e mundur të matet përqëndrimi fraksionues i pothuajse çdo elementi në një material të ngurtë. EPMA është një mjet i dedikuar për analiza kimike të ndjeshme, të vëllimeve mikroskopike, për një larmi të madhe të materialeve të ngurta.

Kjo analizë ka një rang shtrirje për një hapësirë prej rreth 1 µm. Me të mund të hulumtohen sipërfaqet, ose ndërseksionet (seksionet tërthorë). Analizat performohen duke iluminuar sipërfaqen e mostrës me një tufë elektronike të hollë të përqëndruar dhe duke matur gjatësinë e valëve dhe intesitetin e rrezeve X, nga mostra, si edhe sasitë e elektroneve sekondarë dhe elektronet e pasfokusuar, elektronet "prapa skenë", nga kjo mostër. Instrumentet e EPMA lejojnë ndryshimet cilësore të përbërjes, të përcaktuar në dy dimensione, në formën e hartave pikësore të elementëve, ose hartave pikësore të rrezeve X.

Instrumentet EPMA përbëhen:

 \diamond Sistemi optik elektronik, i cili fokuson tufën elektronike në një mostër me një diametër rreth 1 μ ;

 Pajisja që mundëson pozicionimin e kërkuar, në atë zonë të mostrës që duam të jetë nën hetim;

◊ Sistemi i spektrometrave për analizimin e rrezeve X të emetuara.

Këto instrumentë optimizohen për analiza kimike sasiore, jo-destruktive, pra të dëmshme, e materialeve të ngurta. Elementët e pranishëm me një përqëndrim prej së paku 0.10 wt.%, zakonisht mund të përcaktohen nga ana sasiore brenda ± 1% e sasisë së matur dhe elemente e pranishëm që kanë përqendrim më të vogël mund të maten me më pak saktësi. Çdo numër elementësh mund të përfshihen në një analizë.

2.7.5.1. Teknika e Mikroanalizës elektronike të mostrës (EPMA)

Mikroanaliza elektronike e mostrës (EPMA) në përgjithësi është konsideruar një teknikë mikroanalitike e cila është në gjendje të analizojnë, ose pasqyrojë dhe fotografojë materialet. Me "imazh" nënkuptojmë fotografimin e një objekti në një shkallë shumë më të vogël seç mund të shohim ne, madje edhe me ndihmën e një mikroskopi optik. Me "analizuar" do të nënkuptojmë identifikimin e elementëve prej të cilit është e përbërë mikrostruktura e mostrës. Analiza e elementëve mund të realizohet në një mikro shkallë; EPMA mund të hetojë një mostër aq të vogël sa 5 të mijëtat e milimetrit (5 mikron) dhe bën jo vetëm identifikimin e elementëve të pranishëm, por bën të mundur, duke i matura ata në një shkallë shumë të vogël gabimi.

Zemra e teknikës së EPMA është teknologjia e shpërndarjes së valës (WDX), për detektimin dhe numërimin e rrezeve X. Këto spektrometera, të teknikës WDX, janë shumë më të ndjeshëm ndaj elementëve me përqëndrim më të ulët, sesa janë zakonisht të ndjeshëm detektorët EDX të SEM (Mikroskopit Elektronik me Skanim). Me anë të kësaj teknike mund të maten në përgjithësi përqendrimet e rangut 500-1000ppm dhe për disa elemente brenda disa lloje të materialeve, kufizimi i detektimit mund të kufizohet pranë 20ppm. Praktika EPMA nuk është e ndjeshme për shumë elementë më poshtë se 100 ppm.

Kur një mostër është e ekspozuar drejtpërdrejtë ndaj një tufe elektronesh, një spektër i vazhdueshëm me rreze X emetohet në pikën e përplasjes me një spektër të rrezeve X të mbivendosura, që bart karakteristikat e elementëve të pranishëm, në lidhjen prej të cilës është përbërë mostra. Me identifikimin e linjave në emetimin e spektrit është e mundur të detektohen elementët e pranishëm, duke treguar kështu shpërndarjen e këtij elementi në sipërfaqen e mostrës dhe intensiteti i matjeve në linjat e zgjedhura mund të përdoret për të dhënë analizën sasiore, me saktësi të lartë, duke e krahasuar dhe me mostrat standarde.

Për një punë sasiore të plotë, skanuesi i mikroskopit mund të ndalojë në çdo pikë dhe në të të matet intensiteti i një anëtari të linjës së zgjedhur, ose në mënyrë alternative hulumtuesi mund të skanojë përgjatë një linje të dhënë në mostër dhe sinjali përdoret për të shmangur tufën e dytë të elektroneve të një tubi rrezesh katode dy tufëshe.

2.7.5.1.1. Sistemi detektues dhe numërues me rreze X

Detektorët e shpërndarjes së energjisë (DSHEX), janë të shpejtë dhe të lehtë për t'u përdorur. Rrezet X karakteristike, të emetuara nga mostra të cilat janë shpërndarës-me gjatësi vale, nga kristali i analizuar dhe pasohen në detektor (numëruesin proporcional) në spektometrin me rreze X, konvertohen në një sinjal elektrik dhe më pas përfundojnë në preamplifikator. Ky sinjal në vijim amplifikohet dhe analizohet-me gjatësinë e pulsit, nga AMP & SCA në kontrrolluesin e spektrometrit. Më pas sinjali kalon në vizoren dhe shkallën metrike, duke llogaritur vlerën dhe normën e llogaritjeve të matura. Në vijim informacioni i nxjerrë nga vizorja dhe shkalla metrike, kalon në sistemin stacionpunues me anë të sistemit kontrollues.

Një sinjal i prodhuar nga SCA shkon gjithashtu për të ushqyer selektorin e imazhit (IMS) dhe shfaqet në pamjen CRT si një imazh dy-dimensional me rreze X, me një shpërndarje intensive (një imazh i plotë fotografik me rreze X).

Kur përdoruret kontrolluesi i pozicionit të hulumtimit (opsioni: SGSP) dhe njehsuesi shkallë matës me rreze X (opsioni: XRC), një intensitet shpërndarje e rrezeve X, mund të përfohen nga skanimi i tufës si vlerë e njehsuar.

Të metat e këtij sistemi janë, rezolucioni spektral relativisht i ulët dhe sinjali-ndaj-zhurmave, gjë që rezulton në shumë interferenca spektrale dhe ndjeshmëri të dobët (të afërt me atë të WDS).

2.7.5.1.2. Spektometri me rreze X i shpërhapjes së gjatësisë së valës (SSHGJV - WDS)

Parimi i WDS përfshin gjeometrinë e ligjit të Bragg dhe kristalit të njohur me hapsirë-d, kështu spektometri duhet të ndryshojë gjeometrinë e tij me qëllim që *të akordoj* një gjatësi vale të veçantë. Përgjithësisht një pajisje ka disa detektorë WDS të instaluar, secili me një kristal të ndryshëm, në mënyrë të tillë që një numër elementësh mund të mbulohen nga gjeometria Bragg për spektometrin.

Avantazhi primar i WDS është rezolucioni spektral i shkëlqyer; që do të thotë që, është e rrallë që një element ndërhyn në lidhje me matjen e një elementi tjetër. Sinjali i lartë - nga zhurma, gjithashtu nënkupton ndjeshmëri më të lartë për gjurmët më të vogla të elementëve. Prandaj detektori WDS, paraqitet një detektor pasiv, nëse ne duam të dimë nga ai, vetëm se cilët elementë janë të pranishëm. Teknika WDS është në gjendje të zbulojë elementët, nga Beriliumi, deri tek uraniumi, me një përmbajtje në masë 20 ppm.

Analiza në mikron zonë, me rreze X kryhet duke iluminuar vertikalisht sipërfaqen e mostrës me sondën elektronike, duke përvetsuar të dhëna mbi gjatësinë e valëve dhe intensitetin e rrezeve X si dhe karakteristikat të gjeneruara nga mostra. Spektrometri është i tipit me përqëndrim linear, dhe me shpërhapje të gjatësisë së valës.

Kjo gjeometri e spektromtrit, bën të mundur përdorimin e rreze X të emetuara nga një burim shumë të vogla rrezesh X, brenda një këndi të ngurtë të caktuar, gjithashtu për të mbajtur gjithmonë konstante efektet e tilla, të përcaktuara nga ana e këndit fundor të rrezeve X, siç janë absorbimi i rrezeve X të gjeneruara nga mostra, si pabarazia e mostrës, etj.

Parimi i spektrometrisë me rreze X: Per analizimin e kristalit C, ai zhvendoset përgjatë një linje të drejtë, në një kënd të ngurtë nga burimi S (pika e iluminimit të tufës së elektronike), i gjenerimit të rrezeve X. Në këtë rast, tre pikat S, C dhe çarja e detektorit D, ndodhen gjithmonë në perimetrin e një rrethi me një rreze R të caktuar (Rrethi Rowland), duke ruajtur një marrëdhënie të tillë të distancës, ku $\overline{SC} = \overline{CD}$. Rrezet X, të gjeneruara nga mostra difraktohen, pra shpërbëhen nga kristali analizues dhe përqëdrohen me efektivitet në çarjen e detektorit.

Pozicioni i detektimit L (burimi i rrezeve X – largësia e kristalit \overline{SC}) është dhënë nga:

$$L = 2R\sin\theta \tag{45}$$

dhe, n.q.s. gjatësia e valës së rrezeve X është λ dhe hapsira e rrjetës hapsinore së kristalit *d*, kushtet e shpërbërjes – Kushti i Bregut (Ligji i Bregut), atëherë duhet të shprehet:

$$2d\sin\theta = n\lambda\tag{46}$$

Ku "n" është një numër i plotë pozitiv që tregon rendin e difraktimit.

2.7.5.2. Aplikime

Materialet e trupëzuar:

- ◊ Të gjitha materialet metalikë dhe qeramikë, Gjysëm përçuesit, materialet kompozitë, veshjet, materialet me sipërfaqe të trajtuara, mineralet, qelqet.
- ◊ Përcaktimi i përbërjes së fazës, analiza e shpërndarjes së elementëve, si p.sh. zona e zbrazur e profilit të difuzionit, sipërfaqet e karbonizuar dhe të nitrifikura, fenomeni i korrozionit, ose oksidimit.

Filmat - shiritat e hollë, veshjet e holla:

- \diamond Përcaktimi sasior i veshjes shtresës dhe përbërjes së filmit të hollë nga 0.1 nm në 1 $\mu m.$
- ◊ Homogjeniteti anësor i trashësisë dhe përbërjes së vetëm një shtrese të hollë.
- ◊ Analiza komplekse e multishtresave dhe profilit të implementimit të joneve.

3. Puna eksperimentale

3.1. Prodhimi i mostrave

Si material bazë u porositën dy fletë hekur – zink. Metoda e parë eksperimentale konsitoi në zhytjen e një flete hekuri, duke e konsideruar si copëz e pavazhduar, në një banjë zinku të shkrirë. Ky proces është shpjeguar në vijim.

