

บทที่ 3

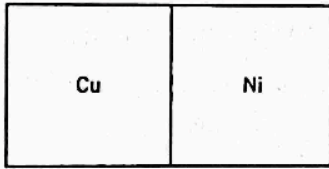
การแพร่

ทำไมต้องศึกษาเรื่องการแพร่

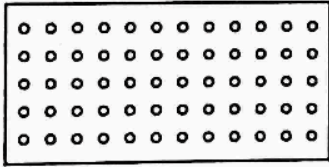
วัสดุทุกชนิดมักถูกผ่านกรรมวิธีทางความร้อนเพื่อปรับปรุงสมบัติของมัน ปรากฏการณ์หนึ่งที่เกิดขึ้นระหว่างกรรมวิธีทางความร้อนโดยส่วนใหญ่ ได้แก่ การแพร่ของอะตอม ซึ่งโดยส่วนใหญ่แล้ว มักจะเป็นกรณีที่อัตราการแพร่ถูกเร่งเร็ว ยกเว้นบางกรณี อาจต้องใช้วิธีหน่วงการแพร่ เราสามารถทำนายค่าอุณหภูมิและเวลาในกรรมวิธีทางความร้อน รวมทั้งอัตราการเย็นตัวได้จากคณิตศาสตร์ของการแพร่และค่าคงที่เกี่ยวกับการแพร่โดยประมาณ เพื่อหลีกเลี่ยงในภาพของหน้านี้ก็ผ่านกระบวนการชุบแข็งผิว กล่าวคือ ความแข็งและความทนทานต่อความล้าของเฟืองนี้ถูกเพิ่มให้สูงขึ้น โดยทำให้มีการบอบหรือไนโตรเจนเพิ่มเข้าไปที่ผิวรอบนอกของมันโดยกระบวนการแพร่

ปฏิกิริยาและกระบวนการจำนวนมากในทางวัสดุขึ้นอยู่กับกระบวนการขนถ่ายมวลภายในของแข็งหนึ่งๆ (โดยทั่วไปเป็นการขนถ่ายระดับจุลภาค) หรือการขนถ่ายมวลจากเฟสของเหลว ก๊าซ หรือของแข็งอื่นมายังเฟสของแข็งเฉพาะอีกเฟสหนึ่ง การขนถ่ายมวลนี้เกิดได้ด้วยการแพร่ (diffusion) ซึ่งคือปรากฏการณ์ที่เกิดการขนถ่ายวัสดุด้วยการเคลื่อนที่ของอะตอม ในบทนี้จะได้อธิบายเกี่ยวกับกลไกระดับอะตอมที่ทำให้เกิดการแพร่ คณิตศาสตร์ของการแพร่ และอิทธิพลของอุณหภูมิและชนิดของสารที่แพร่ต่ออัตราการแพร่

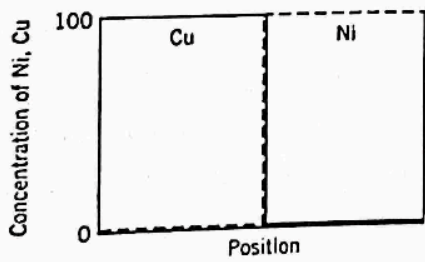
ปรากฏการณ์ของการแพร่อาจแสดงให้เห็นได้ง่าย ๆ โดยใช้คู่ควบการแพร่ (diffusion couple) ซึ่งทำจากการเชื่อมแท่งชิ้นงานของโลหะ 2 ชนิดให้ติดกัน และเห็นรอยต่อ (ผิวสัมผัส) ระหว่างโลหะต่างชนิดนั้นอย่างชัดเจน เช่น คู่ของทองแดงและนิกเกิลในรูปที่ 5.1 ในรูปนี้ยังแสดงตำแหน่งและความเข้มข้นของอะตอมรอบผิวรอยต่อนี้ด้วย คู่ควบการแพร่จะถูกให้ความร้อนเป็นระยะเวลาหนึ่ง ณ อุณหภูมิสูง (แต่ต่ำกว่าจุดหลอมเหลวของโลหะทั้งสอง) จากนั้นถูกทำให้เย็นจนถึงอุณหภูมิห้อง เมื่อนำมาการวิเคราะห์ส่วนผสมทางเคมีจะให้ผลดังแสดงในรูปที่ 5.2 กล่าวคือ พบทองแดงบริสุทธิ์และนิกเกิลบริสุทธิ์ที่ปลายทั้ง 2 ด้านของคู่ควบการแพร่เท่านั้น ในขณะที่บริเวณตรงกลางแท่งเป็นบริเวณที่มีโลหะทั้งสองผสมกันอยู่ ความเข้มข้นของธาตุทั้งสอง ณ ตำแหน่งต่าง ๆ เป็นไปดังแสดงในรูปที่ 5.2(c) ผลลัพธ์เช่นนี้แสดงให้เห็นว่าอะตอมของทองแดงเคลื่อนที่หรือแพร่เข้าไปในนิกเกิล และอะตอมของนิกเกิลก็แพร่เข้าไปในทองแดงด้วยเช่นกัน กระบวนการที่อะตอมของโลหะหนึ่งแพร่เข้าไปในโลหะอีกชนิดหนึ่งนี้เรียกว่า การแพร่ของอะตอมต่างชนิด (interdiffusion) หรือการแพร่ของอะตอมแปลกปลอม (impurity diffusion)



(a)



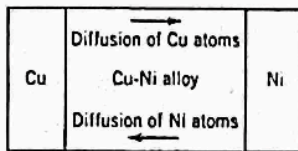
(b)



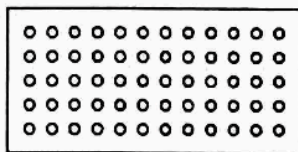
(c)

