

Universiteti Politeknik i Tiranës Fakulteti i Inxhinierisë Matematike dhe Inxhinierisë Fizike Departamenti i Inxhinierisë Fizike

HULUMTIMI I SJELLJES DIFUZIVE TË PËRLIDHJEVE BAKËR – ZINK

Disertanti

Udhëheqësit

Adhurim HOXHA

Prof. Dr. Dr. h.c. Heinrich OETTEL

Prof. Dr. Tatjana MULAJ

Disertacion për mbrojtjen e gradës shkencore "Doktor i Shkencave"

Tiranë, 2013

Pjesa eksperimentale e punimit të paraqitur, është realizuar në **Institutin e Shkencës së Materialeve** (Fakulteti i Shkencës dhe Teknologjisë së Materialeve), Universiteti Teknik Bergakademie Freiberg, Gjermani, në periudhën 2010 – 2013.

I jam shumë mirënjohës **Shërbimit Gjerman për Këmbim Akademik** (DAAD), mbështetja financiare e të cilit, mundësoi qëndrimin tim në Freiberg.

Pasqyra e Lëndës

Abstrai	KT		1
Mirënjo	OHJE		2
LISTA E S	Simb	OLEVE	3
Kapitulli	i 1.	Hyrje	5
Kapitulli	i 2.	Bazat Teorike të Difuzionit në Metale	8
2.1	For	mat e Difuzionit në Metale	8
2.2	Teo	ria Makroskopike e Difuzionit	.10
2.2.	.1	Ligjet e Fikut në një Mjedis Izotropik	.10
2.2.	.2	Ligjet e Fikut në një Mjedis Anizotropik	.12
2.3	Teo	ria Atomike e Difuzionit – Teoria e Rrugës Rastësore	.13
2.3.	.1	Relacioni i Ajnshtajn - Smolukovskit	.15
2.3.	.2	Faktori i Korrelacionit	.15
2.3.	.3	Procesi i Kërcimit Atomik	.16
2.4	Mel	kanizmat e Difuzionit	.18
2.4.	.1.	Mekanizmi i Ndërnyjeve	.19
2.4.	.2	Mekanizmi i Vakancave	.20
2.5	Var	ësia e Koeficientit të Difuzionit nga Temperatura	.22
2.6	Disa	a Rregulla Empirike për Difuzionin	.23
2.6.	.1	Koeficientet e Difuzionit në Pikën e Shkrirjes	.23
2.6.	.2	Entalpia e Aktivizimit dhe Temperatura e Shkrirjes	.25
2.6.	.3	Përdorimi i Rregullave Empirike mbi Difuzionin	.26
2.7	Inte	rdifuzioni dhe Efekti i Kërkëndallit	.27
2.7.	.1	Interdifuzioni	.27
2.7.	.2	Efekti i Kërkëndallit	.31
2.8	Dift	uzioni Shumëfazor	.33
Kapitulli	i 3.	Diagrama Fazore e Sistemit Cu-Zn	.38
Kapitulli	i 4.	Metodologjia e Hulumtimit	.41
Kapitulli	i 5.	Pjesa Eksperimentale	.44
5.1	Përg	gatitja e Çiftit Difuziv Bakër/Zink	.44
5.1.	.1	Shtypja për Pllakëzim	.45

	5.1.2	Materiali Strehues	47
5.2	2 1	Përgatitja e Çiftit Difuziv Tunxh γ/Bakër	49
	5.2.1	Elektrodepozitimi i Bakrit në Tunxhin γ	50
5.3	3]	Procesi i Trajtimit Izotermik (Pjekjes Difuzive)	50
5.4	•]	Përgatitja Metalografike e Kampionëve	51
5.5	5]	Mikroskopia me Dritë	54
5.6	5	Analizatori me Mikrosondë Elektronike (EPMA)	55
Kapit	tulli	6 – Rezultatet Eksperimentale	58
6.1]	Rezultatet e Mikroskopisë me Dritë	58
	6.1.1	Çifti Difuziv Cu/Zn	58
	6.1.2	Çifti Difuziv Tunxhi γ/Cu	62
6.2	2]	Përftimi i Profileve të Përqëndrimit (EPMA)	65
6.3	3]	dentifikimi i Fazave Nëpërmjet EPMA	71
64	Ar	aliza Sasiore e Procesit të Difuzionit	75
0.1	1 11		
0.1	6.4.1	Varësia e Katrorit të Trashësisë së Fazës nga Koha Difuzive	75
	6.4.1 6.4.2	Varësia e Katrorit të Trashësisë së Fazës nga Koha Difuzive Llogaritja e Koeficientëve të Difuzionit	75 83
	6.4.1 6.4.2 6.4.3	Varësia e Katrorit të Trashësisë së Fazës nga Koha Difuzive Llogaritja e Koeficientëve të Difuzionit Energjia e Aktivizimit për Difuzionin e Zinkut	75 83 85
Kapit	6.4.1 6.4.2 6.4.3 tulli	 Varësia e Katrorit të Trashësisë së Fazës nga Koha Difuzive Llogaritja e Koeficientëve të Difuzionit Energjia e Aktivizimit për Difuzionin e Zinkut 7. Diskutime, Konkluzione dhe Sugjerime 	75 83 85 87
Kapit 7.1	6.4.1 6.4.2 6.4.3 tulli	 Varësia e Katrorit të Trashësisë së Fazës nga Koha Difuzive Llogaritja e Koeficientëve të Difuzionit Energjia e Aktivizimit për Difuzionin e Zinkut 7. Diskutime, Konkluzione dhe Sugjerime Zgjedhja e Çiftit të Përshtatshëm Difuziv 	75 83 85 87 87
Kapit 7.1 7.2	6.4.1 6.4.2 6.4.3 tulli	 Varësia e Katrorit të Trashësisë së Fazës nga Koha Difuzive Llogaritja e Koeficientëve të Difuzionit Energjia e Aktivizimit për Difuzionin e Zinkut 7. Diskutime, Konkluzione dhe Sugjerime Zgjedhja e Çiftit të Përshtatshëm Difuziv Fë Dhënat mbi Difuzionin 	75 83 85 87 87 87 88
Kapit 7.1 7.2	6.4.1 6.4.2 6.4.3 tulli 2 7.2.1	 Varësia e Katrorit të Trashësisë së Fazës nga Koha Difuzive Llogaritja e Koeficientëve të Difuzionit Energjia e Aktivizimit për Difuzionin e Zinkut 7. Diskutime, Konkluzione dhe Sugjerime Zgjedhja e Çiftit të Përshtatshëm Difuziv Fë Dhënat mbi Difuzionin Fazat Intermetalike në Zonën Difuzive 	75 83 85 87 87 87 88 88
Kapit 7.1 7.2	6.4.1 6.4.2 6.4.3 tulli 2 7.2.1 7.2.2	 Varësia e Katrorit të Trashësisë së Fazës nga Koha Difuzive Llogaritja e Koeficientëve të Difuzionit Energjia e Aktivizimit për Difuzionin e Zinkut 7. Diskutime, Konkluzione dhe Sugjerime Zgjedhja e Çiftit të Përshtatshëm Difuziv Fë Dhënat mbi Difuzionin Fazat Intermetalike në Zonën Difuzive 	75 83 85 87 87 87 88 88 88
Kapit 7.1 7.2	6.4.1 6.4.2 6.4.3 tulli 2 7.2.1 7.2.2	 Varësia e Katrorit të Trashësisë së Fazës nga Koha Difuzive Llogaritja e Koeficientëve të Difuzionit Energjia e Aktivizimit për Difuzionin e Zinkut 7. Diskutime, Konkluzione dhe Sugjerime Zgjedhja e Çiftit të Përshtatshëm Difuziv Fë Dhënat mbi Difuzionin Fazat Intermetalike në Zonën Difuzive Parametrat e Aktivizimit Krahasimi me Vlerat e Literaturës 	75 83 85 87 87 87 88 88 88 88
Kapit 7.1 7.2	6.4.1 6.4.2 6.4.3 tulli 2 7.2.1 7.2.2 7.2.2	 Varësia e Katrorit të Trashësisë së Fazës nga Koha Difuzive Llogaritja e Koeficientëve të Difuzionit Energjia e Aktivizimit për Difuzionin e Zinkut 7. Diskutime, Konkluzione dhe Sugjerime Zgjedhja e Çiftit të Përshtatshëm Difuziv Fë Dhënat mbi Difuzionin Fazat Intermetalike në Zonën Difuzive Parametrat e Aktivizimit Krahasimi me Vlerat e Literaturës Difuzioni në Intermetalikë 	75 75 83 85 87 87 88 88 88 90 91
Kapit 7.1 7.2 7.3	6.4.1 6.4.2 6.4.3 tulli 2 7.2.1 7.2.2 7.2.2 7.2.3	 Varësia e Katrorit të Trashësisë së Fazës nga Koha Difuzive Llogaritja e Koeficientëve të Difuzionit Energjia e Aktivizimit për Difuzionin e Zinkut Diskutime, Konkluzione dhe Sugjerime Zgjedhja e Çiftit të Përshtatshëm Difuziv Fë Dhënat mbi Difuzionin Fazat Intermetalike në Zonën Difuzive Parametrat e Aktivizimit Krahasimi me Vlerat e Literaturës Difuzioni në Intermetalikë Vlerat e Përftuara nga Eksperimenti dhe Vlerat e Pritshme 	75 75 83 85 87 87 88 88 88 90 91 91
Kapit 7.1 7.2 7.3	6.4.1 6.4.2 6.4.3 tulli 2 7.2.1 7.2.2 7.2.3 1 7.3.1 7.3.2	 Varësia e Katrorit të Trashësisë së Fazës nga Koha Difuzive Llogaritja e Koeficientëve të Difuzionit Energjia e Aktivizimit për Difuzionin e Zinkut 7. Diskutime, Konkluzione dhe Sugjerime Zgjedhja e Çiftit të Përshtatshëm Difuziv Fë Dhënat mbi Difuzionin Fazat Intermetalike në Zonën Difuzive Parametrat e Aktivizimit Krahasimi me Vlerat e Literaturës Difuzioni në Intermetalikë Difuzioni në Intermetalikë Vlerat e Përftuara nga Eksperimenti dhe Vlerat e Pritshme 	75 75 83 85 87 87 87 88 88 88 90 91 91 91 94
Kapit 7.1 7.2 7.3 7.4	6.4.1 6.4.2 6.4.3 6.4.3 1 2 7.2.1 7.2.2 7.2.3 1 7.3.1 7.3.2	 Varësia e Katrorit të Trashësisë së Fazës nga Koha Difuzive Llogaritja e Koeficientëve të Difuzionit Energjia e Aktivizimit për Difuzionin e Zinkut 7. Diskutime, Konkluzione dhe Sugjerime Zgjedhja e Çiftit të Përshtatshëm Difuziv Fë Dhënat mbi Difuzionin Fazat Intermetalike në Zonën Difuzive Parametrat e Aktivizimit Vlerat e Aktivizimit Difuzioni në Intermetalikë Difuzioni në Intermetalikë Difuzioni në Intermetalikë Sugjerime për Vazhdim të Mëtejshëm të Studimit 	75 75 83 85 87 87 87 88 88 90 91 91 91 94 95

ABSTRAKT

Difuzioni midis dy metaleve shpesh shoqërohet me formimin e një ose më shumë komponimeve intermetalike. Kjo dukuri përshkruhet nën titullin "*difuzion shumëfazor*", emërtim që e vë theksin në aspektin difuziv të procesit. Difuzioni shumëfazor shoqëron një shumllojshmëri të gjerë dukurish të tjera, që i takojnë fizikës së trupit të ngurtë, metalurgjisë dhe shkencës së materialeve.

Elementët difuzivë të përdorur në eksperiment, janë bakri dhe zinku. Për shkak të ndryshimit të konsiderueshëm midis temperaturave të shkrirjes së dy elementëve të mësipërm, për studimin e procesit të difuzionit shumëfazor midis tyre, kemi përdorur dy çifte të pafundme difuzive: çiftin difuziv Cu/Zn, përftuar nëpërmjet teknikës së pllakëzimit dhe çiftin difuziv tunxhi γ /Cu, përftuar nëpërmjet elektrodepozitimit të bakrit në tunxhin γ . Gjatë eksperimetit janë përdorur tetë temperatura të ndryshme trajtimi izotermik (pjekje difuzive), që variojnë nga 250°C deri në 380°C, për çiftin e parë difuziv (Cu/Zn) dhe nga 500°C deri në 650°C, për çiftin e dytë difuziv (tunxhi γ /Cu). Për secilën nga temperaturat e pjekjes, kemi përdorur gjashtë kohë të ndryshme pjekjeje, që variojnë nga 1 orë deri në 32 orë, kushtëzuar nga çifti përkatës difuziv.

Nga mikroskopia me dritë dhe profilet e përqëndrimit, të përftuara nëpërmjet analizës me mikrosondë elektronike, u vu re prania e tri fazave intermetalike ε , γ dhe β , në përputhje me diagramën fazore të sistemit bakër – zink.

Duke studiuar varësinë e katrorit të trashësisë së fazës nga koha difuzive (ligji i rritjes parabolike të fazës), kemi llogaritur konstantet e rritjes së çdo faze intermetalike që shfaqet në zonën difuzive.

Njohja e konstanteve të rritjes së secilës fazë intermetalike dhe zbatimi i analizës Matano, mundëson llogaritjen e koeficientëve të interdifuzionit për elementin më të shpejtë në çift – zinkut.

Duke studiuar varësinë e logaritmit natyror të koeficientit të difuzionit nga i anasjellti i temperaturës së trajtimit izotermik, kemi llogaritur energjitë e aktivizimit për difuzionin, në secilën prej fazave intermetalike të zhvilluara gjatë procesit të difuzionit shumëfazor.

Llogaritja e energjive të mësipërme të aktivizimit për difuzionin në secilin nga intermetalikët e shfaqur në zonën difuzive, mundëson arritjen e përfundimeve korrekte mbi mekanizmat dominues të difuzionit në fazat intermetalike. Ky përfundim, përmbush në fakt, edhe pritshmëritë dhe qëllimin kryesor të punimit.

MIRËNJOHJE

I jam shumë mirënjohës udhëheqësve të mi, **PROF. DR. DR. H.C. HEINRICH OETTEL** (*Instituti i Shkencës së Materialeve*, TU-Bergakademie Freiberg) dhe **PROF. DR. TATJANA MULAJ** (Universiteti Politeknik i Tiranës), për udhërrëfimin, mbështetjen dhe kohën që më kanë kushtuar. Vërejtjet dhe këshillimet e tyre të vazhdueshme, në lidhje me aspektet teorike dhe ato praktike të këtij punimi, kanë siguruar njohuritë thelbësore dhe të rëndësishme, që më kanë ndihmuar në përfundimin e kësaj teze.

I jam gjithashtu shumë mirënjohës **DR. RER. NAT. DIETRICH HEGER** (Instituti i Shkencës së Materialeve, TU-Bergakademie Freiberg) ekspertiza e të cilit në mikrosondën elektronike dhe përvoja shumë e gjatë në fushën e difuzionit, siguruan një mbështetje të fuqishme për këtë punim. Entuziazmi i tij në diskutimin sa më të detajuar të aspekteve të ndryshme të procesit të difuzionit, kanë qenë një burim konstant frymëzimi për mua.

Dua t'i shpreh mirënjohjen time **DI WERNER NEUBERT**, manaxher i Uzinës Saksone të Metaleve, Freiberg (Sächsisches Metallwerk Freiberg) i cili me dashamirësinë e tij, sponsorizoi materialet bazë (bakër dhe zink) të eksperimentit.

Një falenderim i veçantë shkon për **Dr. CLAUDIA DOMMASCHK** (Instituti i Teknologjisë dhe Fonderisë, TU-Bergakademie Freiberg), e cila ishte përgjegjëse për përgatitjen e tunxhit γ dhe për **Dr. HARTMUT BOMBACH** (Instituti i Metalurgjisë jo-Ferrite, TU-Bergakademie Freiberg), i cili ishte përgjegjës për elektrodepozitimin e bakrit në tunxhin γ .

Dëshiroj të falenderoj gjithashtu të gjithë asistentët në *Laboratorin e Metalografisë*, të Institutit të Shkencës së Materialeve, veçanërisht *DIPL-ING (FH) ANGELIKA MÜLLER* and *Ms. KATRIN BECKER*, për ndihmën e tyre në aspekte të ndryshme të përgatitjes metalografike të kampionëve.

Ka shumë njerëz të tjerë të cilët do doja t'i falenderoja nga Instituti i Shkencës së Materialeve. Mes tyre do të veçoja *Ms. BEATE VULPIUS* për ndihmën e saj me shkresurinat burrokratike dhe *DIPL.-ING UWE GUBSCH*, administratorin e rrjetit kompjuterik.

Një falenderim i veçantë dhe një mirënjohje e thellë shkon për prindërit e mi, bashkëshorten time *ANILA* dhe dy vajzat e mia *ANRI* dhe *GLENDA*, për dashurinë pa fund dhe mbështetjen, gjatë gjithë këtyre viteve.

Së fundi, nuk mund të rri pa përmendur mbesën time **D**AJLA dhe nipin tim **B**RIAN, të cilët në momente pushimi, gjithmonë më ofruan fjalitë dhe lodrat e duhura për shlodhje.

LISTA E SIMBOLEVE

- *D* koeficient i difuzionit ose difuziviteti i grimcave difuzuese
- $D_A^{A^*}$ koeficienti i difuzionit vetjak të gjurmuesit A^*
- $D_A^{C^*}$ koeficienti i difuzionit të papastërtisë C^* (ose koeficienti i difuzionit të atomeve të huaja)
- D_A^I koeficienti i brendshëm i difuzionit të përbërëses A të një përlidhjeje binare
- \widetilde{D} koeficienti i interdifuzionit
- *D*⁰ faktori i frekuencës (ose faktori paraeksponencial)
- ΔH entalpia e aktivizimit për difuzionin
- *Q* entalpia e aktivizimit për difuzionin
- J_x fluksi i grimcave difuzive (fluksi i difuzionit)
- *C* dendësia numerike e grimcave difuzive (përqëndrimi)
- Γ shpejtësia e kërcimit (numri i kërcimeve në njësinë e kohës)
- v^0 frekuenca (faktori) e përpjekjes për kërcim
- k_B konstantja e Bolcmanit
- *T* temperatura absolute
- *R* konstantja e gazeve
- t koha difuzive
- $\langle R^2 \rangle$ zhvendosja mesatare kuadratike
- f faktori i korrelacionit
- ΔG energjia e lirë e Gibsit për aktivizimin
- H^M entalpia e migrimit atomik
- S^M entropia e migrimit atomik
- G^M energjia e lirë e Gibsit për migrimin atomik
- C_{1V}^{eq} përqëndrimi relativ i monovakancave të një kristali në ekuilibër termik
- G_{1V}^F energjia e lirë e Gibsit për formimin e monovakancës
- S_{1V}^F entropia e formimit të një monovakance
- H_{1V}^F entalpia e formimit të një monovakance
- ΔS entropia e difuzionit
- g faktori gjeometrik
- a parametri i rrjetës

- T_{sh} temperatura e shkrirjes
- η ndryshorja e Bolcmanit
- x_M pozicioni i planit Matano
- ΔX_i trashësia e fazës *i*
- k_i konstantja e rritjes së fazës i
- $C_{i,j}$ përbërja e ekuilibrit (në përqindje atomike) në anën *i* të ndërfaqes i/j
- $\widetilde{D}_{i,j}$ koeficienti i difuzionit në fazën *i* pranë ndërfaqes i/j
- $D(T_{sh})$ koeficient i difuzionit vetjak në pikën e shkrirjes

Kapitulli 1. Hyrje

Me *difuzion shumëfazor* i referohemi çdo procesi, në të cilin difuzioni midis një ose më shumë llojeve të ndryshme kimike, mundëson formimin e një ose më shumë komponimeve intermetalike [1]. Pavarësisht nga ky emërtim, një aspekt shumë i rëndësishëm që shoqëron procesin, është edhe ai i reaksioneve kimike, që çojnë në formimin e këtyre komponimeve [1,5].

Përmirësimi i materialeve ekzistuese dhe zhvillimi i materialeve të reja, shpesh bazohen pikërisht në formimin e një produkti të ngurtë (p.sh, komponim intermetalik), në ndërfaqen midis dy lëndëve fillestare. Për këtë arsye, kinetikat e formimit në gjendjen e ngurtë, të komponimeve shtresore intermetalike, janë me interes jo vetëm për shkencëtarët e materialeve, por edhe për fizikanët e metaleve apo ato të trupit të ngurtë, kimistët, metalurgët si dhe për specialistët në fushën e korrozonit, veshjeve mbrojtëse, saldimit dhe mikroelektronikës. Shpeshherë, difuzioni shumëfazor përdoret edhe për ndërtimin e diagramave fazore të sistemeve dyshe (binare). Këto janë arsyet e rëndësisë teknologjike që paraqet difuzioni shumëfazor.

Përveç kësaj, studimi i tij ka një rëndësi po kaq të madhe edhe nga një këndvështrim më bazik, pasi në shumicën e rasteve, difuzioni shumëfazor shoqërohet me një shumllojshmëri pyetjesh, për të cilat akoma nuk ekzistojnë përgjigje të përshtatshme e korrekte [3,6,20].

Në vazhdim le të rendisim problematikat që do të trajtojmë në këtë punim.

1. Një prej metodave klasike të studimit të difuzionit shumëfazor, është propozuar nga Zaith (*SEITH*) [18,19]. Pas përgatitjes së një çifti difuziv të pafundëm, ai i nënshtrohet një trajtimi izotermik (pjekje difuzive). Në përfundim të procesit, pritet shfaqja e fazave intermetalike të pranishme në diagramën fazore të elementëve difuzivë. Pyetja që shtrojmë është: "A mund të përdorim përqasjen klasike të propozuar nga Zaith, për një analizë sasiore të parametrave difuzivë të një çifti të pafundëm?". Në përgjithësi, përgjigja që marrim në literaturë është po, por situata vazhdon të mbetet shumë e paqartë [1,3,5] dhe rezultate të shumta eksperimentale, ngrenë një sërë pikëpyetjesh që ende presin një përgjigje:

- a shfaqen tërë fazat e pritshme, apo disa prej tyre mungojnë?
- a rriten fazat me përqëndrimet e pritshme?
- a shfaqen komponime që nuk priten?
- a është parabolike kinetika e rritjes, siç pritet në një proçes të kontrolluar nga difuzioni, apo janë të mundura varësi të tjera kohore, si për shembull, varësia lineare?

2. Sistemi dysh bakër – zink, që është përzgjedhur për studim, përmban një sërë veçorish që do t'i rendisim në vazhdim. Në këtë rast pyetja që shtrojmë është: "A mund ta përdorim metodën e përmendur më lart, për sistemin bakër – zink?". Për studimin e difuzionit shumëfazor në sistemet dyshe, janë realizuar një numër shumë i

madh punimesh, por referuar fazave intermetalike që zhvillohen gjatë difuzionit shumëfazor në sistemin bakër – zink, të dhënat nga literatura, ose mungojnë, ose nuk janë sistematike. Në diagramën fazore të këtij sistemi binar, janë të pranishme katër faza intermetalike dhe është fakt i njohur, që formimi i intermetalikëve të brishtë në ndërfaqen e çiftit difuziv, është një problem mjaft serioz [6,63,25]. Referuar diagramës fazore bakër – zink, pyetja e shtruar më lart, mund të riformulohet ndryshe: "A mund të përftojmë të dhëna sasiore mbi difuzionin shumëfazor, në një sistem me faza intermetalike që karakterizohen nga rajone të gjëra homogjeniteti?

Edhe pas shumë vitesh studimesh tërësore mbi difuzionin vetjak në metalet e pastër, akoma vazhdojnë diskutime rreth mekanizmit të saktë të difuzionit dhe parametrave thelbësorë që luajnë rol në këtë proces [5,6]. Përveç kësaj, sjellja që karakterizon difuzionin vetjak të një metali, duket se kushtëzohet nga struktura e tij kristaline: metalet f.c.c. dhe ato b.c.c sillen në mënyra të ndryshme [10,17]. Kështu, pavarësisht nga numri shumë i madh i studimeve, problemi mbetet akoma i pazgjidhur edhe në rastin "e thjeshtë" të metaleve të pastër.

Atëherë, ç'duhet të presim për difuzionin shumëfazor që shoqërohet me rritjen e komponimeve intermetalike, kur dimë që ato shfaqen në një varietet strukturash kristaline? Strukturat e tyre mund të karakterizohen nga një rregullsi e plotë atomike, deri në temperaturën e shkrirjes, por ato mund të shoqërohen edhe me një transformim rregullsi – çrregullsi, pa arritur në temperaturën e shkrirjes; shpeshherë, në temperatura të larta, intermetalikët shoqërohen edhe me transformime në struktura të ndryshme kristaline.

Për të ofruar përgjigje të sakta e të përshtatshme, duhet menduar mbi mekanizmat dominues të difuzionit shumëfazor që shoqërohet me rritjen e fazave intermetalike. Jo vetëm kaq, por kushtet e difuzionit apo mekanizmat e tij, nuk mbeten unike brenda rajoneve të gjëra të homogjenitetit që karakterizojnë intermetalikët në shqyrtim. Për këtë arsye, nuk mund të pohojmë *a priori* se kushtet dhe mekanizmat difuzivë janë të njëjtë me ato që karakterizojnë difuzionin vetjak të bakrit dhe zinkut apo difuzionin e bakrit të pastër në zink të pastër.

3. Një tipar tjetër i rëndësishëm i intermetalikëve, që meriton vëmendje, është prania e lartë e defekteve që i karakterizon ato [12,5]. Rrjedhimisht pyetja e shtruar në këtë rast është: "**Si ndikojnë në procesin e difuzionit, strukturat e ndryshme të defekteve në fazat intermetalike?**".

Disa intermetalikë shfaqen në një zonë të gjërë përbërjesh, ndërkohë që komponime të tjera, kufizohen në një përbërje të vetme (komponimet linjë). Një numër intermetalikësh ekzistojnë edhe në përbërje jostekiometrike. Disa intermetalikë formojnë vakanca strukturore në përbërjet jostekiometrike, ndërsa komponime të tjera i akomodojnë atomet shtesë në nënrrjeta "të gabuara". Rrjedhimisht, kur krahasojmë një komponim intermetalik me tjetrin, ndryshimet janë të konsiderueshme.

Intermetalikët që shtrihen në rajone të gjëra homogjeniteti, siç është rasti i intermetalikëve në shqyrtim, shfaqin struktura të shumllojshme defektesh. Ato mund të jenë vakanca, ndërnyje ose defekte antipozicion (antisait). Kjo do të thotë që

komponimet intermetalike jostekiometrike janë struktura me një përqëndrim të lartë defektesh. Rrjedhimisht, për të shpjeguar sjelljen e tyre difuzive, duhet konkluduar mbi strukturën dominuese të defekteve në sistemin bakër – zink.

Në përfundim të paraqitjes së çështjeve që do të adresojmë në këtë punim, le të paraqesim edhe një koment të fundit: Nuk gabohemi nëse themi që numri i studimeve mbi difuzionin në intermetalikë, është një rend madhësie më i vogël se ai mbi difuzionin vetjak në metale të pastër. Për më tepër, studimet e përqëndruara në aspekte të tilla që shoqërojnë difuzionin në intermetalikë, si shkalla e çrregullsisë atomike në temperatura të larta apo formimi i vakancave, janë gjithashtu të rralla [5].

Të paktën një aspekt i difuzionit në intermetalikë është i sigurtë dhe ky është që problemi mbetet akoma i pazgjidhur deri në një masë shumë të madhe [11,12,6] dhe se sjellja difuzive ndryshon në thelb nga njëri komponim tek tjetri.

Kapitulli 2. Bazat Teorike të Difuzionit në Metale

Difuzioni mund të përcaktohet si mekanizmi nëpërmjet të cilit lënda transportohet për në ose përmes lëndës [1,2]. Difuzioni në trupat e ngurtë luan një rol shumë të rëndësishëm në fusha të ndryshme të shkencës së materialeve. Për shembull, gjatë trajtimeve termike, rishpërndarja e substancës së tretur prodhon mikrostruktura të cilat i japin materialit vetitë e kërkuara; një rëndësi të veçantë në këtë proces, ka të kuptuarit se si apo sa shpejt ndodh kjo rishpërndarje [5,11,12].