Të dyja sipërfaqet e fletës së hekurit ishin shumë të pastra dhe absolutisht të paoksiduara në momentin e zhytjes në banjën me veshje zinku. Zakonisht fleta e hekurit që është punuar në të ftohtë i nënshtrohet një përpunimi termik të njëtrajtshëm në temperatura nën 650°C dhe në vijim ftohet në temperaturën e dhomës përpara se të zhytet në banjën e zinkut. Zinku, i cili shkrin në temepraturën 419°C, është zakonisht në temperaturën 465°C. Fleta e hekurit ka fortësi të madhe në temepraturë të lartë, kështu që ai mund të vishet nga sipërfaqet e përpunuara termikisht të dyja anëve dhe banjos së zinkut pa u deformuar dhe shkatërruar.

Në përfundim, u vu re që kjo methode e prodhimit dhe përgatitjes së mostrës ishte e pamjaftueshme, për të filluar me fazën tjetër të këtij studimi, të hulumtimit të procesit të difuzionit të sistemit hekur - zink.

Hapi i dytë i kësaj pune eksperimentale konsistoi në pregatitjen e mostrave tashmë në formë cilindrike, të përbërë nga dy cilindra hekur dhe zink, me diametra të ndryshëm. Pasi të dy këto mostra ishin pastruar mirë, në mënyrë që sipërfaqa e kontaktit ndërmjet tyre të ishte më e mirë dhe më e madhe, cilindri prej materiali hekur, që ishte në kushte të temperaturës së dhomës dhe ai prej zinku i ftohur paraprakisht në temepraturën -191°C në azot të lëngshëm.

Gjthashtu kjo metodë nuk rezultoi e suksesshme, për të kryer në vijim provat e procesit të difuzionit midis dy metaleve Fe-Zn me anë të përpunimit termik.



Figura 3.1. Materialet bazë Fe dhe Zn (a), mostra e marrë nga lidhja Fe-Zn pas prodhimit (b), mostra Fe-Zn pas procesit të përpunimit termik (c)

Metoda e fundit, e cila do të shpjegohet tani, ishte metoda e punës për prodhimin e mostrave të sistemit Fe-Zn gjatë këtij studimi. Fillimisht cilindri prej hekuri i përgatitur me saktësi të madhe me një diametër të brendshëm, diametër të jashtëm dhe gjatësi të përcaktuar, ngrohet në një temperaturë përafërsisht rreth 350°C.

Diametri i brendshëm i mostrës që do të eksperimentohet luan një rol shumë të rëndësishëm, sepse duke ditur që zinku dhe hekuri kanë koeficent zgjerimi të ndryshëm, sipërfaqa e kontaktit ndërmjet materialeve të dy mostrave të Fe dhe Zn duhet të jetë absolutisht i përkryer, që të mund të ndodhë difuzioni. Gjithashtu dhe për mostrën prej zinku duhet të merren parasysh cka u tha më sipër, pra nevojitet një sipërfaqe shumë e pastër ndërmjet hekurit dhe zinkut, për të bërë të mundur procesin e difuzionit në sistemin hekur - zink.

Mostra e zinkut me një diametër të jashtëm më të vogël u ftoh në temepraturën -195 ° C në azot të lëngshëm.

Të dyja mostrat u pastruan paraprakisht, përpara se ti bëhej pastrimi përfundimtar në pajisjen me ultratingull, dhe në vijim futëm cilindrin e zinkut, brenda cilindrit të hekurit, me një ndryshim diametrash mes tyre prej 0,05mm Fe/Zn. Në këtë gjëndje të dy mostrat së bashku u presuan me anë të një pajisje me presion mekanik.

Figura 3.1, tregon materialin bazë hekur - zink në stadin para prodhimit të mostrës Fe – Zn (a), vijuar nga mostra e marrë nga lidhja Fe-Zn pas prodhimit me mënyrën e lart përmendur (b) dhe mostrën Fe-Zn pas procesit të përpunimit termik (c)

Nga hulumtimi me mikroskop optik me dritë, metoda e tretë me të cilën u prodhua materiali bazë i ciftit Fe-Zn nga gjendja e tyre fillestare, natyrore, rezultoi e suksesshme. Gjithashtu u vrojtua që në gjendjen fillestare të materialit bazë që përbën sistemin Fe-Zn, ndërmjet sipërfaqeve të hekurit dhe zinkut nuk kishte ndodhur procesi i difuzionit, përpara se këto mostra të trajtoheshin termikisht, përpunoheshin termikisht në temperaturat e ndryshme të punës eksperimentale.



Figura 3.1.1. Vrojtumi me anë të mikroskopit optik (me dritë) i materialit bazë të sistemit Fe-Zn

3.2. Karakteristikat e mostrave Fe – Zn

3.2.1. Përgatitja e mostrave

Mostrat për tu ekzaminuar në këtë punë eksperimentale u përgatitën prej materialeve hekur – zink (~100% hekur dhe 100% zink), me metodën e sipër përmendur

Këto mostra në vijim ju nënshtruan procesit të përpunimit termik në temperatura të ndryshme dhe kohë zgjatje të ndryshme.

Operacioni i veshjes së këtyre mostrave është shpjeguar në paragrafin e mëposhtëm. Pas përgatitjes metalografike mostra, ka një strukturë ashtu si tregohet në Figurën 3.1.



Figura 3.2.1. Struktura e mostrës Fe-Zn

Veshja – Operacioni i veshjes përmbush tre funksione të rëndësishme: (1) ai ruan skajet e mostrës dhe ruan integritetin e vecorisë së sipërfaqes së materialit, (2) mbush dhe plotëson hapsirat në materialet porozë dhe (3) dhe përmirëson manovrimin e mostrave me formë të rregullt, sidomos për përgatitjet e mostrave në mjete të automatizuara.

Për përgatitjen metalografike veshja e mostrës Fe – Zn u bë duke e veshur mostrën me një përbërje epoksi në makinën e presimit (tabela 3.1.1), duke e derdhur në një veshje rrëshirë epoksi të derdhur në temperaturë ambienti dhe rrëshirë poliestër dhe duke e ngjitur atë me një ngjitës termoplastik.

| | EPOXY |
|---------------------------|---|
| Тірі | Rrëshirë Epoksi dhe përforcues |
| Temperatura kulmore (Pik) | 82° F |
| Fortësia (Klasa D) | 82 |
| Koha e konsevrvimit | 6-8 orë |
| Komente | Fortësi e mesatare, tkurrje të vogël, transparente |

Tabela 3.2.2. Karaktersitikat e materialit të operacionit të veshjes

3.2.2. Emërtimi i mostrave

Emërtimi i cdo mostre Fe – Zn do të përbëhet, si më poshtë vijon, nga emri i mostrës dhe kodi numerik (tabela 3.2.2):

- Emri i mostrës: Fe-Zn
- Tre numrat e parë të kodit numrik: temperatura [⁰ C] e stadit të përpunimit termik
- Dy numrat e dytë të kodit numerik: koha [h] e stadit të përpunimit termik
- Gërma "D" (pranë numrave të dytë të kodit numerik): tregon ndryshimin midis diametrave të cilindrave Fe – Zn, gjatë metodës së përgatitjes së mostrave
- Tre numrat e fundit të kodit numerik: ndryshimin e diametrave në [mm].

| Emri i mostrës | Temperaturat [º C] e përpunimit termik (pjekjes) | Koha [h] e përpunimit termik (pjekjes) | Ndryshimi i diametrave në [mm] |
|-------------------|---|---|-----------------------------------|
| | | 1 | |
| | | 2 | |
| Eo Zn | 300 | 3 | |
| re-zn | | 4 | 0.05 |
| | 350 | 9 | |
| | | 16 | |
| | 380 | 25 | |
| | | 36 | |

|--|



3.3. Procesi i përpunimit termik

Procesi i përpunimit termik i lidhjes Fe-Zn u krye në furrën termike model: **NABERTHERM Model L5 (30-3000°C)**.

Në këtë proces pune janë përdorur katër regjime të ndryshme temperature të përpunimit termik : **250°C**, **300°C**, **350°C** and **380°C**.

Për cdo temperaturë, kanë qenë këto regjime kohë të përpunimit termik: **1h, 2h, 3h, 4h, 9h, 16h, 25h and 36h**.

Menjëherë pas operacionit të përpunimit termik nga temperatura më e lartë në të cilën është përpunuar, mostra zhytet në ujë të ftohtë, me një temperaturë afërsisht sa temperatura e dhomës, për tu ftohur.

Më gjerësisht mbi stadet e procesit të përpunimit termik të lidhjes Fe – Zn që kanë vijuar në këtë studim janë paraqitur në tabelat e mëposhtme, tabela 3.3 dhe tabela 3.3.1.

Pas përfundimit të procesit të përpunimit termik, mostrat ishin gati për përgatitjen metalografike.

Shënim: Në tabelën e mëposhtme në 3,3 dhe në kapitullin 4 (Rezultate dhe diskutim), u është bërë referncë mostrave Fe - Zn të përpunuara termikisht në temperaturën 300 ° C, 350 ° C dhe 380 ° C, për kohët 1h, 2h, 3h, dhe 4h, sepse vetëm për këto kushte **t**ë përpunimit termik kemi marrë rezultate të mira, me një rëndësi të veçantë për këtë studim, ashtu si ne e kemi pritshmërinë.