รูปที่ 5.1

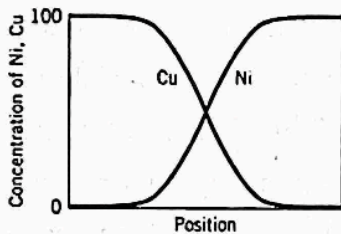
- (a) คู่ควบการแพร่ของทองแดงกับนิกเกิล ก่อนผ่านกรรมวิธีทางความร้อนที่อุณหภูมิสูง
- (b) รูปสังเขปแสดงตำแหน่งของอะตอมทองแดง (วงกลมโปร่ง) กับอะตอมนิกเกิล (วงกลมมีขอบ) ภายในคู่ควบการแพร่
- (c) ความเข้มข้นของทองแดงและนิกเกิลเป็นฟังก์ชันของตำแหน่ง ตลอดความยาวของคู่ควบการแพร่นี้



(a)



(b)



(c)

รูปที่ 5.2

- (a) คู่ควบการแพร่ของทองแดงกับนิกเกิลหลังผ่านกรรมวิธีทางความร้อนที่อุณหภูมิสูง
- (b) รูปสังเขปแสดงตำแหน่งของอะตอมทองแดง (วงกลมโปร่ง) กับอะตอมนิกเกิล (วงกลมมีขอบ) ภายในคู่ควบการแพร่
- (c) ความเข้มข้นของทองแดงและนิกเกิลเป็นฟังก์ชันของตำแหน่ง ตลอดความยาวของคู่ควบการแพร่นี้

การแพร่ของอะตอมต่างชนิดอาจเห็นได้ในระดับมหภาค จากการเปลี่ยนแปลงของความเข้มข้นไปตามเวลา ดังในตัวอย่างของคู่ควบการแพร่ของทองแดงกับนิกเกิล จะมีการเลื่อนหรือการขนย้ายอะตอมจากบริเวณที่ความเข้มข้นสูงกว่าไปยังบริเวณที่ความเข้มข้นต่ำกว่า การแพร่ยังเกิดในโลหะบริสุทธิ์ได้ด้วย แต่อะตอมที่เคลื่อนย้ายตำแหน่งจะเป็นอะตอมชนิดเดียวกัน เรียกว่า **การแพร่ในตัวเอง** (self diffusion) ซึ่งแน่นอนว่า การแพร่ในตัวเองจะไม่สามารถถูกสังเกตหรือตรวจได้จากการเปลี่ยนแปลงของส่วนผสมทางเคมี

กลไกการแพร่ (diffusion mechanisms)

มีแบบจำลองสำหรับอธิบายการเคลื่อนที่ของอะตอมในการแพร่อยู่หลายแบบ แต่สำหรับการแพร่ในโลหะแบบที่เป็นไปได้มากที่สุด 2 แบบ ได้แก่

การแพร่โดยอาศัยช่องว่าง (vacancy diffusion)

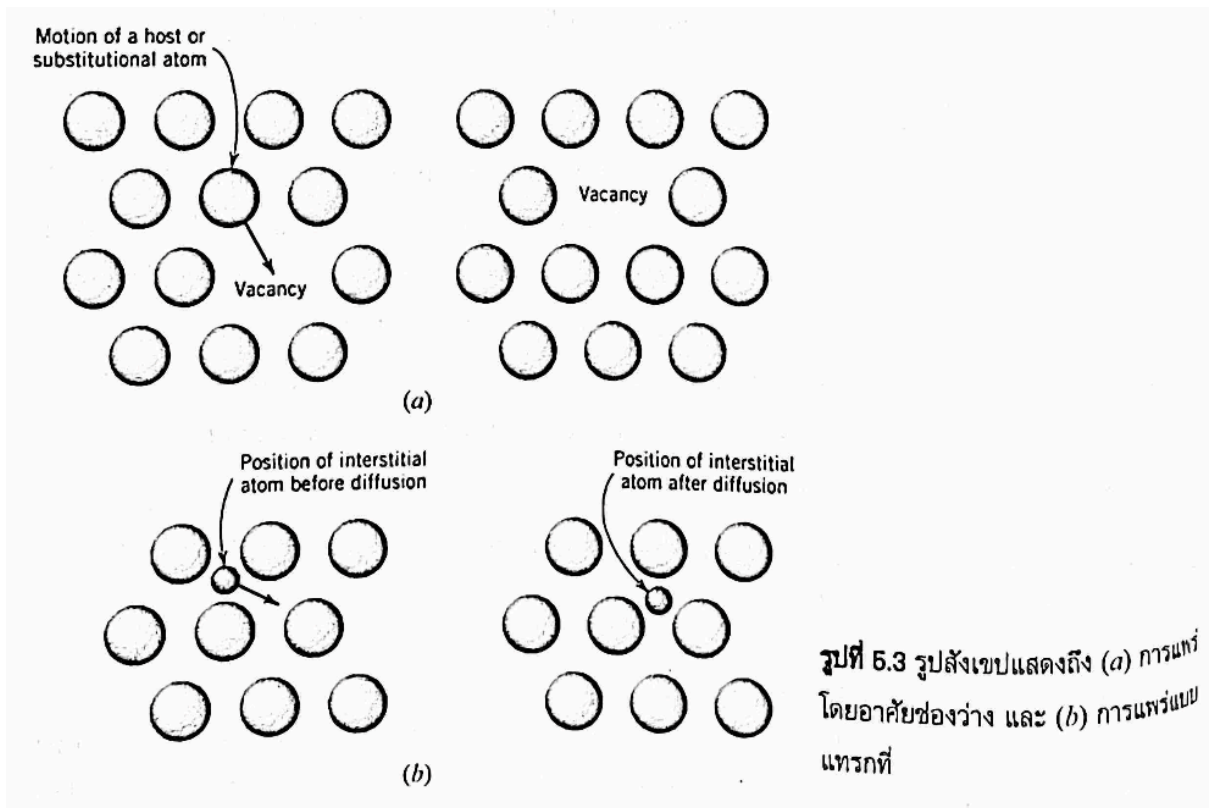
กลไกแรกนี้ ประกอบด้วย การเปลี่ยนตำแหน่งของอะตอมจากตำแหน่งแลตทิซปกติของมันไปยังตำแหน่งแลตทิซข้าง ๆ ที่ยังว่างอยู่ หรือเป็นช่องว่าง (vacancy) นั้นเอง ดังแสดงเป็นรูปสังเขปในรูปที่ 5.3(a) กลไกนี้