Ndoshta, çdo lloj trupi i ngurtë është studiuar, të paktën një herë, për sjelljen e tij difuzive. Në këtë kuptim, është e pamundur që në këtë përmbledhje teorike, të mund të paraqesim të gjitha rezultatet e arritura.

Në këtë kapitull, vëmendjen do ta përqëndrojmë mbi difuzionin vëllimor (*në rrjetë*) në sistemet njëshe (*unare*) ose dyshe (*binare*). Difuzioni në sitemet treshe (*ternare*) shoqërohet me ndërlikime, të cilat nuk do t'i trajtojmë këtu. Gjithashtu, gjatë paraqitjes së përfundimeve të përgjithshme mbi teorinë e difuzionit vëllimor, nuk do të përshkruajmë difuzionin përgjatë kufijve të kokrrizave dhe dislokimeve.

2.1 Format e Difuzionit në Metale

Difuzioni Vetjak. Difuzioni i atomeve *A* në një element të ngurtë *A*, quhet *difuzion vetjak*. Le t'i referohemi kampionit të një metali të pastër, i cili i nënshtrohet një trajtimi termik. Megjithëse atomet brenda kampionit difuzojnë me një shpejtësi që varet nga temperatura e trajtimit termik, nga pikëpamja makroskopike, duket se nuk ndodh gjë. Për të *vëzhguar* makroskopikisht procesin e difuzionit, në kampion duhet të vendoset një gradient përqëndrimi. Në rastin e studimeve me *gjurmues* të difuzionit vetjak, si i tillë përdoret një izotop A^* i të njëjtit element. *Koeficienti i difuzionit vetjak të gjurmuesit* $D_A^{A^*}$, përftohet nga zgjerimi difuziv i një shpërndarjeje fillestare gjeometrikisht të ngushtë.

Lidhja midis koeficientit të difuzionit vetjak të gjurmuesit dhe mekanizmit atomik të difuzionit është dhënë nga relacioni i Ajnshtajn-Smolukovskit (*EINSTEIN-SMOLUCHOWSKI*) – shih në vazhdim.

Në një përlidhje apo komponim binar homogjen $A_X B_{1-X}$, mund të përcaktohen dy koeficientë të difuzionit vetjak të gjurmuesit (për atomet gjurmues A^* dhe B^*). Koeficientët përkatës të difuzionit vetjak të gjurmuesve, shënohen me simbolet $D_{A_X B_{1-X}}^{A^*}$ dhe $D_{A_X B_{1-X}}^{B^*}$. Në përgjithësi, koeficientët e mësipërm të difuzionit nuk janë të barabartë, sepse në një përlidhje apo komponim të caktuar, njëri përbërës mund të jetë më i lëvizshëm se tjetri. Ndryshimi i tyre varet nga struktura kristaline e materialit, nga mekanizmi atomik që mundëson difuzionin dhe nga vetë përbërësit. Natyrisht, dy koeficientët e mësipërm, janë gjithashtu funksione të temperaturës e shtypjes dhe varen nga përqëndrimi. **Difuzioni i Papastërtive**. Difuzioni i një elementi kimikisht të ndryshëm nga matrica (apo materiali pritës), në këtë të fundit, quhet *difuzion i papastërtisë*. Përqëndrimi i papastërtisë duhet të jetë i ulët, në mënyrë që në kampionin që i nënshtrohet difuzionit, të mos vendoset ndonjë gradient i përbërjes kimike.

Në proceset e difuzionit të papastërtive, kjo e fundit luan rolin e gjurmuesit. Gjatë studimit të difuzionit të një substance të tretur gjurmuese C^* në një tretës monoatomik A ose në një tretës binar homogjen $A_X B_{1-X}$, përftohen koeficientët e difuzionit të gjurmuesit, përkatësisht $D_A^{C^*}$ dhe $D_{A_X B_{1-X}}^{C^*}$. Këto koeficientë quhen *koeficientë të difuzionit të papastërtive* ose, në disa raste, edhe *koeficientë të difuzionit të atomeve të huaja*.

Meqë papastërtia (ose gjurmuesi) ndodhet gjithmonë në një tretësirë të ngurtë të qëndrueshme, ajo shpesh njihet edhe me termin substancë e tretur dhe koeficienti përkatës i difuzionit, shpesh quhet edhe *koeficient i difuzionit të substancës së tretur në një tretësirë të pafundme*.

Difuzioni Kimik ose Interdifuzioni. *Difuzioni kimik*, i cili në rastin e tretësirave binare me zëvendësim, njihet edhe si *interdifuzion*, është procesi ku difuzioni ndodh në praninë e një gradienti kimik në përbërje. Për studimin e interdifuzionit në përlidhjet binare, çiftet e difuzionit formohen ose prej dy elementësh nga një tretësirë e ngurtë e vazhdueshme ose prej dy përlidhjesh homofazore me përbërje të ndryshme ($A_X B_{1-X}$ dhe $A_Y B_{1-Y}$) brenda së njëjtës fushë fazore. Zakonisht trashësitë e anëtarëve të çiftit zgjidhen të mëdha në krahasim me largësinë mesatare të difuzionit. Më pas, secili prej anëtarëve të çiftit mund të konsiderohet si gjysmë i pafundëm.

Në rastin më përfaqësues, një metal i pastër A vihet në kontakt me një metal të pastër B dhe në temperatura të larta, mundësohet difuzioni. Megjithëse si atomet e metalit A dhe ato të metalit B lëvizin, përftohet vetëm një profil përqëndrimi, le të themi ai i metalit A (profili i përqëndrimit për metalin B, nuk përmban ndonjë informacion shtesë). Koeficienti i difuzionit që mund të përftohet nga profili eksperimental i përqëndrimit me anë të analizës Bolcman-Matano (*BOLTZMANN-MATANO*) – për sistemet pa ndryshim vëllimi, ose me anë të analizës Zaue-Fraiz (*SAUER-FREISE*) – për sistemet me ndryshim vëllimi, emërtohet *koeficient i interdifuzionit* dhe paraqitet simbolikisht me simbolin \tilde{D} . Ky koeficient *i vetëm* mjafton për të përshkruar evoluimin e profili të përqëndrimit në çift. Për shkak të efekteve që vijnë nga prania e gradientit të përbërjes kimike, në përgjithësi, koeficienti i interdifuzionit nuk është i barabartë me atë të difuzionit vetjak [66]. Për shkak të domethënies së tij praktike, koeficienti i interdifuzionit është ai të cilit i referohen më së shumti, manualet me të dhëna përmbledhëse mbi vetitë e metaleve.

Koeficientët e brendshëm të difuzionit D_A^I dhe D_B^I , përshkruajnë difuzionin e përbërëseve A dhe B të një përlidhjeje binare, në lidhje me planet e rrjetës. Përcaktimi i koeficientëve të brendshëm të difuzionit kërkon përcaktimin e shpejtësisë së Kërkëndallit (*KIRKENDALL*) v_K [5,11] dhe koeficientit të interdifuzionit \tilde{D} . Procedura e përcaktimit të këtyre koeficientëve, përfshin gjithashtu edhe përdorimin e ekuacioneve të Darkenit (*DARKEN*) [5,11].

2.2 Teoria Makroskopike e Difuzionit

Ekuacionet që përshkruajnë procesin e difuzionit janë ligjet e Fikut (*FICK*). Këto ligje përfaqsojnë një përshkrim makroskopik të procesit dhe janë thjesht fenomenologjike. Punimi fillestar i Fikut u shfaq në vitin 1855 [21] dhe përshkruan procesin e difuzionit në sistemin kripë – ujë. Fiku prezantoi konceptin e koeficientit të difuzionit dhe sugjeroi një relacion linear midis gradientit të përqëndrimit dhe përzjerjes së kripës në ujë. Ligjet e Fikut përshkruajnë transportin difuziv të lëndës si një fakt empirik, pa pretenduar se derivojnë nga koncepte bazë. Gjithsesi, tregues i fuqisë së përshkrimit makroskopik të Fikut është fakti që të gjithë zhvillimet e mëvonshme, nuk kanë ndikuar në asnjë mënyrë vlefshmërinë e përqasjes së tij. Për një të kuptuar më të thellë fizik të difuzionit në trupat e ngurtë, i referohemi *teorisë së rrugës së rastësishme* dhe *mekanizmave atomikë të difuzionit*, të cilat do t'i trajtojmë më vonë, në këtë kapitull.

2.2.1 Ligjet e Fikut në një Mjedis Izotropik

Në një mjedis izotropik, vetitë fizike dhe kimike nuk varen nga drejtimi i marrë në shqyrtim, ndërkohë që në një mjedis anizotropik, ato varen nga ky drejtim. Difuzioni është izotropik në gaze, në shumicën e lëngjeve, në trupat e ngurtë të qelqtë, në materialet polikristaline pa teksturë, në kristalet kubike dhe në disa kuazikristale. Në materialet izotropike, koeficienti i difuzionit (i përkufizuar më poshtë) është një madhësi skalare. Difuzioni është anizotropik në kristalet jokubike dhe në disa kuazikristale.

Ligji i Parë i Fikut

Le të shqyrtojmë fluksin e grimcave difuzuese në një përmasë (përmasa *x*), që ilustrohet në figurën 2-1. Grimcat mund të jenë atome, molekula ose jone. Ligji i parë i Fikut për një mjedis anizotropik mund të shkruhet në formën,

$$J_x = -D\frac{\partial c}{\partial x} \tag{2-1}$$

Në ekuacionin (2-1), J_x është fluksi i grimcave (*fluksi i difuzionit*) dhe *C* është dendësia e tyre numerike (*përqëndrimi*). Shenja negative në ekuacionin (2-1) tregon se fluksi i difuzionit dhe gradienti i përqëndrimit kanë drejtime të kundërta, pra që difuzioni është një proces i cili çon në barazimin e përqëndrimit. Faktori i proporcionalitetit *D*, quhet *koeficient i difuzionit* ose *difuzivitet* i llojeve të grimcave në shqyrtim.

Fluksi i difuzionit shprehet si numër grimcash (ose molesh) që përshkojnë sipas drejtimit pingul, njësinë e sipërfaqes, në njësinë e kohës dhe përqëndrimi shprehet në numër grimcash për njësi vëllimi. Rrjedhimisht, përmasat e koeficientit të difuzionit D janë $gjatësi^2 për kohë$ dhe njësitë e tij janë $[cm^2s^{-1}]$ ose $[m^2s^{-1}]$.

Ligji i Parë i Fikut në Tri Përmasa. Në rastin tripërmasor, ligji i parë i Fikut mund të përgjithësohet lehtë duke përdorur shënimin vektorial,

$$\boldsymbol{J} = -\boldsymbol{D} \cdot \boldsymbol{\nabla} \boldsymbol{C} \tag{2-2}$$

Vektori i fluksit të difuzionit J, është i orientuar sipas drejtimit të kundërt me vektorin e gradientit të përqëndrimit ∇C . Simboli *nablla* ∇ , përdoret për të shprehur operacionin vektorial në anën e djathtë të ekuacionit (2-2). Operatori nablla vepron në fushën skalare të përqëndrimit C(x, y, z, t) dhe prodhon fushën e gradientit të përqëndrimit ∇C . Vektori i gradientit të përqëndrimit orientohet gjithnjë sipas drejtimit në të cilin fusha e përqëndrimit pëson rritjen më të shpejtë dhe madhësia e tij është e barabartë me shpejtësinë maksimale të rritjes së përqëndrimit, në atë pikë. Për një mjedis izotropik, fluksi i difuzionit është antiparalel me gradientin e përqëndrimit.



Figura 2-1. Ilustrim i ligjit të parë të Fikut

Ekuacionet (2-1) dhe (2-2) përfaqësojnë formën më të thjeshtë të ligjit të parë të Fikut. Ndërlikimet që çojnë në ndryshime dhe përshtatje të ekuacionit (2-2), mund të shkaktohen nga anizotropia, varësia e D nga përqëndrimi, reaksionet kimike midis grimcave difuzive, fushat e jashtme dhe rrugët e difuziviteteve të larta [1].

Ligji i Dytë i Fikut - Ekuacioni i Difuzionit

Zakonisht, në proceset e difuzionit, numri i grimcave që difuzojnë ruhet. Për grimcat difuzive që i binden një ligji ruajtjeje, mund të shkruhet *ekuacioni i vazhdueshmërisë*,

$$-\nabla \cdot \boldsymbol{J} = \frac{\partial c}{\partial t} \tag{2-3}$$

Ligji i parë i Fikut (2-2) dhe ekuacioni i vazhdueshmërisë (2-3) mund të kombinohen duke dhënë një ekuacion që njihet si *ligji i dytë i Fikut* ose në disa raste edhe si *ekuacion i difuzionit*,

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \nabla \cdot (D \cdot \nabla C) \tag{2-4}$$

Nga pikpamja matematike, ligji i dytë i Fikut është një ekuacion me derivate të pjesëshme i rendit të dytë. Në qoftë se D varet nga përqëndrimi, ai nuk është linear, si për shembull, kur difuzioni ndodh në një gradient të përbërjes kimike. Për një varësi të çfarëdoshme nga përqëndrimi të koeficientit të difuzionit D(C), ekuacioni (2-4) nuk mund të zgjidhet analitikisht.

Në qoftë se koeficienti i difuzionit nuk varet nga përqëndrimi, si për shembull në difuzionin e një gjurmuesi në sistemet kimikisht homogjene ose në difuzionin në një tretësirë të ngurtë ideale, ekuacioni (2-4) thjeshtohet në,

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \cdot \Delta C \tag{2-5}$$

ku Δ përfaqson *operatorin e Laplasit (LAPLACE)*. Kjo formë e ligjit të dytë të Fikut, njihet edhe si *ekuacioni linear i difuzionit*. Ai është një ekuacion linear me derivate të pjesëshme i rendit të dytë, për fushën e përqëndrimeve C(x, y, z, t).

Zgjidhja e ekuacionit (2-5) mund të tentohet pas formulimit të kushteve kufitare dhe fillestare. (Zgjidhja e tij jep përqëndrimin në funksion të pozicionit dhe kohës.) Në rastet kur kushtet e mësipërme gëzojnë simetri të lartë gjeometrike (eksperimentet shpesh projektohen në mënyrë të tillë që të kënaqin të tilla kushte kufitare dhe fillestare), është e mundur të përftohen zgjidhje analitike eksplicite të ekuacionit të difuzionit. Këto zgjidhje përfshijnë *funksionin e gabimit të Gausit (GAUSS)* dhe integrale që lidhen me të ose jepen në formën e *serive Furie (FOURIER)* [1,7].

Zgjidhje për rastet e thjeshta të difuzionit të gjendjes së qëndrueshme për flukse lineare, boshtore dhe sferike dhe për difuzionin e gjendjes së paqëndrueshme në një përmasë, mund të gjenden në literaturë [22,24]. Trajtime më të hollësishme të matematikës së difuzionit mund të gjenden në [23,48]. Në shumë raste të tjera, për të zgjidhur problemet e difuzionit duhen përdorur metoda numerike. Përshkrime të procedurave numerike gjenden në [6,1,38].

2.2.2 Ligjet e Fikut në një Mjedis Anizotropik

Mjedisi anizotropik ka veti të ndryshme difuzive në drejtime të ndryshme. Anizotropia haset për shembull, në monokristalet jokubike, materialet kompozite, polikristalet me teksturë dhe në disa kuazikristale. Anizotropia ndikon në lidhjet midis drejtimit të vektorëve të fluksit difuziv dhe drejtimit të gradientit të përqëndrimit. Në mjedise anizotropike, për drejtime të çfarëdoshme, drejtimi i fluksit të difuzionit në një pikë çfarëdo, nuk është normal me sipërfaqen e përqëndrimit konstant. Përgjithësimi i ligjit të parë të Fikut për mjedisin anizotropik ka trajtën,

$$J = -\mathbf{D} \cdot \nabla \mathbf{C}$$

(2-6)

Zbatimi i parimit të Njumanit (*NEUMANN*) [27] tregon që koeficienti i difuzionit është një tenzor i rendit të dytë **D**. Për më tepër, si pasojë e lidhjes reciproke të Onsagerit (*ONSAGER*), nga termodinamika e proceseve të pakthyeshme [23,28,1,4], tenzori i difuzionit është simetrik. Çdo tenzor simetrik i rendit të dytë mund të transformohet në tre boshtet e tij *kryesore ortogonale*. Pas një transformimi të tillë, tenzori i koeficientit të difuzionit, merr trajtën,

$$\mathbf{D} = \begin{pmatrix} D_1 & 0 & 0\\ 0 & D_2 & 0\\ 0 & 0 & D_3 \end{pmatrix}$$

ku D_1 , D_2 dhe D_3 quhen *koeficientët kryesorë të difuzionit* ose *difuzivitetet kryesore* (difuzivitete vetjake, difuzivitete të substancës së tretur, ...).

Për kristalet me simetri *triklinike*, *monoklinike* dhe *ortorombike*, tri difuzivitetet kryesore janë të ndryshme,

$$D_1 \neq D_2 \neq D_3 \tag{2-7}$$

Për sistemet e mësipërme kristaline, boshtet kryesore të difuzionit përputhen me boshtet e simetrisë kristalografike, vetëm në rastin e kristaleve me simetri *ortorombike*.

Për materialet njëboshtore (*uniaksiale*), të tilla si kristalet *trigonalë*, *tetragonalë* dhe *hekzagonalë* si dhe për kuazikristalet *dekagonalë* ose *oktagonalë*, me boshtin e tyre unik paralel me boshtin x_3 , kemi,

$$D_1 = D_2 \neq D_3 \tag{2-8}$$

Për kristalet kubike dhe disa lloje kuazikristalesh,

$$D_1 = D_2 = D_3 \equiv D$$

dhe tenzori i difuzivitetit reduktohet në një madhësi skalare [23].

Shumica e eksperimenteve për matjen e koeficientëve të difuzionit në monokristale, projektohen në mënyrë të tillë që fluksi difuziv të jetë njëpërmasor. (Difuzioni është njëpërmasor, në qoftë se gradienti i përqëndrimit ekziston vetëm sipas drejtimit x dhe si C ashtu dhe $\partial C/\partial x$, janë kudo të pavarur nga y dhe z.) Në këtë rast, koeficienti i difuzionit varet nga drejtimi kristalografik i fluksit difuziv. Në qoftë se drejtimi i difuzionit zgjidhet paralel me një prej boshteve kryesore (x_1 , x_2 ose x_3), atëherë koeficienti i difuzionit përputhet me një prej koeficientëve kryesorë të difuzionit (D_1 , D_2 ose D_3) [7].

Për një karakterizim të plotë të tenzorit të difuzionit në kristalet me simetri *ortorombike* ose me simetri më të ulët, janë të nevojshme matje në tri drejtime të pavarura. Për kristalet *njëboshtore*, mjaftojnë matje sipas dy drejtimeve të pavarura, ndërsa për kristalet *kubike* mjafton një matje sipas një drejtimi të çfardoshëm [1].

2.3 Teoria Atomike e Difuzionit – Teoria e Rrugës Rastësore

Siç pamë, teoria makroskopike e difuzionit bazohet në madhësi të tilla si koeficientët e difuzionit. Nga vetë natyra e saj, kjo teori *kontinuiteti*, nuk i referohet aspak ngjarjeve atomike diskrete që prodhojnë difuzionin e vëzhguar makroskopikisht. Për të përshkruar ngjarjet atomike, është ndërtuar një teori tërësisht e ndarë nga e para, e quajtur "*Teoria e Rrugës Rastësore*", e cila bazohet në supozimin që difuzioni makroskopik është një rezultante e *kërcimeve* të shumta individuale të atomeve. Kjo teori tenton të vendosë lidhjen midis koeficientëve të difuzionit me karakteristikat atomike dhe ato të rrjetës.

Nga pikpamja mikroskopike, difuzioni realizohet nëpërmjet lëvizjes Brouniane të atomeve ose molekulave. Në 1905 Ajnshtajni [29] publikoi teorinë e tij mbi lëvizjen kaotike të grimcave të vogla të zhytura në lëng. Kjo dukuri ishte vëzhguar nga botanisti

skocez Robert Braun (*ROBERT BROWN*), që në 1872. Ajnshtajni argumentoi se lëvizja e grimcave mezoskopike shkaktohej nga prania e molekulave në rrjedhës. Ai arsyetoi më tej, se molekulat, për shkak të shpërndarjes së tyre energjetike (*shpërndarja e Bolcmanit*), i nënshtrohen gjithmonë lëvizjeve termike me natyrë statistikore. Këto fluktuacione statistikore janë burimi i lëvizjeve rastësore (deri në shkallë atomike) që ndodhin në lëndë. Ajnshtajni vendosi lidhjen midis zhvendosjes kuadratike mesatare të grimcave dhe koeficientit të difuzionit. Pothuajse në të njëjtën kohë, një ekuacion i tillë u zhvillua edhe nga shkencëtari polak Smolukovksi [30,31]. Sot ai njihet si *relacioni i Ajnshtajni-Smolukovskit* (shih në vazhdim).

Shumica e trupave të ngurtë janë kristalinë dhe difuzioni në to kryhet nëpërmjet kërcimeve atomike në një rrjetë kristaline. Çështja më e rëndësishme në këtë proces, është prania e një ndryshimi kohor midis kërcimit elementar të grimcave nëpër pozicionet fqinjë në rrjetë dhe hapave që çojnë në difuzionin makroskopik. Kërcimi elementar i difuzionit të një atomi në një rrjetë kristaline (për shembull, këmbimi i një atomi gjurmues me një vakancë fqinjë apo kërcimi i një atomi ndërnyje), ka një kohëzgjatje që afërsisht i korrespondon të anasjelltës së frekuencës së Debait (*DEBYE*), ($\approx 10^{-13}s$). Ky proces është zakonisht shumë më i shpejtë se koha mesatare e qëndrimit të një atomi në një pozicion rrjete. Rrjedhimisht, për të trajtuar problemin e difuzionit në rrjetat kristaline, duhet të ndalemi në dy aspektet e mëposhtme:

- 1. *Së pari* duhet të diskutojmë *rrugën rastësore* që grimcat kryejnë në rrjetën kristaline. Difuzioni në trupat e ngurtë është rezultat i zhvendosjeve të shumta individuale (*kërcimeve*) të grimcave difuzive. Kërcimet difuzive, zakonisht janë kërcime të atomeve të vetëm, me gjatësi të fiksuar, madhësia e të cilës ka rendin e parametrave të rrjetës. Përveç kësaj, kërcimet atomike në kristale shpesh mundësohen nga defektet e rrjetës (vakanca dhe/ose ndërnyje vetjake). Në këtë mënyrë, koeficienti i difuzionit, mund të shprehet me anë të madhësive fizike që përshkruajnë proceset e kërcimeve elementare. Të tilla madhësi janë shpejtësitë e kërcimit, largësitë e kërcimeve atomike dhe faktori i korrelacionit (shih në vazhdim).
- 2. *Së dyti* duhet të ndalemi në *shpejtësinë e kërcimeve individuale*. Proceset e kërcimit përshpejtohen nga aktivizimi termik. Zakonisht, *shpejtësia e kërcimit* Γ (numri i kërcimeve në njësinë e kohës) nga një plan në planin fqinj me të, i bindet një ligji të formës Arrhenius (*ARRHENIUS*),

$$\Gamma = v^0 exp\left(-\frac{\Delta G}{k_B T}\right) \tag{2-9}$$

Faktori v^0 është *faktori i përpjekjes*, i cili është i rendit të frekuencës së Debait për rrjetën. ΔG është *energjia e lirë e Gibsit (Gibbs) për aktivizimin,* k_B është *konstantja e Bolcmanit* dhe *T* është *temperatura absolute*. Një trajtim i detajuar i dy aspekteve të veçuara më lart, mund të gjendet në [32,33].

Matematika e problemeve të rrugës së rastësishme, na lejon të kalojmë nga koeficientët e difuzionit (të përkufizuara në ligjet e Fikut), tek madhësitë fizike që përshkruajnë atomet difuzuese. Kjo përqasje është mjaft e dobishme, pasi ajo e shndërron studimin e difuzionit nga pyetja se si do të homogjenizohet një sistem, në një mjet efikas për studimin e (i) proceseve atomike që shoqërojnë një shumëllojshmëri reaksionesh në trupat e ngurtë dhe (ii) defekteve në trupat e ngurtë.

2.3.1 Relacioni i Ajnshtajn - Smolukovskit

Relacioni i Ajnshtajn-Smolukovskit është ndoshta ekuacioni më i rëndësishëm në teorinë mikroskopike të difuzionit. Ai formulohet pas shqyrtimit të rrugës rastësore të grimcave difuzive, duke shtruar pyetjen se sa është madhësia që karakterizon një rrugë rastësore pas një interali kohor τ ? Rruga konsiderohet *rastësore*, në qoftë se çdo kërcim i grimcës është i pavarur nga të gjitha kërcimet e mëparshme të saj, si në gjatësi ashtu edhe në drejtim.

Ajnshtajni dhe Smolukovski, propozuan në mënyrë të pavarur, që kursi i lëvizjes së një grimce të karakterizohej nga një vektor $\mathbf{R}(t)$ i cili bashkon vendndodhjen fillestare dhe atë përfundimtare të saj. Zhvendosja e plotë \mathbf{R} e një grimce formohet nga zhvendosje të shumta individuale \mathbf{r}_i (figura 2-1).



Figura 2-2. Paraqitje skematike e serisë së kërcimeve të një grimce difuzuese në rrjetë.

Në përqasjen e Ajnshtajn-Smolukovskit, një rol të rëndësishëm luan zhvendosja mesatare kuadratike $\langle R^2 \rangle$ (kllapat këndore në këtë shënim, tregojnë mesataren për një numër shumë të madh grimcash). Për një kristal izotropik, ekuacioni i Ajnshtajn-Smolukovskit, ka formën,

$$D = \frac{\langle R^2 \rangle}{6\tau} \tag{2-10}$$

Ai jep lidhjen midis zhvendosjes kuadratike mesatare të gimcës dhe koeficientit të difuzionit.

2.3.2 Faktori i Korrelacionit

Në përshkrimin e deritanishëm të rrugës rastësore të grimcave difuzive, janë trajtuar një seri kërcimesh të pavarura, ku çdonjëri ndodh pa *kujtesë* të kërcimit të mëparshëm. Një seri e tillë kërcimesh quhet *rrugë e lirë pa kujtesë* ose *rrugë rastësore e pakorreluar*.

Megjithatë, mekanizmat e shumtë atomikë të difuzionit në kristale, përfshijnë lëvizje difuzive, të cilat nuk janë të lira nga *ndikimet e kujtesës*. Le të shyrtojmë për shembull, mekanizmin e vakancave. Në qoftë se vakancat këmbejnë pozicionet e tyre me atomet, natyrisht që procesi shoqërohet me një ndikim të kujtesës. Gjatë këmbimit, vakancat dhe atomet e gjurmuesit lëvizin sipas drejtimeve të kundërta. Menjëherë pas këmbimit, vakanca qëndron për pak kohë ngjitur me atomin gjurmues, duke rritur në këtë mënyrë, probabilitetin e një kërcimi mbrapsht të gjurmuesit. Si pasojë, atomi gjurmues nuk difuzon aq larg sa ç'parashikon një seri kërcimesh plotësisht rastësore. Kjo sjellje e zvogëlon efikasitetin e rrugës së gjurmuesit në praninë e ndikimeve të kujtesës pozicionale, në krahasim me rrugën rastësore të pakorreluar.