| 35003 $9.00 \text{ AM} \rightarrow 12.00 \text{ AM}$ $(C+H)$ 3 20 kN $D0.05$ 35004 $9.00 \text{ AM} \rightarrow 13.00 \text{ PM}$ $(C+H)$ 4 20 kN $D0.05$ | 35001 $7.15 \text{ AM} \rightarrow 8.15 \text{ AM}$ $(C+H)$ 1 20 kN $D0.05$ 35002 $9.00 \text{ AM} \rightarrow 11.00 \text{ AM}$ $(C+H)$ 2 20 kN $D0.05$ | 30003 14.00 PM → 17.00 PM (C+H) 3 20 kN D0.05 | 3002 16.00 PM \rightarrow 18.00 PM (C+H) 2 20 kN D0.05 | 30001 14.00 PM \rightarrow 15.00 PM \rightarrow 15.00 PM | Emërtimi i nostrave Fe-ZnKoha e fillimit - koha e mbarimit përgatitjesKushtet e përgatitjesForca përpunimit filmitNdryshimi i diamterave filmmit | Ndryshimi i diamterave [mm] D0.05 D0.05 D0.05 D0.05 D0.05 D0.05 | Forca presuese 20 kN 20 kN | Koha e përpunimit termik [h] No No | Kushtet e përgatitjes termik 300°C (C+H) (C+H) (C+H) (C+H) (C+H) (C+H) (C+H) | Koha e fillimit – koha e mbarimitPa përpunim termikPa përpunim termikTemperatura e përpunimit14.00PM \rightarrow 15.00 PM16.00 PM \rightarrow 18.00 PM14.00 PM \rightarrow 17.00 PM11.00 AM \rightarrow 17.00 PM7.15 AM \rightarrow 8.15 AM9.00 AM \rightarrow 12.00 AM9.00 AM \rightarrow 13.00 PM9.00 AM \rightarrow 13.00 PM | Emërtimi i mostrave Fe-Zn AZ 30001 30002 30003 30004 35001 35003 35003 | r.i |
|---|--|--|---|---|--|---|---|--|---|---|---|-----|
| 35002 9.00 AM → 11.00 AM (C+H) 2 20 kN D0.05 | 35001 7.15 AM \rightarrow 8.15 AM \rightarrow 9.15 AM | 30004 11.00 AM →15.00 PM (C+H) 4 20 kN D0.05 | 30003 14.00 PM \rightarrow 17.00 PM (C+H) 3 20 kN D0.05 30004 11.00 AM \rightarrow 15.00 PM (C+H) 4 20 kN D0.05 | 3002 16.00 PM → 18.00 PM 18.00 PM 18.00 PM 0.05 3003 14.00 PM → 17.00 PM (C+H) 3 20 kN D0.05 3004 11.00 AM → 15.00 PM (C+H) 4 20 kN D0.05 | AZPa përpunim termik0 20 kN $D0.05$ Temperatura e përpunimit termik 300° C300114.00 PM \rightarrow 15.00 PM17.00 PM120 kND0.05300216.00 PM \rightarrow 18.00 PM(C+H)220 kND0.05300314.00 PM \rightarrow 17.00 PM(C+H)320 kND0.0530043006(C+H)(C+H)320 kND0.05 | D0.05 | 20 kN | ~ | termik 350°C (C+H) | Temperatura e përpunimit 7.15 AM → 8.15 AM | 35001 | |
| Temperatura e përpunimit termik 350°C 35001 7.15 AM → 8.15 AM (C+H) 1 20 kN D0.05 35002 9.00 AM → 11.00 AM (C+H) 2 20 kN D0.05 | Temperatura e përpunimit termik 350°C | | 30003 14.00 PM → 17.00 PM (C+H) 3 20 kN D0.05 | 3002 16.00 PM \rightarrow 18.00 PM (C+H) 2 20 kN D0.05 3003 14.00 PM \rightarrow 17.00 PM (C+H) 3 20 kN D0.05 | AZ Pa përpunim termik 0 20kN D0.05 Temperatura e përpunimit termik 300° C 3001 14.00 PM \rightarrow 15.00 PM 1 2 N D0.05 3002 16.00 PM \rightarrow 18.00 PM (C+H) 2 20 kN D0.05 3003 14.00 PM \rightarrow 17.00 PM (C+H) 3 2 D0.05 | D0.05 | 20 kN | 4 | (C+H) | 11.00 AM →15.00 PM | 30004 | |
| Temperatura e përpunimit termik 300°C 30001 14.00PM \rightarrow 15.00 PM 15.00 PM 10.005 30002 16.00 PM \rightarrow 15.00 PM 17.00 PM 0.014 00.05 30003 14.00 PM \rightarrow 17.00 PM 0.014 20 kN 00.05 30004 11.00 AM \rightarrow 15.00 PM 0.014 3 20 kN 00.05 30004 11.00 AM \rightarrow 15.00 PM 0.014 2 0.01 00.05 30004 11.00 AM \rightarrow 15.00 PM 0.014 0.01 3 0005 30004 11.00 AM \rightarrow 15.00 PM 0.014 0.01 0.005 0.005 35001 35004 0.011.00 AM 0.014 0.016 0.005 0.005 | Temperatura e përpunimit termik 300°C 30001 14.00PM \rightarrow 15.00 PM 15.00 PM 10.00 PM 1 | Temperatura e përpunimit termik 300°C 30001 14.00PM \rightarrow 15.00 PM 1 20 kN D0.05 30002 16.00 PM \rightarrow 18.00 PM (C+H) 2 20 kN D0.05 | Temperatura e përpunimit termik 300°C 30001 14.00PM → 15.00 PM 15.00 PM 10.05 | Temperatura e nërnunimit termik 300°C | | D0.05 | 20 kN | 0 | | Pa përpunim termik | AZ | |

Tabela 3.3. Procesi i eksperimentit të përpunimit termik dhe kushtet në të cilat janë përpunuar termikisht mostrat Fe – Zn

63

| Nr.i Eksper. | Emërtimi i mostrave Fe-Zn | Koha e fillimit – koha e mbarimit | Kushtet e përgatitjes | Koha e përpunimit termik [h] | Forca presuese [kN] | Ndryshimi i diamterave [mm] |
|-----------------|------------------------------|-----------------------------------|--------------------------|------------------------------------|---------------------------|-----------------------------------|
| | | Temperatura e përpunimit t | termik 380°C | | | |
| 10. | 38001 | 9.00 AM → 10.00 AM | (C+H) | ~ | 20 kN | D0.05 |
| 11. | 38002 | 9.00 AM → 11.00 AM | (C+H) | 5 | 20 kN | D0.05 |
| 12. | 38003 | 9.00 AM → 12.00 AM | (C+H) | e | 20 kN | D0.05 |
| 13. | 38004 | 9.00 AM → 13.00 AM | (C+H) | 4 | 20 kN | D0.05 |
| | | | | | | |

Tabela 3.3. Procesi i eksperimentit të përpunimit termik dhe kushtet në të cilat janë përpunuar termikisht mostrat Fe – Zn

64

3.4. Metodat metalografike të përgatitjes së mostrave Fe – Zn

3.4.1 Procesi mekanik i shlifimit

Procesi automatic i shlifimit u bë duke përdorur disqet rrotullues me shpejtësi 300 (rpm), mbuluar me letrën zmeriluese me karbur silici me madhësi kokrrize të ndryshme duke u rritur gradualisht, për një kohë 60 sekonda dhe si lubrifikant ujin.

Janë përdorur një disa letra zmeriluese të klasave të ndryshme nga 500, 800, 1000, 1200, 2400, deri 4000 të madhësisë së kokrrizave të karburit të silicit, për inch², cdo 180⁰ për letër, duke arritur deri tek letra më e ashpër me madhësi kokrrizash më të mëdha duke bërë të mundur kështu opercionin e shlifimit të mostrave.

Për këtë është ushtruar vazhdimisht presioni 50 – 70N, duke e aplikua në qendër të mostrës. Procesi i shlifimit do të vazhdojë derisa të largohet cdo njollë apo papastërti deri sa sipërfaqa e mostrës të jetë e pastër dhe e rrafshtë, dhe të gjitha gërvishjet që ka lënë letra e përdorur të jenë sipas një orientimi të vetëm. Më pas mostra lahet me ujë të rrjedhshëm, thahet deri në pikën që sipërfaqa e mostrës të jetë e thatë, duke kaluar në klasën e ardhshme të shlifimit, por duke orientuar gërvishjet që gjurmët, korrizat zmeriluese lënë në sipërfaqen e mostrës, pingul me drejtimin e rrotullimit. Kjo mënyrë bën të mundur që të shihen lehtësisht kur gjurmët (gërvishjet) e letrës pararendëse, janë eliminuar plotësisht.

Pas operacionit përfundimtar të procesit metalografik të shlifimit, duke përdorur letrën e klasës 4000, mostra Fe-Zn lahet me ujë të rrjedhshëm, pastrohet me anë të një pambuku me alkol dhe në vijim thahet plotësisht. Këtu përfundon procesi i shlifimit dhe mostra bëhet gati për procesin vijues metalografik, atë të polirimit.

3.4.2. Procesi mekanik i polirimit

Procesi mekanik i polirimit bëhet duke përdorur disqet rrotullues me një shpejtësi prej 150 (rpm), e mbuluar me një veshje të butë me pjesëza diamanti prej 3µm dhe duke përdorur një lubrifikues të lëngshëm, vaj i cili ka ngjyrë blu.

Pëlhura e përdorur për këtë proces ishte DAC, për materiale të fortë, me suspension abraziv diamantin spazëm, duke përdorur presionin 60-70 N, për një kohëzgjatje prej 3 minutash. Kështu procesi i polirimit fillon me klasën 3 µm dhe vazhdon polirimi i mostrës Fe-Zn, deri sa nga sipërfaqa e saj të jenë larguar përfundimisht gjurmët e procesit të shlifimit. Eshtë shumë e rëndësishme që pas cdo stadi sipërfaqa e mostrë Fe-Zn të pastrohet tërësisht me sapun dhe ujë, në vijim pastrohet sërish me alkol dhe në përfundim thahet plotësisht, duke përfunduar kështu procesin e polirimi. Cdo etapë polirimi me anë të diskut prej 3 µm, do të bëjë të mundur të merret një sipërfaqe e mostrës pas polirimit e kënaqshme.

Polirimi përfundimtar – Qëllimi i polirimit përfundimtar është për të larguar përfundimisht dëmtimet sipërfaqsore. Ai nuk duhet të përdoret për të larguar dëmtime të makinës prerëse dhe shlifimi plan.

Nëse dëmtimi nuk është larguar ende në këtë stad përfundimtar, kjo etapë e poliruar vrazhdë duhet të riparohet ose të ribëhet dhe një herë procesi i polirimit.

Pas pastrimit të mostrë së poliruar me alkol, e thajmë mostrnën në makinën tharëse.

Gjatë etapave të procesit të shlifimit dhe të polirimit, sipërfaqa e lëmuar vrojtohet në mikroskopin optik me dritë.

3.4.3. Brejtja kimike -Procesi kimik i brejtjes

Qëllimi i brejtjes është i dyfishtë. Së pari, operacionet metalografike të shlifimit dhe polirimit prodhojnë një shtresë të hollë shumë të deformuar në sipërfaqe, e cila largohet kimikisht gjatë procesit kimik të brejtjes kimike.

Së dyti, brejtësi atakon sipërfaqen me një preferncë për të atakuar zonat me energji më të lartë.

Kjo con në krijimin e relievit në sipërfaqe të mostrës, ku shihet prania e, orientime kristalore të ndryshme, kufijë kokrrizorë, precipitime, faza dhe difekte, të shquara nga mikroskopi optik me dritë.

Ka shumë brejtës të provuar dhe testuar në dispozicion por ekzistojnë çështje të sigurisë së detyrueshme lidhur me përgatitjen dhe përdorimin e të gjitha këtyre brejtësve.

Materiali brejtës i përdorur për brejtjen e sipërfaqes së mostrave Fe-Zn, ishte HNO₃ 0, 5% – 1% i përqëndruar për një kohëzgjatje prej 4-5 sekonda.

3.5. Procedurat e hulumtimit të mikroskopit optik me dritë

Duke përdorur mikroskopin optik me dritë NEOPHOT 30 Zeis Jena, në këtë studim janë skicuar karakteristikat thelbësore të mikrostrukturës së lidhjes metalike Fe-Zn pasprocesit të difuzion me anë të përpunimit termik, identifikim i cili u bë duke përdorur zmadhimin 25 x 10 e duke përdorur një mikron shënues.

Mikron shënues ka dhënë një shenjë të menjëhershëm të shkallës së përdorur dhe ka vënë në dukje zmadhimin mbi mikrostrukturën e mostrës Fe-Zn.. Kështu, një distancë prej 25 mikron mbi mostër do të shfaqet si 1,25 cm mbi skicën, për zmadhim x 250, të përdorur dhe mikron shënuesi shënon një vijë të gjatë 1,25 cm me një legjendë 25 mikron të shkruar në skaj të fotos së zonës së mikrostrukturës Fe-Zn të studiuar, për të treguar shkallën që është përdorur gjatë hulumtimit dhe për të nxjerr në pah cfarë vrojtohet në mikrostrukturën e përfshirë (figura 3.5).

Mikrostruktura e mostrës Fe-Zn në gjendje fillestare dhe të gjitha mostrave të lidhjes Fe-Zn, pas procesit të difuzionit me anë të përpunmit termik sipas kushteve të sipër përmendura (kapitulli 3.3.) është fotografuar me anë të mikrsoskopit optik me dritë.