เรียกว่า **การแพร่โดยอาศัยช่องว่าง** (vacancy diffusion)แน่นอนว่า กระบวนการนี้จำเป็นต้องมีช่องว่างอยู่ในวัสดุด้วย และการแพร่โดยอาศัยช่องว่างจะเกิดได้มากน้อยเพียงใดก็ขึ้นกับปริมาณของตำหนิชนิดนี้นั่นเอง ทั้งนี้ สำหรับโลหะแล้ว ณ อุณหภูมิสูงจะมีความหนาแน่นของช่องว่างในระดับที่สูงพอสมควร (หัวข้อ 4.2) เนื่องจากอะตอมที่กำลังแพร่และช่องว่างต้องแลกเปลี่ยนตำแหน่งกัน ดังนั้น การแพร่ของอะตอมในทิศทางหนึ่งจึงหมายถึงการเคลื่อนที่ช่องว่างในทิศทางตรงกันข้ามด้วย ทั้งการแพร่ในตัวเองและการแพร่ของอะตอมต่างชนิดสามารถเกิดได้ด้วยกลไกนี้ แต่ในการแพร่แบบหลัง อะตอมแปลกปลอมจะไปแทนตำแหน่งของอะตอมเจ้าบ้านในบางตำแหน่ง

การแพร่แบบแทรกที่ (interstitial diffusion)

การแพร่แบบที่สองประกอบด้วย การเคลื่อนที่ของอะตอมจากตำแหน่งแทรกที่ (interstitial position) ไปยังตำแหน่งข้างเคียงที่ยังว่างอยู่ กลไกนี้จะพบในการแพร่ของอะตอมต่างชนิดของธาตุมลทิน เช่น ไฮโดรเจน คาร์บอน ไนโตรเจน และออกซิเจนซึ่งมีอะตอมขนาดเล็กพอที่จะแทรกเข้าไปในตำแหน่งระหว่างอะตอม (interstitial position) ได้ ส่วนอะตอมเจ้าบ้าน (อะตอมของโลหะหลัก) และอะตอมธาตุมลทินที่ละลายแบบแทนที่นั้น มีโอกาสอยู่ในตำแหน่งระหว่างอะตอมน้อยมาก ดังนั้น ตามปกติจึงไม่แพร่ด้วยกลไกนี้ ปรากฏการณ์นี้เรียกว่า **การแพร่แบบแทรกที่** (interstitial diffusion) (รูปที่ 5.3b)

ในโลหะส่วนมาก การแพร่แบบแทรกที่ เกิดได้เร็วกว่า การแพร่ที่อาศัยช่องว่างมาก ทั้งนี้เพราะอะตอมที่ละลายแบบแทรกที่จะมีขนาดเล็กมากอยู่แล้ว ทำให้เคลื่อนที่ได้ง่ายกว่า นอกจากนี้ช่องว่างในตำแหน่งระหว่างอะตอมยังมีมากกว่าช่องว่างที่ตำแหน่งของอะตอมหลักมากด้วย ดังนั้น โอกาสที่จะเกิดการเคลื่อนที่จากตำแหน่งระหว่างอะตอม ไปยังตำแหน่งระหว่างอะตอม จึงสูงกว่าโอกาสของการแพร่โดยอาศัยช่องว่างมาก



การแพร่ในสภาวะคงตัว (steady-state diffusion)

การแพร่เป็นกระบวนการที่อาศัยเวลา กล่าวคือ ในเชิงมหภาคแล้วปริมาณของธาตุที่จะถูกขนส่ง (ขนย้าย) ภายในอีกธาตุหนึ่งเป็นฟังก์ชันของเวลา โดยมากแล้วเราจำเป็นต้องทราบว่า การแพร่เกิดได้เร็วเท่าไร และ อัตราการขนถ่ายมวลเป็นเท่าไร อัตราเร็วนี้มักถูกแสดงด้วยค่าฟลักซ์การแพร่ (diffusion flux) J ซึ่งนิยามว่าเป็น มวล (หรือจำนวนอะตอม) M ที่แพร่ผ่านวัสดุของแข็งต่อพื้นที่หน้าตัดในทิศตั้งฉาก ต่อหน่วยเวลา หรือ

