

دیفوزیون گالیم (Ga) در آلومینیم (Al)

نوشته:

علی آذریان

استادیار دانشکده فنی دانشگاه تهران

چکیده

هدف از انجام این آزمایشات این است که سرعت دیفوزیون (Diffusion) فلز گالیم (Ga) را در آلومینیم (Al) مطالعه کنیم و عبارت دیگر باید مشخص نمود که در لحظه t فلز گالیم تا چه عمق در فلز آلومینیم پیشروی کرده است. در اثر آزمایش میتوان با مقایسه نتایج عملی و یک محاسبه نظری صحت رابطه پترسون [۱] (PETERSON) را مشخص کرد.

مطالعه این نوع دیفوزیون نیز از نقطه نظر کیفی برای قضاوت بر روی نظریه‌های دیفوزیون در متهاس میکروسکوپی بسیار مفید است.

نتایج - این سری از آزمایشات را ما در سال ۱۹۷۱ در لابراتوارهای تحقیقاتی وزارت توسعه صنایع و علوم فرانسه (MINISTERE du DEVE. INDUS. et SCIEN) انجام دادیم و نتیجه گرفتیم که اولاً دیفوزیون گالیم در فلز آلومینیم سرعت کمی دارد و این دیفوزیون از طریق خلل و فرج قشراکسید آلومینیم Al_2O_3 که بر روی فلز با ضخامتی قریب به 220 \AA آنکسترون قرار گرفته است انجام می‌پذیرد ثانیاً مطالعه رابطه پترسون برای مدت زمانهای کم (حدود ۱۰۰ ثانیه) از نقطه نظر عملی امکان‌پذیر نیست این رابطه برای مدت زمانهای زیاد کمتر صدق میکند. ثانیاً اینطور بنظر میرسد که انرژی مابین اتمهای ناخالصی گالیم و دیسلوکاسیونها در آلومینیم زیاد بوده و دیسلوکاسیونها مراًکز تجمع اتمهای گالیم میباشند.

آزمایشات

ابتداء قطعات آلومینیم خالص را (باخالصی ۹۹۹۹۹٪) اختیار کرده و آنها را یک پرداخت دادگی (پولیساز) الکترولیتیکی میدهم. محلولهای این پرداخت دادگی (پولیساز) که عموماً بکار میروند عبارتند

از: [۲]

	درجه حرارت (سانتیگراد)	ولتاژ	محلول پولیساز
I	صفر درجه	۵ - ۷	۲۰٪ اسید پرکلوریک ۸۰٪ اتانول
II	عادی	۱۸ - ۲۰	۲۳٪ اسید پرکلوریک ۶۷٪ انیدرید استیک
III	۱۸	۵۰ /	۵٪ اسید پرکلوریک ۹۵٪ متانول
IV	۷۰	۹ - ۱۲	۱۵۶ گرم اسید کرمیک ۲۴۰ آب مقطر ۱۳۴ اسید سولفوریک ۶۱۷ اسید پرکلریک
	عادی	۰	۳٪ اسید هیدروکلریک ۴۹٪ اسید نیتریک ۴۹٪ متانول

که ما در آزمایشات خود غالباً از محلول نوع دوم (با وجود خطرناک بودنش) استفاده می‌کردیم. پس از پولیساز این قطعات در یک کوره بدرجه حرارت 642°C قرار گرفته و بمدت ۱ ساعت بازپخت میشوند. سرعت سرد شدن پس از بازپخت بسیار کم بوده و غالباً در مجاورت هوا این عمل انجام می‌پذیرد بطوریکه در ابتداء امر پس از خروج نمونه از کوره سرعت سرد شدن در حدود $100^{\circ}\text{C}/\text{s}$ است.

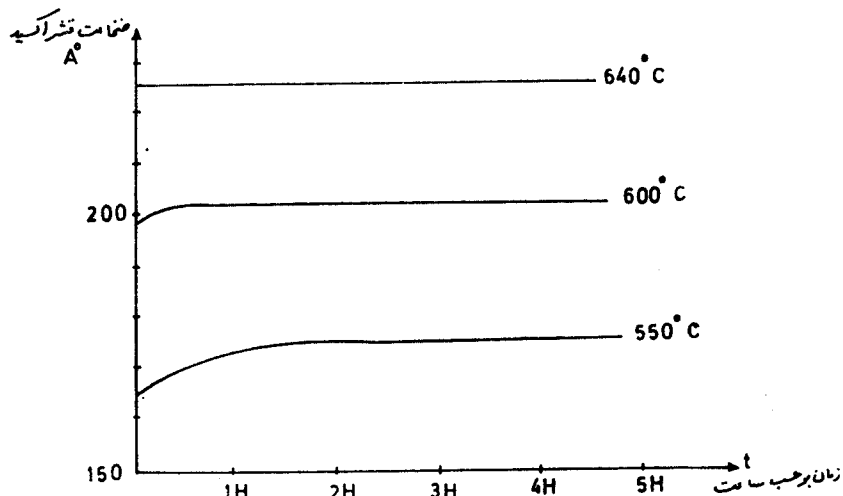
بر روی قطعات پس از بازپخت همواره یک قشراکسید آلومینیم Al_2O_3 قرار دارد. البته لازم بتذکر است که چون قشراکسید آلومینیم شفاف است لذا از نقطه نظر مطالعه میکروسکوپی هیچگونه مانعی ایجاد نمیکند. زمانیکه یک قطعه آلومینیم خالص را پس از پولیساز در کوره قرار دهیم قشراکسید با سرعت نسبتاً زیاد تشکیل میشود.