Informacioni pamor i marrë nga fotot e mikrostrukturës së mostrave të pëpunuara Fe-Zn, ishte një dokumentim dhe ekzaminim i dobishëm dhe i vëmendshëm për procesin e difuzionit dhe të gjitha etapave të përpunimit termik të këtij studimi, si dhe përpilimin me saktësi, kontrroll, vërtetim dhe evidencë të rezulatateve dhe diskutimeve mbi këtë punë kërkimore studimore.



Figura 3.5. Pamje nga foto e mikrostrukturës së lidhjes Fe-Zn (mostra 38002), të marr nga mikroskopi optik me dritë

3.6. Procedura eksperimentale dhe përgatitja e mostrave për analizën ESMA

3.6.1.Pajisja: JXA 8800R/RL Electron Probe Micro Analyser, është e pasjisur me 5 spektometra (WDS) me kristal automatik të dispersonit të gjatësisë së valës, me sistem operativ HP-UX (UNIX) dhe një spektometër (EDS) të shpërndarjes të gjatësisë së valës, plotësisht të integruar me rreze x, për gjendjen e ngurtë të trupave, me një gamë 0.087 – 9.3 nm.

Ajo ka detektorë të elektroneve dytësor dhe të fshehur me rezolucion 6nm (WD 11nm, 35kV), të aftë të kapin imazhe në "kohë reale", nën kuadrin e zmadhimit x 40 to 300,000 (WD 11 mm).

Me një platformë automatike për mostrat, e aftë për akomodimin e mostrave me madhësi dhe forma të ndryshme, maksimumi 100mm x 100mm x 20mm and 100mm x 100mm x 50mm (deri në 6 seksione të hollë petrografik standarde).

Kjo pajisje është e aftë të bëjë analizë kimike në shkallë mikroni të materilave në gjendje të ngurtë, për elementët nga Be tek U, në një hapsirë prej 80mm x 80mm (JXA-8800R) dhe 90mm x 90mm (JXA-8800RL).

Duke kombinuar 5 kanalet e EDS dhe 5 spektometrat (WDS) të shpërndarjes të gjatësisë së valës, llogariten njëkohësisht hartat kimike gjysëm sasiore të më shumë se 10 elementëve.

Kjo pajisje është e lidhur me një kompiuter HP Apollo 9000/745i, stacion punues të imazhit artistik të elementëve në gjendje të ngurtë, të trajtës sasiore dhe cilësore dhe softe të analizës sipërfaqësore për shqyrtimin e elektronëve dytësor, të fshehur (të paspërhapur) dhe imazhe të hartave me rreze X.

3.6.2. Përgatitja e mostrës

Për të marrë rezulatete optimale duhet të qëndrojë në vakum prej të 10⁻⁶ torr. Ky mjedis mikroanalitik kërkon që sipërfaqa e mostrës të jetë e lëmuar, e sheshtë dhe e poliruara.

Për këtë qëllim, u bë për çdo mostër Fe-Zn përgatitj metalografike (Kap.3.4) në një sistem të automatizuar Multi-doser, si u përmend më lart, për të përftuar një sipërfaqe të hollë, e lëmuara dhe mirë poliruar, mbi të cilën mund të punohet qetësisht.

Për të patur një përçueshmëri të mirë të mostrave të shqyrturara, ato u veshën me një veshje me një material të përçueshëm. Një veshje tretje e avulluar me Ag, tretje e një metali fisnik, sputtering metalike, për të ndihmuar tufën e qëndrueshme elektronike.

3.6.3. Platforma e mostrave

Madhësia minimale e gjurmës, apo hapit është 0.5 µm. Shoqëruar me një gamë të gjerë të mostrave me madhësi të përcaktuar 75mm x 50mm x 25 mm.

Maksimalisht 6 mostra të lidhjes Fe-Zn u vendosën njëkohësisht në platformë.

Të gjitha mostrat Fe-Zn, të zgjedhura për punën sasiore u montuan në platformë nëmënyrë që të ishin pingul me tufën e elektroneve

Fe dhe Zn ishin materiale të qëndrueshëm nën bombardimet elektronike dhe kushtet e vakumit.

3.6.4. Procedura eksperimentale - matjet e profilit të përqendrimit.

Strategjia e analizës me mikroskop elektronik e seksioneve tërthor të mikrostrukturës së mostrë Fe-Zn, ishte identifikimi i elementëve të pranishëm në hartat e mikrostrukturës nën hulumtim të lidhjes Fe-Zn dhe shpërndarja e këtyre elementeve, dhe në vijim përcaktohej sasia e shpërndarjes së këtyre elementëve.

Paraprakisht spektrat EDS mblidheshin për të identifikuar të gjithë elementët e pranishëm me pëqëndrim më të madh se »0,1 përqind në peshë. Hartat EDS perfomoheshin për të gjithë elementët e pranishëm në lidhjen Fe-Zn që kishin një përqëndrim të konsiderueshëm. Së fundi, vija skanuese WDS ishte kryer në interavalet 0,50 µm dhe 1 µm, duke filluar 0,02 mm, 0,04 mm, 0,05 mm dhe 0,1 mm thellësi në brendësi të Hekuri duke kaluar trashësinë e veshjes, duke llogaritur për 20 sekonda cdo pik energjitik, për 200-900 pika matjeje. Analizat dhe hulumtimi me mikroskop elektronik u kryen duke përdorur një voltazh të përshpejtuar prej 20 kV.

3. 6. 5. Hartat e analizës fazore të bëra me rreze x me antë të ESMA

Një substancë kristalore gjeneron nga bashkëveprimi me rrezatimin mono-kromatik të rrezeve X, një shpërndarje me intesitet radial tipike për këtë substancë. Kjo duket nga pozicioni dhe intensiteti i reflektimit.

Depërtimi i spektrit difraktues ndodh përmes Difraktometrit sipas praktikës së Bragg-Brentano. Për matjet u përdor Diffraktometeri RD7. Tabela 3.6.5 tregon parametrat e matur.

| Rrezatimi | Kα, 20kV, 30mA |
|------------------------|----------------------------|
| Thellësia e depërtimit | 4-5µm |
| rrezatimi - Cu | |
| Hapsira e matjes 2θ | 20° – 90° |
| Gjerësia e hapit 20 | 0,1° |
| | η - Phase ς - Phase |
| Fazat e identifikuara | $δ_1$ - Phase Γ - Phase |

Tabela 3.6.5. Parametrat e matjes së analizës fazore

Analiza fazore me rreze X me anë të ESMA në këtë studim u bë vetëm për tre mostra të lidhjes Fe-Zn, mostrat 30004, 38025 dhe mostra 38002

4. Rezultatet e punës eksperimentale dhe Diskutime

4.1. Vrojtimi me anë të Mikroskopit me dritë, struktura e shtresave të difuzionit në sistemi Fe-Zn

Vrojtimi i Mikroskopit me dritë, e mikrostrukturës Fe-Zn pas përpunimit termik difuzues në temperaturën 300° dhe kohë të ndryshme: Figure 4.1.

- a) Emërtimi i mostrës : 300°C 01h
- b) Emërtimi i mostrës: 300°C 02h
- c) Emërtimi i mostrës: 300°C 03h
- d) Emërtimi i mostrës: 300°C 04h



d)

a)



25 µm
Vrojtimi i Mikroskopit me dritë, e mikrostrukturës Fe-Zn pas përpunimit termik difuzues në temperaturën 350° dhe kohë të ndryshme: Figura 4.1.1.

- a) Emërtimi i mostrës : 350°C 01h
- b) Emërtimi i mostrës: 350°C 02h
- c) Emërtimi i mostrës: 350°C 03h
- d) Emërtimi i mostrës: 350°C 04h





Vrojtimi i Mikroskopit me dritë, e mikrostrukturës Fe-Zn pas përpunimit termik difuzues në temperaturën 380° dhe kohë të ndryshme: Figura 4.1.2.

- a) Emërtimi i mostrës : 380°C 01h
- b) Emërtimi i mostrës: 380°C 02h
- c) Emërtimi i mostrës: 380°C 03h
- d) Emërtimi i mostrës: 380°C 04h









b)

Duke vlerësuar mikrostrukturën e hulumtuar, referuar diagramës fazore Fe-Zn, pikë së pari duhet të kujtojmë se shpejtësia me të cilën difuzojnë atomet e të dy llojeve të një lidhje/tretësire dyshe, nuk është i njëjtë. Matjet eksperimentale kanë treguar se elementi i cila ka pikën e shkrirjes më të ulët, difuzon më të shpejtë. Në rastin e sistemit hekurt - zink (shih seksionin 2.6.1), ka një rrjedhë më të madhe të atomeve të zinkut përkundrejt anës së hekurit se sa atomet e hekurit drejt anës së zinkut, duke formuar kështu shtresën e difuzionit Fe-Zn. Ana e djathtë e mostrës pëson humbje të masës, pasi ajo humbet më shumë atome se sa fiton, ndërsa ana e majtë e saj fiton në masë. Si rezultat i këtij transferimi mase, të dyja anët e mostrës Fe-Zn do të tkurren dhe zgjerohen respektivisht. Në metalet me strukturë kubike, sic është Fe, këto ndryshime vëllimore mund të jenë vetëm një pjesë e vogël e vëllimit e totali të sistemit.

Tkurrjet ose zgjerimet të cilat ndodhin në drejtimin perpendikular me sipërfaqen e shtresës së difuzionit nuk shkaktojnë ndonjë kufizim të dukshëm nga pjesa tjetër e mostrës, por ndryshimet përmasore të cilat ndodhin në drejtimin paralel me sipërfaqen e shtresës së difuzionit pengohen nga pjesa kryesore e metalit e cila shtrihet jashtë zonës së difuzionit. Efekti neto i këtij kufizimi është i dyfishtë: ndryshimet përmasore janë në kryesisht një përmasore (përgjatë aksit të zonës e cila shtrihet perpendikular me shtresën e difuzionit) dhe tashmë në zonën e difuzionit Fe-Zn, është krijuar një gjendje e tensionuar.

Konkluzionet për shpejtësinë difuzuese të hekurit ndikohen, nga prania e disa mbetjeve të ndryshme të hekurit të përqëndruara, në formë precipitimi, brenda një faze të vetme. Sa më pakë të jetë përqëndrimi i këtyre mbetjeve brenda një faze të vetme, aq më shpejtë difuzon Hekuri në Zink, duke zvogëluar në këtë mënyrë ndryshimet e përqëndrimeve midis dy metaleve.

Gjatë kohë që mostra e sistemit Fe-Zn, është përpunuar termikisht në një furrë me temperaturë izotermike 300°C, 350°C, 380°C, duke pasur parasysh diagramë fazore të kësaj lidhje, ndërmjet hekurit dhe zinkut ndodh një reaksion, apo reagim metalurgjik. Po cfarë ndodh, cfarë do të thotë kjo? Atomet e sipërfaqes së hekurit, me një strukturë kubike vëllim qëndërzuar, bashkëveprojnë me atomet e zinkut me një strukturë hekzagonal kompakte, që janë në gjendje të ngurrtë. Ky bashkëveprim sjell kështu procesin e difuzionit ndërmjet tyre.