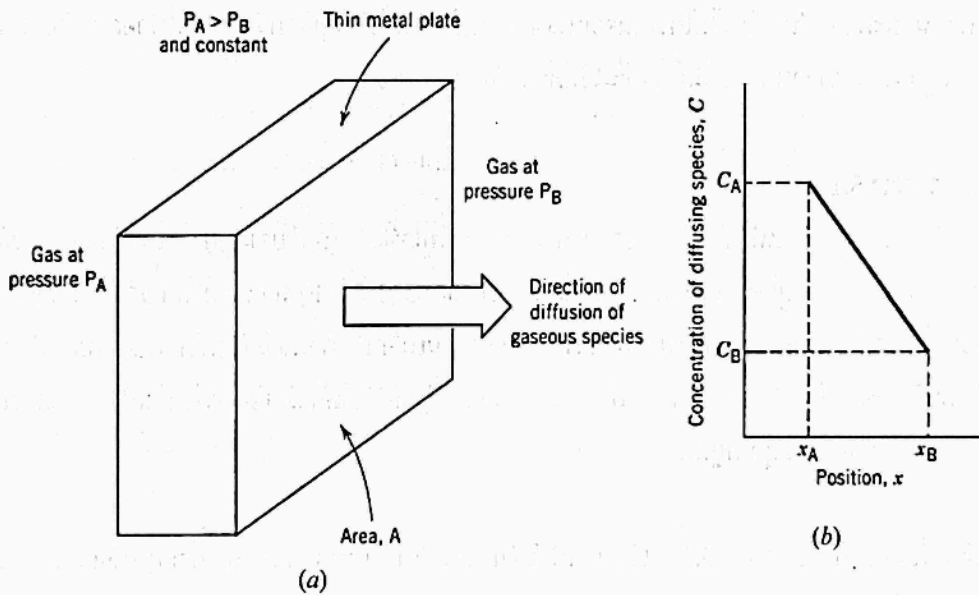
$$J = \frac{M}{At} \quad (5.1a)$$

โดยที่ A คือพื้นที่ที่มีการแพร่ผ่าน t คือเวลาที่ใช้ในการแพร่ ในรูปแบบเชิงอนุพันธ์ จะเขียนสมการข้างบนได้เป็น

$$J = \frac{1}{A} \frac{dM}{dt} \quad (5.1b)$$

หน่วยของ J คือ กิโลกรัมหรืออะตอม ต่อตารางเมตรต่อวินาที ($\text{kg/m}^2\text{-s}$ หรือ $\text{atoms/m}^2\text{-s}$)

ในกรณีนี้ที่หลักการแพร่ไม่เปลี่ยนไปตามเวลา จะเกิดสภาวะคงตัวขึ้น ตัวอย่างหนึ่งของการแพร่ในสภาวะคงตัวได้แก่ การแพร่ของอะตอมของก๊าซผ่านแผ่นโลหะโดยที่ความเข้มข้น (หรือความดัน) ของก๊าซที่กำลังแพร่นั้นถูกรักษาไว้ให้คงที่ ณ ผิวของแผ่นโลหะทั้งสองด้าน ดังแสดงในรูปที่ 5.4(a)



รูปที่ 5.4 (a) การแพร่ในสภาวะคงตัวผ่านแผ่นบาง (b) รูปแบบการเปลี่ยนแปลงของความเข้มข้นแบบเส้นตรง สำหรับการแพร่ในรูป (a)

เมื่อพล็อตค่าความเข้มข้น C เทียบกับตำแหน่ง (หรือระยะทาง) ภายในของแข็ง x จะได้เส้นโค้งที่เรียกว่า รูปแบบการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้น หรือโปรไฟล์ของความเข้มข้น (concentration profile) ค่าความชันของเส้นโค้งนี้ ณ จุดหนึ่ง ๆ เรียกว่า อัตราผลต่างความเข้มข้น หรือเกรเดียนต์ของความเข้มข้น (concentration gradient)

$$\text{concentration gradient} = \frac{dC}{dx} \quad (5.2a)$$

ในกรณีนี้ โปรไฟล์ของความเข้มข้นเป็นเส้นตรง ดังในรูปที่ 5.4(b) ดังนั้น

$$\text{concentration gradient} = \frac{\Delta C}{\Delta x} = \frac{C_A - C_B}{x_A - x_B} \quad (5.2b)$$

ในปัญหาเกี่ยวกับการแพร่ บางครั้งจะนิยามค่าความเข้มข้นในรูปของมวลของสิ่งที่กำลังแพร่ต่อหน่วยปริมาตรของของแข็งนั้น (kg/m^3 หรือ g/cm^3)¹ จะสะดวกกว่า
คณิตศาสตร์ของการแพร่ในสภาวะคงตัวไปในทิศทางเดียว (x) เป็นความสัมพันธ์ง่าย ๆ คือ หลักการแพร่แปรผันตรงกับเกรเดียนต์ของความเข้มข้น ดังสมการ

$$J = -D \frac{dC}{dx} \quad (5.3)$$

ค่าคงที่ของการแพร่ผันตรง D เรียกว่า **สัมประสิทธิ์การแพร่** (diffusion coefficient) ซึ่งมีหน่วยเป็นตารางเมตรต่อวินาที เครื่องหมายลบในสมการระบุว่าทิศทางของการแพร่คือ ทิศที่ทำให้อัตราผลต่างของความเข้มข้นลดน้อยลง กล่าวคือ การแพร่จะแพร่จากบริเวณที่มีความเข้มข้นสูงไปยังความเข้มข้นต่ำกว่านั่นเอง สมการ 5.3 บางครั้งก็เรียกว่า **กฎข้อหนึ่งของฟิค** (Fick's first law of diffusion)

ตัวอย่างของการแพร่ในสภาวะคงตัวในทางปฏิบัติ เช่น การทำให้ก๊าซไฮโดรเจนบริสุทธิ์ ด้านหนึ่งของแผ่นพลาสติกบางจะถูกล้างสัมผัสกับก๊าซที่ยังไม่สะอาดประกอบด้วยไฮโดรเจนและก๊าซอื่น ๆ เช่น ไนโตรเจน ออกซิเจนและความชื้น ก๊าซไฮโดรเจนจะแพร่ผ่านแผ่นโลหะนี้ได้รวดเร็วกว่า และไปออกยังอีกด้านหนึ่งของแผ่นซึ่งถูกควบคุมความดันของไฮโดรเจนไว้ที่ความดันต่ำและคงที่

โจทย์ตัวอย่าง 5.1

แผ่นเหล็กถูกวางให้ด้านหนึ่งสัมผัสกับบรรยากาศแบบคาร์บูไรซิง (คาร์บอนสูง) และอีกด้านหนึ่งสัมผัสกับบรรยากาศแบบดีคาร์บูไรซิง (คาร์บอนต่ำ) ที่อุณหภูมิ 700°C (1300°F) หากเงื่อนไขของสภาวะคงตัวเป็นจริง ในกรณีนี้ จงคำนวณฟลักซ์การแพร่ของคาร์บอนผ่านแผ่นเหล็กนี้ ถ้าความเข้มข้นของคาร์บอนที่ตำแหน่งได้ผิวฝั่งคาร์บูไรซิงลงไป 5 และ 10 mm เป็น 1.2 และ 0.8 kg/m^3 ตามลำดับ สมมติว่าสัมประสิทธิ์การแพร่มีค่าเป็น $3 \times 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$ ณ อุณหภูมินี้