Për të vlerësuar ndikimet e kujtesës në lëvizjen difuzive, Barden (*BARDEEN*) dhe Herring (*HERRING*) në 1951 [13,34] futën kuptimin e *faktorit të korrelacionit*. Ai përkufizohet si raport i koeficientit të difuzionit të gjurmuesit D^* me një koeficient hipotetik difuzioni, të përftuar nga një seri kërcimesh të pakorreluara $D_{rastesor}$,

$$f \equiv \frac{D^*}{D_{rastesor}} \tag{2-11}$$

Ndikimet e korrelacionit marrin rëndësi për difuzionin e gjendjes së ngurtë të materialeve kristaline, në të gjitha rastet kur ky difuzion mundësohet nga një *bartës* difuzioni. (Bartës të difuzionit janë vakancat, çiftet e vakancave, ndërnyjet vetjake, etj.) Pohimi i mësipërm, është i njëvlershëm me pohimin: ndikimet e korrelacionit janë të rëndësishme, në qoftë se në procesin e difuzionit janë të pranishme të paktën tri "specie" të dallueshme. Për shembull, gjatë difuzionit të mundësuar nga vakancat, të një gjurmuesi në një kristal të pastër, tri "speciet" pjesëmarrëse janë vakancat, atomet e matricës pritëse dhe atomet e gjurmuesit. Difuzioni i ndërnyjeve në tretësirat e holluara ndërnyjore është i pakorreluar, sepse në të nuk merr pjesë ndonjë bartës difuzioni.

2.3.3 Procesi i Kërcimit Atomik

Deri tani kemi shqyrtuar vetëm kërcimet atomike në rrjetën kristaline. Siç theksuam në paragrafin 2.3, një rëndësi po kaq të madhe ka edhe shpejtësia më të cilën kryhen këto kërcime. Le t'i referohemi procesit të kërcimit atomik që ilustrohet në figurën 2-3. Një atom lëviz në një pozicion fqinj, që mund të jetë një vakancë ose një ndërnyje. Është e qartë që atomi që kërcen duhet "të tkurret" gjatë kalimit midis atomeve të rrjetës dhe ky proces kërkon energji. Zakonisht, energjia e nevojshme për të nxitur kërcimin, është e madhe në krahasim me energjinë termike k_BT . Në temperatura të ulta, atomet e një trupi të ngurtë kristalin, lëkunden rreth pozicionit të tyre të ekuilibrit. Zakonisht, këto lëkundje nuk janë aq të forta, sa të lejojnë kalimin e barierës dhe atomet rikthehen përsëri në pozicionin e tyre fillestar. Herë pas here, kërcimet e atomit difuzues janë të shpeshta në krahasim me frekuencat e lëkundjeve të rrjetës, të cilat karakterizohen nga frekuenca e Debajit. (Vlerat tipike të frekuencës së Debajit shtrihen midis 10^{12} dhe 10^{13} s⁻¹.) Pasi atomi ka lëvizur, si pasojë e një ngjarjeje aktivizuese, ai e humbet energjinë relativisht shpejt. Atomi bëhet i paaktivizuar dhe përpara se të kërcejë përsëri, duhet të

presë për disa lëkundje rrjete (në mesatare). Lëvizja e aktivizuar termikisht e atomeve të një kristali, kryhet sipas një serie kërcimesh diskrete nga një nyje rrjete (ose ndërnyje) në tjetrën.



Figura 2-3. Procesi i kërcimit atomik në një trup të ngurtë kristalin: atomi kërcyes (*i zi*) lëviz nga konfigurimi fillestar (*majtas*) në konfigurimin përfundimtar (*djathtas*), duke shtyrë përmes konfigurimit të ndërmjetëm (*në mes*).

Teoria mbi shpejtësinë me të cilën atomet lëvizin nga një pozicion, në një pozicion tjetër fqinj, është propozuar fillimisht nga Uert (*WERT*) [35] dhe është rishikuar më vonë nga Uainjard (*VINEYARD*) [36]. Përqasja e Uainjardit, bazohet në ansamblin kanonik të mekanikës statistike, për shpërndarjen e pozicioneve dhe shpejtësive atomike. Kërcimi i atomeve mund të përfytyrohet si një proces që ndodh në një zonë energjetike që karakterizohet nga ndryshimi i energjisë së Gibsit G^M midis barrierës së pozicionit të ndërmjetëm dhe pozicionit të ekuilibrit (figura 2-3). G^M quhet energjia e lirë e Gibsit për migrimin e atomit. Ajo mund të shprehet si,

$$G^M = H^M - TS^M \tag{2-12}$$

ku H^M është entalpia e migrimit dhe S^M është entropia e migrimit.

Teoria e shpejtësive me të cilat atomet lëvizin nga një pozicion rrjete në një tjetër, mbulon një nga aspektet themelore të difuzionit. Në vazhdim po rendisim disa prej përfundimeve më të rëndësishme të saj, nga pikpamja praktike:

- 1. Migrimi atomik në një trup të ngurtë është rezultat i një serie kërcimesh të lokalizuara, nga një pozicion rrjete, në një tjetër.
- 2. Kërcimet atomike në kristale, kryhen zakonisht nga një pozicion, në pozicion fqinj më të afërt me të, dhe kërcimet e shumëfishta janë të rralla.
- 3. Shpejtësia e kërcimit ka një varësi të llojit Arrhenius nga temperatura.
- 4. Koncepti i kërcimit atomik që u prezantua më lart, gjen zbatim në të gjithë mekanizmat e difuzionit. Vlerat e G^M , H^M dhe S^M varen nga mekanizmi përkatës i difuzionit dhe nga materiali në shqyrtim. Në difuzionin e mundësuar nga ndërnyjet,

madhësitë G^M , H^M dhe S^M i referohen konfigurimit të ndërmjetëm që ndan dy ndërnyje. Në difuzionin e mundësuar nga vakancat, madhësitë G^M , H^M dhe S^M i referohen konfigurimit të ndërmjetëm që ndan pozicionet vakante të rrjetës me pozicionin e ekuilibrit të atomit kërcyes.

5. Ekzistojnë raste (kryesisht lëvizja e hidrogjenit në trupa të ngurtë, në temperatura të ulta), ku trajtimi klasik i mësipërm nuk është i përshtatshëm [16]. Megjithatë, rezultati përfundimtar i teorive të ndryshme, përfshirë efektet kuantike, është përsëri ai i një lëvizjeje sipas një serie kërcimesh diskrete, nga një pozicion në tjetrin [37]. Për atome më të rënda se atomi i hidrogjenit dhe izotopet e tij, efektet kuantike mund të mos përfillen.

Për një diskutim më të detajuar të problemit të kërcimeve të aktivizuara termikisht, mund t'i referohemi literaturës [31,14,15,7,8,37].

Një rëndësi gjithnjë e më të madhe në këtë fushë studimi, kanë marrë llogaritjet e dinamikës molekulare, të cilat përdoren për të kontrolluar dhe plotësuar teoritë analitike [14]. Në ditët tona, metodat e simulimit kompjuterik ofrojnë një përqasje të fuqishme për të përftuar një pamje të detajuar të procesit të kërcimit atomik [38]. Aftësitë simuluese janë rritur ndjeshëm si pasojë e zhvillimit të metodave të reja, të mbështetura nga mundësitë gjithnjë e më të mira të kompjuterave. Sfida e simulimeve të tilla është të kuptohen, përshkruhen dhe llogariten koeficientët e difuzionit në një metal, përlidhje apo komponim të caktuar. Në raste të veçanta kur kjo është realizuar, përputhja me rezultatet eksperimentale është premtuese.

2.4 Mekanizmat e Difuzionit

Një vend të rëndësishëm në çdo teori mbi difuzionin atomik në trupat e ngurtë, zë diskutimi i mekanizmave të difuzionit. Pyetja që shtrohet në këtë rast, është: "Si lëviz një atom i caktuar nga një pozicion në një tjetër?" Mekanizmat e difuzionit në trupat e ngurtë kristalinë, mund të përshkruhen në terma të thjeshtë. Rrjeta kristaline kufizon pozicionet dhe rrugët e migrimit të atomeve, duke mundësuar një përshkrim të shpejtë të zhvendosjeve të secilit atom. (Kjo situatë është e ndryshme me atë të një gazi, ku shpërndarja dhe zhvendosja e atomeve është rastësore, apo me atë të lëngjeve dhe trupave të ngurtë amorfë, ku shpërndarja dhe zhvendosja e atomeve nuk është as rastësore dhe as e rregullt.) Në këtë paragraf, do të rendisim disa prej mekanizmave atomikë bazë që mundësojnë difuzionin në trupat e ngurtë. Siç kemi parë deri tani, lëvizja me kërcim e atomeve është një tipar i përgjithshëm i procesit të difuzionit në trupat e ngurtë. Kemi theksuar gjithashtu, që koeficienti i difuzionit përcaktohet nga shpejtësitë dhe largësitë e kërcimit. Tiparet e detajuara të kërcimit atomik varen nga faktorë të ndryshëm, të tillë si struktura kristaline, përmasa dhe natyra kimike e atomeve difuzues apo nga fakti nëse difuzioni mundësohet nga defekte apo jo. Në disa raste, proceset e kërcimit atomik janë tërësisht rastësore, ndërsa në të tjera, një rol të rëndësishëm luajnë efektet e korrelacionit. Këto të fundit janë të rëndësishme, në të gjitha rastet kur probabiliteti i kërcimit varet nga drejtimi i kërcimit atomik paraardhës.

Efektet e korrelacionit janë gjithmonë të pranishme, në qoftë se kërcimet mundësohen nga vakanca.

2.4.1. Mekanizmi i Ndërnyjeve

Kur atomet e tretura janë në mënyrë të konsiderueshme më të vegjël se atomet e tretësit, ato vendosen në pozicionet ndërnyjore të matricës (*rrjetës pritëse*), duke formuar një *tretësirë të ngurtë ndërnyjore*. Pozicionet ndërnyjore përcaktohen nga gjeometria e rrjetës pritëse. Në rrjetat kfc dhe kvc, për shembull, substanca e tretur zë pozicionet ndërnyjore oktahedrale dhe/ose tetrahedrale (figura 2.4).



Figura 2-4. Pozicionet ndërnyjore oktahedrale dhe tetrahedrale në rrjetat kfc (*majtas*) dhe kvc (*djathas*).

Një atom i tretur (në pozicionin ndërnyjor), mund të difuzojë nëpërmjet kërcimit nga një pozicion ndërnyjor në një prej pozicioneve fqinj me të (figura 2-5). Në këtë rast, për substancën e tretur thuhet se difuzon nëpërmjet *mekanizmit të ndërnyjeve*.



Figura 2-5. Mekanizmi direkt i ndërnyjeve për difuzionin.

Për të kuptuar më në detaje këtë proces, shqyrtojmë lëvizjet atomike gjatë një kërcimi. Ndërnyja e fillon lëvizjen nga një pozicion ekuilibri, arrin konfigurimin e pikës së ndërmjetme ku shfaqet deformimi maksimal i rrjetës dhe vendoset përsëri në një pozicion ndërnyjor fqinj. Në konfigurimin e ndërmjetëm, atomet fqinjë të matricës duhet të shmangen anash, për të lejuar kalimin e atomeve të tretura. Në përfundim të procesit të kërcimit, atomet e matricës nuk kanë pësuar ndonjë zhvendosje të përhershme. Konceptualisht, ky është mekanizmi më i thjeshtë i difuzionit. Ai njihet edhe si *mekanizmi direkt i ndërnyjeve*. Duhet theksuar që për të mundësuar mekanizmin direkt të ndërnyjeve, nuk ka nevojë për praninë e ndonjë defekti. Rrjedhimisht, në koeficientin e difuzionit nuk ka ndonjë term të përqëndrimit të defekteve; gjithashtu energjia e formimit të defekteve nuk jep ndonjë kontribut në energjinë e aktivizimit për difuzionin. Meqë atomeve ndërnyjore nuk u duhet "të presin" për ndonjë defekt, koeficientët e difuzionit për atomet që migrojnë nëpërmjet këtij mekanizmi, janë relativisht të lartë. Mekanizmi i ndërnyjeve është mekanizmi më i përshtashëm për difuzionin e atomeve të vegjël (H, C, N dhe O), në metale dhe materiale të tjera. Atomet e vegjël zënë vend në pozicionet ndërnyje dhe gjatë procesit të kërcimit nuk i zhvendosin shumë atomet e tretësit.

2.4.2 Mekanizmi i Vakancave

Atomet e tretura, me përmasa të krahasueshme me ato të atomeve të tretësit, zakonisht formojnë tretësira të ngurta me zëvendësim. Difuzioni i atomeve të tretura me zëvendësim dhe ai i vetë atomeve të tretësit, kërkon një mekanizëm të ndryshëm nga difuzioni i ndërnyjeve. Në vitet 1930 u sugjerua se në metale, difuzioni vetjak dhe ai i tretësit me zëvendësim, realizohet nëpërmjet këmbimit direkt të atomeve fqinjë (figura 2-6), gjatë të cilit të dy atomet lëvizin njëkohësisht. Në një rrjetë me paketim të ngjeshur, për të mundësuar lëvizjen e atomeve nëpërmjet këtij mekanizmi, kërkohet një deformim i madh. Kjo nënkupton një barrierë të lartë aktivizimi dhe e bën këtë proces të pafavorshëm nga pikpamja energjetike. Studime të mëvonshme teorike [39,40,26] treguan që, të paktën në strukturat me paketim të ngjeshur, ky mekanizëm ka pak gjasa të ndodhë. I ashtuquajturi mekanizëm unazor i difuzionit u propozua për trupat e ngurtë kristalinë, nga Xhefris (JEFFRIES) [41] në vitet 1920 dhe u mbrojt nga Zener (ZENER) në vitet 1950 [42]. Mekanizmi unazor i korrespondon rrotullimit të njëkohshëm të tri (ose më shumë) atomeve, me një largësi atomike. Deformimet e kërkuara të rrjetës në këtë rast, nuk janë aq të mëdha sa në këmbimin direkt. Versionet unazorë të këmbimeve atomike kanë energji më të vogla aktivizimi, por rrisin sasinë e lëvizjes kolektive të atomeve, duke e bërë këtë mekanizëm mjaft të ndërlikuar dhe të pagjasë për shumicën e lëndëve kristaline.

Mekanizmi i këmbimit direkt dhe ai unazor, kanë një tipar të përbashkët: ato përjashtojnë pjesmarrjen e defekteve të rrjetës. Vëzhgimi në përlidhjet metalike, i të ashtuquajturit *efekt i Kërkëndallit*, në vitet 1940 [56,57], pati një ndikim të rëndësishëm në këtë fushë. Efekti i Kërkëndallit tregoi se atomet difuzuese në përlidhjet binare me zëvendësim, difuzojnë me shpejtësi të ndryshme. Ky përfundim nuk mund të shpjegohet as nga mekanizmi i këmbimit direkt dhe as nga ai unazor. Rrjedhimisht, këmbimi direkt dhe ai unazor, u braktisën nga literatura e difuzionit. Shumë shpejt u bë e qartë se në metale, përgjegjëse për difuzionin vetjak dhe difuzionin e atomeve të

tretura, janë *vakancat*. (Mekanizmat kolektivë ku përfshihen lëvizje të njëkohshme të disa atomeve, janë të zakonshëm në sistemet amorfë.)



Figura 2-6. Mekanizmi i këmbimit direkt dhe ai unazor për difuzionin

Me shtimin e njohurive mbi trupat e ngurtë, vakancat janë pranuar si forma më e rëndësishme e defekteve të induktuara termikisht në metale [12]. Kur një atom kërcen në një vakancë fqinjë, për të thuhet se difuzon nëpërmjet *mekanizmit të vakancave* (figura 2-7). Ngushtimi që pengon kërcimin e një atomi në vakancën fqinje të një rrjete me paketim të ngjeshur, është i vogël në krahasim me ngushtimin pengues të këmbimit direkt apo atij unazor. Lëvizja e atomit në kristal, kryhet përmes një serie kërcimesh në vakancat që, herë pas here, ndodhen në fqinjësinë e tij.



Figura 2-7. Mekanizmi i monovakancave për difuzionin

Në *ekuilibër termik*, përqëndrimi relativ i vakancave në një kristal njëatomik C_{1V}^{eq} , jepet sipas,

$$C_{1V}^{eq} = exp\left(-\frac{G_{1V}^F}{k_B T}\right) = exp\left(\frac{S_{1V}^F}{k_B}\right)exp\left(-\frac{H_{1V}^F}{k_B T}\right)$$
(2-13)

Në ekuacionin e mësipërm, G_{1V}^F është *energjia e lirë e Gibsit për formimin e vakancës*, ndërsa S_{1V}^F dhe H_{1V}^F janë përkatësisht, *entropia e formimit* dhe *entalpia e formimit* të një monovakance. Vlerat tipike të përqëndrimit relativ të vakancave pranë temperaturës së shkrirjes, shtrihen midis 10^{-4} dhe 10^{-3} .

Mekanizmi i vakancave është mekanizmi dominues i difuzionit vetjak në metale dhe përlidhjet me zëvendësim. Ai është gjithashtu mekanizmi më i përshtatshëm për difuzionin në një numër kristalesh jonike dhe materialesh qeramike.

Në përlidhjet me zëvendësim, një rol shumë të rëndësishëm ka bashkëveprimi tërheqës ose shtytës, midis atomeve të tretura dhe vakancave. Ky bashkëveprim ndikon në probabilitetin që një vakancë të ndodhet në fqinjësinë e afërt të një atomi të tretur.



Figura 2-8. Mekanizmi i divakancave për difuzionin në një strukturë me paketim të ngjeshur.

Në qoftë se në një mjedis difuziv, ekziston një *energji lidhjeje* e cila tenton të krijojë *aglomerate vakancash* (divakanca, trivakanca, ...), difuzioni mund të ndodhë edhe nëpërmjet këtyre grupimeve të vakancave. Për divakancat, një situatë e tillë ilustrohet në figurën 2-8. Divakancat formohen nga monovakancat dhe përqëndrimi i të dy formave rritet me temperaturën. Megjithatë, në temperatura të larta, përqëndrimi i divakancave rritet më shpejt dhe mund të arrijë vlera të konsiderueshme. Përveç kësaj, në metalet kfc, divakancat janë më të lëvizshme se monovakancat dhe për këtë arsye, në difuzionin vetjak të metaleve kfc, divakancat japin një kontribut shtesë mbi mekanizmin e monovakancave. Ky i fundit është mekanizmi dominues në temperatura më të ulta se 2/3 e temperaturës së shkrirjes [43,44]. Së fundi, duhet theksuar që të dy mekanizmat janë shumë të ngjashëm. Difuzioni nëpërmjet divakancave i bindet pothuajse të njëjtave ekuacioneve si dhe ai nëpërmjet monovakancave. Difuzioni i mundësuar nga agregatet e trivakancave, zakonisht është i papërfillshëm.

2.5 Varësia e Koeficientit të Difuzionit nga Temperatura

Difuzioni në trupat e ngurtë varet shumë nga temperatura: ai është i ngadaltë në temperatura të ulta, por përshpejtohet ndjeshëm në temperatura të larta. Zakonisht (por jo në të gjitha rastet), varësia e koeficientit të difuzionit nga temperatura, i bindet formulës Arrhenius,

$$D = D^0 exp\left(-\frac{\Delta H}{k_B T}\right) \tag{2-14}$$

Faktori paraeksponencial D^0 , quhet faktor i frekuencës. ΔH është entalpia e aktivizimit për difuzionin. (Në literaturë, në vend të ΔH , përdoret edhe simboli Q.) T është temperatura absolute dhe k_B është konstantja e Bolcmanit. ΔH dhe D^0 njihen si parametra të aktivizimit për difuzionin. Interpretimi fizik i parametrave të aktivizimit, kushtëzohet nga mekanizmat e difuzionit, lloji i procesit difuziv dhe gjeometria e rrjetës.

Entalpia e aktivizimit për difuzionin,

$$\Delta H = -k_B \frac{\partial \ln D}{\partial (1/T)} \tag{2-15}$$

i korrespondon pjerrësisë (negative) të diagramës Arrhenius. Për një entalpi aktivizimi të pavarur nga temperatura, diagrama Arrhenius është një vijë e drejtë, me pjerrësi $-\Delta H/k_B$. Pikëprerja e vijës së ekstrapoluar Arrhenius, për $T^{-1} \rightarrow 0$, jep faktorin e frekuenës D^0 . Ai zakonisht mund të shkruhet si,

$$D^{0} = g \cdot f \cdot v^{0} \cdot a^{2} \cdot exp\left(\frac{\Delta S}{k_{B}}\right)$$
(2-16)

ku ΔS quhet entropia e difuzionit, g është një faktor gjeometrik, f është faktori i korrelacionit, v^0 është frekuenca e përpjekjes për kërcim dhe a është një parametri i rrjetës.

Sjellja e thjeshtë Arrhenius për koeficientin e difuzionit, nuk duhet supozuar si universale. Shmangiet prej saj, mund të lindin për arsye që shkojnë nga aspektet themelore të mekanizmave të migrimit atomik (mekanizma të shumëfishtë, vektorë të shumëfishtë kërcimi, ...), deri në efekte që lidhen me papastërtitë dhe/ose tipare mikrostrukturore të tilla si kufijtë e kokrrizave apo dislokimet.

Në rastet kur në koeficientin e difuzionit në rrjetë (difuzioni vëllimor) kontribuojnë mekanizma të ndryshëm difuzivë (me koeficientët dhe entalpitë korresponduese të difuzionit), diagrama Arrhenius shfaq një kurbaturë, për nga lart. Me rritjen (zvogëlimin) e temperaturës, kontributi i procesit me entalpinë më të lartë (më të ultët) të aktivizimit, bëhet gjithnjë e më i rëndësishëm. Në këto raste, entalpia e aktivizimit e përkufizuar sipas ekuacionit 2-15, është një *vlerë efektive*, që përfaqson një mesatare (të peshuar) të entalpive individuale të aktivizimit [75].

2.6 Disa Rregulla Empirike për Difuzionin

Vetitë termodinamike të trupave të ngurtë, të tilla si pikat e shkrirjes, nxehtësitë e shkrirjes dhe modulet e elasticitetit, pasqyrojnë aspekte të ndryshme të qëndrueshmërisë së rrjetës. Rrjedhimisht, sjellja difuzive e trupave të ngurtë, është në korrelacion me këto veti. Pavarësisht nga kjo, difuzioni mbetet një tipar kinetik dhe studimi i tij, nuk mund të bazohet vetëm në konsiderata termodinamike. Në këtë paragraf do të ndalemi në korrelacionet midis parametrave të difuzionit vetjak dhe pikës së shkrirjes së materialit, të cilat përbëjnë edhe zhvillimin më të rëndësishëm në këtë fushë. Këto relacione, duhen konsideruar si "*sugjerime empirike racionale*", të cilat kanë dhënë kontributin e tyre në teorinë e difuzionit në metale.

2.6.1 Koeficientet e Difuzionit në Pikën e Shkrirjes

Vëzhgimi që koeficienti i difuzionit vetjak i trupave të ngurtë në pikën e shkrirjes $D(T_{sh})$, është afërsisht i barabartë me një konstante, është i hershëm dhe daton që nga punimi i van Limpt (*VAN LIEMPT*), në 1935 [47]. Megjithatë u desh të arrinim në mesin e viteve 1950, kohë në të cilën u siguruan të dhëna të mjaftueshme (me saktësi të

konsiderueshme), kur u bë e njohur se $D(T_{sh})$ është një konstante, që *lidhet* me një *strukturë* dhe lloj të caktuar *lidhjeje*: ky koeficient ndryshon dukshëm për strukturën kvc, strukturën me paketim të ngjeshur kfc dhe hpn, dhe strukturën e diamantit. Me përmirësimin e të dhënave eksperimentale, rregulli i mësipërm u përmirësua më tej. Për shembull, metalet kvc u ndanë në dy grupe, secili me vlera karakteristike të $D(T_{sh})$ [46].



Figura 2-9. Koeficientët e difuzionit vetjak në pikën e shkrirjes $D(T_{sh})$, për klasa të ndryshme trupash të ngurtë kristalinë, sipas Braun (*BROWN*) dhe Ashbi (*ASHBY*) [45]

Në figurën 2-9 krahasohen koeficientët e difuzionit vetjak (të ekstrapoluar në pikën e shkrirjes), për klasa të ndryshme trupash të ngurtë kristalinë, sipas Braun (*BROWN*) dhe Ashbi (*ASHBY*) [45]. Duhet theksuar që $D(T_{sh})$ varion përafërsisht me mbi 6 rende madhësie, duke qenë shumë i vogël për gjysmëpërcjellësit dhe relativisht i madh, për metalet kvc.

Në temperaturën e shkrirjes T_{sh} , koeficienti i difuzionit vetjak, jepet sipas,

$$D(T_{sh}) = D^0 exp\left(-\frac{\Delta H}{k_B T_{sh}}\right) = gfa^2 v^0 \cdot exp\left(\frac{\Delta S}{k_B}\right) exp\left(-\frac{\Delta H}{k_B T_{sh}}\right) \quad (2-17)$$

Të qënit konstant i koeficientit të difuzionit në pikën e shkrirjes, pasqyron faktin që për një *strukturë të dhënë kristaline* dhe për një *lloj të caktuar lidhjeje*, madhësitë D^0 dhe $\Delta H/(k_B T_{sh})$ janë afërsisht konstante:

Faktori i frekuencës D^0 natyrisht që është (pothuajse) konstant. Sipas ekuacionit 2-16, ai përcaktohet nga frekuenca e përpjekjes për kërcim v^0 , parametri i rrjetës a, faktori gjeometrik g, faktori i korrelacionit f dhe entropia e difuzionit ΔS . Frekuencat e përpjekjes për kërcim, janë të rendit të frekuencës së Debajit, e cila, praktikisht për të gjithë trupat e ngurtë, shtrihet midis 10^{12} dhe $10^{13}s^{-1}$. Entropia e difuzionit është e rendit të pak k_B , ndërsa faktorët e korrelacionit dhe termat gjeometrikë nuk ndryshojnë shumë nga njësia.

Argumentat fizikë për të qënit konstant të raportit $\Delta H/(k_B T_{sh})$ janë më pak të qarta. Një mënyrë e dobishme arsyetimi do të ishte theksimi i faktit që formimi i një vakance, ashtu si procesi i sublimimit, shoqërohet me këputjen e gjysmës së lidhjeve, midis atomit të brendësisë së kristalit dhe fqinjëve të tij. Rrjedhimisht, entalpia e nevojshme për këtë proces, duhet të jetë proporcionale me nxehtësinë e sublimimit H_S . Nga ana tjetër, migrimi i një vakance shoqërohet me një humbje të përkohshme të rregullsisë pozicionale, proces që ngjan me një shkrirje lokale, dhe që shoqërohet me një energji në përpjestim të drejtë me nxehtësinë e shkrirjes H_{sh} . Për këto arsye, mund të shkruajmë

$$\frac{\Delta H}{k_B T_{sh}} \approx \alpha \frac{H_S}{k_B T_{sh}} + \beta \frac{H_{sh}}{k_B T_{sh}}$$
(2-18)

ku α dhe β janë janë konstante. Termat e parë dhe të dytë të anës së djathtë në ekuacionin e mësipërm, përmbajnë përkatësisht, entropinë e sublimimit në temperaturën e shkrirjes $S_S = H_S/T_{sh}$ dhe entropinë e shkrirjes $S_{sh} = H_{sh}/T_{sh}$. Për një strukturë të dhënë kristaline dhe për një lloj të dhënë lidhjeje, ndryshimet e entropive të përmendura, janë afërsisht konstante. Nga ky arsyetim duket se raportit $\Delta H/(k_B T_{sh})$ është gjithashtu afërsisht konstant.

2.6.2 Entalpia e Aktivizimit dhe Temperatura e Shkrirjes

Një rëndësi të veçantë nga pikpamja praktike, ka korrelacioni midis entalpisë së aktivizimit dhe temperaturës së shkrirjes.





Figura 2-10, paraqet raportin $\Delta H/(k_B T_{sh})$ për klasa të ndryshme trupash të ngurtë kristalinë. Theksuam që, për një strukturë dhe lidhje të caktuar, ai është afërsisht konstant. Nga figura shihet se këto konstante, variojnë me një faktor prej rreth 3.5.