Përvec efekteve të përmendura në paragrafet e mësipërme, një tjetër fenomen ndodh gjatë lëvizjes së të dy atomeve difuzues të llojeve dhe me shkallë të ndryshme difuzioni përgjatë këtij procesi. Ky fenomen lidhet drejtpërdrejtë me praninë e boshllëqeve tek metalet dhe lëvizjen e tyre gjatë procesit të difuzionit. Shpesh është vënë re që boshllëqet dhe poret që formohen në atë zonë të diffuzionit, shkaktojnë një rrjedhje mase.

Sa herë që një atom bën një kërcim, një boshllëk lëviz në drejtim të kundërt, kështu një zvogëlim jo i barabartë për të dy tipet e atomeve të Fe dhe Zn, rezulton një rrjedhë ekuivalente e boshllëqeve në drejtim të kundërt të rrjedhës së atomeve neto.

Atomet e hekurit me një rreze atomike, $r_{Fe} = 0,126$ [nm] më të ulët, lëvizin në drejtim të atomeve të zinkut me një rreze atomike $r_{Zn} = 0,133$ [nm] dhe atomet e zinkut migrojnë përkundrejt atyre të hekurit. Kështu, më shumë atome hekuri migrojnë në të djathtë të ndërfazës së difuzionit se sa atomet e zinkut tentojnë të zënë vendin e tyre, kështu ndodh një rrjedhë neto e boshllëqeve nga zona e pasuruar me atomet e Zn përkundrejt zonës së pasur me atome të Fe. Kjo lëvizje prish ekuilibrin dhe zvogëlon numrin e boshllëqeve në zonën e difuzionit të pasur me atome të Zn, duke rritur atë me atome të hekurit. Meqenëse përqëndrimi i boshllëqeve nuk ndikohet së tepërmi nga kushtet e rrjedhës, dhe numri i tyre përbën më së shumti një fraksion të vogël të numrit të atomeve, boshllëqet mund të krijohen në atë anë të sistemit dysh që fiton në masë dhe zvogëlohen nga ana e cila humbet në masë.

Rezultati është formimi i shtrese të ngurta "të përziera" midis atomeve të hekurit dhe zinkut, e drejtuar për nga ana e zinkut. Fotot e bëra me mikroskopin me dritë në figurat 4.1, 4.1.1 dhe 4.1.2 tregojnë efektin e procesit të difuzionit nga përpunimi termik e kryer, respektivisht në temperaturën 300 ° C, 350 ° dhe 380 ° C , për 1h, 2h, 3h dhe 4 orë, duke dalluar nga ndryshimi i ngjyrës së mikroskopit optik me dritë, hekurin α Fe, me një ngjyrë gri të errët, me ngjyrë të celët kokrrizat e zinkut η Zn dhe shtresën ndërmetalike të difuzionit të krijuar mes tyre, me një ngjyrë gri të mesme (demostrim figura 4.1.2 (a)). Kjo shtresë përmban atome të zinkut dhe të hekurit në përpjestime të veçanta, dhe quhet përbërja ndërmetalike e krijuar nga procesi i difuzionit të sistemit Fe-Zn, pas përpunimt termik në temperatura dhe kohë të ndryshme. Përzierja e atomeve të metaleve të ndryshme quhet lidhje dhe zona e shtresës së difuzionit që është formuar gjatë përpunimit termik është një lidhje ndëmetalike. Është pikërisht kjo zonë e kësaj lidhje, e cila përbën kufirin ndërmjet hekurit dhe materialit të zinkut.

Tensioni sipërfaësor dhe forcat e brendshme që egzistojnë ndërmjet dy metaleve, gjatë përpunimit termik të tyre me rritjen e temperaturës nga 300°C – 380°C dhe kohës nga 1h - 4h, shkaktojnë një plasaritje të brendshme e cila vazhdon përgjatë gjithë shtresës së difuzionit, në drejtim të anës së zinkut, ashtu sic është paraqitur dhe në foton e bërë me mikroskopin elektronik me dritë të ilustruara në Figurën 4.1.2 (a).

Zona në shtresën e difuzionit e cili ka pësuar hubje të masës, ndodhet nën tensionin shtypës dydimensional. Kjo fushë tensionesh mund të shkaktojë rrjedhje plastike, si dhe ndryshime strukturore që zakonisht shoqërohet me deformim plastik në temperaturë të lartë si dhe formim të nënstrukturave.

Zgjatimi relativ ndodh pikërisht në zonat e shtresës së difuzionit ku boshllëqet njihen si një faktor kontribues në formimin e hapsirave boshe.

Nëse ky zgjatim relativ kundërshtohet nga një tension hidrostatik shtypës që shfaqet në mostër gjatë përpunimit termik të saj, atëherë kjo gjë pengon formimin e boshllëqeve.

Epshmëria e shtresës së difuzionit varet nga faktorë sic janë madhësia e kokrrizave, orientimi kristalografik, temperatura, trashësia e shtresës së difuzionit si dhe përbërja e fazës së formuar ndërmetalike.

Trashësia e shtresës ndërmetalike të difuzionit varet esencialisht në temperaturën dhe kohën e përpunimit termik, në shkallën e përqendrimit të fazave ζ dhe δ_1 dhe mënyrën e ftohjes që është përdorur.

Për më tepër, në mikrostrukturën e mostrës Fe-Zn të përpunuar termikisht në 300 ° C për 1h - 4h, ashtu siç pritet dhe nga diagrama fazore Fe-Zn, u vërejt një fazë ζ (FeZn13) në shtresën ndërfazore të difuzionit të kvtij sistemi dysh në të gjitha kohët e përpunimit, rritja e të cilës pengohet nga prania e plasaritjes. Trashësia [x] e shtresës ndëmetalike të difuzionit në temperaturën 300 ° C rritet me rritjen e kohës së përpunimit nga 1h në 4 orë, në intervalet x = 0,018 mm to x = 0,034 mm (Figure 4.1).

Megjithatë, është vënë re që kjo fazë ndërmetalike e formuar është rritur më shpejtë dhe në një shkallë përqëndrimmi më të lartë në temperaturat e përpunimit termik 350°C dhe 380°C, në krahasim me temperaturën 300°C, për të njëjtën periudhë kohe.

Në figurën 4.1.3, është pasqyruar, trashësia [x] e shtresës së difuzionit si dhe rritja e fazës ζ fazën në varësi nga temperatura të ndryshme të përpunimit termik për të njëjtën kohë të përpunimit termik 4 orë, vëzhgimi me anë të mikroskopit optik me dritë.



a) Temperatura 300°C

b) Temperatura 350°C

c) Temperatura 380°C

Figure 4.1.3. Hulumtimi i mikroskopit optik me dritë, trashësia [x] e shtresës së difuzionit dhe rritja e fazës ζ në temperatura të ndryshme, për kohën 4 orë të përpunimit termik

Në mikrostrukturën e përpunuar termikisht në temperaturën 350° C, trashësia [x], e shtresës së difuzionit varion nga x = 0.038mm në x = 0,067mm, për 1h - 4h të përpunimit termik (Figure 4.1.1), më e madhe krahasuar me trashësinë e shtresës së difuzionit të krijuar në temperaturën 300° C.

Humlumtimi i Mikroskopit optik me dritë paraqet qartë varësinë e trashësisë së shtresës ndërmetalike të difuzionit, nga temperatura dhe koha, mostrat Fe-Zn të pëprunuar termikisht në temperaturën 380°C për 1h, 2h, 3h, 4h, Figura 4.1.2 (nga a në d).

Në parim trashësia [x] e shtresës së difuzionit me rritjen e temperaturës së përpunimit termik nga 300°C-350°C në 380°C, rritet ndjeshëm, duke u luhatur nga x = 0,05mm në x = 0,082mm. Faza e parë ndërkristalore e gjeneruar nga ana e zinkut, ishte faza kopakte ζ u pa që rritjes me rritjen e kohës së përpunimit termik nga 1h - 4h në temperaturën e lartë 380°C.

Fazat ekzistuese vijuese të vrojtuara ishin fazat jo kompakte δ_1 (Figura 4.1.2 (c), (d)), dhe faza Γ nga ana e hekurit me një ngjyrë gri të errët (Figura 4.1.4), në kohë të gjata të përpunimit termik 3h dhe 4h, por në zona të vogla të kufizuara të shtresës së difuzionit.



a) koha e pjekjes 3h

b) koha e pjekjes 4h

Figure 4.1.4. Hulumtimi me mikroskop optik me dritë i fazës Γ pahse për kohë të gjata të përpunimit termik në temperaturën e lartë 380°C

U vrojtua gjithashtu se rritja e fazave ndërmetalike, në lidhjen dyshe Fe-Zn, u dominua nga faza ζ në të gjitha temperaturat dhe kohët e këtij përpunimi termik, faza δ_1 për të gjitha kohët e përpunimit termik dhe ekzistenca e rritja e fazës Γ dominoi në kohë më të mëdha se 2h, dhe vetëm në temperatura të larta të përpunimit termik, 380°C.

Në princip cdo fazë mund të jetë fizikisht e izoluar. Ajo mund të ketë një strukturë kristalore dhe/ose përbërje kimike të ndryshme nga metalet Fe dhe Zn të kësaj lidhje.

4.1.1. Matjet e trashësisë së shtresës së difuzionit

Paraqitja e të gjithë shtresës së difuzionit në ciftin Fe-Zn realizohet nëpërmjet vrojtimit me mikroskopin optik me dritë, përgjatë zonave të shlifuara të shtresës së difuzionit. Hulumtimi i të gjithë shtresës së difuzionit të këtij eksperimenti, u bë me anë të analizës së mikroskopit optik me dritë, pas brejtjes.

Pas marrjes së fotove të mikrostrukturës me anë të një shkalle fotografimi standarte, si fillim u kalibrua pajisja mbi një sipërfaqe të pambuluar.

Referuar llogaritjeve, në një provë me trashësi shtrese (x) të njohur dhe nga grafiku (Profili i Përqëndrimit [Ma.%] i Fe dhe Zn, në varësi të thellësisë së depërtimit x [mm]), i secilës prej mostrave Fe-Zn pas procesit të difuzionit nga përpunimi termik, u krahasua dhe vlera më e kapshme pra, më e vogël e shtresës së difuzionit, gjithashtu u morë në konsideratë.

Nga të dyja rezultatet trashësia e të gjithë shtresës së difuzionit e cila u llogarit dhe u krahasua, rezultatet e të dy procedurave të analizës për përcaktimin e trashësisë së shtresës së difuzionit u përputhën plotësisht (figure 3.5.1).





Figura 3.5.1. Krahasimi i trashësisë së shtresës së difuzionit për mostrën Fe-Zn 38001: grafiku i Ilogaritjeve (matja e trashësisë së shtresës, x = 0,05mm – foto e mikrsotrukturës me anë të mikroskopit optik me dritë (trashësia e shtresës 50µm)

4.2. Llogaritjet me mikro-tufat elektronike të profilit të përqëndrimit dhe trashësisë së shtresësës së difuzionit

4.2.1. Materiali bazë Hekur – zink

Llogaritjet me mikro-rrezet elektronike të gjendjes fillestare të materialit bazë të ciftit Fe-Zn, jep konfirmimin e metodës së suksesëshme të prodhimit të kësaj mostre.

Në materialin bazë ndërmjet shtresave të hekurit dhe zinkut nuk kishte ndodhur aspak procesi i difuzionit gjatë procesit të mbushjes me material veshës.

Më poshtë ne mund të shohim profilin e përqëndrimit të marrë nga analiza me mikro-rrezet elektronike e materialit bazë në gjendje fillestare, të quajtur AZ.