การแพร่ในสภาวะไม่คงตัว (nonsteady-state diffusion)

สภาพการแพร่ที่เกิดขึ้นจริงมักเป็นแบบไม่คงตัว นั่นคือ ฟลักซ์การแพร่และอัตราผลต่างความเข้มข้น ณ จุดหนึ่ง ๆ ในของแข็งมีค่าแปรผันไปตามเวลา และมีการสะสมหรือลดลงของสารที่กำลังแพร่ ณ จุดนั้นเกิดขึ้นด้วย สภาพนี้แสดงในรูปที่ 5.5 ซึ่งแสดงโปรไฟล์ของความเข้มข้นที่เวลาต่าง ๆ 3 เวลา ภายใต้เงื่อนไขของสภาวะไม่คงตัว สมการ 5.3 ไม่เหมาะสม แต่จะใช้สมการเชิงอนุพันธ์ย่อย

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial C}{\partial x} \right) \quad (5.4a)$$

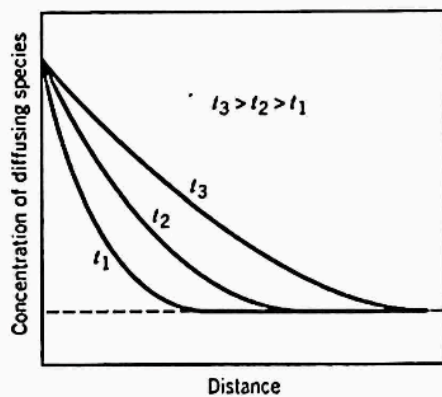
ซึ่งรู้จักกันในนามของ กฎข้อสองของฟิค (Fick's second law) แทน ถ้าค่าสัมประสิทธิ์การแพร่ไม่ขึ้นอยู่กับความเข้มข้น (ซึ่งต้องตรวจสอบเป็นกรณี ๆ ไปในการแพร่แต่ละสถานการณ์) สมการ 5.4a จะถูกทำให้ง่ายขึ้นได้เป็น

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (5.4b)$$

ผลเฉลยของสมการนี้ (ความเข้มข้นที่เป็นฟังก์ชันของตำแหน่งและเวลา) จะถูกหาได้ก็ต่อเมื่อมีการระบุเงื่อนไขขอบเขตทางกายภาพที่เหมาะสม ดังที่ Crank และ Carslaw and Jaeger ได้รวบรวมปัญหากรณีตัวอย่างต่าง ๆ เอาไว้ (ดูเอกสารอ้างอิง)

ผลเฉลยในกรณีสำคัญที่พบในทางปฏิบัติกรณีหนึ่ง ได้แก่ กรณีที่เรียกว่า ของแข็งแบบเซมิอินฟินิต (semi-infinite solid)² ซึ่งความเข้มข้นที่ผิวของแข็งถูกรักษาไว้ให้คงที่ตลอดเวลา โดยส่วนมากแล้ว แหล่งกำเนิดของอะตอมที่จะแพร่ในของแข็งดังกล่าวมักมาจากเฟสของก๊าซ ซึ่งมีค่าความดันย่อยที่ถูกรักษาไว้ให้คงที่ ณ ผิวของแข็งนั่นเอง นอกจากนี้ยังมีสมมติฐานอื่นอีกได้แก่

1. ก่อนที่เกิดการแพร่ สารที่จะแพร่ในของแข็งนั้น มีการกระจายตัวอย่างสม่ำเสมอตลอดขึ้นของแข็ง ด้วยความเข้มข้น C_0
2. ค่าของ x (ตัวแปรบอกตำแหน่ง) เป็น 0 ที่ผิวของแข็ง และเพิ่มค่าขึ้นตามระยะลึกเข้าไปในของแข็ง
3. เมื่อจับเวลาเป็นศูนย์ ณ เวลาที่เริ่มมีการแพร่เกิดขึ้น



รูปที่ 6.5 โปรไฟล์ของความเข้มข้นสำหรับการแพร่ในสภาวะไม่คงตัว ณ เวลาต่าง ๆ กัน t_1 , t_2 และ t_3

ตารางที่ 5.1 ค่าของเออร์เรอร์ฟังก์ชัน

z	$erf(z)$	z	$erf(z)$	z	$erf(z)$
0	0	0.55	0.5633	1.3	0.9340
0.025	0.0282	0.60	0.6039	1.4	0.9523
0.05	0.0564	0.65	0.6420	1.5	0.9661
0.10	0.1125	0.70	0.6778	1.6	0.9763
0.15	0.1680	0.75	0.7112	1.7	0.9838
0.20	0.2227	0.80	0.7421	1.8	0.9891
0.25	0.2763	0.85	0.7707	1.9	0.9928
0.30	0.3286	0.90	0.7970	2.0	0.9953
0.35	0.3794	0.95	0.8209	2.2	0.9981
0.40	0.4284	1.0	0.8427	2.4	0.9993
0.45	0.4755	1.1	0.8802	2.6	0.9998
0.50	0.5205	1.2	0.9103	2.8	0.9999