Lidhja midis entalpisë së aktivizimit dhe temperaturës së shkrirjes, u vu re vite më parë [47,48,49]. Për metalet dhe përlidhjet, këto relacione janë studiuar nga Ashbi dhe Braun [45]. Studime të kohëve të fundit që lidhen me metalet e pastër, i takojnë Tivarit (*TIWARI*) [9,39].

Entalpia e aktivizimit për difuzionin, lidhet me temperaturën e shkrirjes (shprehur në Kelvin) të kristalit pritës, sipas,

$$\Delta H \approx K_1 T_{sh} \tag{2-19}$$

Për një klasë të dhënë trupash të ngurtë, K_1 është konstante. Për metalet $K_1 = 146 \, Jmol^{-1}K^{-1}$.

Ky relacion quhet *rregulli i van Limpt* ose në disa raste edhe *rregulli i Bugakov* (BUGAKOV) – van Limpt [40].



Figura 2-11. Entalpitë e aktivizimit për difuzionin vetjak në metale ΔH , ndaj temperaturës së shkrirjes T_{sh} , sipas Tivarit dhe bashkëpuntorëve të tij. [9].

2.6.3 Përdorimi i Rregullave Empirike mbi Difuzionin

Dobia praktike e korrelacioneve të diskutuara më lart, është se ato shërbejnë si një mjet për vlerësimin e përafërt të koeficientëve të difuzionit për trupa të ngurtë, të dhënat mbi sjelljen difuzive të të cilëve, mungojnë ose janë shumë të pakta dhe josistematike. Për shembull, rregullat e mësipërme, ndihmojnë në zgjedhjen e teknikave eksperimentale apo kushteve të përshtatshme termike, kur planifikohen eksperimente difuzive për një material të ri. Megjthatë, korrelacionet duhen përdorur me një vlerësim të qartë të gabimeve të mundshme që i shoqërojnë ato; në disa raste këto gabime mund të jenë të vogla.

Një rëndësi të veçantë ka theksimi i faktit se korrelacionet e mësipërme bazohen mbi të dhëna që lidhen me *difuzionin vetjak*, i cili natyrisht është procesi më *bazik* i difuzionit. Pra, *rregullat e propozuara janë formuluar për difuzionin vetjak*. Difuzioni i papastërtive (gjurmuesve) për shembull, shoqërohet me ndërlikime të tilla si, bashkëveprimi midis atomeve të huaj dhe vakancave apo faktorë të korrelacionit [5] me varësi nga temperatura. Korrelacione midis entalpive të aktivizimit të difuzionit vetjak dhe difuzionit të papastërtive me zëvendësim, janë propozuar nga Beket (*BEKE*) [51].

Si shembuj përjashtimesh nga rregullat e mësipërme, mund të përmendim difuzionin shumë të ngadaltë të metaleve kalimtare në Al [69,70,76], difuzionin shumë të shpejtë të metaleve të çmuar në plumb [71] apo difuzionin e shpejtë të elementëve të huaj hibridë në Si dhe Ge [67].

2.7 Interdifuzioni dhe Efekti i Kërkëndallit

Procesi i difuzionit në përlidhjet ku është i pranishëm një gradient përqëndrimi, kanë një rëndësi të madhe praktike. Gjatë diskutimit të deritanishëm, kemi supozuar që gradienti i përqëndrimit është i vetmi shkak për fluksin e lëndës. Siç kemi theksuar, situata të tilla mund të studiohen duke futur në materialet homogjene, sasira të vogla gjurmuesi. Në një këndvështrim të përgjithshëm, fluksi i difuzionit është proporcional me gradientin e potencialit kimik. Nga ana e tij, potenciali kimik është proporcional me gradientin e përqëndrimit vetëm për sitemet e holluara ose tretësirat e ngurta ideale. Gradienti i potencialit kimik, shkakton një forcë lëvizëse të brendshme dhe përzjerja në një sistem binar A-B, mund të përshkruhet me anë të koeficientit të interdifuzionit (ose koeficienti i difuzionit kimik) me varësi nga përqëndrimi. Në përlidhjet binare, procesi i interdifuzionit karakterizohet nga një koeficient i vetëm interdifuzioni. Zakonisht ky koeficient është një madhësi që varet nga përbërja. Nga ana tjetër, interdifuzioni në një sistem binar, shkaktohet nga lëvizja difuzive e atomeve A dhe B, e cila në përgjithësi, karakterizohet nga koeficientë të brendshëm të ndryshëm. Ky ndryshim manifestohet në efektin e Kërkëndallit, të cilin mund ta përcaktojmë si shmangia e zonës difuzive në lidhje me skajet e çiftit difuziv.

2.7.1 Interdifuzioni

Shqyrtojmë një çift difuziv, në zonën difuzive të të cilit, përbërja kimike ndryshon në një interval të caktuar. Atomet difuzues të një çifti të tillë, i nënshtrohen mjediseve kimike të ndryshme dhe, rrjedhimisht, kanë koeficientë të ndryshëm difuzioni. Siç kemi përmendur, ky proces quhet *interdifuzion* ose *difuzion kimik*. Për të treguar që koeficienti i difuzionit ka varësi nga përqëndrimi, përdorim simbolin \tilde{D} , të cilin e kemi quajtur *koeficient interdifuzion* ose *koeficient i difuzionit kimik*. Për interdifuzionin, ligji i dytë i Fikut (ekuacioni 2-4), shkruhet,

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left[\widetilde{D}(C) \frac{\partial C}{\partial x} \right] = \widetilde{D}(C) \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + \frac{d\widetilde{D}(C)}{dC} \left(\frac{\partial C}{\partial x} \right)^2$$
(2-20)

Termi i dytë i anës së djathtë përfaqson "forcën lëvizëse të brendshme". Matematikisht, ekuacioni 2-20, është një ekuacion jolinear, me derivate të pjesshme. Për një varësi të çfarëdoshme nga përqëndrimi të $\widetilde{D}(C)$, ai zakonisht nuk mund të zgjidhet analitikisht.

Përveç kësaj, mungojnë modelet e plota teorike që mundësojnë llogaritjen e koeficientëve të difuzionit me varësi nga përqëndrimi.

Rastet e thjeshta të zgjidhjes së ekuacionit të difuzionit që sugjeruam shkurtimisht në fund të paragrafit 2.2.1, nuk mund të zbatohen për interdifuzionin [72,73,74]. Megjithatë, në vazhdim do të shohim se duke shfrytëzuar ekuacionin 2-20, është i mundur përcaktimi i koeficientit të interdifuzionit \tilde{D} , nga një fushë e përcaktuar eksperimentalisht përqëndrimesh. Për këtë do të shqyrtojmë metodën klasike të Bolcman-Matanos, për përftimin e koeficientëve të interdifuzionit, nga profilet eksperimentalë të përqëndrimit (profilet e përqëndrim-thellësisë).

Metoda e Bolcman-Matanos. Në vitin 1894, Bolcmani [52] tregoi që, në qoftë se \tilde{D} është funksion *vetëm* i C(x), ekuacioni 2-20, mund të transformohet në një ekuacion jolinear, me *diferenciale të plota*. Për këtë ai prezantoi ndryshoren,

$$\eta \equiv \frac{x - x_M}{2\sqrt{t}} \tag{2-21}$$

i cili është një kombinim i ndryshores *hapsinore x* dhe asaj *kohore t*. Madhësia x_M i referohet një plani të caktuar referimi, që quhet *plani Matano* dhe që përkufizohet më poshtë.

Duke përdorur ndryshoren e Bolcmanit, ligji i dytë i Fikut, transformohet në një ekuacion diferencial të zakonshëm, për $C(\eta)$,

$$-2\eta \frac{dC}{d\eta} = \frac{d}{d\eta} \left[\widetilde{D}(C) \frac{dC}{d\eta} \right]$$
(2-22)

i cili lejon përcakimin e koeficientit të interdifuzionit nga një profil përqëndrimi C(x), i përftuar eksperimentalisht.

Kushtet e përshtatshme kufitare dhe fillestare të një eksperimenti të interdifuzionit, u sugjeruan nga shkencëtari japonez, Matano [53]. Ai shqyrtoi një çift difuziv binar, të formuar nga dy shufra *gjysmë të pafundme*. Shufrat bashkohen me njëra – tjetrën në kohën t = 0 dhe përqëndrimi i formave (atomeve) difuzuese është C_m në shufrën e majtë dhe C_d në shufrën e djathtë.

Atëherë, kushtet fillestare përmblidhen në formën,

$$\begin{cases} C = C_m & per \quad (x < 0, t = 0) \\ C = C_d & per \quad (x > 0, t = 0) \end{cases}$$
(2-23)

Gjatë kohës së trajtimit termik *t*, në zonën difuzive zhvillohet një profil përqëndrimi C(x). Ky profil mund të përftohet për shembull, me anë të analizës me mikrosondë elektronike. Ai paraqitet skematikisht në figurën 2-12,



Figura 2-12. Ilustrim skematik i metodës Bolcman-Matano, për një çift difuziv binar, me përbërje fillestare C_m dhe C_d .

Pas integrimit të ekuacionit 2-22, midis C_m dhe një përqëndrimi të fiksuar C^* , marrim,

$$-2\int_{C_m}^{C^*} \eta dC = \widetilde{D}\left(\frac{dC}{d\eta}\right)_{C^*} - \widetilde{D}\left(\frac{dC}{d\eta}\right)_{C_m}$$
(2-24)

Gjeometria e sugjeruar nga Matano, është e tillë që të garantojë $dC/d\eta \rightarrow 0$, kur C^* i afrohet C_m (ose C_d). Duke shfrytëzuar $(dC/d\eta)_{C_m} = 0$, zgjidhja e ekuacionit 2-24, ka formën,

$$\widetilde{D}(C^*) = -2 \frac{\int_{C_m}^{C^*} \eta dC}{(dC/d\eta)_{C=C^*}}$$
(2-25)

Duke përdorur ndryshoren e Bolcmanit, ekuacioni 2-25, mund të transformohet përsëri në koordinata hapësinore dhe kohore,

$$\widetilde{D}(C^*) = -\frac{1}{2t} \frac{\int_{C_m}^{C^*} (x - x_M) dC}{(dC/dx)_{C^*}}$$
(2-26)

Relacioni 2-26, quhet *ekuacioni i Bolcman-Matanos*. Ai mundëson përcaktimin e \tilde{D} nga profilet eksperimentale të përqëndrimit, për çdo përqëndrim C^* .

Për të operuar sipas proçedurës Bolcman-Matano, duhet të njihet pozicioni x_M i planit Matano.

Për këtë, ekuacioni 2-22, integrohet midis C_m dhe C_d ,

$$\int_{c_m}^{c_d} \eta dC = 0 \tag{2-27}$$

Ekuacioni 2-27, mund të konsiderohet si *përkufizimi i planit Matano*. Madhësia x_M duhet të zgjidhet në mënyrë të tillë që të plotësohet ekuacioni 2-27.

Për përcaktimin e planit Matano, rikujtojmë që në fillim të eksperimentit, përqëndrimi i formave difuzuese është C_m në anën (shufrën) e majtë dhe C_d në anën (shufrën) e djathtë. Supozojmë që $C_m < C_d$. Në fund të eksperimentit, shtesa e formave difuzive në

anën e majtë, duhet të jetë formuar aty, nëpërmjet difuzionit të tyre nga ana e djathtë. Vendndodhja e planit Matano mund të përcaktohet nga kushtet e ruajtjes,

$$\int_{-\infty}^{x_M} \left[C(x) - C_m \right] dx = \int_{x_M}^{\infty} \left[C_d - C(x) \right] dx$$
(2-28)

Gjatë integrimit me pjesë, integralet në ekuacionin 2-28, transformohen në integrale ku ndryshorja e integrimit është C (dhe jo x). Duke zbatuar kushtet kufitare 2-23, marrim,

$$(C_m - C_d)x_M + \int_{C_m}^{C_M} x dC + \int_{C_M}^{C_d} x dC = 0$$
(2-29)

ku C_M është përqëndrimi në planin Matano. Nëse këtë plan e zgjedhim si origjinë të boshtit *x*, termi i parë i ekuacionit të mësipërm, bëhet zero. Atëherë,

$$\int_{C_d}^{C_M} x dC + \int_{C_M}^{C_m} x dC = 0$$
 (2-30)

Pra në planin Matano, integralet e mësipërme barazohen. Ky përfundim na jep një metodë gjeometrike për përcaktimin e planit Matano: ai përcaktohet duke barazuar sipërfaqet e zonave të mbushura me *vija horizontale*, në figurën 2-12.

Si përfundim, përcaktimi i koeficientëve të interdifuzionit nga profilet eksperimentale të përqëndrim-thellësisë nëpërmjet metodës Bolcman-Matano, kërkon:

- 1. Përcaktimin e planit Matano, duke shfrytëzuar ekuacionin 2-27 dhe përdorimin e pozicionit të tij, si origjinë të boshtit x.
- 2. Zgjedhjen e përqëndrimit C^* dhe përcaktimin e integralit $\int_{C_m}^{C^*} x dC$ nga të dhënat eksperimetale përqëndrim-largësi. (Ky integral i korrespondon sipërfaqes S^* , të pjesës së mbushur me vija horizontale dhe vertikale në figurën 2-12.)
- 3. Përcaktimin e gradientit të përqëndrimit $P = (dC/dx)_{C^*}$. *P* i korrespondon pjerrësisë së kurbës përqëndrim-largësi në pozicionin x^* .
- 4. Përcaktimin e koeficientit të interdifuzionit \widetilde{D} për $C = C^*$ nga ekuacioni i Bolcman-Matanos (ekuacioni 2-26), sipas formulës: $\widetilde{D}(C^*) = -S^*/(2tP)$.

Gjatë zbatimit të metodës Bolcman-Matano, duhet patur parasysh që:

- i. Ekuacioni i Bolcman-Matanos, i referohet një sistemi "*të pafundëm*". Zbatimi i tij mbi të dhëna të përftuara eksperimentalisht, kërkon që ndryshimet e përqëndrimit nuk duhet të kenë arritur kufijtë e sistemit.
- ii. Zbatimi i procedurës Bolcman-Matano, për përqëndrime pranë vlerave fillestare $(C_m \text{ dhe } C_d)$, mund të çojë në gabime të mëdha në përcaktimin e \widetilde{D} , sepse në këto zona (shumë larg planit Matano), integrali S^* dhe pjerrësia P, janë shumë të vogla.
- iii. Ndërfaqja fillestare e çiftit difuziv mund të shënohet duke përdorur *shënjues inertë* (për shembull, grimca ThO₂, tela të hollë Mo). Plani i shënjuesve inertë të çiftit difuziv, njihet si plani i Kërkëndallit. (Në përgjithësi, për $t \neq 0$, pozicioni i planit të Kërkëndallit nuk përputhet me atë të planit Matano. Ky efekt quhet efekt i Kërkëndallit dhe diskutohet në vazhdim.)

iv. Metoda Bolcman-Matano, zbatohet kur vëllimi i çiftit difuziv nuk ndryshon gjatë interdifuzionit.

Metoda Bolcman-Matano, është modifikuar nga Zaue dhe Fraiz [54] dhe më vonë, nga Brëde (*BROEDER*) [55]. Përqasja Zaue-Fraiz shmang nevojën e përcaktimit të planit Matano, duke eliminuar në këtë mënyrë, gabimet që lidhen me përcaktimin e pozicionit të tij.

2.7.2 Efekti i Kërkëndallit

Deri tani, difuzionin në një sistem me dy komponentë, e kemi përshkruar me anë të një koeficienti *të vetëm* interdifuzioni, i cili varet nga përbërja. Në përgjithësi, shpejtësia e transferimit të atomeve A është më e madhe/më e vogël se ajo e atomeve B. Rrjedhimisht, ekzistojnë dy koeficientë difuzioni D_A^I dhe D_B^I , të cilët njihen si koeficientë të brendshëm të difuzionit, përkatësisht për komponentin A dhe B. Ato janë gjithashtu me varësi nga përqëndrimi. Nga ana tjetër, përzjerja e A dhe B, realizohet nëpërmjet një procesi *të vetëm* difuzioni. Këto dy fakte, në dukje kontradiktorë, lidhen ngushtë me mënyrën e specifikimit të sistemit të referimit, ku përshkruhet procesi i difuzionit. Atomet e një trupi të ngurtë kristalin, janë vendosur sipas një rrjete dhe rrjedhimisht, ligjin e parë të Fikut për flukset difuzive e shprehim në lidhje me rrjetën kristaline lokale. Duke vepruar kështu, përcaktojmë flukset difuzivë të brendshëm,

$$j_A = -D_A^I \frac{\partial c_A}{\partial x}, \qquad j_B = -D_B^I \frac{\partial c_B}{\partial x}$$
 (2-31)

Mosbarazimi i flukseve të mësipërme, krijon një fluks rezultant të masës, i cili shoqëron procesin e interdifuzionit. Ky fluks rezultant, bën që çifti difuziv të *kontraktohet* në njërën anë të tij dhe të *zgjerohet* në anën tjetër. Kjo dukuri quhet efekti i *Kërkëndallit* [56,57].

Në figurën 2-13 paraqitet skematikisht çifti difuziv i Kirkëndallit: pamje trepërmasore e një blloku metalik të formuar nga bashkimi i dy metaleve me përbërje të ndryshme.



Figura 2-13. Çifti difuziv i Kërkëndallit

Në ndërfaqen fillestare të bashkimit të çiftit difuzues, vendosen fije të holla (zakonisht prej metalesh refraktarë, të patretshëm në sistemin që studiohet). Këto fije shërbejnë si shënjuesa nëpërmjet të cilëve studiohet procesi i difuzionit. Supozojmë se në gjendjen

fillestare kemi metal të pastër A dhe metal të pastër B. Për të patur një sasi të matshme difuzioni, çifti i metaleve trajtohet termikisht për njëfarë kohe, në një temperaturë të afërt me atë të shkrirjes të metaleve A dhe B. Pas ftohjes së kampionit deri në temperaturë dhome, nga shufra priten shtresa të holla paralele me ndërfaqen e bashkimit, të cilat më pas, analizohen kimikisht. Rezultatet paraqiten skematikisht në figurën 2-14. Në të vihet re, prania e një fluksi të atomeve B nga ana e majtë e shufrës drejt anës së djathtë të saj dhe një fluks korrespondues i atomeve A në drejtim të kundërt.



Figura 2-14. Kurba të varësisë së përqëndrimit nga largësia (profili i përqëndrimit).

Rezultati interesant i këtij eksperimenti, është se shënjuesit lëviznin gjatë procesit të difuzionit. Natyra e kësaj lëvizjeje tregohet në figurën 2-15: në të majtë të saj paraqitet çifti difuziv përpara trajtimit termik (pjekjes), ndërsa në të djathtë, paraqitet i njëjti çift, pas procesit të difuzionit. Në këtë të fundit, shihet se fijet shënjuese kanë lëvizur në të djathtë me një largësi *x*. Megjithëse e vogël, kjo largësi është e matshme. Për të është gjetur se ndryshon si rrënja katrore e kohës gjatë së cilës kampioni mbahet në temperaturën e difuzionit [11].



Figura 2-15. Lëvizja e shënjuesave në një çift difuziv të Kërkëndallit.

Zhvendosja e shënjuesve gjatë procesit të difuzionit, mund të shpjegohet me faktin që atomet *A* difuzojnë më shpejt se atomet B ($D_A^I > D_B^I$): në njësinë e kohës, nëpër prerjen tërthore të çiftit, kalojnë më shumë atome *A* se atome *B*, duke krijuar një fluks rezultant mase, nga e djathta në të majtë.

Zbulimi i efektit të Kërkëndallit ishte një befasi. Deri në atë kohë, besohej se difuzioni në trupat e ngurtë realizohej përmes mekanizmave të këmbimit direkt ose unazor, të cilët implikonin koeficientë të barabartë difuzioni, për të dy komponentët e një përlidhjeje binare. Fakti që gjatë difuzionit në gjendjen e ngurtë, format difuzive lëvizin me shpejtësi të ndryshme, rimodeloi plotësisht përfytyrimin atomik të këtij procesi. Siç kemi theksuar, efekti i Kërkëndallit, mbështeti mekanizmin e vakancave. Gjithashtu
është demonstruar që efekti i Kërkëndallit ëshë një dukuri e përhapur gjërësisht në interdifuzionin e përlidhjeve me zëvendësim.

2.8 Difuzioni Shumëfazor

Në sistemet reale, difuzioni kimik (interdifuzioni) shpesh shoqërohet me formimin e fazave intermetalike dhe/ose me reaksione kimike. Kjo dukuri përgjithësisht përshkruhet nën titullin "difuzion shumëfazor", emërtim që thekson aspektin difuziv të të gjithë procesit. Pavarësisht nga ky emërtim, në proces duhet vlerësuar dhe aspekti i reaksioneve kimike, që çojnë në formimin e një ose më shumë komponimeve, nga materialet bazë që përfshihen në proces. Kinetika e përgjithshme e një procesi të tillë, udhëhiqet ose nga difuzioni midis fazës (ose fazave) produkt që rritet, ose nga reaksioni (ose reaksionet) që ndodh në ndërfaqe. Në rastin e parë, për procesin thuhet se është *i* kontrolluar nga difuzioni; në rastin e dytë, për të thuhet se është i kontrolluar nga reaksionet. Në përgjithësi procesi i formimit dhe rritjes së fazave të reja, është një rezultante e të dy proceseve të sipërpërmendura [8]. Për një përshkrim më të plotë të kësaj dukurie, në literaturën e difuzionit është sugjeruar edhe përdorimi i termit "difuzion reaktiv". Me këtë term i referohemi çdo procesi ku difuzioni i një ose disa formave atomike (interdifuzioni), con në formimin e fazave ose komponimeve intermetalike [1,5]. Emërtimi "difuzion reaktiv" e vë theksin në rezultatet praktike të interdifuzionit, që realisht janë formimi i një ose disa komponimeve intermetalike.



Figura 2-16. Çifti difuziv në një proces të difuzionit shumëfazor, para dhe pas trajtimit termik.

Procedura eksperimentale e difuzionit shumëfazor binar, ilustrohet skematikisht në figurën 2-16. Çifti i *pafundëm* difuziv, është formuar nga dy elementë A dhe B. (Gjithashtu, ai mund të formohet edhe nga dy komponime $A_X B_{1-X}$ dhe $A_Y B_{1-Y}$.) Çifti konsiderohet i pafundëm kur zona e difuzionit mbetet e vogël në krahasim me përmasat e tij. Në këtë rast nuk ka "shterim apo lodhje" të burimeve për përbërësit A dhe B. Le të supozojmë që diagrama fazore e sistemit binar A-B, përmban *fazat intermetalike* β dhe γ . (Fazat intermetalike janë komponime me përbërje të caktuar dhe struktura kristaline të ndryshme nga ato të elementëve A dhe B). Pas trajtimit termik difuziv të çiftit, në mikrografët e kampionit të studiuar në temperaturën e pjekjes T_0 , dallohen të gjitha fazat (fazat β dhe γ), të cilat në mënyrë të njëpasnjëshme, shfaqen përgjatë rrugës së difuzionit, si një seri shtresash paralele. Gjatë difuzionit shumëfazor midis dy metaleve, shfaqen vetëm fazat intermetalike termodinamikisht të mundëshme, ndërkohë që përzjerjet heterogjene që në diagramin fazor shtrihen midis tyre, mund të mos formohen. Një fazë e caktuar intermetalike mund të rritet nëpërmjet difuzionit, vetëm nëse ajo zotëron një shkallë të tillë homogjeniteti, sa të mund të lejojë praninë e një

gradienti përqëndrimi. Trashësia e një faze të caktuar varet nga shpejtësitë e difuzionit të elementëve difuzivë në shtresat fazore fqinje.

Kur i tërë procesi është i kontrolluar nga difuzioni, rritja e shtresave intermetalike në një sistem binar i bindet një ligji parabolik rritjeje,

$$\Delta x_i^2 = 2 \cdot k_i t \tag{2-32}$$

ku Δx_i është trashësia e fazës *i* (në *m*), k_i është konstantja e rritjes së fazës *i* (në m^2/s) dhe *t* është koha e difuzionit (në *s*).

Tregohet [3,20] se konstantja e rritjes së fazës jepet si,

$$k_{\beta} = 2 \cdot \left[\left(\frac{\tilde{D}_{\gamma,\beta} - \tilde{D}_{\beta,\gamma}}{C_{\beta,\gamma} - C_{\gamma,\beta}} \right) - \left(\frac{\tilde{D}_{\beta,\alpha} - \tilde{D}_{\alpha,\beta}}{C_{\alpha,\beta} - C_{\beta,\alpha}} \right) \right]$$
(2-33)

Formula e mësipërme i referohet fazës β . Në të, $C_{i,j}$ përfaqson përbërjen e ekuilibrit (në përqindje atomike) në anën *i* të ndërfaqes i/j (në një diagramë të varësisë së përqëndrimit C nga x/\sqrt{t}) dhe $\widetilde{D}_{i,j}$ është koeficienti i difuzionit në fazën *i* pranë ndërfaqes i/j.

Në përftimin e ekuacionit 2-33, nuk janë marrë parasysh ndikimet e proceseve që ndodhin në ndërfaqe, të tilla si bërthamëzimi i fazës dhe krijimi dhe/ose asgjësimi i defekteve pikësore në ndërfaqe. Këto përafrime justifikohen vetëm për kohë të gjata difuzive, ku procesi i rritjes kontrollohet tërësisht nga difuzioni.

Duke iu referuar ekuacionit 2-33, shihet se konstantja e rritjes së fazës ka një kuptim kompleks. Ajo varet si nga koeficienti i difuzionit në shtresat kufitare, ashtu edhe nga koeficienti i difuzionit të shtresës që rritet. Ajo varet gjithashtu nga gradientët e përqëndrimit në të dy anët e ndërfaqes dhe natyrisht nga kufijtë e tretshmërisë së fazave. Në qoftë se deduktohet një entalpi aktivizimi për procesin e rritjes, duhet patur parasysh që edhe kjo ka një kuptim kompleks. Zakonisht, vlera e saj nuk është e njëjtë me entalpinë e aktivizimit të interdifuzionit në shtresat që rriten. Në rastin më të mirë, përcaktimi i një entalpie aktivizimi të rritjes së një shtrese intermetalike, është veçse një mesatare e disa entalpive më bazike të aktivizimit. Në qoftë se konstantja e rritjes së fazës ndjek një ligj Arrhenius, ky përfundim ka vetëm dobi empirike. Një sjellje e tillë tregon ose që njëri nga termat e pranishëm dominon mbi të tjerët, ose që entalpitë e aktivizimit janë të ngjashme me njëra – tjetrën. (Konstantet e rritjes mund të ndikohen edhe nga transporti i masës përmes rrugëve të shkurtra difuzive, të tilla si kufijtë e kokrrizave.)

Në figurën 2-17, ilustrohet skematikisht lidhja midis një diagrame fazore hipotetike (e cila përmban dy komponime intermetalike – fazat β dhe γ) dhe profilit përkatës të përqëndrimit, i cili është përftuar pas një eksperimenti të difuzionit shumëfazor. Lakoret e përqëndrimit ndryshojnë nga ato të difuzionit njëfazor, nga thyerjet e përqëndrimeve që shfaqen në kufijtë midis fazave të ndryshme. Gjërësia e secilës prej këtyre thyerjeve, i korrespondon gjërësisë përkatëse të rajonit dyfazor në diagramën fazore. Përveç kësaj, në dy skajet që i korrespondojnë metaleve të pastër A dhe B, formohen tretësirat e ngurta α dhe σ .

Përcaktimi i koeficientit të difuzionit për secilën nga fazat intermetalike, kryhet duke zbatuar metodën Bolcman-Matano, që në paragrafin 2.10.1, është përshkruar duke iu

referuar difuzionit njëfazor. Analogjia është e mundur, sepse lakoret e përqëndrimit janë gjithashtu të integrueshme edhe në thyerjet e përqëndrimeve që vërehen në rastin e difuzionit shumëfazor.



Figura 2-17. Lidhja e diagramës fazore (hipotetike) të sistemit A-B dhe një profili përqëndrimi që është përftuar eksperimentalisht, pas trajtimit termik në temperaturën T_0 . (Siç kërkohet nga diagrama fazore që paraqitet në të djathë, në zonën difuzive janë formuar dy fazat intermetalike β dhe γ .)