Grafiku 4.2.1. Llograitjet me anë të ESMA të profilit të përqëndrimit të Fe – Zn AZ

Grafiku 4.1 demostron qartësisht një profil përqëndrimi të mprehtë pa ekzistencën e ndonjë faze metalike.

4.2.2. Llogaritjet e bëra me anë të ESMA të profilit të përqëndrimit pas procesit te difuzionit nga përpunimi termik

Nga llogaritjet e bëra me anë të ESMA të ciftit Fe – Zn në këtë studim, shtresa ndërmetalike hekur – zink, rezulton të ketë ndodhur difuzion i dyanshëm.

Llogaritjet e bëra në sipërfaqet e cdo mostre pas përgatitjes së saj (shih kapitullin 3.6.4.) duke identifikuar difuzionin e dyanshëm të elementëve të pranishëm, përhapjen e këtij difuzioni, si edhe vlerën sasiore të kësaj përhapjeje. Për materialet e ndryshme të pranishme Fe dhe Zn, rezulton të ketë thellësi depërtimi [mm] në të gjithë trashësinë e shtresës (x) [mm], e cila është llogaritur si një funksion i profilit të përqëndrimit [Ma.%], respektivisht për cdo temperaturë të procesit të difuzionit me përpunim termik 300°C, 350°C, 380°C për kohë të përpunimit termik nga 1h – 4orë.

<u>Temperatura 300°C</u>

Në grafikët 4.2, 4.2.1, 4.2.2, dhe 4.2.3 janë paraqitur llogaritjet me anë të të profilit të përqëndrimit në masë në përqindje e ciftit hekur-zink të mostrave nënshtruar përpunimit termik në temperaturën 300^oC për 1h, 2h, 3 dhe 4orë.

Përqëndrimi i zinkut dhe hekurit e shtresës ndërmetalike përkatësisht shënuar me ngjyrë rozë dhe blu në grafik, ndryshon profilin e tij në zonën e difuzionit.

Shtresa ndërkristalore si rezultat e procesit te difuzionit, pasurohet me faza të ndryshme të hekurit dhe zinkut, ndërmjet tyre dhe faza ndërmetalike ζ.

Në lakoren ngjyrë rozë që paraqet profilin e përqëndrimit të zinkut, shihet dhe prezenca e një plasaritje e krijuar në temperaturën 300°C për kohët e përpunimit termik prej 1h, 2h, dhe 3h, duke penguar në këtë mënyrë rritjen vijuese të shtresës ndërmetalike.

Vetëm për kohë të larta të përpunimit termik prej 4h, trashësia e shtresës shfaq një rritje dhe një profil të mirë.

Për cdo profil përqëndrimi të këtij cifti ne kemi matur trashësinë e shtresës x [mm], duke bërë diferencën ndërmjet pikave përfundimtare ndaj atyre fillestare.

Tabela 4.2.4, paraqet vlerën e thellësisë së depërtimit, trashësinë e shtresës së difuzionit x [mm] për kohët e përpunimit termik nga 1h – 4h.



Grafiku 4.2.2. Llogaritjet me anë të ESMA e profilit të përqëndrimit të mostrës Fe-Zn 30001 në varësi nga thellësia e depërtimit



Grafiku 4.2.2.1. Llogaritjet me anë të ESMA e profilit të përqëndrimit të mostrës Fe-Zn 30002 në varësi nga thellësia e depërtimit



Grafiku 4.2.2. 2.Llogaritjet me anë të ESMA e profilit të përqëndrimit të mostrës Fe-Zn 30003 në varësi nga thellësia e depërtimit



Grafiku 4.2.2.3. Llogaritjet me anë të ESMA e profilit të përqëndrimit të mostrës Fe-Zn 30004 në varësi nga thellësia e depërtimit

| Temperatura 300°C | | |
|-------------------|----------------|--|
| Koha e | Trashësia e | |
| përpunimit termik | shtresës së | |
| [h] | difuzionit (X) | |
| | [mm] | |
| 1 | 0,018 | |
| 2 | 0,035 | |
| 3 | 0,02 | |
| 4 | 0,034 | |

Tabela 4.2.2.4. Vlera e trashësisë së shtresës (x) , për temperaturën 300°C

• Temperatura 350°C

Llogaritjet me anë të ESMA të profilit të përqëndrimit në masë në përqindje të ciftit hekur – zink tregojnë që me rritjen e temperaturës së përpunimit termik në 350°C, trashësia e shtresës së difuzionit do të rritet.

Në lidhje me këtë grafikët 4.2.5, 4.2.6, 4.2.7 dhe 4.2.8, paraqesin varësinë nga temperatura dhe koha e trashësisë [x], së shtresës ndërmetalike të difuzionit, e cila rritet në krahasim me trashësinë e kësaj shtrese difuzioni të përftuar në gjatë përpunimit termik në temperaturën 300°C.



Grafiku 4.2.2.5. Llogaritjet me anë të ESMA e profilit të përqëndrimit të mostrës Fe-Zn 35001 në varësi nga thellësia e depërtimit



Grafiku 4.2.2.6. Llogaritjet me anë të ESMA e profilit të përqëndrimit të mostrës Fe-Zn 35002 në varësi nga thellësia e depërtimit

Faza ndërkristalore e pranishme e identifikuar nga ana e zinkut ishte faza ζ , ashtu sic dhe pritej referuar diagramës fazore të sistemit Fe-Zn. Për kohët e përpunimit termik nga 1h – 4h tregohet qartë në grafikët 4.2.5, 4.2.6, 4.2.7, 4.2.8, prania e plasaritjes dhe pengimin apo ndalimin e difuzionit të dyanshëm ndërmjet hekurit dhe zinkut, që sjell kjo plasaritje e krijuar si pasojë e inherencës së paqëndrueshmërisë lidhur me ndikimin e tensionit të brendshëm dhe të jashtëm si një faktor i paqëndrueshmërisë dhe fenomeneve të tjera në lidhje me ndryshimin e ndryshimit të fazës së ngurtë.

Tabela 4.2.9, paraqet vlerën e trashësisë së difuzionit x [mm], për kohët e përpunimit termik 1h – 4h.



Grafiku 4.2.2.7. Llogaritjet me anë të ESMA e profilit të përqëndrimit të mostrës Fe-Zn 35003 në varësi nga thellësia e depërtimit



Grafiku 4.2.2.8. Llogaritjet me anë të ESMA e profilit të përqëndrimit të mostrës Fe-Zn 35004 në varësi nga thellësia e depërtimit

| Temperatura 350°C | | |
|---------------------------------|---|--|
| Koha e përpunimit termik [h] | Trashësia e shtresës së difuzionit (X) [mm] | |
| 1 | 0,038 | |
| 2 | 0,045 | |
| 3 | 0,055 | |
| 4 | 0,067 | |

Tabela 4.2.2.4. Vlera e trashësisë së shtresës (x) , për temperaturën 350°C

• Temperatura 380°C

Ndërsa në temperaturën 350°C trashësia e shtresës ndërmetalike të difuzionit rritej, në temepraturën 380°C ajo ka vlerën më të madhe të saj, (tabela 4.2.14).

Paraqitet kështu një profil përqëndrimi pothuajse i mprehtë (me majë), me ekzistencën e fazës ζ , për kohët e përpunimit termik 1h - 2h (grafikët 4.2.10, 4.2.11) si dhe fazat ndërmetalike ζ , δ_1 dhe Γ për kohët e përpunimit termik 3h dhe 4h, duke treguar kështu varësinë e drejtpërdrejtë nga temperatura më e lartë dhe koha më e madhe e difuzionit, të shtresës së krijuar të procesit të difuzionit.

Të dy grafikët 4.2.12 dhe 4.2.13 tregojnë prezencën e këtyre fazave përgjatë lakoreve të profileve të përqëndrimit të hekurit dhe zinkut, të shtresës së difuzionit.



Grafiku 4.2.2.10. Llogaritjet me anë të ESMA e profilit të përqëndrimit të mostrës Fe-Zn 38001 në varësi nga thellësia e depërtimit



Grafiku 4.2.2.11. Llogaritjet me anë të ESMA e profilit të përqëndrimit të mostrës Fe-Zn 38002 në varësi nga thellësia e depërtimit



Grafiku 4.2.2.12. Llogaritjet me anë të ESMA e profilit të përqëndrimit të mostrës Fe-Zn 38003 në varësi nga thellësia e depërtimit



Grafiku 4.2.2.3. Llogaritjet me anë të ESMA e profilit të përqëndrimit të mostrës Fe-Zn 38004 në varësi nga thellësia e depërtimit

| Temperatura 380°C | | |
|---------------------------------|---|--|
| Koha e përpunimit termik [h] | Trashësia e shtresës së difuzionit (X) [mm] | |
| 1 | 0,05 | |
| 2 | 0,06 | |
| 3 | 0,067 | |
| 4 | 0,082 | |

Tabela 4.2.2.4. Vlera e trashësisë së shtresës (x) , për temperaturën e difuzionit 380°C

4.3 Varësia e katrorit të trashësisë së fazës (x) nga koha e përpunimit

Siç e përmendëm më lart në seksionin 4.2 për të theksuar varësinë e trashësisë së fazës (x) në katror, të shtresës ndërmetalike të difuzionit, nga koha e përpunimit, për këto variabla u hartua grafiku i mëposhtëm. Kjo varësi për temperaturën e punës 300°C tregon se me rritjen e kohës trashësia e fazës rritet linearisht (grafiku 4.3.1.), një rezultat karakteristik i pritshëm i difuzionit, bazuar në ligjin e dytë të Fick-ut.

Vlerat e trashësisë së fazës në katror (X²) për 1h, 2h, 3h dhe 4h përshkruhen në tabelën 4.3.1. Pas temperaturës së përpunimit të difuzionit 300°C, siç është parë dhe nga vëzhgimi me mikroskopit optik dhe analiza e fazës e bërë me ESMA, reaksionet kimike hekur - zink të cilat sigurojnë transportin e shpejtë të tyre, rriten duke krijuar fazën ndërkristalore ζ të pasuruar me zink dhe hekur.

Temperatura 300°C

- X aksi: Koha [h]
- **Y** aksi: Thellesia e penetrimit X² [mm²]



Grafiku 4.3.1. Varësia e katrorit të trashësisë së fazës (x) nga koha e përpunimit, në temperaturën 300 ° C

Për kohë të shkurtër përpunimi termik prej 1 orë në 2 orë, grafiku 4.3.1. demonstron efektin e trashësisë së fazës (x), që rritet nga 0,000324 mm² në 0,001225 mm² me një varësi lineare $X \sim t$, për shkak të ligjeve të transportit të masës dhe lëvizjes atomike, strukturës kristalore të tyre, apo mekanizmit të vakancës dhe fenomene të tjera të

pranishme të rëndësishme që ndodhin gjatë përpunimit termik në procesin e difuzionit hekur - zink .