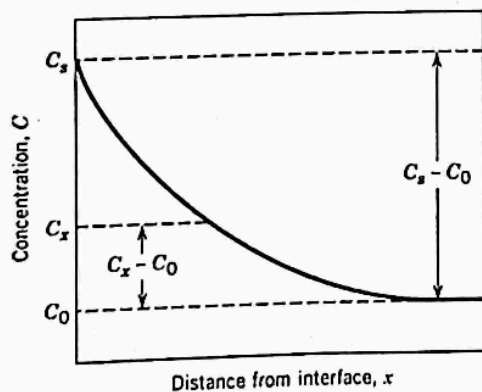
เงื่อนไขขอบเขตดังกล่าวข้างต้น เขียนได้เป็น

$$\begin{aligned} \text{ณ } t = 0, & \quad C = C_0 \text{ ณ ตำแหน่ง } 0 \leq x \leq \infty \\ \text{เมื่อ } t > 0, & \quad C = C_S \text{ (ความเข้มข้นที่ผิวซึ่งคงที่) ณ } x = 0 \\ & \quad C = C_0 \text{ ณ } x = \infty \end{aligned}$$

เมื่อแทนค่าเงื่อนไขขอบเขตเหล่านี้ลงในสมการ 5.4b จะได้ผลเฉลยคือ

$$\frac{C_x - C_0}{C_S - C_0} = 1 - \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right) \quad (5.5)$$

โดยที่ C_x หมายถึงความเข้มข้นที่ความลึกใต้ผิว x ณ เวลา t หลังจากเริ่มแพร่ พจน์ $\operatorname{erf}(x/2\sqrt{Dt})$ เรียกว่า เกาเซียนเออร์เรอร์ฟังก์ชัน (Gaussian error function)³ ซึ่งค่าของฟังก์ชันนี้ หาได้จากการเปิดตารางเทียบ ณ ค่า $x/2\sqrt{Dt}$ ต่าง ๆ ดังส่วนหนึ่งที่แสดงในตารางที่ 5.1 รูปที่ 5.6 แสดงโปรไฟล์ของความเข้มข้น ณ เวลาค่าหนึ่งพร้อมระบุค่าพารามิเตอร์ต่าง ๆ ที่ปรากฏในสมการ 5.5 กล่าวอีกมุมหนึ่ง สมการ 5.5 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้น ตำแหน่ง และเวลา (C_x เป็นฟังก์ชันของพารามิเตอร์ไร้หน่วย x/\sqrt{Dt} ซึ่งถูกคำนวณได้ทันที โดยต้องทราบข้อมูลเบื้องต้นของระบบ ได้แก่ C_0 , C_S และ D ก่อน



รูปที่ 5.6 โปรไฟล์ของความเข้มข้นสำหรับการแพร่ในสภาวะไม่คงตัว พร้อมระบุพารามิเตอร์ในสมการ 5.5

³ นิยามของเกาเซียนเออร์เรอร์ฟังก์ชัน คือ $\operatorname{erf}(z) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^z e^{-y^2} dy$

เมื่อ $x/2\sqrt{Dt}$ ถูกแทนด้วย z

สมมติว่า เรากำลังสนใจค่าความเข้มข้นเฉพาะค่าหนึ่งซึ่งเท่ากับ C_1 ในโลหะผสม ด้านซ้ายมือของสมการ 5.5 จะกลายเป็น

$$\frac{C_1 - C_0}{C_s - C_0} = \text{constant}$$

ซึ่งหมายความว่า ด้านขวามือของสมการก็ต้องมีค่าคงที่เช่นกัน กล่าวคือ

$$\frac{x}{2\sqrt{Dt}} = \text{constant} \quad (5.6a)$$

หรือ
$$\frac{x^2}{Dt} = \text{constant} \quad (5.6b)$$

การคำนวณเกี่ยวกับการแพร่ในหลายกรณีจึงมีพื้นฐานมาจากความสัมพันธ์ข้างต้นนี้ ดังจะแสดงในโจทย์ตัวอย่าง 5.3

โจทย์ตัวอย่าง 5.2

ในการใช้งานบางกรณี จำเป็นจะต้องทำให้ผิวของเหล็กกล้า (โลหะผสมระหว่างเหล็ก-คาร์บอน) มีความแข็งสูงขึ้นกว่าเนื้อในของมัน วิธีหนึ่งในการทำเช่นนี้คือ การเพิ่มความเข้มข้นของคาร์บอนที่ผิวซึ่งเรียกว่า **คาร์บูไรซิง** (carburizing) ในวิธีนี้ ชิ้นงานเหล็กกล้าจะถูกวางในบรรยากาศของก๊าซไฮโดรคาร์บอน เช่น มีเทน (CH_4) ที่อุณหภูมิสูง

พิจารณาโลหะผสมดังกล่าวซึ่งเดิมมีความเข้มข้นของคาร์บอน 0.25wt% โดยน้ำหนัก สม่่าเสมอตลอดชิ้นงาน แล้วถูกนำมาผ่านกระบวนการที่ 950°C (1750°F) หากความเข้มข้นของคาร์บอนที่ผิวถูกทำให้เพิ่มขึ้นเป็น 1.20% โดยน้ำหนักในทันทีและถูกรักษาไว้ที่ค่านี้ จะต้องใช้เวลานานเท่าไร จึงจะทำให้ปริมาณคาร์บอน ณ ตำแหน่งลึกจากผิวลงไป 0.5 mm มีค่าเพิ่มเป็น 0.80% โดยน้ำหนัก สัมประสิทธิ์การแพร่ของคาร์บอนในเหล็ก ณ อุณหภูมินี้มีค่า $1.6 \times 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$ ให้สมมติว่าเหล็กกล้าชิ้นนี้เป็นเซมิอินฟินิต

โจทย์ตัวอย่าง 5.3

สัมประสิทธิ์การแพร่ของทองแดงในอะลูมิเนียมที่ 500 และ 600°C มีค่า 4.8×10^{-14} และ $5.3 \times 10^{-13} \text{ m}^2/\text{s}$ ตามลำดับ จงประมาณเวลาที่ต้องใช้ ณ 500°C ในการที่จะทำให้เกิดผลของการแพร่ (ในแง่ของความเข้มข้นของทองแดง ณ ตำแหน่งใด ๆ ในอะลูมิเนียม) เทียบเท่ากับกระบวนการที่ทำ ณ 600°C เป็นเวลา 10 ชั่วโมง