Përcaktimi i koeficientëve të difuzionit, sipas kësaj procedure, kërkon që në planin Matano, madhësia $D \cdot \partial C / \partial x$ të ketë vlerë maksimale (sipas figurës 2-17, majtas këtij plani lakorja e përqëndrimit zbret, ndërsa në të djathtë të tij, ajo ngjitet) [13]. Për çdo përqëndrim të dhënë, koeficientët e difuzionit mund të llogariten për një fazë apo për një kufi fazor të dhënë. Zbatimi i analizës Bolcman-Matano, për kufirin fazor α/β , siguron një relacion të rëndësishëm [1,8,13],

$$D_{\beta} \left(\frac{dC}{dx}\right)_{C_{\beta,\alpha}} - D_{\alpha} \left(\frac{dC}{dx}\right)_{C_{\alpha,\beta}} =$$

= $\frac{1}{2t} \left(\int_{0}^{C_{\alpha,\beta}} x \cdot dC - \int_{0}^{C_{\beta,\alpha}} x \cdot dC \right) = \frac{d}{2t} \left(C_{\beta,\alpha} - C_{\alpha,\beta} \right)$ (2-34)

Në formulën e mësipërme, d paraqet largësinë e kufirit fazor α/β nga plani Matano. Kjo largësi rritet sipas ligjit kohor parabolik dhe rrjedhimisht madhësia d/2t përfaqëson shpejtësinë e zhvendosjes së ndërfaqes kufi. Zona e përqëndrimeve në temperaturën T_0 të trajtimit termik, është $(C_{\beta,\gamma} - C_{\beta,\alpha})$.

Nga shqyrtimi i mësipërm, koeficientët e difuzionit për fazat e veçanta mund të përcaktohen duke i përafruar kurbat e *lakuara* të thyerjes së përqëndrimit, me kurba *lineare* (figura 2-18). Duke iu referuar kurbave lineare, do të ishte e përshtatshme të përcaktohej koeficieni i difuzionit për një përqëndrim mesatar. Për fazën γ për shembull, rezultati i përftuar do të ishte [8, 13]

$$D_{\gamma} = \frac{1}{2t} \frac{d_{\gamma}}{c_{\gamma,\sigma} - c_{\gamma,\beta}} \cdot \int_{1}^{1/2(c_{\gamma,\sigma} - c_{\gamma,\beta})} x \cdot dC$$
(2-35)

Integrali që figuron në ekuacionin 2-35, paraqitet i hijëzuar në figurën 2-18.



Figura. 2-18. Paraqitja skematike e profilit linear të përqendrimit, për llogaritjen e koeficientit të difuzionit në fazën γ .

Duke përdour ekuacionin 2-35, mund të përcaktojmë koeficientin e difuzionit të një faze e cila formohet si pasojë e difuzionit të dy fazave fqinje. Fazat fqinjë mund të jenë ose metale të pastra (apo tretësirat e tyre të ngurta), ose një metal i pastër dhe një komponim intermetalik, ose dy faza intermetalike. Në qoftë se në fazat fqinje shfaqen gjithashtu gradientë përqëndrimi, si ekuacione fillestare për llogaritje të mëtejshme, mund të përftojmë për shembull ato të fazës β ,

$$D_{\beta} \left(\frac{dC}{dx}\right)_{C_{\beta,\alpha}} = \frac{d_{\alpha}}{2t} \left(C_{\beta,\alpha} - C_{\alpha,\beta}\right)$$
(2-36.a)

$$D_{\beta} \left(\frac{dC}{dx}\right)_{C_{\beta,\gamma}} = \frac{d_{\alpha}}{2t} \left(C_{\gamma,\beta} - C_{\beta\gamma}\right)$$
(2-36.b)

Faza β mund të formohet nga tretësira e ngurtë α dhe faza γ . Përqëndrimet $C_{\beta,\alpha}$ dhe $C_{\beta,\gamma}$ janë përqëndrimet kufitare të fazës β , përkatësisht në anën α dhe γ ; ndërkohë që përqëndrimet $C_{\alpha,\beta}$ dhe $C_{\gamma,\beta}$ janë përkatësisht përqëndrimet e tretësirës së ngurtë α dhe fazës γ , në anën e fazës β (për temperaturën e pjekjes T_0). Për një gradient linear përqendrimi, nga ekuacionet 2-36.a dhe 2-36.b, marrim,

$$d_{\beta} = 2t \cdot D_{\beta} \cdot \frac{c_{\beta,\gamma} - c_{\beta,\alpha}}{d_{\beta}} \left[\frac{1}{c_{\beta,\alpha} - c_{\alpha,\beta}} + \frac{1}{c_{\gamma,\beta} - c_{\beta,\gamma}} \right]$$
(2-37)

$$D_{\beta} = \frac{d_{\beta}^{2}}{2t} \cdot \frac{1}{C_{\beta,\gamma} - C_{\beta,\alpha}} \cdot \frac{(C_{\gamma,\beta} - C_{\beta,\gamma}) \cdot (C_{\beta,\alpha} - C_{\alpha,\beta})}{(C_{\gamma,\beta} - C_{\beta,\gamma}) + (C_{\beta,\alpha} - C_{\alpha,\beta})}$$
(2-38)

Raporti $d_{\beta}^2/2t$ i korrespondon konstantes së rritjes së fazës k_{β} (sipas ligjit parabolik të rritjes së fazës).

Duke zëvendësuar integralin e ekuacionit 2-35 dhe duke e përafruar atë me sipërfaqen $d \times C_{\gamma,\beta}$, përftojmë koeficientin e difuzionit:

$$D = k_{\gamma} \cdot \frac{c_{\gamma,\beta}}{c_{\gamma,\delta} - c_{\gamma,\beta}}$$
(2-39)

Kapitulli 3. Diagrama Fazore e Sistemit Cu-Zn

Diagrama e ekuilibrit për sistemin bakër-zink, tregohet në figurën 3-1. Meqë përlidhjet bakër-zink, përbëjnë një grup shumë të rëndësishëm komercial, të njohur si tunxhe, diagrama ka një rëndësi të madhe, qoftë edhe vetëm për këtë arsye. Vëmendje i duhet kushtuar faktit që figura 3.1 është paraqitur grafikisht në *përqindje atomike*. Një shkallëzim në *përqindje në peshë*, është dhënë në pjesën e sipërme të diagramës; mund të shihet që përbërjet bakër-zink janë pothuajse identike, kur shprehen në përqindje atomike apo në përqindje në peshë.



Figura 3-1. Diagrama fazore Bakër – Zink. (Marrë nga Binary Alloy Phase Diagrams, Massalski, T.B., Editor-in-Chief, ASM International, 1986, p. 981.) [cit. në 11]

Në vazhdim përshkruhen shtatë *fazat e ngurta*, së bashku me *tiparet* e tjera kryesore të sistemit bakër-zink.

Rajoni i Lëngët. Mbi temperaturën 1100°C, të dy metalet i kanë kaluar temperaturat e tyre të shkrirjes, duke formuar një *përzjerje të lëngët*, pavarësisht nga raporti i tyre kompozicional.

Rajoni Lëng – i Ngurtë. Ky rajon njihet gjithashtu edhe si *zona e pikës së ngrirjes*. Në diagramë ka dy zona të ngushta *likuidus/solidus* dhe dy vija horizontale *peritektike* (ekuilibri midis dy fazave të ngurta dhe një faze të lëngët).

Rajonet e Tretësirave të Ngurta. Kur përlidhja e shkrirë kristalizon, ajo sillet si një tretësirë e vërtetë. Thënë ndryshe, ajo formon kristale homogjene që përmbajnë bakër dhe zink, pra një *tretësirë të ngurtë*.

Fazat Kufitare. Dy fazat kufitare që përmenden në vazhdim, kanë struktura të njëjta kristaline me elementët e pastër korrespondues. Ato përfaqsojnë një zonë të caktuar tretshmërie.

Faza α : (*strukturë kubike faqe centruar, e bazuar në rrjetën kristaline të bakrit*). Faza α kristalizon në një rrjetë kfc, me një shpërndarje statistikore të elementëve. Në diagramën fazore të figurës 3-1, shihet se bakri tret një sasi maksimale zinku prej 38.3% në temperaturën 458°C, duke rënë deri në 31.9% në temperaturën peritektike 903°C. Në qoftë se përlidhjes i mundësohet arritja e ekuilibrit strukturor, duke ruajtur ritme shumë të ngadalta ftohjeje, tretshmëria e zinkut në bakër, zvogëlohet përsëri deri në 32.5%, në temperaturën 200°C. Tretësirës së ngurtë (formuar sipas kësaj mënyre) të këtij rajoni, i referohemi si faza α . Kjo fazë ka një vendosje atomike të çrregullt dhe një strukturë kubike faqe centruar (kfc), që bazohet në rrjetën kristaline të bakrit. Këto përlidhje kanë plasticitet të lartë dhe mund të përpunohen lehtë në të ftohtë. Ngjyra e tyre varion nga e kuqe, në të verdhë të artë, duke kaluar në një të verdhë të zbehtë me nuanca jeshile, kur përqindja e zinkut shkon në 30%.

Faza η : (*strukturë hekzagonale me paketim të ngjeshur, e bazuar në rrjetën kristaline të zinkut*). Ajo është një tretësirë e ngurtë kufitare e bakrit në zink, me një rrjetë kompakte hekzagonale ($c/a \equiv 1.76$, e cila e kalon vlerën e rastit ideal).

Faza \delta: (*strukturë kubike vëllim centruar*). Kjo fazë ndryshon nga të tjerat, sepse është e qëndrueshme vetëm në një zonë të kufizuar temperaturash, nga 558°C deri në 700°C.

Fazat e Ndërmjetme (Intermediate). Këto komponime kanë struktura të ndryshme nga ato të elementëve përbërës të tyre.

Faza β : (*strukturë e parregullt kubike vëllim centruar*). Në qoftë se sasia e zinkut rritet përtej 38.3% dhe nëse tunxhi ftohet ngadalë, shfaqet një tjetër fazë: faza β' . Kjo fazë ka një strukturë të rregullt kubike vëllim centruar (kvc). Pranë temperaturës së dhomës, vlerat e përqindjes atomike të zinkut, ku shtrihet rajoni i fazës β' , janë përafërsisht nga 48% deri në 50%. Mbi temperaturën 458°C, kjo fazë vetëmodifikohet dhe bëhet një fazë e çrregullt, e njohur si faza β . Në diagramën fazore, ky transformim paraqitet me një vijë të vetme nga temperatura 458°C, deri në temperaturën 468°C. Për shkak të vështirësive eksperimentale që lidhen me shpejtësinë e transformimit, detajet e këtij rajoni mungojnë. Pavarësisht nga kjo, është sugjeruar që rajonet β dhe β' ndahen midis tyre, nga një rajon dy fazor $\beta + \beta'$. Për temperatura nën 600°C, faza β karakterizohet nga fortësi e lartë. Ngjyrat e përlidhjeve $\alpha + \beta$ shkojnë nga okër deri në ngjyrë të artë.

Faza γ **:** (*Strukturë kubike me simetri të ulët*). Faza γ formohet me rritjen e mëtejshme të përmbajtjes së zinkut, sipas horizontales së dytë peritektike (në temperaturën 835°C), që shtrihet midis fazës së ngurtë β dhe lëngut. Struktura e saj kristaline është një strukturë e ndërlikuar e llojit kubik të dyfishtë, e bazuar në Cu₅Zn₈ dhe është kthyer në prototip të së ashtuquajturës strukturë e tunxhit γ , e cila akomodon 52 atome në një

qelizë elementare kubike. Kjo fazë është e brishtë dhe karakterizohet nga vlera të larta të fortësisë. Praktikisht ajo gjendet në përlidhje të caktuara bakër-zink, që përmbajnë më pak se 50% bakër.

Faza &: (Strukturë hekzagonale me paketim të ngjeshur). Përqëndrimet e kësaj faze shtrihen në kufijtë 78.5 – 87.5% Zn. Gjeometria e rrjetës së saj hekzagonale karakterizohet nga $c/a \cong 1.58$.

Tri fazat e ndërmjetme që përmendëm në fund (β , γ dhe \mathcal{E}), janë *faza Hume-Rothari* (*HUME-ROTHERY*). Që në vitin 1929, është vënë re që në diagramat fazore të sistemeve të caktuara binare, ekziston gjithmonë një sekuencë e njëjtë fazash. Kjo sekuencë shtrihet nga e majta në të djathtë të diagramës fazore dhe ndjek rendin e rritjes së numrit të elektroneve. Fazat Hume-Rothari të përlidhjeve bakër-zink, janë shembuj tipikë ku elektronet e valencës luajnë një rol të rëndësishëm në strukturën e fazës. Ato shfaqin një strukturë që varet nga *përqëndrimi i elektroneve të valencës* (VEC – Valence Electron Concentration), i përkufizuar si raport i shumës së prodhimeve të përqëndrimit dhe elektroneve të valencës, me numrin e përgjithshëm të atomeve në komponim. Fazat intermetalike me vlera të ngjashme VEC, kanë të njëjtën strukturë kristaline.

• Faza β : Megjithëse kjo fazë shfaqet me gjërësi të ndryshme, ajo shtrihet gjithmonë në zonën e 3/2 = 1.5 *elektroneve/atom*:

CuZn VEC = $(1 \cdot 1 + 1 \cdot 2)/2 = 3/2 = 21/14 = 1.5$

 Faza γ: Megjithëse kjo fazë ka një gjërësi të konsiderueshme, ajo shfaqet në një zonë të caktura të përqëndrimit të elektroneve të valencës:

Cu₅Zn₈ VEC = $(5 \cdot 1 + 8 \cdot 2)/13 = 21/13 = 1.615$

• Faza *E*: Kjo fazë shfaqet në përbërjen kimike:

CuZn₃ VEC = $(1 \cdot 1 + 3 \cdot 2)/4 = 7/4 = 21/12 = 1.75$

Kapitulli 4. Metodologjia e Hulumtimit

Difuzioni në komponimet intermetalike vazhdon të mbetet edhe sot një problem i pazgjidhur dhe studimi i tij paraqet një interes të madh në nivel bazik.

Në kapitullin 1, renditëm tri problematikat kryesore me të cilat do të merremi në këtë punim. Për t'u dhënë përgjigje të sakta pyetjeve të shtruara, duhet të zgjedhim metodën (apo kombinimin e metodave) optimale për hulumtim. Në përgjithësi, për studimin e difuzionit në trupat e ngurtë, ekzistojnë një shumllojshmëri metodash, të cilat mund të grupohen në dy kategori kryesore:

Metodat e Drejtpërdrejta. Këto metoda bazohen në ligjet e Fikut dhe në përkufizimin fenomenologjik të koeficientëve të difuzionit që sigurojnë ato. Këto metoda përdoren për studimin e proceseve të difuzionit në shkallë të gjërë dhe në këtë kuptim, ato klasifikohen si metoda makroskopike.

Metodat e Tërthorta. Këto metoda nuk bazohen drejtpërdrejt në ligjet e Fikut, por zakonisht studiojnë dukuri të cilat ndikohen nga kërcimi difuziv i atomeve.

Në punimin tonë, kemi zgjedhur një prej metodave të drejtpërdrejta. Në eksperimentin mbi difuzionin shumëfazor në sistemin Cu/Zn, do të përdorim *çiftin difuziv të pafundëm*, në të cilin përmasat e zonës difuzive janë të vogla, krahasuar me përmasat e vetë çiftit. Pas përgatitjes së kampionit, ai i nënshtrohet një trajtimi izotermik (pjekjeje difuzive), në një temperaturë të caktuar T_0 , për një kohë të caktuar difuzioni *t*. Në përfundim të një eksperimenti të tillë, pritet shfaqja e njëkohshme e të gjitha fazave të pranishme në diagramën fazore të elementëve difuzivë. Në rastin e difuzionit në një sistem binar A-B, ku A dhe B mund të jenë dy elementë ose dy komponime, natyra, numri dhe përbërja e fazave që formohen gjatë difuzionit shumëfazor (interdifuzionit), mund të parashikohet *a priori*. Për këtë, në diagramën fazore të sistemit A-B, hiqet një izotermë T_0 , e cila pret domenet njëfazore, duke u shtrirë në të gjithë intervalin e përqëndrimeve të tyre. Në qoftë se një seksion metalografik i çiftit difuziv, pritet paralelisht me drejtimin e difuzionit, zonat paralele që i korrespondojnë këtyre domeneve njëfazore, mund të ekzaminohen nëpërmjet mikroskopit optik.

Duke iu referuar diagramës fazore Bakër-Zink, ekzistojnë katër faza intermetalike: faza β , faza γ , faza δ dhe faza ε . Pra, për këtë sistem binar, duhet të presim formimin e katër shtresave intermetalike, të ngjitura me njëra – tjetrën. Siç kemi përmendur, faza δ , ka një strukturë kubike vëllim centruar dhe në ndryshim nga fazat e tjera, ajo është e qëndrueshme në një zonë të kufizuar temperaturash, që shkojnë nga 558°C deri në 700°C. Për këtë arsye, nuk kemi asnjë mundësi që fazën δ ta përftojnë në trajtën e një kampioni monofazor, në temperaturën e dhomës. Në këtë kushte, vendosëm që fazën δ ta përjashtojmë nga hulumtimi ynë.

Puna kryesore e një eksperimenti difuziv është studimi i profileve të thellësipërqëndrimit dhe deduktimi prej tyre i koeficientëve përkatës të difuzionit për secilën fazë, duke i krahasuar me zgjidhjet korresponduese të ligjit të dytë të Fikut. Profili i difuzionit përftohet duke ekzaminuar një prerje tërthore të poliruar të kampionit, i cili i është nënshtruar difuzionit shumëfazor. Profilin e përqëndrimit do ta përftojmë duke përdorur mikroanalizatorin me sondë elektronike (EPMA – *electron probe microanalyser*). Në përgjithësi EPMA është mjeti kryesor për studimin e difuzionit kimik (interdifuzionit) dhe ajo është e përshtatshme për koeficientë relativisht të lartë të difuzionit, meqënëse përmasa e vëllimit të ngacmuar në kampion, nga tufa elektronike, kufizon rezolucionin e thellësisë.

Profili eksperimetal i përqëndrimit C(x), ka formën e një serie segmentësh të kurbëzuar, me shkëputje në përqëndrimin e çdo ndërfaqeje. Këto shkëputje i korrespondojnë pikëprerjeve të izotermës T_0 me kufijtë fazorë në diagramën e gjendjes. Në eksperimente të tilla, ekzistojnë dy metoda për përftimin e koeficientëve të difuzionit, nga profilet eksperimentale të thellësi-përqëndrimit: metoda klasike Bolcman-Matano dhe përqasja e propozuar nga Zaue dhe Fraize, për rastin e vëllimit jokonstant. Në përpunimin sasior të të dhënave difuzive, do të përdorim analizën Bolcman-Matano. Ajo është e zbatueshme në rastin e profileve të përqëndrimit të një çifti difuziv binar që i nënshtrohet difuzionit shumëfazor, sepse funksioni C(x) është i integrueshëm dhe i diferencueshëm, nga e majta dhe e djathta e pikave të shkëputjes. Rrjedhimisht, formula e Matanos na lejon llogaritjen e \tilde{D} në çdo fazë.

Ritmi i rritjes së secilës fazë intermetalike mund të përcaktohet duke matur trashësinë mesatare të fazës korresponduese. Kjo realizohet duke përdorur profilet e përqëndrimit të siguruara nga EPMA, ose mikrografët e zonës difuzive të siguruara nga mikroskopia optike. Duke përdorur metodën e katrorëve më të vegjël mbi të dhënat eksperimentale, varësia e trashësisë së secilës fazë X nga koha e interdifuzionit t, në një temperaturë të dhënë, mund të shprehet si,

$$X \approx k \cdot \sqrt{t}$$

ku k është konstantja e rritjes së fazës.

Energjia e aktivizimit që karakterizon rritjen e çdo shtrese intermetalike, mund të përcaktohet bazuar në supozimin e zakonshëm, që varësia e k nga temperatura T, shprehet si,

$$k = k_0 exp\left(-\frac{Q}{RT}\right)$$

ku k_0 është një konstante dhe Q është energjia e aktivizimit.

Gjatë zhvillimit të eksperimentit duhet patur parasysh se në praktikë, kushtet e ekuilibrit nuk kënaqen gjithmonë: (1) në zonën difuzive, shpesh mungojnë faza të caktuar që priten nga diagrama fazore; (2) përbërja e fazave mund të ndryshojë nga ato që tregohen në diagramë. (Në përgjithësi, në përputhje me pritshmëritë, janë vetëm përbërjet e tretësirave të ngurta kufitare. Shmangiet nga vlerat e pritshme, hasen më shpesh në komponimet e ndërmjetme, veçanërisht në intermetalikë. Ndryshimi i madh vëllimor që shoqëron formimin e shumë prej këtyre komponimeve, krijon sforcime të brendëshme, të cilat mund të jenë shkak për këto shmangje.) (3) në zonën difuzive mund të shfaqen faza shtesë. (Në sisteme të caktura, interdifuzioni në temperatura mjaftueshmërisht të ulta, çon në formimin e një tretësire të ngurtë amorfe.) (4)

megjithëse kinetikat e rritjes parabolike për secilën fazë, janë ato që vërehen në shumicën e rasteve, janë të mundura edhe kinetika të tjera. Kinetikat e përgjithshme të proceseve të tilla, mund të udhëhiqen ose nga difuzioni përmes fazave produkt që rriten, ose nga reaksionet që ndodhin në ndërfaqe. Siç kemi theksuar, në rastin e parë, procesi është i kontrolluar nga difuzioni, ndërsa në rastin e dytë ai është i kontrolluar nga reaksionet kimike. Në përgjithësi, kinetika e formimit dhe rritjes së intermetalikëve, do të jetë rezultat i të dy proceseve. Një varësi lineare e rritjes, sugjeron se rritja është kontrolluar nga një proces në ndërfaqe. Një ligj $X \propto t^{1/n}$, me $n \approx 3 - 4$ sugjeron rritje të kontrolluara nga difuzioni nëpër kufijtë e kokrrizave që rriten.

Një prej vështirësive kryesore të hulumtimit të difuzionit shumëfazor midis bakrit dhe zinkut, është se kemi temperatura shkrirjeje shumë të ndryshme të formave difuzive. Si pasojë, në rastin e fazave të pasura me zink (faza γ dhe faza ε), duhet të zbatojmë temperatura të ulta gjatë pjekjes difuzive, dhe në fazën e pasur me bakër (faza β) duhet të zbatojmë temperatura shumë më të larta. Në këtë situatë, problemin nuk mund ta zgjidhim me një kombinim të thjeshtë të bakrit dhe zinkut. Për këtë arsye, vendosëm ta ndajmë hulumtimin tonë në dy pjesë: në pjesën e parë, çiftin difuziv e formuam nëpërmjet zinkut ndaj bakrit. Duke përdorur një çift të tillë, presim të hetojmë fazën γ dhe fazën ε . Në pjesën e dytë, çifti ynë difuziv formohet nëpërmjet tunxhit γ ndaj bakrit (fazës α). Në këtë rast, përdorimi i tunxhit γ , i cili është një intermetalik i brishtë, ka nevojë për një metodë të ndryshme për prodhimin e çiftit difuziv. Në rastin e bakrit kundra zinkut do të përdorim teknikën e pllakëzimit; nga ana tjetër, në rastin e tunxhit γ kundra bakrit do të përpiqemi me elektrodepozitimin e bakrit në tunxhin γ .

Siç kemi përmendur, korrelacioneve të prezantuara në paragrafin 2.9, do t'u referohemi për të vlerësuar pritshmëritë e mundëshme të koeficientëve përkatës të difuzionit. Për vlerësimin e kohëve të trajtimit izotermik, u referohemi të dhënave të gjetura në literaturë për difuzionin vetjak të bakrit dhe zinkut.

Kapitulli 5. Pjesa Eksperimentale

Materialet bazë (bakër dhe zink) të eksperimentit u sponsorizuan nga Uzina Saksone e Metaleve, Freiberg, Gjermani.

5.1 Përgatitja e Çiftit Difuziv Bakër/Zink

Materialet bazë për prodhimin e çiftit difuziv ishin bakër i pastër dhe zink i pastër. Analizat kimike të tyre, u kryen me anë të *Spektroskopisë së Emisionit Optik me Shkarkesë të Qetë* (GDOES – *Glow Discharge Optical Emmision Spectroscopy*).

Spektroskopia e emisionit optik me shkarkesë të qetë, është një teknikë analitike që përdoret për të matur përqëndrimin elementar të një materiali të ngurtë. Formimi i shkarkesës së qetë, shfrytëzohet në mënyrë efikase, për përftimin e informacionit spektroskopik që përfaqson tërë kampionin. Kjo metodë shfrytëzon përparësitë e goditjeve midis elektroneve, joneve dhe materialit të kampionit, për të gjeneruar fotone (*emisioni optik*) me një popullatë përfaqsuese për të gjithë kampionin e ngurtë.



Figura 5-1. (a) Struktura e Llambës për Shkarkesën e Qetë. (b) Optika e Spektrometrit

Rryma e joneve të argonit, shkëput (bluan) material nga sipërfaqja e kampionit. Materiali i shkëputur ngacmohet në një shkarkesë plazme me shtypje të ulët dhe fotonet e emetuara përdoren për të karakterizuar dhe kuantifikuar përbërjen e kampionit. GDOES mundëson një proces të shpejtë, ekonomik, të saktë dhe të besueshëm. Me të mund të analizohen materiale të ngurta përcjellëse ose jopërcjellëse. Matjet u realizuan në aparatin GDOES, model Leco SPD-750 Surface Depth Profile Emission Spectrometer (figura 5-2).



Figura 5-2. Aparati GDOES, Leco SDP – 750 Surface Depth Profile Emission Spectrometer.

Pastërtia e metaleve të përdorur (bakër dhe zink) ishte më e mirë se 99,9%.

Një prej përparësive më të mëdha të GDOES është aftësia e kësaj teknike për të analizuar profilin e thellësisë së një kampioni (përcaktimi i përbërjes së tij, në një thellësi të caktuar). Një tjetër përparësi e GDOES, është aftësia e saj për të analizuar kampionë të ngurtë me pak ose aspak përgatitje metalografike (zakonisht mjafton vetëm një smerilim i kampionit).

5.1.1 Shtypja për Pllakëzim

Çifti i pafundëm difuziv Cu/Zn u prodhua nëpërmjet *teknikës së pllakëzimit*. Kjo është një teknikë e thjeshtë, e cila mund të zbatohet për rastin e metaleve dhe kristaleve jonikë. Bashkimi midis pllakave realizohet duke zbatuar një shtypje relativisht të vogël. Një shtypje e tillë është e mjaftueshme për të thyer shtresën okside në sipërfaqen e pllakave, duke mundësuar bashkimin e tyre, në temperatura shumë më të ulta se temperaturat e pritshme për difuzion.



Figura 5-3. Formimi i Çiftit Difuziv Cu/Zn me anë të Teknikës së Pllakëzimit

Kështu, dy copa katërkëndore bakri i pastër dhe zinku i pastër, me përmasa afërsisht $4cm^2$, u vendosën në një presë hidraulike. Procesi i bashkimit të tyre u realizua në temperaturën e dhomës.

Kampioni	Forca (kN)	Shtypja (N/mm ²)
200-1	200	500
300-1	300	750
400-1	320	800

Tabela 5-1. Forcat e përdorura për pllakëzimin e çiftit difuziv.

Për të përcaktuar forcën e përshtatshme, që do të ushtrohej në presën hidraulike, u provuan tri forca: 200 kN, 300 kN dhe 320 kN. Kampionët korrespondues u emërtuan 200-1, 300-1 dhe 400-1. Në vazhdim po paraqesim profilet e përqëndrimit për kampionët e mësipërm. Këto profile janë përftuar nga EPMA (shih në vazhdim). (Duhet theksuar fakti, që asnjë nga kampionët nuk i është nënshtruar ndonjë trajtimi termik.)