Pas rritjes së kohës së përpunimit nga 2 orë në 3 orë, për të njëjtën temperaturë, ne shohim një devijim dhe zvogëlim të trashësisë së fazës në katror në një vlerë prej 0, 0004 mm ². Për kohë më të gjata përpunuese prej 4h, shihet një varësi më e madhe, duke rritur trashësinë e shtresës së difuzionit në vlerën 0,001156, në krahasim me kohën përpunuese prej 3h.

| Temperatura 300 ° C | | |
|------------------------|-----------------------------------|--|
| Koha e përpunimit [h] | X ² [mm ²] | |
| 1 | 0,000324 | |
| 2 | 0,001225 | |
| 3 | 0,0004 | |
| 4 | 0,001156 | |

Tabela 4.3. 1. Vlerat të trashësisë së fazës (X ²), për kohën e përpunimit 1h - 4h, në temperaturën 300 ° C

Nga ekuacioni i kësaj varësie lineare të X² kundrejt t, në grafikun 4.3, ne jemi në gjendje të përcaktojmë vlerën e koeficientit të rritjes së fazës.







Grafiku 4.3.2 tregon një varësi lineare të trashësisë së fazës (X), nga koha e përpunimit e procesit të difuzionit, në temperaturën 350 ° C.

Shihet se efekti i rritjes së kohës së përpunimit nga 1 orë në 4 orë po rrit vlerat e depërtimit hekur- zink në shtresën ndërfazore Fe -Zn.

Koha më e lartë e përpunimit prej 4h, jep vlerën më të lartë të rritjes së fazës ζ dhe si dhe trashësisë për të gjithë shtresën e difuzionit ndërmetalik .

Në tabelën 4.3.3, janë demonstruar vlerat trashësisë së fazës (X ²) për kohët përpunuese 1h, 2h, 3h dhe 4h.

Në të njëjtën mënyrë, nga ekuacioni i linjës, për temperaturën e pjekjes së difuzionit 350°C, u përcaktua koeficienti i rritjes së fazës.

| Temperatura 350 ° C | | | |
|---------------------|-----------------------------------|--|--|
| Koha e pjekjes [h] | X ² [mm ²] | | |
| 1 | 0,001444 | | |
| 2 | 0,002025 | | |
| 3 | 0,003025 | | |
| 4 | 0,004489 | | |

Tabela 4.3.3. Vlerat e trashësisë së fazës (X ²), për kohën e përpunimit 1h - 4h, në temperaturën 350 ° C

Rezultatet në grafikun 4.3.4 si më poshtë, ilustrojnë varësinë e katrorit të trashësisë (X ²), përkundrejt kohës së përpunimit, për temperaturën më të lartë të punës 380 ° C në këtë studim.

Këto rezultate të difuzionit reciprok hekur - zink për fazat ζ , Γ , $\kappa \alpha i \delta_1$ të pranishme në shtresën e difuzionit ndërmetalik në temperaturën 380 ° C, pajtohen shumë mirë me ligjet e njohura të difuzionit, të rritjes së fazës në varësi nga koha e përpunimit termik dhe temperatura.

Në temperaturën 380 °C kjo varësi tregon një trashësi më të madhe të fazës duke rritur në mënyrë lineare ndaj rritjes së kohës së përpunimit prej 1h, 2h 3h dhe 4h.

Vlerat përkatëse të rritjes së fazës në katror, demonstrohen në tabelën 4.3.5.

Koeficienti i rritjes së fazës për temperaturën 380°C u përcaktua në të njëjtën mënyrë si për dy temperaturat e mësipërme.



Grafiku 4.3.4 .Varësia e trashësisë së fazës (X 2) nga koha e përpunimit, temperatura 380 ° C

| Temperatura 380 ° C | | |
|---------------------|-----------|--|
| Koha e pjekjes [h] | X ²[mm ²] | |
| 1 | 0,0025 | |
| 2 | 0,0036 | |
| 3 | 0,004489 | |
| 4 | 0,006724 | |

Tabela 4.3. 5. Vlerat e trashësisë së fazës (X ²) për kohën e përpunimit 1h - 4h, në temperaturën 380 ° C

Trashësia e shtresës së difuzionit së çiftit Fe-Zn rritet në të njëjtën mënyrë lineare me kohën e përpunimit, por nëse krahasojmë varësinë e saj në tre temperaturat e përpunimit 300 °C, 350 °C dhe 380 °C të përdorura në këtë studim, ne konkludojmë se rritja e trashësisë së shtresës difuzuese varet gjithashtu dhe nga temperatura e përpunimit termik.

Ky informacion tregohet në grafikun 3.4.6 për të gjitha temperaturat e përdorura në këtë studim, duke u paraqitur me njgyra të ndryshme sipas secilës temperaturë.

Sidoqoftë, kjo varësi nga temperatura e trashësisë së shtresës ishte e njohur dhe nga matja e profilit të përqendrimit të çiftit hekur-zink. Pra, në marrëveshje me këto fakte të llogaritura, mund të themi që koha më e lartë prej 4h dhe temperatura 380 °C, japin trashësinë më të lartë të shtresës së difuzionit ndërmetalik hekur - zink.

Temperatura 380 ° C, 350 ° C, 300 ° C, Grafiku X 2= f (t)





Grafiku 3.4.6. Varësia e trashësisë së fazës së difuzionit në temperaturat 300 °C, 350 °C, 380 °C nga koha dhe temperatura e përpunimit termik

4.4. Llogaritja e koeficientit të rritjes së fazës ζ dhe energjisë së aktivizimit

Nga ekuacionet e grafikët e varësisë lineare të X^2 kundrejt t (seksioni 4.3), kemi përcaktuar vlerat e koeficientit të rritjes së fazës për çdo temperaturë përpunuese të difuzionit .

Siç e përmendëm më lart (seksioni 4.1) në temperaturën 380 °C fazat Γ dhe δ_{\perp} janë në zona të kufizuara të shtresës së difuzionit, kështu që llogaritjet e mëposhtme i referohen fazës ζ , në të dy temperaturat 300 °C dhe 350 °C.

Vlerat k të fazës ζ për temperaturën 300°C, 350°C dhe 380°C demonstrohen në tabelën 4.4.

| Temperatura [° C] | Temperatura [K] | K ⁽ [m ² / s] |
|-------------------|-----------------|-------------------------------------|
| 300 | 573 | 5,555 x 10 - |
| 350 | 623 | 3,055 x 10 - |
| 380 | 653 | 4,166 x 10 - |

Tabela 4.4. Vlera k e fazës ζ, për temperaturën 300 °C, 350 °C, 380 °C

Sipas ligjeve të Fick-ut, siç dihet, koeficienti i difuzionit është gjithashtu në varësi të përqendrimit, kështu që koeficienti i rritjes së fazës $k \in q$ ë përcakton shpejtësinë e rritjes së fazës, është në proporcion me koeficientin e difuzionit të kësaj faze ndërmetalike hekur - zink:

$$k = f(D) \tag{47}$$

Gjithashtu ne dimë që koefiçenti i difuzionit në trupat e ngurtë, që normalisht shkon sipas grafikut të Arrhenius-it, e ekuacioneve të difuzionit, ka marrëdhënie reciproke me koeficientin k, të rritjes së fazëz ζ :

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \quad \Leftrightarrow \quad k = k_0 \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \tag{48}$$

Duke marrë parasysh shpërndarjen e hekurit dhe zinkut në shtresën e difuzionit dhe matjen e thellësisë së depërtimit të fazës ζ (seksioni 4.3):

$$X = \sqrt{D \cdot t} \tag{49}$$

Duke kryer logaritmin e të dyja anëve të ekuacionit (48):

$$\ln\left(\frac{k}{k_0}\right) = \left(-\frac{Q}{R}\right) \cdot \frac{1}{T} \quad \rightarrow \text{ku} \quad R = 8.31 \frac{J}{\text{mol} \cdot K} \tag{49}$$

ne llogarisim vlerën e *lnk* , për tre temperaturat e përpunimit 300 °C, 350 °C dhe 380 °C, të shprehur në 1 / T [K] (tabela 4.4).

Grafiku i *lnk* ndaj 1 / T jep një vijë të drejtë me pjerrësi - Q / k, siç ilustrohet në grafikun 4.4.2. Ky lloj grafiku njihet si një grafik Arrhenius.

| Temperatura [K] | 1/T | ln k ː |
|-----------------|----------|----------------|
| 573 | 0.001745 | - 30,520593193 |
| 623 | 0.001605 | - 28,815191292 |
| 653 | 0.001531 | - 28,505690137 |

Tabela 4.4. 1. Vlera In k e fazës ζ, për temperaturat 300 ° C, 350 ° C, 380 ° C





Grafiku 4.4.2. Grafiku Arrhenius i lidhjes Fe-Zn

Nga ekuacioni (49) dhe ekuacioni i vijës Arrhenius masim energjinë e aktivizimit të difuzionit shumëfazor hekur - zink.

$$-\frac{Q}{R} = -9775,4 \qquad \Rightarrow \qquad Q = 81233,574 \approx 81,234 \frac{kJ}{mol}$$
(50)

Në çiftin Fe-Zn, procesi i difuzionit shfaq të njëjtën vlerë të energjisë së aktivizimit, Q, në diapazonin e matjeve të bëra; kjo shpreh fuqishëm se mekanizmi që kontrollon këtë vlerë është i njëjtë gjatë gjithë intervalit difuzues së sistemit Fe-Zn.

4.5 Llogaritja e koeficientëve të difuzionit të fazës ζ

Kursi i rritjes së shtresës së difuzionit varet nga shumë faktorë, por kryesisht mbi nga trashësia e mostrave dhe koeficientët e difuzionit në faza individuale. Sidoqoftë, ajo ndikohet kryesisht nga shpejtësia dhe nga shkalla e rritjes së përqendrimit në fazën qendrore e cila kontrollohet nga difuziviteti.

Prandaj, përqendrimi i fazës ζ në shtresën e difuzionit arrihet shumë shpejt për çdo trashësi mostre, për të gjitha temperaturat dhe kohët e përpunimit të përdorura gjatë procesit të difuzionit. Kështu, rritja e shtresës së difuzionit është e dukshmë përgjatë anëve të çdo faze për secilën temperaturë të përpunimit termik.

Koeficienti i difuzionit për këtë fazë, për temperaturat 300°C, 350°C dhe 380°C është llogaritur në seksionin 4.4.

Duke përdorur këtë llogaritje, koeficienti i difuzuionit i fazës ndërmetalike ζ fazë mund të llogaritet për çdo temperaturë të përpunimit sipas ekuacioneve sa më poshtë :

$$k_{DFe}^{\xi} = \frac{D_{Fe}^{\xi} - (C_{FeII} - C_{FeI})}{C_{FeI}}$$
(51)

Vlerat e koeficientit të difuzionit të fazës ζ , për secilën temperaturë të përpunimit termik demonstrohen në tabelën 4.5.

| Temperatura [° C] | Koeficienti i difuzionit të faza ζ [m ²s -] |
|-------------------|--|
| 300 | 5,2217 x 10 -16 |
| 350 | 2,867 x 10 -15 |
| 380 | 3,9104 x 10 -15 |



Duke krahasuar vlerat e koeficientëve të difuzionit të fazës ζ të marrë nga llogaritjet e mësipërme për temperaturat e punës 300°C, 350°C, 380°C, shihet qartë varësia e këtij koeficienti nga temperatura e përpunimit për difuzionin shumë fazor të çiftit hekur - zink.

Ashtu si parashikohej regjimi i përpunimit termik në temperaturën 380°C (për kohë të gjatë të përpunimit termik) ishte regjimi më i mirë për difuzionin shumëfazor të çiftit hekur - zink, duke shfaqur vlerën më të lartë të koeficientit të difuzionit të fazës ζ .