ปัจจัยที่มีผลต่อการแพร่

สารที่แพร่ (diffusion species)

ขนาดของค่าสัมประสิทธิ์การแพร่ D เป็นดัชนีชี้บอกถึงระดับความเร็วที่อะตอมนั้น ๆ จะแพร่ไปได้ ตารางที่ 5.2 แสดงค่าสัมประสิทธิ์ดังกล่าวทั้งกรณีการแพร่ในตัวเองและการแพร่ระหว่างอะตอมต่างชนิดในระบบโลหะบางระบบ ชนิดของสาร (อะตอม) ที่แพร่เองและตัวโลหะแม่ (โครงสร้างหลัก-host metal) ล้วนมีผลต่อสัมประสิทธิ์การแพร่ ยกตัวอย่างเช่น การแพร่ในตัวเองและการแพร่ของคาร์บอน (อะตอมต่างชนิด) ในเหล็กแอลฟาที่ 500°C มีความแตกต่างกันมาก ค่า D ของการแพร่ของคาร์บอนมีค่าสูงกว่ามาก (ระหว่าง 3.0×10^{-21} กับ $2.4 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$) ความแตกต่างนี้บ่งบอกถึงความแตกต่างของอัตราเร็วในการแพร่โดยอาศัยช่องว่าง และการแพร่แบบแทรกที่ดึงได้อีกไปข้างต้นแล้วด้วย การแพร่ในตัวเองต้องอาศัยช่องว่าง ขณะที่การแพร่ของคาร์บอนในเหล็กเป็นการแพร่แบบแทรกที่

ตารางที่ 5.2 ข้อมูลเกี่ยวกับการแพร่

Diffusing Species	Host Metal	$D_0(\text{m}^2/\text{s})$	Activation Energy Q_d		Calculated Values	
			kJ/mol	eV/atom	T(°C)	D(m ² /s)
Fe	α -Fe (BCC)	2.8×10^{-4}	251	2.60	500	3.0×10^{-21}
					900	1.8×10^{-15}
Fe	γ -Fe (FCC)	5.0×10^{-5}	284	2.94	900	1.1×10^{-17}
					1100	7.8×10^{-16}
C	α -Fe	6.2×10^{-7}	80	0.83	500	2.4×10^{-12}
					900	1.7×10^{-10}
C	γ -Fe	2.3×10^{-5}	148	1.53	900	5.9×10^{-12}
					1100	5.3×10^{-11}
Cu	Cu	7.8×10^{-5}	211	2.19	500	4.2×10^{-19}
Zn	Cu	2.4×10^{-5}	189	1.96	500	4.0×10^{-18}
Al	Al	2.3×10^{-4}	144	1.49	500	4.2×10^{-14}
Cu	Al	6.5×10^{-5}	136	1.41	500	4.1×10^{-14}
Mg	Al	1.2×10^{-4}	131	1.35	500	1.9×10^{-13}
Cu	Ni	2.7×10^{-5}	256	2.65	500	1.3×10^{-22}

อุณหภูมิ

อุณหภูมิมีผลอย่างรุนแรงที่สุดต่อสัมประสิทธิ์และอัตราเร็วของการแพร่ ยกตัวอย่างเช่น ในกรณีของการแพร่ในตัวเองของเหล็กในเหล็กแอลฟา มีสัมประสิทธิ์การแพร่ที่สูงขึ้นถึง 6 หลัก เมื่อเพิ่มอุณหภูมิจาก 500 เป็น 900°C (จาก 3.0×10^{-21} เป็น 1.8×10^{-15} m²/s ดังตารางที่ 5.2) ผลของอุณหภูมิต่อสัมประสิทธิ์การแพร่มักเขียนในรูป

$$D = D_0 \exp\left(\frac{-Q_d}{RT}\right) \quad (5.8)$$

โดยที่ D_0 = เลขหน้าพจน์ยกกำลังซึ่งเป็นค่าคงที่ไม่ขึ้นกับอุณหภูมิ (m²/s)
 Q_d = พลังงานกระตุ้นของการแพร่ (J/mol, cal/mol หรือ eV/atom)
 R = ค่าคงที่ของก๊าซ 8.31 J/mol-K, 1.987 cal/mol-K หรือ 8.62×10^{-5} eV/atom-K
 T = อุณหภูมิสัมบูรณ์ (K)

พลังงานกระตุ้น อาจจะมองว่าเป็นพลังงานที่จำเป็นในการทำให้เกิดการเคลื่อนที่ด้วยการแพร่ของอะตอมจำนวน 1 โมลก็ได้ หากค่าพลังงานกระตุ้นนี้สูงจะทำให้สัมประสิทธิ์การแพร่ต่ำ ตารางที่ 5.2 ได้แสดงค่าของ D_0 และ Q_d ของหลาย ๆ ระบบไว้ด้วยแล้ว