Nga profilet e përqëndrimit, shihet lehtë se ato janë pothuajse identike: në secilin prej tyre, vihet re prania e një *thyerjeje të mprehtë* në përqëndrimin e secilit prej elementëve difuzivë (bakër dhe zink), në ndërfaqen e çiftit difuziv.

 Përfundimisht mendojmë që në rastin e çiftit difuziv Cu/Zn, shtypja e nevojshme për prodhimin e çiftit me anë të teknikës së pllakëzimit, në temperaturën e dhomës, nuk ka ndonjë ndikim në procesin e difuzionit midis tyre. (Ndikimi i shtypjeve të përdorura për pllakëzim, në procesin e difuzionit, është i papërfillshëm në krahasim me ndikimin që ka në të temperatura [68].)



Figura 5-4. Proflili i përqëndrimit për kampionin 200-1 (500 N/mm²)



Figura 5-5. Proflili i përqëndrimit për kampionin 300-1 (750 N/mm²).



Figura 5-6. Proflili i përqëndrimit për kampionin 300-1 (800 N/mm²).

5.1.2 Materiali Strehues

Përpara se kampioni t'i nënshtrohet përgatitjes metalografike, ai fillimisht pritet dhe nëpërmjet smerilimit të ashpër, në njërën anë të tij, sigurohet një sipërfaqe e sheshtë. Më pas, procedura normale është strehimi i kampionit në një cilindër të vogël mbajtës (me diametër rreth 25 mm dhe lartësi rreth 20 mm), në njërën anë të të cilit, ekspozohet sipërfaqja e kampionit që do t'i nënshtrohet përpunimit metalografik. Montimi i kampionit bëhet duke e vendosur atë brenda një kallëpi unazor, i cili mbushet me materialin strehues, prej të cilit përbëhet cilindri mbajtës. Gjatë montimit të kampionit, materiali strehues shkrihet e më pas ngurtësohet dhe ky proces shoqërohet me ndryshim të temperaturës, të cilit i nënshtrohet edhe kampioni (çifti difuzues). Difuzioni është një proces që aktivizohet termikisht. Rrjedhimisht, në strehimin e kampionit, treguam shumë kujdes në përzgjedhjen e materialit strehues.





Figura 5-7. (majtas) paisja për strehimin e kampionëve (laboratori i metalografisë), (djathtas) strehimi i kampionit.

Për përzgjedhjen e materialit strehues, shfrytëzuam dy kampionë të çiftit difuziv Cu/Zn, të cilët nuk i janë nënshtruar ndonjë trajtimi izotermik. Si material strehues, përdorëm kallajin e lëngshëm dhe rrëshirën epokside.

Kampioni	Materiali Strehues	Trajtim Izotermik
Bazë-1	Rrëshirë epokside	Jo
Bazë-2	Kallaj i lëngshëm	Jo

Tabela 5-2. Materialet strehuese të kampionëve.

Në vazhdim po paraqesim profilet e përqëndrimit për kampionët e mësipërm. Këto profile janë përftuar nga EPMA (shih në vazhdim). (Duhet theksuar fakti, që asnjë nga kampionët nuk i është nënshtruar ndonjë trajtimi termik.)



Figura 5-8. Proflili i përqëndrimit për kampionin bazë-1 (rrëshira epokside).



Figura 5-9. Proflili i përqëndrimit për kampionin bazë-2 (kallaj i lëngshëm).

Duke shqyrtuar secilin nga profilet e përqëndrimit, mund të bëjmë komentet e mëposhtme: Në kampionin,

<u>Bazë-1</u>, vihet re prania e një *thyerjeje të mprehtë* në përqëndrimin e secilit prej elementëve difuzive (bakër dhe zink), në ndërfaqen e çiftit difuziv. Një profil i tillë përqëndrimi, provon që procesi i strehimit të kampionit, nuk shoqërohet nga ndonjë proces difuzioni në çift.

<u>Bazë-2</u>, vihet re prania e një faze intermetalike. Duket se procesi i strehimit të kampionit shoqërohet me një proces difuzioni në çift. Pra, temperatura e arritur gjatë procesit të strehimit të kampionit (temperatura e shkrirjes së kallajit, 232°C) është e mjaftueshme për të aktivizuar procesin të difuzionit, pavarësisht nga koha e shpenzuar për procesin e strehimit.

Pas një hetimi të tillë, vendosëm që si material strehues për kampionët, të përdorim rrëshirën epokside. Krahasuar me kallajin, rrëshira epokside ka nevojë të vishet me një shtresë të hollë përcjellëse (karboni ose argjendi), përpara se kampionët t'i nënshtrohen matjeve në EPMA. Pavarësisht nga kjo, krahasuar me kallajin, rrëshira epokside ofron mundësira shumë të mira për përgatitjen metalografike të kampionit.

5.2 Përgatitja e Çiftit Difuziv Tunxh γ/Bakër

Siç kemi theksuar, për serinë e dytë të kampionëve të eksperimentit, përdorëm çiftin difuziv tunxh γ /bakër. Përdorimi i këtij çifti difuziv do të na mundësojë temperatura më të larta për trajtimin izotermik (shih kapitullin 4).

Fillimisht, nga materialet bazë – bakër dhe zink – u përftua tunxhi γ . Shkrirja e tij u realizua në një furrë induktive me frekuencë të ulët. Derdhja u krye në një kallëp gize.





Përbërja e përlidhjes tunxhi γ u studiua duke përdorur GDOES dhe Difraktometrinë me Rreze X.

<u>Rezultatet</u> e përftuara janë: 31.34 At. % Cu, 68.52 At. % Zn dhe 0.14 At. % Fe.

5.2.1 Elektrodepozitimi i Bakrit në Tunxhin y

Fillimisht, kampionët e tunxhit γ , të marrë nga fonderia, iu nënshtruan një trajtimi termik në temperaturën 650°C, për 8 orë. Ky është një proces i nevojshëm për të larguar sforcimet anësore ose të brendshme të kampionëve, duke thjeshtuar në këtë mënyrë, prerjen mekanike të tyre. Pas trajtimit termik, homogjeniteti i kampionit të tunxhit γ , u verifikua me anë të EPMA.

Copat e tunxhit γ u prenë në cilindra të hollë, me lartësi rreth 5mm dhe diametër rreth 30mm. Për të lehtësuar depozitimin e atomeve të bakrit në to, mjafton vetëm një smerilim i hollë i tyre.





Figura 5-11. (majtas) paraqitje skematike e procesit të elektrodepozitimit të bakrit në tunxhin γ , (djathtas) kampionët e përftuar.

Elektroliti i bakrit përmbante 40g/litër bakër dhe 160g acid sulfurik (H₂SO₄). Temperatura e procesit ishte 65°C, intensiteti i rrymës 0.2A dhe kohëzgjatja e depozitimit 30 orë.

Trashësia e shtresës së depozituar të bakrit ishte më shumë se 1 mm. Në mikrografin e paraqitur në vazhdim, shihet një ndërfaqe shumë e mirë midis bakrit dhe tunxhit γ .



Figura 5-12. Mikrografi i çiftit difuziv tunxhi γ /Cu, të pa trajtuar termikisht.

5.3 Procesi i Trajtimit Izotermik (Pjekjes Difuzive)

Siç kemi theksuar në paragrafin 2.9.3, përzgjedhja e kushteve të përshtatshme termike të një eksperimenti mbi difuzionin, mund të bëhet duke iu referuar korrelacioneve midis difuzionit dhe vetive të shkrirjes së materialeve të përdorura. Gjithmonë duhet patur

parasysh, që këto korelacione bazohen në difuzionin vetjak dhe se vlerësimet e arritura, shpesh bartin gabime.

Si mjet tjetër vlerësimi për përzgjedhjen e temperaturave të trajtimit izotermik, kemi shfrytëzuar rezultatet eksperimentale mbi difuzionin vetjak të bakrit dhe zinkut, që mund të gjenden në Landolt – Börnstein New Series III/26, Seria 2011.

Për secilin nga dy çiftet tona difuzive, kemi përdorur katër temperatura të trajtimit izotermik:

Çifti Difuziv	Temperatura e Trajtimit Izotermik (°C)				
Cu/Zn	250	300	350	380	
Tunxhi γ/Cu	500	550	600	650	

 Tabela 5-3.
 Temperaturat e trajtimit izotermik.

Për secilën nga temperaturat e mësipërme të trajtimit izotermik, kemi përdorur *gjashtë* kohë të ndryshme difuzive:

Çifti Difuziv	Kohët Difuzive (orë)					
Cu/Zn	1	4	9	16	25	32
Tunxhi γ/Cu	0.5 (1)	2 (3)	3 (4)	5 (6)	7 (9)	11 (14)

Tabela 5-4. Kohët e pjekjes difuzive. (Kohët difuzive për çiftin e dytë, variojnë në
varësi të temperaturës së pjekjes difuzive.)



Figura 5-13. Pjekja difuzive u realizua në furrat model Linn High Therm (max 1340°C |HK30) (Instituti i Shkencës së Materialeve).

Në përfundim të çdo trajtimi termik, secili nga kampionët u ftoh shumë shpejt në ujë të ftohtë.

Përpara strehimit të kampionëve, prej tyre u pre mekanikisht një shtresë me trashësi më pak se 1mm.

5.4 Përgatitja Metalografike e Kampionëve

Nuk gabohemi po të themi se përgatitja metalografike e kampionit është një lloj arti. Megjithëse teknikat e përdorura dhe procedura e ndjekur, mund të ndryshojnë në varësi të metalit në studim, hapat kryesorë të përgatitjes metalografike, janë: (1) smerilimi i hollë, (2) polirimi i ashpër, (3) polirimi përfundimtar dhe (4) brejtja kimike. Tri hapat e parë, kanë si objektiv reduktimin e shtresës së deformuar nën sipërfaqen e kampionit. (Çdo operacion prerjeje mekanike apo smerilimi, e deformon keqazi metalin. Struktura e vërtetë e tij bëhet e dukshme vetëm kur shtresa e deformuar largohet plotësisht.) Meqë sipërfaqja e metalit, deformohet gjatë çdo hapi të përgatitjes metalografike, është i nevojshëm përdorimi i një serie abrazivësh (material rektifikues) gjithmonë e më të hollë. Çdo abraziv vepron për të larguar shtresën e deformuar që ka mbetur nga hapi paraardhës, duke krijuar edhe ai një shtresë të deformuar, tashmë me thellësi të reduktuar.



Figura 5-14. Laboratori i Metalografisë. (Instituti i Shkencës së Materialeve).

Smerilimi i hollë

Gjatë këtij procesi, kampioni u smerilua duke përdorur letra abrazive me tri gradë të ndryshme: 500, 800 dhe 1200. Madhësitë e kokrrizave korresponduese të karbidit të silicit (SiC), janë përkatësisht 30, 22 dhe 14 μ m. Letra abrazive montohet në sipërfaqen e një rrote të sheshtë që rrotullohet horizontalisht dhe kampioni metalografik mbahet kundrejt saj. Gjatë procesit të smerilimit, sipërfaqja e kampionit lubrifikohet me ujë, i cili largon grimcat e prera nga sipërfaqja. Për çdo letër abrazive të përdorur, smerilimi zgjati 2 minuta dhe kampioni mbahet në mënyrë të tillë që gjurmët të formohen vetëm sipas një drejtimi. Gjatë smerilimit me letrën abrazive pasardhëse, kampioni rrotullohet me 45° dhe në këtë mënyrë, gjurmët e reja në sipërfaqen e kampionit, formojnë një kënd me gjurmët e smerilimit paraardhës. Procesi vazhdon derisa gjurmët e smerilimit paraardhës të zhduken plotësisht.

Letra abrazive	Përmasa e	Nr. i rrotullimeve	Koha	Lubrifikanti
(SiC FEPA#)	kokrrizës (µm)	(rpm)	(min)	
500	30	300	2	ujë
800	22	300	2	ujë
1200	14	300	2	ujë

Tabela 5-5. Kushtet për zmerilimin e hollë

Polirimi i ashpër

Polirimi i ashpër është ndoshta hapi më kritik në përgatitjen metalografike të kampionit. Abrazivi që përdoret është pluhur diamanti, me përmasë të kokrrizës 3μ m, e më pas 1μ m. Pudra e diamantit bartet në një pastë të tretshme në vaj (*DP Suspension*). Sasia e nevojshme e pastës është shumë e vogël dhe ajo vendoset mbi diskun (me veshje nejloni pa push), të makinës automatike të polirimit. Lubrifikanti i përdorur është vaj special. Kampioni ngjeshet ndaj veshjes së diskut polirues me një shtypje të

konsiderueshme. Gjatë polirimit, kampioni nuk mbahet në një pozicion të fiksuar, por lëviz nëpër diskun polirues, sipas drejtimit të kundërt të rrotullimit të tij. Kjo mënyrë siguron njëtrajtshmërinë e polirimit. Kokrrizat e diamantit kanë një veprim shumë të fuqishëm prerës, duke qenë mjaft efikase në largimin e deformimit të mbetur nga smerilimi i hollë.

Përmasa e	Forca (N)	Nr. i rrotullimeve	Koha (min)	Lubrifikanti
KORFFIZES (µIII)		(rpm)		
3	180	150	2	Vaj special
1	180	150	2	Vaj special

Tabela 5-6. Kushtet për polirimin e ashpër

Polirimi përfundimtar

Polirimi përfundimtar, largon gërvishtjet fine dhe shtresën shumë të hollë të deformuar, që ka mbetur nga polirimi i ashpër. Në këtë hap përdoret i ashtuquajturi "*qumësht polirimi*", një përzjerje mekaniko-kimike për polirimin përfundimtar të të gjithë materialeve, e cila formohet nga përzjerja e kokrrizave të silicit koloidal (*OP-U Suspension*). Polirimi përfundimtar kryhet në një makinë automatike polirimi dhe si lubrifikant përdoret uji i distiluar. Ndryshe nga polirimi i ashpër, veshja e diskut të polirimit në këtë rast, përmban push. Në përfundim të këtij hapi, përftohet një sipërfaqe pa gërvishtje, me pothuajse asnjë shtresë të dedektueshme metali të deformuar. Në përfundim të çdo etape të polirimit përfundimtar, sipërfaqja e poliruar e kampionit, kontrollohet në mikroskopin me dritë.

Abrazivi	Forca (N)	Nr. i rrotullimeve (rpm)	Koha (min)	Lubrifikanti
Qumësht polirimi	50	150	2	Ujë i distiluar

Tabela 5-7. Kushtet për polirimin përfundimtar

Brejtja kimike

Në përfundim të tri hapave të mësipërm të përgatitjes metalografike, struktura kokrrizore e një kampioni metalografik, zakonisht nuk mund të shihet në mikroskopin me dritë. Në rastin më të mirë, kufijtë e korrkizave në një metal, kanë një trashësi të rendit të disa diametrave atomikë. Mikroskopi me dritë ka një fuqi zbërthuese shumë më të vogël se kaq, duke mos mundur të zbulojë praninë e tyre. (Kufijtë e kokrrizave janë të dukshme, vetëm kur metali përmban kristale të ngjyrave të ndryshme. Në rastin e një metali të pastër, kjo natyrisht është e pamundur.) Për t'i bërë të dukshëm kufijtë e kokrrizave, kampionët metalografikë i nënshtrohet brejtjes kimike.



Figura 5-15. Sipërfaqja e kampionit përpara (a) dhe pas (b) brejtjes kimike

Sipërfaqja e poliruar e kampionit zhytet në një tretësirë brejtëse prej një acidi të dobët: *përzjerje e acidit ortofosforik me ujë, në raportin 2 me 1.* Tretësira brejtëse, largon metalin nga sipërfaqja e kampionit, por ky nuk është një proces uniform: agjenti brejtës "sulmon" më shpejt kufijtë e kokrrizave se sa vetë kokrrizat apo ai i tret kokrrizat në mënyra të ndryshme, kushtëzuar nga orientimi i sipërfaqes që ato ekspozojnë ndaj tij. Ky efekt paraqitet skematikisht në figurën 5-15. Në këtë rast, kufijtë e kokrrizave shfaqen si shkallëzime mbi sipërfaqen e kampionit, duke u bërë të dukshme në mikroskopin me dritë.

5.5 Mikroskopia me Dritë

Mikroskopia me dritë synon të sigurojë informacion mbi strukturën dhe përbërjen e metalit dhe të studiojë topografinë e sipërfaqes së tij. Për këto dy arsye, mikroskopia me dritë ka gjetur një përdorim të gjerë në shkencën e materialeve.

Meqë mikroskopi me dritë operon në zmadhime me thellësi shumë të vogël fushe, sipërfaqja metalike që do të vëzhgohet, duhet të jetë shumë e sheshtë. Për përftimin e një sipërfaqeje të tillë, u ndoqën hapat e përpunimit metalografik të kampionit.

Mikroskopët e përdorur janë të modelit NEOPHOT 30, Zeiss Jena dhe Leica DM IRM. Fotografitë e përftuara u përpunuan në kompjuter, duke përdorur programin a41 Analysis.



Figura 5-16. Mikroskopi i modelit Leica DM IRM. (Laboratori i metalografisë.)

Qëllimi i hulumtimit me mikroskopin me dritë të kampionëve, është dedektimi i fazave intermetalike të zhvilluara gjatë procesit të difuzionit.

5.6 Analizatori me Mikrosondë Elektronike (EPMA)

Profili i difuzionit përftohet duke ekzaminuar sipas drejtimit të difuzionit mbi sipërfaqen e poliruar të çiftit difuziv, intensitetin e rrezatimit karakteristik të elementit (apo elementëve) që merr pjesë në procesin e difuzionit

<u>Analizatori me mikrosondë elektronike</u> përdoret për identifikimin e elementëve përbërës të kampionit dhe për studimin e shpërndarjes së tyre [61,62]. Ai gjithashtu shfrytëzohet për vëzhgime morfologjike. Analiza realizohet duke e ndriçuar sipërfaqen e kampionit me një tufë elektronike të fokusuar hollë dhe duke matur më pas, gjatësitë valore dhe intensitetet e rrezeve X karakteristike të kampionit dhe sasitë e elektroneve sekondare dhe elektroneve të kthyera.

Në një përkufizim të thjeshtë, do të thonim se kur një mikroskop elektronik me skanim, pajiset me dedektorë të rrezeve X, ai quhet analizator me mikrosondë elektronike.

Një tipar mjaft i veçantë i analizatorit me mikrosondë elektronike është aftësia e tij për analiza në shkallë të gjerë të elementëve si dhe për vëzhgime nga zona ultramikro të sipërfaqes së kampionit, deri në zona të gjëra të saj. Ai tashmë përdoret në fusha të shumta studimi, të tilla si: 1) shkenca e materialeve (përfshirë zhvillimin e materialeve të reja, katalizatorëve dhe gjysmëpërcjellsave), 2) kontrolli i cilësisë, 3) shkenca e Tokës dhe ajo kozmike (përfshirë gjeologjinë, mineralogjinë dhe meteoristikën), 4) mjeksi, 5) shkenca e jetës dhe 6) shkenca e mjedisit.



Figura 5-17. Paraqitje skematike e analizatorit me mikrosondë elektronike

Konceptet bazë mbi të cilat është ndërtuar dhe operon EPMA, mund të gjenden në tezën e doktoraturës së *Kastain* (*CASTAING*) [59]. Përbërëset kryesore të saj, paraqiten skematikisht në figurën 5-17. Kolona e elektroneve që përmban gjeneruesin e tyre, lentet magnetike, dhomën e kampionit dhe dedektorët e ndryshëm, mbahet në vakuum të lartë. Kolona e elektroneve prodhon një tufë elektronike të fokusuar mirë, me energji

që shkojnë nga 10 deri në 50keV. Bobinat e skanimit dhe/ose pajisja për skanim mekanik, i mundësojnë analizatorit që të pozicionohet në vende të ndryshme mbi kampion. Kur tufa godet kampionin, ajo nxit rrezet X të elementëve të pranishëm në të. Rrezet X dedektohen dhe karakterizohen ose nëpërmjet spektrometrit me dispersiv të energjisë (EDX), ose nëpërmjet një spektrometri difraktues me kristal, i cili njihet edhe si spektrometër dispersiv i gjatësisë valore (WDX).

Aftësia për të realizuar analizën kimike të kampionit, është rezultat i lidhjes së thjeshtë dhe unike midis gjatësisë valore λ , të rrezatimit karakteristik X që emetohet nga një element dhe numrit të tij atomik. Kjo lidhje është vënë re së pari nga *Mosli (MOSELEY)* që në 1913 [60]. Ai tregoi që për rrezatimin K,

$$Z \propto \frac{1}{\sqrt{\lambda}}$$

(5-1)

Origjina e emisionit të rrezeve karakteristike X, ilustrohet skematikisht në figurën 5-13. Elektroni rënës me energji të mjaftueshme, largon një elektron, duke lënë pas një vakancë orbitale. Si pasojë, atomi është në gjendje të ngacmuar. Vakancat orbitale mbushen shpejt nga ai që njihet si relaksim i elektroneve. Ky kalim shoqërohet me çlirimin e një energjie diskrete që i korrespondon diferencës midis niveleve energjetike të të dy orbitaleve. Kjo energji mund të emetohet si një foton i rrezeve X ose mund të transferohet tek një elektron tjetër orbital, i njohur si elektroni Ozhe (*AUGER*), i cili largohet nga atomi. Ndryshe nga emetimi i elektroneve Ozhe, relaksimi elektronik që çon në emetimin e rrezeve X, varet nga numri atomik. Ai është i ulët për numra të vegjël atomikë dhe i lartë për numra të mëdhej. Rrezatimi karakteristik i mbivendoset rrezatimit të vazhduar që ndryshe njihet si "*Bremsstrahlung*". Ky rrezatim i vazhduar është faktori kryesor që kufizon ndjeshmërinë e rrezeve X.



Figura 5-18.3. Prodhimi i rrezeve karakteristike X dhe i elektroneve Ozhe

Kufiri i dedektimit, në terma të fraksionit atomik, është rreth 10^{-3} deri 10^{-4} , kushtëzuar nga elementi i zgjedhur. Ai zvogëlohet me zvogëlimin e numrit atomik. Diametri i tufës elektronike është 1µm ose edhe më i madh, kushtëzuar nga kushtet e operimit të instrumentit. Në përputhje me këtë, vëllimi i gjenerimit të rrezeve X, është i rendit të disa µm³. Kjo kufizon rezolucionin hapësinor në rreth 1 deri 2 µm. Rrjedhimisht,

analizatori me mikrosondë elektronike mund të masë koeficientë difuzioni relativisht të lartë. Për këtë arsye, EPMA është një mjet i përshtatshëm kryesisht për studime të interdifuzionit dhe difuzionit shumëfazor.



Figura 5-19. Analizatori JXA-8800R/RL, JEOL - 5 X-Ray Spectrometers, i përdorur për përftimin e profileve të përqëndrimi. (Instituti i Shkencës së Materialeve)

Kapitulli 6 – Rezultatet Eksperimentale

6.1 Rezultatet e Mikroskopisë me Dritë

Pas përfundimit të përgatitjes metalografike, kampionët u ekzaminuan në mikroskopinë me dritë. Në vazhdim paraqiten mikrografët e kampionëve në temperatura dhe kohë difuzioni të ndryshme.

6.1.1 Çifti Difuziv Cu/Zn

Për përftimin e mikrografëve të çiftit difuziv Cu/Zn është përdorur mikroskopi NEOPHOT 30, Zeiss Jena. Në vazhdim paraqiten mikrografët që i takojnë kampionëve të trajtuar në temperaturat 350°C dhe 380°C. Në to mund të shihet lehtësisht formimi i një shtrese dyfazore. Sipas diagramës fazore bakër-zink, në këtë zonë temperaturash, janë të pranishme dy fazat e pasura me zink – **faza** γ dhe **faza** ε . (Prania e këtyre fazave u konfirmua më pas nga EPMA, nëpërmjet analizës WDX.)



Figura 6-1 (a). Mikrograf i çiftit difuziv Cu/Zn (350°C, 1orë)



Figura 6-1 (b). Mikrograf i çiftit difuziv Cu/Zn (350°C, 4 orë)



Figura 6-1 (c). Mikrograf i çiftit difuziv Cu/Zn (350°C, 9 orë)



Figura 6-1 (d). Mikrograf i çiftit difuziv Cu/Zn (350°C, 16 orë)



Figura 6-1 (e). Mikrograf i çiftit difuziv Cu/Zn (350°C, 25 orë)



Figura 6-1 (f). Mikrograf i çiftit difuziv Cu/Zn (350°C, 32 orë)



Figura 6-2 (a). Mikrograf i çiftit difuziv Cu/Zn (380°C, 1 orë)



Figura 6-2 (b). Mikrograf i çiftit difuziv Cu/Zn (380°C, 4 orë)



Figura 6-2 (c). Mikrograf i çiftit difuziv Cu/Zn (380°C, 9 orë)



Figura 6-2 (d). Mikrograf i çiftit difuziv Cu/Zn (380°C, 16 orë)



Figura 6-2 (e). Mikrograf i çiftit difuziv Cu/Zn (380°C, 25 orë)



Figura 6-2 (f). Mikrograf i çiftit difuziv Cu/Zn (380°C, 32 orë)

6.1.2 Çifti Difuziv Tunxhi γ/Cu

Për përftimin e mikrografëve të çiftit difuziv tunxhi γ /Cu është përdorur mikroskopi Leica DM IRM *Inverted Research Microscope*. Në vazhdim paraqiten mikrografët që i takojnë kampionëve të trajtuar në temperaturat 500°C, 550°C, 600°C dhe 650°C. Në to mund të shihet lehtësisht formimi i një shtrese difuzive njëfazore. Sipas diagramës fazore bakër-zink, në këtë zonë temperaturash, shfaqet një fazë e pasur me bakër – **faza** β . (Prania e kësaj faze u konfirmua më pas nga EPMA, nëpërmjet analizës WDX.)



Figura 6-3 (a). Mikrograf i çiftit difuziv tunxhi γ /Cu (500°C, 11 orë)



Figura 6-3 (b). Mikrograf i çiftit difuziv tunxhi γ /Cu (500°C, 14 orë)



Figura 6-3 (c). Mikrograf i çiftit difuziv tunxhi γ /Cu (550°C, 11 orë)



Figura 6-3 (d). Mikrograf i çiftit difuziv tunxhi γ /Cu (550°C, 14 orë)



Figura 6-3 (e). Mikrograf i çiftit difuziv tunxhi γ /Cu (600°C, 4 orë)



Figura 6-3 (f). Mikrograf i çiftit difuziv tunxhi γ /Cu (600°C, 6 orë)



Figura 6-3 (g). Mikrograf i çiftit difuziv tunxhi γ /Cu (650°C, 3 orë)



Figura 6-3 (h). Mikrograf i çiftit difuziv tunxhi γ/Cu (650°C, 4 orë)

6.2 Përftimi i Profileve të Përqëndrimit (EPMA)

Për përftimin e profileve të përqëndrimit, përdoret analiza WDX, e siguruar nga EPMA. Në figurën 6-4, paraqitet skematikisht drejtimi i matjeve të kryera në EPMA. Ai ndjek rrugën e difuzionit, duke qenë pingul me ndërfaqen e zonës difuzive. Numri i pikave të matjes, shkon nga 600 deri në 1200 dhe largësia midis tyre është 0.5 ose 1µm (kushtëzuar kjo nga trashësia e fazës përkatëse, në zonën difuzive). Në çdo pikë matjeje është përcaktuar përqëndrimi i bakrit dhe ai i zinkut, në peshë përqindje.



Figura 6-4. Drejtimi i matjeve në mikrosondë

Skedarët ASCII të përftuar nga EPMA, importohen në programin MS-Excel, për të siguruar profilet e përshtatshme të përqëndrimit.

Në vazhdim paraqiten profilet e përqëndrimit për tre nga tetë temperaturat e përdorura për trajtimin izotermik të dy çifteve difuzive (çifti Cu/Zn dhe çifti tunxhi γ /Cu).