4.6. Analiza e energjisë dispersive me rreze X (EDX)

Për të qenë në gjendje të përcaktojmë profilet e difuzionit hekur - zink, me parametrat e kërkuar u bë e mundur analiza e enrgjisë dipsersive me rreze X.

Për hulumtimin e profilit të difuzionit me anë të analizës EDX u zgjodhën mostrat 30004, 38002 dhe 38025.

Hulumtimet paraprakë me anë të spektrave EDS për të dy grupet e mostrave të ekzaminuara treguan se të pranishëm në mikrostrukturën e tyre ishin vetëm materialet e pastër Fe dhe Zn. Hulumtimi i profilit të difuzionit me anë të analizës sasiore të linjës u krye për një kulm karakteristikë të fluoreshencës me rreze X duke përftuar hartat EDS të elementëve. Këto harta shfaqin një pamje të mirë dhe të larmishme të shtresës së difuzionit.

Piqet Ka janë përdorur për çiftin difuzues hekur- zink.

Ekzaminimi i trashësisë së shtresës së difuzionit u krye me një mikrometër përmes vijës së matjes në zonën e matjes.



Figura 4.6 . Foto marrë nga zona e matjes e analizës fazore, me ESMA

Çdo fazë e pranishme në sistemin dysh Fe-Zn demonstrohet në hartë me një ngjyrë të ndryshme, duke bërë dallimin e materialeve bazë dhe fazave të identifikuara në shtresën difuzive të zonës matëse. Niveli i intensitetit të ngjyrave në rritje, në anën e djathtë të hartës

përfaqëson intensitetin e përqendrimit të secilës fazë të pranishme, duke u rritur me errësimin e ngjyrës.

Harta e elementëve demonstron se fazat ndërmetalike hekur - zink të krijuara gjatë procesit të difuzionit janë shpërndarë nëpër të gjithë shtresën e difuzionit të testuar në këtë studim. Këto linja skanimesh gjithashtu konfirmojnë përqendrimet e larta të hekurit dhe zinkut në zona të caktuara të treguara në këto harta. Për më tepër, ato demonstrojnë se ky përqendrim i lokalizuar është pothuajse i njëjtë në të gjithë mostrat Fe - Zn, por më i theksuar në shfaqet në mostrat me temperaturë më të lartë të përpunimit termik . Ky kontrast mund të shihet duke krahasuar profilet në ekzemplarët e regjimit 30004 (figura 4.6.1) me profilet Fe-Zn në ekzemplarët e regjimit 30025 (figura 4.6.2) të hartave me rreze X të analizës sipërfaqësore të tyre. Gjithashtu mund të vihet re nga analizat fazore e mostrave 38002 (figura 4.6.3) dhe 38025 (figura 4.6.4) ndërmjet krahasimit për kohë të shkurtra apo të gjata të përpunimit termik, për të njëjtin regjim temperature.





Figura 4.6.1. Harta e analizës sipërfaqësore me rrezeX e mostrës 30004

Figure 4.6.2. Harta e analizës sipërfaqesore me rreze X e mostrës 38025



Figure 4.6.3. Harta e analizës sipërfaqësore me rreze X e mostrës 38002



Figure 4.6.4. Harta e analizës sipërfaqësore me rreze X e mostrës 38025

Hekuri, Fe shfaqet në ngjyrë të kuqe në këtë analizë dhe zinku, me një ngjyrë të verdhë. Analiza e Zn pranë ndërfaqes Fe/Zn tregoi një përqendrim të dukshëm e të lartë të Fe që shtrihet deri në disa mikronë përkundrejt Zn.

Siç pritej, hartat e analizës sipërfaqësore zonale të mostrave të përpunuara termikisht nën kohë të shkurtra, si 2h dhe 4h për të dy temperaturat 300° C, 380° C, njohin, shfaqin e masin vetëm fazën ζ të pranishme në shtresën ndërmetalike difuzive.

Ndërsa, për temperaturë të lartë të procesit të difuzionit dhe kohë të gjatë të përpunimit termik në mikrostrukturën e mostrës 38025 (figura 4.6.5), janë njohur dhe shihen të gjitha fazat e përshkruara në literaturë të shtresës Fe-Zn, që janë ζ , δ_{\perp} , Γ , η , ashtu sic janë shfaqur edhe gjatë egzaminimeve të përmendura më sipër me anë të mikroskopit optik dhe rezultatet e ESMA (seksioni 4.1, seksioni 4.2).





Faza më e madhe ζ , e pranishme në shtresën e difuzionit për të gjitha kohët dhe temperaturat e procesit të difuzionit, paraqitet me ngjyrë të verdhë në hartat e analizës sipërfaqësore me rreze X të mostrës 38025 dhe përqendrimet e fazave Γ dhe δ paraqiten përkatësisht me ngjyrë rozë dhe ngjyrë blu (figura 4.6.6).



Figura 4.6.6. Difuzioni shumëfazor në sistemin dysh Fe - Zn, pas përpunimit termik difuzues në temperaturë 380 ° C, për 25 orë

Figura përfundimtare 4.6.6 demonstron difuzionin shumëfazor në sistemin dysh hekur - zink për temperaturë të lartë 380°C dhe kohë të gjatë 25h të përpunimit termik difuzues.

Kjo gjë është në përputhje gjithashtu dhe me diagramin fazor Fe-Zn, me profilin e përqendrimit të shtresës difuzive ndërmetalike Fe-Zn të krijuar si dhe analizën sipërfaqe sasiore me rreze X të kryer gjatë egzaminimeve të shtresës difuzive ndërmetaklike Fe-Zn në këtë studim.

5. Konkluzione

 Pas procesit te perpunimit termik, kalitjes difuzuese te lidhjes dyshe Fe-Zn, vëzhgimi me anë të mikroskopit optik dhe hulumtimi me pajisjen ESMA evidentoi në mikrostrukturën e lidhjes egzistencën e fazave ζ, δ dhe Γ, në pritshmëri dhe sipas diagramës së gjendjes së kësaj lidhje.

• U evidentua dhe vërtetua që rritja e trashësisë së fazës së difuzionit [x], ishte proporcionale me rrënjën katrore të kohës së procesit të kalitjes difuzuese.

• Nga llogaritjet e bëra, konstantja e rritjes së fazës $k(\zeta)$, rezultoi të kishte vlerën më të lart gjatë gjithë procesit të difuzionin shumëfazor të sitemit Fe-Zn, kjo referuar dhe profilit të përqendrimit, kompatibel me diagramën fazore të sistemit.

 Krahasimi i vlerës së koeficentit të difuzionit për fazën ζ të marrë nga llogartjet për çdo temperature të kalitjes difuzuese 300°C, 350°C, 380°C evidenton varësinë e këtij koeficenti nga temperatura për lidhjen Fe-Zn.

 Ashtu siç pritej temperatura e kalitjes 380°C (dhe kohë të gjata të përpunimit) rezultoi kushti më i mirë për efektivitetin e procesit të difuzionit shumëfazor për sistemin dysh Fe -Zn, duke shfaqur vlerën më të lartë të koeficinetit të difuzionit të fazës ζ.

6. Literatura Referencë

- [1] Diffusion. ENGR45 Materials Engineering. Spring 2004. (<u>www.google</u> search-pdfarticle).
- [2] Materials Engineering Science. Ch 7, Difusion MESc. 5025. Herve Marond.(<u>www.google</u> search 2005).
- [3] Realstructure Defect phenomena: Diffusion.(www.google search-pdf-article 2005).
- [4] Atoms movements, diffusion and mass transport in solids. Jean Philibert, Septembre 1991
- [5] Atomic diffusion in metals and alloy.Version 2.1.Andrew Green, Jan G Jones (MATTER); Humphreys (University of Manchester UMIST, R.Machnezie (Open University)
- [6] Diffusion in condensed matter. Jörg Käger, Paul Heitjans, Reinhold Haberlandt [Eds.].1998.
- [7] Formation and growth of intermetallic phases in binary diffusion couples. Diffusion in ordered alloys. C. P. Chen, Y. A. Chang. EMPMD Monograph Series.
- [8] Introduction of Materials Science for Engineers. Ch 5, Diffusion MSE 201. Dept. of Materials Science and Engineering, University of Tennessee. (<u>www.google</u> search 2005).
- [9] Atomare Betrachtung der diffusion.Sprungranten, Leerstellen und Zwischengitteratom Wanderung. (<u>htpp://www.techfak.unikiel.de/matwis/amat/def_en/kap_3/illustr/t3-2-4.html</u>)
- **[10]** Diffusion entlang Korngrenzen und freien Oberflächen. Diffusion 7. (<u>www.google</u> search-pdf-article, 2005).
- [11] Phase digrams of binary iron alloys. Monograph series on alloy phase digrams 9. Edited by Hiroaki Okamoto. ASM International, April 1993.
- [88] R.J. Borg, G.J. Dienes, An Introduction to Solid State Diffusion, Academic Press Inc., New York (1988).
- [12] Handbook of grain and interphase boundary diffusion data. Kaur I, Gust W, Kozma L Volume 2.
- [13] Diffusion mechanisms in metals. Defect and diffusion Forum, G. Neumann. Vols.66-99 (1989), pp. 43-64.
- [14] Interplay of diffusion and interface processes in multiphase diffusion. Defect and diffusion forum. J. Philibert. Vols. 95-98 (1993), pp. 493-506.
- [15] Interdiffusion in binary aluminium alloys and atom size effects. Defect and diffusionY. Minamino, T. Yasuda, H. Araki, T. Yamane. Vols. 66-99 (1989), pp. 1251-1256.

- [16] Reactive diffusion. Defect and diffusion, J. Philibert. Vols. 66-69 (1989), pp. 995-1014.
- [17] Diffusion mechanisms in metals. Defect and diffusion, G. Neumann. Vols. 66-99 (1989), pp. 43-64.
- [19] I. Richter and M. Feller-Kniepmeier: "Diffusion of Zn in □□-Fe Single Crystals", phys. stat. sol. (a), 68 (1981), 289-300.
- [20] Roberte.E.Red-Hill. Physical Metallurgy Principles. 1991.

[21] Theodor Heumann.Diffusion in Metallen: Grundlagen, Theorie, Vorange in Rein metallen und Legierungen.Berlin

7. Shtojcë

| | \bigcirc | 25001 | \bigcirc | 25002 | | 25003 |
|------------------|------------|-------|------------|-------|------------|-------|
| Temperatur 250⁰C | \bigcirc | 25004 | \bigcirc | 25009 | | 25016 |
| | \bigcirc | 25025 | \bigcirc | 25036 | | |
| Temperatur 300ºC | | 30004 | | 30009 | | 30016 |
| | \bigcirc | 30001 | \bigcirc | 30002 | \bigcirc | 30003 |
| | \bigcirc | 30025 | \bigcirc | 30036 | | |
| | | 35016 | \bigcirc | 35025 | \bigcirc | 35004 |
| Temperatur 350ºC | \bigcirc | 35009 | \bigcirc | 35003 | | 35001 |
| | | 35002 | | 35036 | | |
| | \bigcirc | 38001 | \bigcirc | 38002 | | 38003 |
| Temperatur 380ºC | \bigcirc | 38004 | \bigcirc | 38009 | \bigcirc | 38016 |
| | | 38025 | | 38036 | | |