เมื่อใส่ลอการิทึมธรรมชาติเข้ากับสมการ 5.8 จะได้

$$\ln D = \ln D_0 - \frac{Q_d}{R} \left(\frac{1}{T}\right) \quad (5.9a)$$

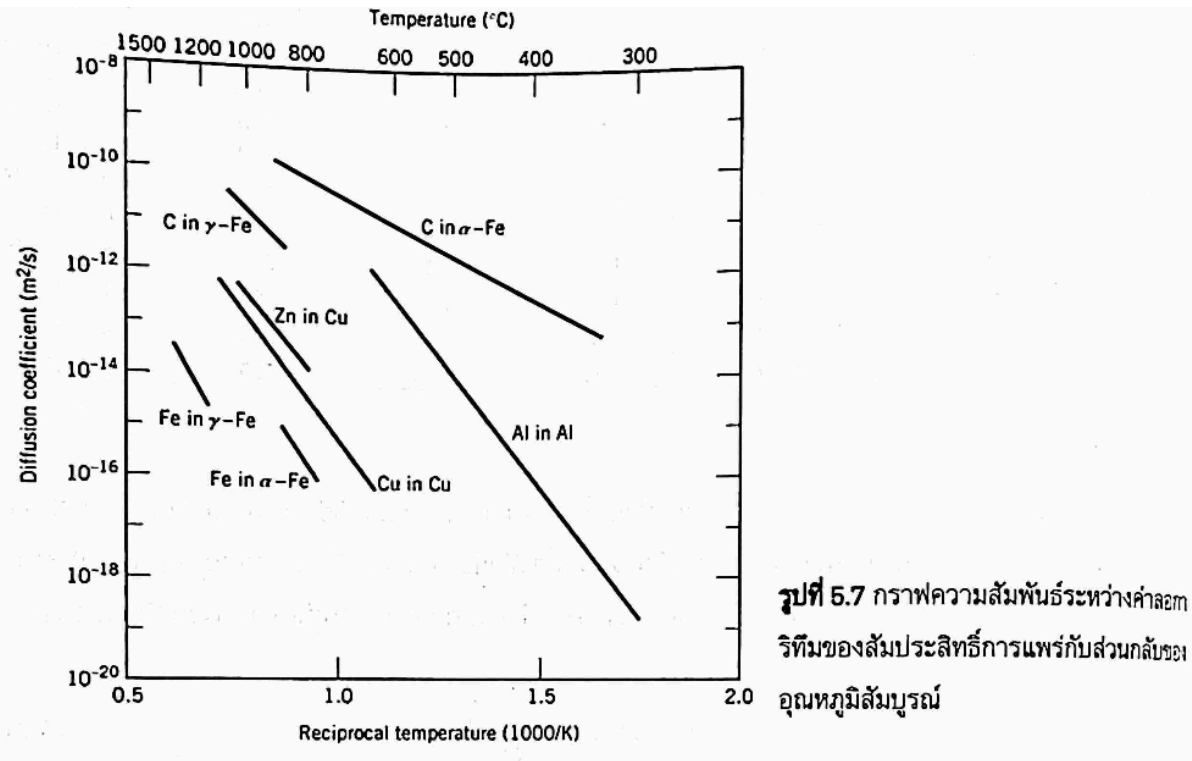
หรือหากใช้ลอการิทึมฐานสิบ จะได้

$$\log D = \log D_0 - \frac{Q_d}{2.3R} \left(\frac{1}{T}\right) \quad (5.9b)$$

เนื่องจาก D_0 , Q_d และ R ต่างเป็นค่าคงที่ ดังนั้น สมการ 5.9b จึงมีรูปเป็นสมการเชิงเส้นตรง คือ

$$y = b + mx$$

เมื่อ y และ x หมายถึง $\log D$ และ $1/T$ ตามลำดับ ดังนั้น หากพล็อตค่า $\log D$ คู่กับส่วนกลับของอุณหภูมิสัมบูรณ์จะได้เป็นกราฟเส้นตรงที่มีความชันและส่วนตัดแกนเป็น $-Q_d/2.3R$ และ $\log D_0$ ตามลำดับ ซึ่งนี่เป็นวิธีการหาค่าของ Q_d และ D_0 จากข้อมูลการทดลองนั่นเอง จากกราฟความสัมพันธ์ที่พล็อตในลักษณะดังกล่าวของโลหะผสมหลายชนิด (รูปที่ 5.7) จะเห็นว่า ความสัมพันธ์เชิงเส้นตรงนี้เป็นจริงในทุกกรณีที่ยกมา



รูปที่ 5.7 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างค่าลอการิทึมของสัมประสิทธิ์การแพร่กับส่วนกลับของอุณหภูมิสัมบูรณ์

โจทย์ตัวอย่าง 5.4

จงใช้ข้อมูลในตารางที่ 5.2 คำนวณค่าสัมประสิทธิ์การแพร่ของแมกนีเซียมในอะลูมิเนียมที่ 500°C

โจทย์ตัวอย่าง 5.5

รูปที่ 5.8 เป็นการพล็อตระหว่างลอการิทึม (ฐานสิบ) ของสัมประสิทธิ์การแพร่กับส่วนกลับของอุณหภูมิสัมบูรณ์ จากข้อมูลการแพร่ของทองแดงในทองคำ จงหาค่าของพลังงานกระตุ้นและค่าเลขหน้าพจน์ยกกำลัง

โจทย์ตัวอย่างการออกแบบ 5.1

เราสามารถปรับปรุงสมบัติการทนต่อการสึกหรอของเฟืองเหล็กกล้าได้ โดยทำให้ผิวของเฟืองแข็งขึ้น ในการนี้ จะใช้วิธีเพิ่มปริมาณคาร์บอนบริเวณชั้นผิวโดยอาศัยการแพร่ของคาร์บอนเข้าไปในเหล็กกล้า คาร์บอนที่เข้ามาจากบรรยากาศของก๊าซที่ให้คาร์บอนซึ่งอยู่ภายใต้อุณหภูมิสูงและคงที่ ความเข้มข้นเริ่มต้นของคาร์บอนในเหล็กกล้านี้คือ 0.20% โดยน้ำหนัก ในขณะที่ความเข้มข้นที่ผิวจะถูกคงไว้ที่ 1.00% โดยน้ำหนัก เพื่อให้กรรมวิธีนี้ได้ผลดี ต้องทำให้ที่ใต้ผิวลงไป 0.75 mm มีปริมาณคาร์บอนให้ได้ 0.60% โดยน้ำหนัก จงเสนอแนวทางสังเขปสำหรับกรรมวิธีทางความร้อนนี้โดยบอกอุณหภูมิและเวลาที่ใช้ สำหรับช่วงอุณหภูมิระหว่าง 900°C ถึง 1050°C ให้ใช้ข้อมูลการแพร่ของคาร์บอนในเหล็กแกมมาจากตารางที่ 5.2