Në fushën fazore γ , përqëndrimi i zinkut rritet në mënyrë të vazhdueshme, ndërkohë që përqëndrimi i bakrit zvogëlohet sipas të njëjtës mënyrë. Kjo do të thotë, që në këtë zonë, është e pranishme vetëm një fazë intermetalike (faza γ). Sjellja është e ngjashme edhe në fushën fazore ε . Përqëndrimi i zinkut rritet në mënyrë të vazhdueshme, ndërkohë që ai i bakrit zvogëlohet, por kjo rritje (zvogëlim) ndodh në vlera më të mëdha (më të vogla), krahasuar me përqëndrimet korresponduese të fushës fazore γ .



Figura 6-5 (a). Profili i përqëndrimit për çiftin difuziv Cu/Zn (350°C, 1orë)







Figura 6-5 (c). Profili i përqëndrimit për çiftin difuziv Cu/Zn (350°C, 90rë)



Figura 6-5 (d). Profili i përqëndrimit për çiftin difuziv Cu/Zn (350°C, 16orë)







Figura 6-5 (f). Profili i përqëndrimit për çiftin difuziv Cu/Zn (350°C, 32orë)



Figura 6-6 (a). Profili i përqëndrimit për çiftin difuziv Cu/Zn (380°C, 1orë)



Figura 6-6 (b). Profili i përqëndrimit për çiftin difuziv Cu/Zn (380°C, 40rë)



Figura 6-6 (c). Profili i përqëndrimit për çiftin difuziv Cu/Zn (380°C, 90rë)



Figura 6-6 (d). Profili i përqëndrimit për çiftin difuziv Cu/Zn (380°C, 16orë)


Figura 6-6 (e). Profili i përqëndrimit për çiftin difuziv Cu/Zn (380°C, 25orë)



Figura 6-6 (f). Profili i përqëndrimit për çiftin difuziv Cu/Zn (380°C, 32orë)

Në fushën fazore β , përqëndrimi i bakrit rritet në mënyrë të vazhdueshme, ndërkohë që përqëndrimi i zinkut zvogëlohet sipas të njëjtës mënyrë. Kjo do të thotë, që në këtë zonë, është e pranishme vetëm një fazë intermetalike (faza β).



Figura 6-7 (a). Profili i përqëndrimit për çiftin difuziv tunxhi γ /Cu (500°C, 30rë)



Figura 6-7 (b). Profili i përqëndrimit për çiftin difuziv tunxhi γ /Cu (500°C, 5orë)



Figura 6-7 (c). Profili i përqëndrimit për çiftin difuziv tunxhi γ /Cu (500°C, 7 orë)



Figura 6-7 (d). Profili i përqëndrimit për çiftin difuziv tunxhi γ /Cu (500°C, 90rë)



Figura 6-7 (e). Profili i përqëndrimit për çiftin difuziv tunxhi γ/Cu (500°C, 11orë)





Nga profilet e përqëndrimit vihet re që trashësia e secilës prej fazave intermetalike, rritet me kohën dhe temperaturën.

6.3 Identifikimi i Fazave Nëpërmjet EPMA

Në vazhdim do të përshkruajmë shkurtimisht procedurën e ndjekur për identifikimin e fazave të pranishme në çiftin difuziv. Imazhet e paraqitura në këtë paragraf, i referohen çiftit difuziv Cu/Zn dhe për kampionin e zgjedhur, temperatura e trajtimit izotermik është 320°C, ndërsa koha difuzive është 1 h.

Procedura nis me përftimin e një imazhi të shpërndarjes së rrezeve X, që gjenerohen nga elementët e pranishëm në kampion. Ai përftohet nga skanimi që tufa elektronike i bën sipërfaqes së kampionit. Në të majtë të figurës 6-8, paraqitet imazhi i përftuar për rrezatimin K_{α} të bakrit, ndërsa imazhi në të djathtë, i takon rrezatimit K_{α} të zinkut. Intensitetet përkatëse të rrezatimit (numri i fotoneve në njësinë e kohës), paraqiten për çdo pikë me koordinata xy, mbi sipërfaqen e kampionit. Intensiteti i rrezatimit është në



përpjestim të drejtë me përqëndrimin e elementit të pranishëm dhe ngjyrat e përdorura, janë zgjedhur sipas një shkalle që i korrespondon përqendrimeve të bakrit dhe zinkut.

Figura 6-8. Imazh i përftuar nga skanimi i shpërndarjes së rrezeve X, për çiftin difuziv Cu/Zn (320°C, 1h)

Në vazhdim (figura 6-9), për çdo pikë matjeje është bërë çiftimi i dy intensiteteve përkatëse të rrezatimit (për bakrin dhe zinkun). Secilës pikë matjeje i është caktuar një ngjyrë. Dendësitë maksimale të intensiteteve (tashmë të çiftuara) i korrespondojnë pikave të matjes nga e njëjta fushë fazore.



Figura 6-9. Identifikimi i pikave të matjes, që i korrespondojnë së njëjtës fushë fazore në çiftin difuziv Cu/Zn (320°C, 1h)

Pas identifikimit të pikave të matjes (pika ku fokusohet tufa elektronike mbi sipërfaqen e kampionit) që i takojnë së njëjtës fushë fazore, ato transferohen përsëri në një paraqitje koordinative xy, që përfaqson sipërfaqen e kampionit. Imazhi i përftuar në këtë mënyrë (figura 6-10), i korrespondon shpërndarjes fazore në çiftin difuziv.



Figura 6-10. Imazh i shpërndarjes fazore të çiftit difuziv Cu/Zn (320°C, 1h)

Në këtë mënyrë, nga imazhi i përftuar nga skanimi i rrezatimit X të gjeneruar nga elementët e pranishëm në kampion, u kalua në një hartë të shpërndarjes fazore në çiftin difuziv.

Diagramat që pasojnë, tregojnë praninë e fazës γ dhe fazës ε , në çiftin difuziv Cu/Zn, (në përputhje me diagramën fazore Cu-Zn). Profilit të përzgjedhur të përqëndrimit i është bashkangjitur diagrama fazore Cu-Zn, e cila është rrotulluar me 90°, duke përdorur të njëjtën shkallë zvogëlimi. Në to vihet re korrespondenca midis fushave fazore në profilin e përqëndrimit, me fushat e fazave intermetalike në diagramën e gjendjes. Diagramat përmbajnë gjithashtu imazhin e shpërndarjes fazore, siguruar nga EPMA (figura 6-11) dhe mikrografin e përftuar nga mikroskopi me dritë (figura 6-12).



Figura 6-11. Lidhja midis profilit të përqëndrimit, diagramës së gjendjes dhe imazhit të shpërndarjes fazore.



Figura 6-12. Lidhja midis profilit të përqëndrimit, diagramës së gjendjes dhe mikrografit të çiftit difuziv.

Të njëjtat diagrama janë ndërtuar edhe për çiftin difuziv tunxhi γ /Cu. Në to vihet re prania e fazës intermetalike β ,



Figura 6-13. Lidhja midis profilit të përqëndrimit, diagramës së gjendjes dhe imazhit të shpërndarjes fazore.



Figura 6-14. Lidhja midis profilit të përqëndrimit, diagramës së gjendjes dhe mikrografit të çiftit difuziv.

6.4 Analiza Sasiore e Procesit të Difuzionit

Nga profilet e përqëndrimit që përftohen nga EPMA, mund të merret një informacion i bollshëm sasior mbi procesin e difuzionit në çiftin difuziv.

6.4.1 Varësia e Katrorit të Trashësisë së Fazës nga Koha Difuzive

Siç kemi theksuar, në një proces të kontrolluar nga difuzioni, rritja e secilës prej fazave që shfaqen në zonën difuzive, ndjek një ligj parabolik, të formës,

$$X_i^2 = 2 \cdot k_i t^2 \tag{6-1}$$

ku X_i është trashësia e shtresës fazore të *i*-të, k_i është konstantja e rritjes së fazës së *i*-të dhe *t* është koha e procesit të difuzionit.

Konstantja e rritjes së fazës mund të përftohet nga pjerrësia e vijës së drejtë që përfaqson varësinë e katrorit të rritjes së fazës nga koha e difuzionit.

Trashësia e secilës prej fazave intermetalike që zhvillohen gjatë procesit të difuzionit, është matur drejtpërdrejtë nga profili përkatës i përqëndrimit, siç tregohet skematikisht në figurën 6-15, për fazat intermetalike γ dhe ε , dhe në figurën 6-16 për fazën β .



Figura 6-15. Matja e trashësisë së fazave γ dhe ε nga profilet e përqëndrimit.



Figura 6-16. Matja e trashësisë së fazës β nga profilet e përqëndrimit.

Në tabelat në vazhdim, paraqiten rezultatet e marra për trashësinë e fazave intermetalike që zhvillohen gjatë procesit të difuzionit (në të dy çiftet difuzive të përdorura).

Temperatura 250°C						
Koha (h) $X(\gamma) [\mu m]$ $X(\varepsilon) [\mu m]$						
1	45.8	8.0				
4	79.0	12.8				
9	102.0	14.3				
16	142.1	18.5				
25	179.4	25.7				
32	197.0	30.2				

Tabela 6-1 (a). Trashësia e fazave γ dhe ε në temperaturën 250°C

Tabela 6-1 (b). Trashësia e fazave γ dhe ϵ në temperaturën 300°C

Temperatura 300°C						
Koha (h) X(γ) [μm] X(ε) [μm]						
1	62.8	16.1				
4	114.4	22.5				
9	169.7	33.0				
16	274.0	63.0				
25	293.0	67.4				
32	323.3	72.1				

Temperatura 350°C							
Koha (h) $X(\gamma) \ [\mu m]$ $X(\varepsilon) \ [\mu m]$							
1	81.4	21.9					
4	209.3	79.1					
9	268.3	89.0					
16	371.6	123.9					
25	462.5	159.4					
32	521.9	169.4					

Tabela 6-1 (c). Trashësia e fazave γ dhe ε në temperaturën 350°C

Tabela 6-1 (d). Trashësia e fazave γ dhe ϵ në temperaturën 280°C

Temperatura 380°C						
Koha (h) $X(\gamma) [\mu m]$ $X(\varepsilon) [\mu m]$						
1	120.0	46.5				
4	224.8	89.4				
9	346.2	130.8				
16	470.8	203.8				
25	553.8	224.6				
32	650.0	284.6				

Tabela 6-1 (e). Trashësia e fazës β në temperaturën 500°C

Temperatura 500°C			
Koha (h)	X(β) [μm]		
3	135.6		
5	173.3		
7	217.0		
9	237.0		
11	268.9		
14	293.3		

Tabela 6-1 (f). Trashësia e fazës β në temperaturën 550°C

Temperatura 550°C			
Koha (h)	X(β) [μm]		
2	167.4		
5	254.1		
7	329.6		
9	348.1		
11	370.4		
14	514.1		

Temperatura 600°C				
Koha (h) X(β) [μm]				
1	208.1			
2	231.9			
3	433.3			
4	543.0			
6	637.0			

Tabela 6-1	(g). Trashësia e	fazës β në temper	aturën 600°C
------------	------------------	-------------------	--------------

Tabela 6-1 (h). Trashësia e fazës β në temperaturën 650°C

Temperatura 650°C			
Koha (h)	X(β) [μm]		
0.5	274.1		
1	370.4		
2	525.9		
3	535.6		
4	711.1		

Duke shfrytëzuar të dhënat e mësipërme (tabelat 6.1a-d), studiojmë varësinë e katrorit të trashësisë së <u>fazës ε </u> nga koha e trajtimit izotermik:



Figura 6-17 (a). Varësia e katrorit të trashësisë së fazës ε nga koha e trajtimit izotermik (pjekja difuzive)

Duke zbatuar metodën e regresit linear, në programin OriginPro 8, marrim parametrat e mëposhtëm:

	Pikëprerja		Pjerrësia		Statistika
	Vlera	Gabimi standard	Vlera	Gabimi standard	Vlera R ²
250°C	0		0.007	0.0003	0.99
300°C	0		0.049	0.0035	0.97
350°C	0		0.263	0.0089	0.99
380°C	0		0.653	0.0296	0.97

Tabela 6-2 (a). Faza ε . (Të dhënat e përftuara nga zbatimi i metodës së regresit linear për varësinë e katrorit të trashësisë së fazës, nga koha e pjekjes difuzive.)

Duke shfrytëzuar të dhënat e mësipërme (tabelat 6.1a-d), studiojmë varësinë e katrorit të trashësisë së <u>fazës γ </u> nga koha e trajtimit izotermik:



Figura 6-17 (b). Varësia e katrorit të trashësisë së fazës γ nga koha e trajtimit izotermik (pjekja difuzive)

Duke zbatuar metodën e regresit linear, në programin OriginPro 8, marrim parametrat e mëposhtëm:

Tabela 6-2 (b). Faza γ . (Të dhënat e përftuara nga zbatimi i metodës së regresit linear për varësinë e katrorit të trashësisë së fazës, nga koha e pjekjes difuzive.)

	Pikëprerja		Pjerrësia		Statistika
	Vlera	Gabimi standard	Vlera	Gabimi standard	Vlera R ²
250°C	0		0.345	0.006	0.99
300°C	0		0.972	0.053	0.98
350°C	0		2.372	0.028	0.99
380°C	0		3.610	0.061	0.99

Duke shfrytëzuar të dhënat e mësipërme (tabelat 6.1e-f), studiojmë varësinë e katrorit të trashësisë së <u>fazës β </u> nga koha e trajtimit izotermik:





Duke zbatuar metodën e regresit linear, në programin OriginPro 8, marrim parametrat e mëposhtëm:

	Pikëprerja		Pjerrësia		Statistika
	Vlera	Gabimi standard	Vlera	Gabimi standard	Vlera R ²
500°C	0		2.198	0.023	0.99
550°C	0		4.341	0.323	0.96
600°C	0		18.216	1.348	0.97
650°C	0		33.160	2.002	0.98

Tabela 6-2 (c). <u>Faza β </u>. (Të dhënat e përftuara nga zbatimi i metodës së regresit linear për varësinë e katrorit të trashësisë së fazës, nga koha e pjekjes difuzive.)

Vijat e drejta në paraqitjet e mësipërme grafike (figurat 6-17), përshkruajnë *ligjin parabolik* të rritjes së secilës fazë intermetalike, që zhvillohet në procesin e difuzionit. Nga pjerrësia e këtyre varësive, janë llogaritur konstantet *k* të rritjes, për secilën nga intermetalikët: faza ε , faza γ dhe faza β .

Vlerat korresponduese të tyre, paraqiten në tabelat në vazhdim:

Temperatura (°C)	$k(\varepsilon) [m^2/s]$
250	3.73 · 10 ⁻¹⁵
300	$2.47 \cdot 10^{-14}$
350	1.31 · 10 ⁻¹³
380	3.26 · 10 ⁻¹³

Tabela 6-3 (a). Vlerat e konstantes së rritjes së fazës për <u>fazën ε</u>

Tabela 6-3 (b). Vlerat e konstantes së rritjes së fazës për <u>fazën γ </u>

Temperatura (°C)	k(γ) [m ² /s]
250	1.73 · 10 ⁻¹³
300	4.86 · 10 ⁻¹³
350	1.19 · 10 ⁻¹²
380	1.80 · 10 ⁻¹²

Tabela 6-3 (c). Vlerat e konstantes së rritjes së fazës për <u>fazën β </u>

Temperatura (°C)	$k(\beta) [m^2/s]$
500	$1.10 \cdot 10^{-12}$
550	$2.17 \cdot 10^{-12}$
600	9.11 · 10 ⁻¹²
650	1.66 · 10 ⁻¹¹

Varësia nga temperatura e koeficientit të difuzionit, ndjek një ligjësi të formës Arrhenius. Kjo sjellje është e vërtetë edhe për konsatnten e rritjes së fazës. Pra,

$$k = k_0 \cdot \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right)$$

Ose

$$\ln k = \ln k_0 + \left(-\frac{Q}{R}\right) \cdot \frac{1}{T}$$

Rrjedhimisht, nga pjerrësia dhe pikëprerja e vijës së drejtë që përfaqëson varësinë e mësipërme të logaritmit natyror të konstantes së rritjes së fazës nga reciproku i temperaturës absolute të trajtimit izotermik, mund të përcaktojmë energjinë e aktivizimit Q për rritjen e secilës fazë intermetalike dhe konstanten e rritjes së fazës k_0 për secilën nga fazat intermetalike të pranishme në zonën difuzive.



Figura 6-18. Varësia e logaritmit natyror të konstantes së rritjes së fazës, nga i anasjellti i temperaturës së trajtimit izotermik

Duke zbatuar metodën e regresit linear, në programin OriginPro 8, marrim parametrat e mëposhtëm:

Tabela 6-4. Të dhënat e përftuara nga zbatimi i metodës së regresit linear për varësinë e logaritmit natyror të konstantes së rritjes së fazës, nga i anasjellti i temperaturës së trajtimit izotermik.

	Pikëprerja		Pjerrësia		Statistika
	Vlera	Gabimi	Vlera	Gabimi standard	Vlera R ²
		standard			
Faza β	-9.997	1.96	-13648.39	1655.08	0.96
Faza γ	-17.527	0.11	-6203.52	65.45	0.99
Faza ε	-10.795	0.24	-11747.39	142.86	0.99

Nga të dhënat e tabelës 6-4, llogarisim

Tabela 6-5. Vlerat e llogaritura të energjisë së aktivizimit Q për rritjen e secilës fazë intermetalike dhe konstanten e rritjes së fazës k_0 për secilën prej tyre.

Vlerat e Llogaritura të				
Intermetalikët Q [J/mol] k ₀ [m ² /s]				
Faza e	9.76 · 10 ⁴	2.05 · 10 ⁻⁵		
Faza γ	5.16 · 10 ⁴	2.44 · 10 ⁻⁸		
Faza β	11.34 · 10 ⁴	4.55 · 10 ⁻⁵		

6.4.2 Llogaritja e Koeficientëve të Difuzionit

Koeficientët e difuzionit do të llogariten sipas formulave të prezantuara në paragrafin 2.11.

<u>Për fazat intermetalike γ dhe ε </u>, këto formula kanë trajtën:

$$D_{\mathcal{E}} = k_{\mathcal{E}} \cdot \frac{1}{c_{\mathcal{E},\gamma} - c_{\mathcal{E},\eta}} \cdot \frac{(c_{\mathcal{E},\eta} - c_{\eta,\mathcal{E}}) \cdot (c_{\gamma,\mathcal{E}} - c_{\mathcal{E},\gamma})}{(c_{\mathcal{E},\eta} - c_{\eta,\mathcal{E}}) + (c_{\gamma,\mathcal{E}} - c_{\mathcal{E},\gamma})}$$
$$D_{\gamma} = k_{\gamma} \cdot \frac{1}{c_{\gamma,\alpha} - c_{\gamma,\mathcal{E}}} \cdot \frac{(c_{\gamma,\mathcal{E}} - c_{\mathcal{E},\gamma}) \cdot (c_{\alpha,\gamma} - c_{\gamma,\alpha})}{(c_{\gamma,\mathcal{E}} - c_{\mathcal{E},\gamma}) + (c_{\alpha,\gamma} - c_{\gamma,\alpha})}$$

Simbolet e përdorura në dy formulat e mësipërme, përftohen nga profilet e përqëndrimit, sipas paraqitjes skematike të figurës 6-19.



Figura 6-19. Përftimi nga profilet e përqëndrimit, i vlerave të madhësive që figurojnë në formulat e llogaritjes së D_{ε} dhe D_{γ} .

<u>Për fazën intermetalike β </u>, formula përkatëse e përdorur në llogaritje, ka trajtën,

$$D_{\beta} = k_{\beta} \cdot \frac{1}{c_{\beta,\alpha} - c_{\beta,\gamma}} \cdot \frac{(c_{\beta,\gamma} - c_{\gamma,\beta}) \cdot (c_{\alpha,\beta} - c_{\beta,\alpha})}{(c_{\beta,\gamma} - c_{\gamma,\beta}) + (c_{\alpha,\beta} - c_{\beta,\alpha})}$$

Simbolet e përdorura në formulën e mësipërme, përftohen nga profilet e përqëndrimit, sipas paraqitjes skematike të figurës 6-20.



Figura 6-20. Përftimi nga profilet e përqëndrimit, i vlerave të madhësive që figurojnë në formulat e llogaritjes së D_{ε} dhe D_{γ} .

Sipas procedurës së mësipërme, llogarisim koeficientin e difuzionit të elementit më të shpejtë në çiftin difuziv, i cili në rastin tonë është zinku [49,11]. Pas llogaritjeve, marrim,

Temperatura (°C)	$D_{\varepsilon}^{Zn} [m^2/s]$
250	3.16 · 10 ⁻¹⁵
300	2.59 · 10 ⁻¹⁴
350	7.54 · 10 ⁻¹⁴
380	1.23 · 10 ⁻¹³

Tabela 6-6 (a). Vlerat e koeficientit të difuzionit të Zinkut në <u>fazën ε</u>:

Tabela 6-6 (b). Vlerat e koeficientit të difuzionit të Zinkut në <u>fazën γ</u>:

Temperatura (°C)	$D_{\gamma}^{Zn} [m^2/s]$
250	3.11 · 10 ⁻¹³
300	4.14 · 10 ⁻¹³
350	8.21 · 10 ⁻¹³
380	1.47 · 10 ⁻¹²

Fabela 6-6 (c). Vler	t e koeficientit t	ë difuzionit të	Zinkut në	fazën ß:
----------------------	--------------------	-----------------	-----------	----------

Temperatura (°C)	$D_{\beta}^{Zn} [m^2/s]$
500	8.47 · 10 ⁻¹³
550	1.54 · 10 ⁻¹²
600	3.30 · 10 ⁻¹²
650	4.43 · 10 ⁻¹²

6.4.3 Energjia e Aktivizimit për Difuzionin e Zinkut

Varësia nga temperatura e koeficientit të difuzionit, ndjek një formë Arrhenius,

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

Ose

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

Në vazhdim, paraqitet grafiku i varësisë së lnD nga i anasjellti i temperaturës:



Figura 6-21. Varësia e logaritmit natyror të koeficientit të difuzionit, nga i anasjellti i temperaturës së trajtimit izotermik

Duke zbatuar metodën e regresit linear, në programin OriginPro 8, marrim parametrat e mëposhtëm:

Tabela 6-7. Të dhënat e përftuara nga zbatimi i metodës së regresit linear për varësinë e logaritmit natyror të koeficientit të difuzionit, nga i anasjellti i temperaturës së trajtimit izotermik.

	Pikëprerja		Pjerrësia		Statistika
	Vlera	Gabimi	Vlera Gabimi standard		Vlera R ²
		standard			
Faza β	-17.18	0.89	-8204.77	752.10	0.98
Faza γ	-21.31	1.44	-3993.49	845.96	0.88
Faza ε	-14.88	1.71	-9581.62	1001.35	0.97

Nga pjerrësia dhe pikëprerja e vijës së drejtë (tabela 6-7) që përfaqson varësinë e logaritmit natyror të koeficientit të difuzionit nga reciproku i temperaturës absolute të

trajtimit izotermik, mund të përcaktojmë energjinë e aktivizimit për difuzionin e Zinkut në secilën nga fazat intermetalike dhe faktorët përkatës së frekuencës.

Vlerat e Llogaritura të				
Intermetalikët Q [J/mol] D ₀ [m ² /s]				
Faza e	7.96 · 10 ⁴	3.44 · 10 ⁻⁷		
Faza γ	3.32 · 10 ⁴	5.54 · 10 ⁻¹⁰		
Faza β	6.82 · 10 ⁴	3.47 · 10 ⁻⁸		

Tabela 6-8. Vlerat e llogaritura të energjisë së aktivizimit Q për difuzionin e zinkut në secilën nga fazat intermetalike dhe faktorët përkatës së frekuencës D_0 .

Kapitulli 7. Diskutime, Konkluzione dhe Sugjerime

7.1 Zgjedhja e Çiftit të Përshtatshëm Difuziv

Së pari dëshiroj të adresoj një prej vështirësive kryesore që haset gjatë operimit me çiftin difuziv Cu/Zn. Elementë difuzivë të këtij çifti – *bakri* dhe *zinku* – kanë temperatura shumë të ndryshme shkrirjeje, përkatësisht 1084.62°C dhe 419.53°C. Si pasojë, problemi i difuzionit të këtyre elementëve, nuk mund të zgjidhet me një kombinim të thjeshtë të bakrit dhe zinkut. Strategjia që ndoqëm ishte zhvillimi i eksperimentit difuziv me dy hapa: *së pari* studiuam difuzionin shumëfazor në **çiftin difuziv tunxhi** γ/Cu .

Kjo mënyrë përqasjeje ndaj problemit u provua e suksesshme. Një tregues i hershëm në mbështetje të kësaj përqasjeje ndaj problemit, u vu re që në hapat e parë të eksperimentit. Për këtë, tërheqim vëmendjen në paraqitjen skematike të mëposhtme,



Figura 7-1. Zhvillimi i fazës β në eksperimentin me çiftin difuziv Cu/Zn

Në figurën 7-1 paraqitet profili i përqëndrimit për një nga çiftet difuzive Cu/Zn. Për kampionin e paraqitur, temperatura e pjekjes izotermike dhe koha difuzive janë përkatësisht 380°C dhe 25h. Për këtë temperaturë relativisht të lartë dhe për këtë kohë relativisht të gjatë, shihet prania e fazës intermetalike β , në zonën difuzive të çiftit Cu/Zn. (Prania e kësaj faze vihet re nga profili i përqëndrimit, ku zona e përqëndrimeve të përftuara për zinkun, korrespondon me fushën njëfazore β në diagramën fazore Cu-Zn dhe nga mikrografi i përftuar me mikroskopinë me dritë.) Kjo fazë, shfaq një gjërësi

të kufizuar e cila nuk krijon premisa për përftimin e të dhënave sasiore mbi difuzionin e elementëve difuzivë në të.

Ky shembull mjafton për të tërhequr vëmendjen në dy argumentat e mëposhtëm:

- Duke përdorur dy lloje të ndryshme çiftesh difuzive (Cu/Zn dhe tunxhi γ /Cu), mundësojmë zbatimin e temperaturave të ulta të pjekjes difuzive në rastin e fazave të pasura me zink (fazat γ dhe ε) dhe temperatura më të larta të pjekjes difuzive në rastin e fazave të pasura me bakër (faza β).
- U provua gjithashtu se teknikat e përdorura në prodhimin e dy llojeve të çifteve difuzive të përdorura – teknika e pllakëzimit dhe ajo e elektrodepozitimit të bakrit në tunxhin γ – ishin të suksesshme. Që të dy teknikat siguruan ndërfaqe shumë të mira bashkimi midis elementëv difuzivë dhe kjo u provua në mikroskopinë me dritë dhe EPMA;

7.2 Të Dhënat mbi Difuzionin

7.2.1 Fazat Intermetalike në Zonën Difuzive

Në punimin tonë kemi hulumtuar difuzionin shumëfazor në një çift difuziv të pafundëm. Pjekja difuzive izotermike u realizua për tetë temperatura të ndryshme, duke përdorur gjashtë kohë të ndryshme difuzive për secilën temperaturë.

Në përfundim të eksperimentit, u vëzhgua prania e njëkohshme e fazave intermetalike të pranishme në diagramën fazore Cu/Zn. Nga hulumtimi kemi përjashtuar fazën intermetalike δ, për shkak të vështirësive praktike që paraqet punimi me të: ajo shfaqet në një zonë shumë të kufizuar temperaturash që shkojnë nga 558°C deri në 700°C dhe kjo e bën të pamundur, përftimin e një kampioni monofazor të saj, në temperaturën e dhomës. Domenet njëfazore të zhvilluara gjatë eksperimentit difuziv, u ekzaminuan fillimisht nëpërmjet mikroskopisë me dritë. Fazat intermetalike të zhvilluara në zonën difuzive, u identifikuan duke përdorur analizën WDX, të realizuar në EPMA. Përqëndrimet e elementëve difuzivë në secilën prej fazave intermetalike, nuk ndryshonin nga përqëndrimet e parashikuara për to në diagramën fazore Cu/Zn. Në hapin e parë të eksperimentit tonë, ishin të pranishme dy faza intermetalike, që në zonën difuzive shfaqen të ngjitura me njëra – tjetrën dhe përkatësisht faza γ dhe faza ε; në hapin e dytë të eksperimentit u pa zhvillimi i fazës β.

7.2.2 Parametrat e Aktivizimit

Detyra kryesore e eksperimentit tonë mbi difuzionin, ishte studimi i profileve të përqëndrim – thellësisë dhe përftimi prej tyre i koeficientëve të difuzionit dhe energjive të aktivizimit për secilën nga fazat intermetalike të pranishme në zonën difuzive. Profilet e difuzionit u përftuan nga ekzaminimi i prerjeve tërthore të poliruara të secilit

kampion nga çiftet e përdorura difuzive. Profilet korresponduese të përqëndrimit u siguruan nga EPMA.

 Ritmi i rritjes së secilës fazë intermetalike u përcaktua duke matur trashësinë mesatare të fazës korresponduese, duke shfrytëzuar profilet e përqëndrimit të siguruara nga EPMA. Duke përdorur metodën e katrorëve më të vegjël për përqasjen e të dhënave eksperimentale, u provua që varësia e trashësisë së secilës fazë nga koha e pjekjes difuzive, ndjek ligjin parabolik të rritjes.

Çifti difuziv Cu/Zn			Çifti difuziv	tunxhi γ/Cu
Temp. (°C)	$k(\varepsilon) [m^2/s]$	$k(\gamma) [m^2/s]$	Temp. (°C)	$k(\beta) [m^2/s]$
250	3.73 · 10 ⁻¹⁵	1.73 · 10 ⁻¹³	500	1.10 · 10 ⁻¹²
300	2.47 · 10 ⁻¹⁴	4.86 · 10 ⁻¹³	550	2.17 · 10 ⁻¹²
350	1.31 · 10 ⁻¹³	1.19 · 10 ⁻¹²	600	9.11 · 10 ⁻¹²
380	3.26 10 ⁻¹³	1.80 10 ⁻¹²	650	1.66 10 ⁻¹¹

Tabela 7-1. Konstantet e rritjes së fazave

<u>Nga të dhënat e mësipërme</u>, duhet vënë re që konstantja e rritjes së fazës rritet me rritjen e temperaturës. Në të njëjtën zonë temperaturash, konstantja e rritjes së fazës γ është më e madhë se ajo e fazës ε . Kjo rritje më e shpejtë e fazës intermetalike γ (krahasuar me atë ε), shpjegon edhe trashësinë më të madhe të saj.

• Për llogaritjen e koeficientëve të difuzionit, nga profilet eksperimentale të përqëndrimit, përdorëm metodën Bolcman-Matano.

Çifti difuziv Cu/Zn			Çifti difuziv tunxhi γ/Cu	
Temp. (°C)	D_{ε}^{Zn} [m ² /s]	D_{γ}^{Zn} [m ² /s]	Temp. (°C)	D_{β}^{Zn} [m ² /s]
250	3.16 · 10 ⁻¹⁵	3.11 · 10 ⁻¹³	500	8.47 · 10 ⁻¹³
300	2.59 · 10 ⁻¹⁴	4.14 · 10 ⁻¹³	550	1.54 · 10 ⁻¹²
350	7.54 · 10 ⁻¹⁴	8.21 · 10 ⁻¹³	600	3.30 · 10 ⁻¹²
380	1.23 · 10 ⁻¹³	1.47 · 10 ⁻¹²	650	4.43 · 10 ⁻¹²

Tabela 7-2. Koeficentët e difuzionit të zinkut

 Energjia e aktivizimit që karakterizon rritjen e secilës fazë intermetalike, u përcaktuar duke shfrytëzuar supozimin e zakonshëm që varësia e koeficientit të difuzionit nga temperatura, shprehet si,

$$D = D_0 \cdot \exp(-Q/RT)$$

Tabela 7-3. Energjitë e aktivizimit për difuzionin e zinkut dhe faktorët përkatës së frekuencës

Intermetalikët	Q [J/mol]	D _o [m²/s]
Faza e	7.96 · 10 ⁴	3.44 · 10 ⁻⁷
Faza γ	$3.32 \cdot 10^{4}$	5.54 · 10 ⁻¹⁰
Faza β	6.82 · 10 ⁴	3.47 10 ⁻⁸

7.2.3 Krahasimi me Vlerat e Literaturës

Të dhënat nga literatura u morën nga Landolt-Börnstein, Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology, New Series, Group III: Condensed Matter; Vol.26. Springer-Verlag, Set 2011.



Figura 7-2 (a) <u>Faza ε</u>. Krahasimi i vlerave eksperimentale të koeficientëve të difuzionit të zinkut (pikat e kuqe), me vlerat e gjetura në literaturë.



Figura 7-2 (b) <u>Faza γ</u>. Krahasimi i vlerave eksperimentale të koeficientëve të difuzionit të zinkut (pikat e kuqe), me vlerat e gjetura në literaturë.



Figura 7-2 (c) <u>Faza β</u>. Krahasimi i vlerave eksperimentale të koeficientëve të difuzionit të zinkut (pikat e kuqe), me vlerat e gjetura në literaturë.

7.3 Difuzioni në Intermetalikë

7.3.1 Vlerat e Përftuara nga Eksperimenti dhe Vlerat e Pritshme

Siç kemi përmendur në kapitullin 3, korrelacionet midis temperaturës së shkrirjes dhe energjive të aktivizimit janë veçanërisht të rëndësishme nga pikëpamja praktike. Energjia e aktivizimit për difuzionin, lidhet sipas relacionit,

$$\Delta Q \approx K_1 \cdot T_{sh}$$

me temperaturën e shkrirjes së kristalit pritës.

Relacioni i mësipërm është rregulli i van Limpt (paragrafi 2.9.2) dhe ai bazohet në të dhëna mbi difuzionin vetjak, i cili është edhe procesi më themelor dhe më i thjeshtë njëherazi i difuzionit. Natyrisht në difuzionin shumëfazor përfshihen ndërlikime shtesë të cilat do t'i trajtojmë në vazhdim.

Bazuar në rregullin van Limpt, kemi ndërtuar një diagramë skematike (figura 7-3), të vlerave tona eksperimentale të energjisë së aktivizimit për difuzionin e secilës prej fazave tona intermetalike, në lidhje me dy vlera të gjetura në literaturë, për energjinë e aktivizimit të difuzionit vetjak të bakrit dhe zinkut (paraqitur përkatësisht në skajin e majtë dhe të djathtë të diagramës së mëposhtme).



Figura 7-3. Paraqitje skematike e vlerave eksperimentale, ndaj atyre nga literatura.

Siç mund të shihet lehtë, vlerat tona eksperimentale manifestojnë një shmangje të fortë nga vlerat e pritshme, të cilat ndjekin kurbën e sipërme të diagramës. (Kjo kurbë është vizatuar afërsisht paralel me linjën likuidus të diagramës fazore Cu-Zn dhe duke iu referuar rregullit van Limpt, do të përfaqsonte vendin ku duhej të ndodheshin vlerat tona eksperimentale.) Ky efekt është më i theksuar në fazën intermetalike γ .

Për të patur një interpretim të përshtatshëm të kësaj shmangjeje duhet të fokusohemi në të kuptuarit atomik të procesit të difuzionit në intermetalikë, në terma të strukturës së defekteve dhe mekanizmave të difuzionit. Kjo natyrisht është me e ndëlikuar se në rastin e elementëve të pastër metalikë. Duhet të detajojmë kuptimin e energjisë së aktivizimit për difuzionin në fazat tona intermetalike – faza ε , γ dhe β (!)

Fazat ε , γ dhe β janë faza intermetalike me fusha të gjëra fazore, të cilat mund të vëzhgohen në një zonë të gjërë përbërjesh jostekiometrike. **Këto faza e kompensojnë jostekiometrinë e tyre nëprmjet defekteve**, të cilat në përgjithësi janë vakanca ose atome antipozicion (antisait).

Për shkak të përmasave të elementëve difuzues në çiftet tona difuzive (bakri dhe zinku kanë rreze atomike pothuajse të njëjta), ka shumë pak mundësi që të kemi të pranishme edhe defektet ndërnyjore.

Sa i takon defekteve antipozicion në çiftet tona difuzive, rasti do të ishte për shembull, kur në një pozicion fillimisht të zënë nga bakri, të vendosej një atom zink. Kjo do të çonte në një rajon të pasur me zink, i cili devijon nga përbërja korrekte stekiometrike. Pavarësisht nga kjo, në përgjithësi prania e defekteve të tilla, nuk i ndryshon kushtet për difuzionin e gjendjes së ngurtë.

Kështu që difuzioni në fazat tona intermetalike do të ndërmjetsohet nga defektet e tipit të vakancave.

Le ta kthejmë vëmendjen tonë në fazën γ , e cila shfaq devijimin më të fortë nga pritshmëritë tona (në përputhje me rregullin van Limpt). Ana e majtë e figurës 7-4, paraqet vendosjen e atomeve sipas strukturës së thjeshtë kubike vëllim centruar, prej të cilës derivon struktura e tunxhit γ . Kjo qelizë e madhe përftohet nga "ngjitja" së bashku e 27 qelizave me strukturë kubike vëllim centruar dhe përmban 52 atome.



Figura 7-4. Përftimi i strukturës së tunxhit γ.

Në anën e djathtë të figurës 7-4, paraqitet struktura e tunxhit γ , e cila përftohet nga vendosja e atomeve të treguara në anën e majtë, duke larguar atomet e kulmeve dhe atomin e qendrës. Kjo qelizë përmban 52 atome. Nga qeliza e madhe kubike me 54 atome ($3 \times 3 \times 3 = 27$ qeliza kvc – secila me nga 2 atome), janë larguar atomet në kulmet e kubit = 8/8 = 1atom), dhe atomi në qendër (1atom), dhe rrjedhimisht në qelizën njësi mbesin 52 atome. Kjo strukturë i referohet përbërjes korrekte stekiometrike të fazës γ . Pra, edhe në përbërjen korrekte stekiometrike, struktura e tunxhit γ ofron një numër të madh pozicionesh boshe në rrjetë, ose vakanca. Mendojmë se arsyeja se përse kjo fazë shfaq devijimin më të fortë, është pikërisht struktura e saj shumë e ndërlikuar, e cila edhe në rastin e përbërjeve korrekte stekiometrike, karakterizohet nga një prani e fortë vakancash. Për të mbështetur përfundimin e arritur, le ta shtyjmë diskutimin tonë ca më tutje:

Duke kërkuar në literaturë [5], kemi gjetur një shembull mjaft të goditur, nga një komponim i mirënjohur intermetalik NiAl. Në këtë shembull, mendojmë se theksohet një tipar mjaft i rëndësishëm i intermetalikëve. Figura 7-5, paraqet përqëndrimin relativ të defekteve të NiAl, në funksion të përbërjes në temperaturën $0.75 \cdot T_{sh}$.

Në përbërjen stekiometrike (NiAl, 50% Ni dhe 50% Al) përqëndrimet e vakancave në të dy anët (V_{Ni} në anën e aluminit dhe V_{Al} në anën e nikelit) janë të barabarta. Një devijim i lehtë nga përbërja korrekte stekiometrike, pasohet nga një rritje e shpejtë dhe e fortë e vakancave në të dy anët.



Figura 7-5. Përqëndrimi relativ i defekteve të NiAl, në funksion të përbërjes në temperaturën $0.75 \cdot T_{sh}$

Pra, në përgjithësi, çdo devijim i një komponimi intermetalik nga përbërja stekiometrike, pasohet nga një rritje e shpejtë e përqëndrimit të defekeve të llojit të vakancave. (Kini parasysh që fazat intermetalike të pranishme në çiftin tonë difuziv: ε , γ dhe β , karakterizohen nga një zonë shumë e gjërë përbërjesh jostekiometrike.)

Cila është pasoja e kësaj sjelljeje të intermetalikëve? Përqëndrimi i këtyre vakancave (që luajnë rolin e elementëve formues të përbërjeve jostekiometrike) është shumë i lartë në krahasim me përqëndrimin e tyre normal të termoekuilibrit (përbërja stekiometrike) dhe **përqëndrimi i tyre kanë një varësi të dobët nga temperatura.** Kjo do të thotë, që kemi të pranishme një numër shumë të madh vakancash, praktikisht pa patur nevojë për aktivizimin termik të tyre.

Si pasojë, për të interpretuar difuzionin e fazave intermetalike nga një këndvështrim atomik, duhet ta kthejmë vëmendjen tonë *vetëm* tek <u>lëvizja</u> e vakancave. Në rastin e metaleve të pastër, dimë që entalpia e aktivizimit për *formimin* dhe entalpia e aktivizimit për *lëvizjen* e një vakance, i takojnë të njëjtit rend madhësie. Kjo do të thotë që në rastin kur nuk kemi nevojë të fomojmë vakanca të reja (kemi shumë prej tyre), por vetëm t'i lëvizim ato (që të ndodhë difuzioni shumëfazor), entalpia e aktivizimit duhet të jetë në zonën e 50% të vlerave të pritshme. Dhe ne mendojmë se në fakt kjo është ajo që ka ndodhur, nëse i hedhim një vështrim më të kujdesshëm figurës 7-5 (!).

7.3.2 Efekti i një Rajoni të Gjërë Jostekiometrik

Së fundi, duhet të bëjmë edhe një koment tjetër, në lidhje me një tjetër tipar të intermetalikëve që shfaqen në zonën difuzive Cu/Zn: Fazat ε , γ dhe β , mund të shfaqen në një zonë të gjërë përbërjesh jostekiometrike. Si pasojë, në realitet ne kemi një numër të madh koeficientësh difuzioni, që u korrespondojnë devijimeve të ndryshme nga

përbërjet stekiometrike, e cila nga ana tjetër, i korrespondon përqëndrimeve të ndryshme të vakancave.

Kështu që mendojmë se vlerat e llogaritura, janë në fakt *vlera efektive të koeficientëve të difuzionit* dhe se në kushtet tona eksperimentale, nuk mund të ishim më të saktë dhe t'i shprehnim këto vlera efektive me anë të përbërëseve të tyre.

Ideja e vlerave efektive të koeficientëve të difuzionit, ndeshet në literaturë [75]. Për të përshkruar ecurinë e koeficientëve të difuzionit në tërë fushën fazore intermetalike, i referohemi shembullit të paraqitur në figurën 7-5.



Figura 7-5. Koeficienti i interdifuzionit të përlidhjes Cu-Zn (β) në temperaturën 604°C. (Simbolet e ndryshme që janë përdorur, tregojnë çifte difuzioni fillestare të ndryshme.)

Në shembullin e mësipërm [77], koeficienti më i ulët i difuzionit, i korrespondon përbërjes korrekte stekiometrike.

7.4 Sugjerime për Vazhdim të Mëtejshëm të Studimit

Studimi i difuzionit shumëfazor në intermetalikë është një fushë mjaft interesante, që ofron mundësira të shumta hulumtimi. Një aspekt i rëndësishëm, shumë aktiv edhe sot, është përpjekja për modelimin përmes programeve kompjuterike, të procesit të difuzionit shumëfazor në intermetalikë.

Përpjekjet për modelim, përfshijnë shkrimin e programeve të mirëfillta, duke përdorur gjuhë të ndryshme programimi. Shpesh, zbatimi i këtyre programeve kufizohet në çifte të veçanta difuzive dhe përdorimi i tyre has vështirësi kur kalojmë në një tjetër çift difuziv.

Një përqasje tjetër ndaj modelimit, është shfrytëzimi i programeve komerciale, të specializuara për studime difuzive. Ndër to mund të përmendim programin DICTRA.

Vështirësia kryesore e zbatimit, për shembull, të programit DICTRA, është ekzistenca e një bazë të dhënash akoma të kufizuar, në lidhje me çifte të ndryshme difuzive.

Për këto arsye, gjithmonë më ka intriguar shfrytëzimi i një tjetër programi të fuqishëm në fushën e modelimeve inxhinierike – ANSYS.

Në themel të tij, qëndron zbatimi i metodës së elementëve të fundëm. Një element i rëndësishëm i këtij programi, është shfrytëzimi i fushës termike (si variabël figuron temperatura) për modelime të karakterit inxhierik. Ajo ç'ka më nxit është fakti i ngjashmërisë formale midis ekuacioneve makroskopike të difuzionit (ligjet e Fikut) dhe ekuacioneve të përcjellshmërisë termike. E shoh shumë interesante këtë mënyrë përqasjeje: zëvendësimi formal i fushës termike të ofruar nga programi ANSYS, me fushën e përqëndrimeve, që do të na mundësonte të përdornim ekuacionet makroskopike të difuzionit.

Mendoj që ky do të jetë hapi tjetër në vazhdim të studimit të procesit të difuzionit shumëfazor, në intermetalikë.

Bibliografia

- 1. J. Philibert, Atom Movement Diffusion and Mass Transport in Solids, Les Editions de Physique, Les Ulis, Cedex A, France, 1991.
- 2. **H. Theodor,** Diffusion in Metalen, Grundlagen, Theorie, Vorgänge in Peinmetallen und Legierungen. Springer-Verlag, Heidelberg, 1992.
- 3. A.R.Allnatt, A.B.Lidiard, Atomic Transport in Solids, Cambridge University Press 1993.
- 4. **M.E. Glicksman**, Diffusion in Solids Field Theory, Solid-State Principles and Applications, John Wiley & Sons, Inc., 2000.
- 5. **H. Mehrer**, Diffusion in Solids (Fundamentals, Methods, Materials, Diffusion Controlled Processes), Springer-Verlag Berlin Heidelberg 2007.
- 6. V.I.Dybkov, Solid State Reaction Kinetics, IPMS Publications, Kyiv 2013.
- 7. **G. Jacucci**, Diffusion in Crystalline Solids, G.E.Murch, A.S. Nowick (Eds.), Academic Press, Inc., 1984, f.431.
- 8. **V. Pontikis**, Thermally Activated Processes, Diffusion in Materials, A.L. Laskar, J.L. Bocqut, G. Brebec, C. Monty (Eds.), Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, The Netherlands, 1990, f.37.
- G.P. Tiwari, R.S. Mehtrota, Y. Iijima, Solid-State Diffusion and Bulk Properties, Diffusion Processes in Advanced Technological Materials, D. Gupta (Ed.), William Andrew, Inc., 2005, f. 69.
- 10. **B.S. Bokstein, S.Z. Bokstein, A.A. Zhukhvitskii**, Thermodynamics and Kinetics of Diffusion in Solids, Oxonian Press, New Dehli, 1985.
- 11. **R.E. Reed Hill, R. Abbaschian**, Physical Metallurgy Principles. Third Edition. PWS Publishing Company, Boston, 1994.
- 12. H. Oettel, H. Schumman. "Metallografie". Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KgaA, 15. Auflage, 2011.
- 13. J. Bardeen, C. Herring, Atom Movements, A.S.M. Cleveland, 1951, f. 87.
- 14. **W.M. Franklin**, Diffusion in Solids Recent Developments, A.S. Nowick, J.J. Burton (Eds.), Academic Press, Inc., 1975, f.1.
- 15. **C.H. Bennett**, Diffusion in Solids Recent Developments, A.S. Nowick, J.J. Burton (Eds.), Academic Press, Inc., 1975, f.74.
- 16. J. Völkl, G. Alefeld, Diffusion in Solids Recent Developments, A.S. Nowick, J.J. Burton (Eds.), Academic Press, Inc., 1975.
- 17. J. Kärger, P. Heitjans, R. Haberlandt, Diffusion In Condensed Matter. Friedr. Vieweg & Sohn, 1998.
- 18. W. Seith, A. Kottmann. Über die Diffusion in festen Metallen, Angewandte Chemie, 14, S. 379 (1952).
- 19. W. Seith, Diffusion in Metallen, Springer-Verlag, Berlin (1995).

- 20. J. Philibert, Reactive Diffusion. Defect and Diffusion Forum, Vols. 66-99 (1989), f. 995-1014.
- 21. Fick, Annalen der Phyik und Chemie 94, 59 (1855); Philos. Mag. 10, 30 (1855). Cit në [1].
- 22. J.B.J. Fourier, The Analytical Theory of Heat, translated by A. Freeman, University Press, Cambridge, 1978.
- 23. J. Crank, The Mathematics of Diffusion, 2nd edition, Oxford University Press, 1975.
- 24. I.N. Bronstein, K.A. Semendjajew, Taschenbuch der Mathematik, 9. Auflage, Verlag Harri Deutsch, Zürich & Frankfurt, 1969.
- 25. **G. Neumann**. Diffusion Mechanisms In Metals. Defect And Diffusion Forum, Vols. 66-99 (1989), f. 43-64.
- B. S. Bokstein, L. M. Klinger, S. N. Kholodov. Zink Diffusion Along Individual Grain Boundaries <110> In Aluminium. Defect And Diffusion Forum, Vols. 66-99 (1989), f. 849-854.
- 27. J.F. Nye, Physical Properties of Crystals: their representation by tensors and matrices, Clarendon Press, Oxford, 1957.
- 28. **S.R. de Groot, P. Mazur**, Thermodynamics of Irreversible Processes, North-Holland Publ. Comp., 1952.
- 29. A.Einstein, Annalen der Physik 17, 549 (1905). Cit në [1,5].
- 30. M. van Smoluchowski, Annalen der Physik 21, 756 (1906). Cit në [1,5].
- 31. **M. van Smoluchowski**, Z. Phys. 13, 1069 (1912); and Physikalische Zeitschrift 17, 557 (1916). Cit në [1,5].
- 32. C.P. Flynn, Point Defects and Diffusion, Clarendon Press, Oxford, 1972.
- 33. P. Hänggi, P. Talkner, M. Borkovec: Rev. Mod. Phys. 62, 251 (1990).
- 34. J. Bardeen, C. Herring, Imperfections in Nearly Perfect Solids, W. Shockley (Ed.), Wiley, New York, 1952, f. 262.
- 35. Wert, Phys. Rev. 79, 601 (1950).
- 36. G. Vineyard, J. Phys. Chem. Sol. 3, 121 (1957).
- 37. C.P. Flynn, A.M. Stoneham, Phys. Rev. B1, 3966 (1970).
- 38. **Y. Mishin**, Atomistic Computer Simulation of Diffusion, në: Diffusion Processes in Advanced Technological Materials, D. Gupta (Ed.), William Andrews, Inc., 2005.
- 39. H.B. Huntington, F. Seitz, Phys. Rev. 61, 315 (1942).
- 40. H.B. Huntington, Phys. Rev. 61, 325 (1942).
- 41. Z. Jeffries, Trans. AIME 70, 303 (1924).
- 42. Zener, Acta. Cryst. 3, 346 (1950).
- 43. N.L. Peterson, J. Nucl. Materials 69–70, 3 (1978).
- 44. H. Mehrer, J. Nucl. Materials 69–70, 38 (1978).
- 45. A.M. Brown, M.F. Ashby, Acta Metall. 28, 1085 (1980).
- 46. N.L. Peterson, Solid State Physics 22, 481 (1968).
- 47. J.A.M. van Liempt, Z. Physik 96, 534 (1935). Cit në [5].
- 48. O.D. Sherby, M.T. Simnad, Trans. A.S.M. 54, 227 (1961).

- 49. **A.D. Le Claire**, Diffusion in Body Centered Cubic Metals, J.A. Wheeler, F.R. Winslow (Eds.), A.S.M., Metals Parks, 1965, f.3.
- 50. L.W. Barr, A.B. Lidiard, Defects in Ionic Crystals, in: Physical Chemistry an Advanced Treatise, Academic Press, New York, Vol. X, 1970.
- 51. Beke, T. Geszti, G. Erdelyi, Z. Metallkd. 68, 444 (1977).
- 52. L. Boltzmann, Wiedemanns Ann. Phys. 53 (1894) 959. Cit në [1,5].
- 53. C. Matano, Japan. J. Phys. 8 (1933) 109. Cit në [1,5].
- 54. Sauer & V. Freise, Z. Elektrochem. 66 (1962) 353.
- 55. F.J.A. den Broeder, Scr. Metall. 3 (1969) 321.
- 56. E.O. Kirkendall, Trans. AIME 147, 104 (1942). Cit në [1,5].
- 57. A.D. Smigelskas, E.O. Kirkendall, Trans. AIME 171, 130 (1947). Cit në [1,5].
- 58. L.S. Darken, Transactions AIME 175, 184 (1948). Cit në [1,5].
- 59. R. Castaing, Ph.D. thesis, Univ. of Paris, 1951. Cit në [1,2,3,5].
- 60. H.G.J. Moseley, Philos. Mag. 26, 1024 (1913). Cit në [1,2,3,5].
- 61. **H.J. Hunger**, Elektronenstrahl-Mikroanalyse und Rasterelektronen-Mikroskopie, Ausgewählte Untersuchungsverfahren der Metallkunde, H.-J. Hunger et al. (Eds.), VEB Deutscher Verlag f[°]ur Grundstoffindustrie, Leipzig, 1983, f.175.
- 62. Lifshin, Electron Microprobe Analysis, in: Materials Science and Technology, R.W. Cahn, P. Haasen, E.J. Kramer (Eds.), Vol. 2B: Characterisation of Materials, VCH, 1994, f. 351.
- 63. C. P. Chen, Y. A. Chang, Formation and growth of intermetallic phases in binary diffusion couples. Diffusion in ordered alloys. EMPMD Monograph Series, 1989.
- 64. I. Kaur, W. Gust, L. Kozma, Handbook Of Grain And Interphase Boundary Diffusion Data. Volume 2, 1993.
- 65. **K. Mazanec, E. Mazancova,** Physical Metallurgy Of Thermomechanical Treatments Of Structural Steels. Cambridge International Science Publishing, 1993.
- 66. J. Hünecke, G. Frohberg, H. Wever, Diffusion And Disorder In Intermetallic Compounds. Defect And Diffusion Forum, Vols. 66-99 (1989), f. 483-490.
- 67. **Y. Limoge, J. L. Bocquet,** Diffusion And Disorder In Solids. Defect And Diffusion Forum, Vols. 66-99 (1989), pp. 269-274.
- 68. F. J. Kedves, G. Erdélyi, Diffusion Under High Pressure. Defect And Diffusion Forum, Vols. 66-99 (1989), f. 175-188.
- 69. Y. Minamino, T. Yasuda, H. Araki, T. Yamane, Interdiffusion In Binary Aluminium Alloys And Atom Size Effects. Defect And Diffusion Forum, Vols. 66-99 (1989), f. 1251-1256.
- 70. T. Yamane, Y. Minamino, T. Sato, E. Itaya, Y. Miyamoto, M. Koizumi, Solid Solubility Changes In Aluminium Base Binary Alloys Under High Pressure Measured By Diffusion Couple Method. Defect And Diffusion Forum, Vols. 66-99 (1989), f. 1269-1274.

- 71. Katrin Richter, Katrin Keiter, Dietrich Bergner, Angelika Müller, Christoph J. Raub,
 Dieter Ott. Applicability Of Au (50 At%) Ti (50at%) Alloy For Diffusion
 Measurements In The Au-Ti System. Mikrochim. Acta 125, 115-120 (1997).
- 72. J. Philibert, Interplay Of Diffusion And Interface Processes In Multiphase Diffusion. Defect And Diffusion Forum, Vols. 95-98 (1993), f. 493-506.
- 73. L. Kozéky, D. L. Beke. Suppressed Layer Growth Of Internetallic Phases In Cylindrical Cd-Ni Diffusion Couples. Defect And Diffusion Forum, Vols. 95-98 (1993), f. 605-610.
- 74. **H. Bakker, D.M.R. Lo Cascio**, Diffusion In Intermetallic Compounds Underlying Aspects. Defect And Diffusion Forum, Vols. 95-98 (1993), f. 803-822.
- 75. **M. A. Dayananda,** Average Effective Interdiffusion Coefficients In Binary And Multicomponent Alloys. Defect And Diffusion Forum, Vols. 95-98 (1993), f. 521-536.
- 76. **S. I. Fujikawa,** Interdiffusion Between Aluminum And α-Brass. Defect And Diffusion Forum, Vols. 95-98 (1993), f. 611-617.
- 77. Landolt-Börnstein, Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology, New Series, Group III: Condensed Matter; Vol.26. Springer-Verlag. Set 2011.