بتادر J. BENARD [۲] این مسئله را مطالعه نموده و منحنی‌های ذیل را برای تشکیل قشراکسید آلومینیم (پس از پولیساز) در کوره پیشنهاد کرده است. آنچنانکه ملاحظه میشود قشراکسید برای 242°C در حدود 220 \AA آنکسترون می‌باشد که این قشر تقریباً بلافاصله در کوره تشکیل میگردد واضح است که ضخامت قشراکسید بستگی بدرجه حرارت کوره و زمان نگهداری قطعه در کوره دارد.

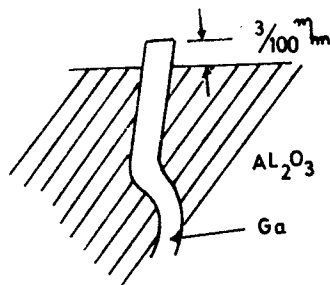
قطعه آلومینیم را پس از بازپخت اختیار کرده و یک قطعه گالیم جامد را بر روی سطح قطعه آلومینیم مالش میدهیم. در اثر اصطکاک مکانیکی دو قطعه حرارت ایجاد میشود که این حرارت صرف ذوب کردن فلز گالیم در ناحیه تماس میگردد زیرا درجه حرارت ذوب فلز گالیم در حدود 29°C است و در درجه حرارت بالاتر از 22°C غالباً این فاز بحالت مایع در میآید.

[۴] S.K. MARYA با آزمایشات خود نتیجه گرفته است که انرژی مابین اتمهای گالیم

و دیسلو کاسیونهای آلومینیم زیاد بوده و این خود باعث نفوذ گالیم در آلومینیم توسط دیسلو کاسیونها میباشد.



سرعت دیفوزیون کم است زیرا غالباً باید ۱۲ ساعت برای این دیفوزیون صبر کرد تا اینکه پس از این مدت بتوان در زیر میکروسکپ وجود گالیم را در مقاطع آلومینیم مشاهده نمود. دیفوزیون گالیم قبل از اینکه در خود آلومینیم انجام پذیرد باید از قشراکسید آن عبور کند. در اثر اصطکاک سطح قشراکسید ترک برداشته و این باعث نفوذ گالیم مایع میشود بطوریکه در زیر میکروسکپ اپتیک شکل زیر مشاهده میگردد.



اندازه گیری نشان داده است که سطح گالیم از سطح اکسید با اندازه $0.92 \text{ m}^3/\text{m}$ میلی متر بالاتر قرار گرفته است.

محاسبه - اگر معادله دیفوزیون فیک [۰] PICK را در نظر بگیریم که:

$$C = C_0 e^{-\frac{x^2}{4Dt}}$$

می باشد که در آن t زمان D ضریب دیفوزیون C_0 غلظت گالیم در سطح فلز و C غلظت گالیم در عمق x می باشد رابطه پترسون PETERSON نشان داده است که:

$$D = 0.92 e^{-\frac{2924}{RT}}$$

می باشد که در آن T درجه حرارت ($^{\circ}\text{K}$) و R ضریب گازهای کامل است. میتوان نوشت:

$$\text{Log} \frac{C}{C_0} = -\frac{x^2}{4Dt} = \frac{-x^2}{4t \times 0.92 e \times p(-2924/RT)}$$

درجه حرارت T تقریباً $313^\circ K$ بوده و مقدار t را برابر 10^{-2} ثانیه اختیار میکنیم منحنی $C=f(x)$ فقط برای ناحیه $0 \leq x \leq \sqrt{2Dt}$ مفهوم فیزیکی دارد زیرا اگر $x > \sqrt{2Dt}$ باشد در این صورت C قابل صرف نظر میشود محاسبه نشان میدهد که مقدار x ماکزیمم (x_{Max}) برابر $3.3 \times 10^{-2} \text{Å}$ انگشترون است و انتگرال

$$S = \int_{x=0}^{x_{Max}} f(x) dx = \int_0^{3.3 \times 10^{-2}} C_0 e^{-\frac{x^2}{2Dt}} dx = 3.47 \times 10^{-2}$$

نسبت مستقیم با مقدار گالیم دیفوز شده دارد. چون اندازه گیری یکصدم انگشترون امکان پذیر نیست لذا صحت روابط فوق را نمیتوان عملی برای مدت زمانهای کم مطالعه نمود و البته روابط فوق برای ۱۲ ساعت صادق نیستند. آزمایش های میکروسکوپی الکترونی نشان داد که دیسلوکاسیونها محل تجمع گالیم می باشد لذا نتیجه گیری ماریا MARMA بنظر درست میرسد.

بحث - اولاً انرژی مابین گالیم (Ga) بعنوان ناخالصی و دیسلوکاسیونهای آلومینیم زیاد است یعنی دیسلوکاسیونها سرازتجمع اتمهای ناخالصی گالیم میباشد و ثانیاً دیفوزیون گالیم در آلومینیم با سرعت کمی انجام میپذیرد و این دیفوزیون قبل از انجام یافتن در خود فلز آلومینیم باید درقشر اکسید فلز Al_2O_3 ضخامت تقریبی 2Å . انجام بیابد مشاهده شده است که سطح گالیم از سطح اکسید فلز بالاتر قرار میگیرد. در مدت زمان صدثانیه عمق پیشروی گالیم در آلومینیم نیم از نظر تئوری برابر $3.3 \times 10^{-2} \text{Å}$ است که عملاً امکان اندازه گیری آن نیست و ۱۲ ساعت برای دیفوزیون کامل گالیم درقشریک سانتی متری آلومینیم کافی است روابط تئوری بیانگر چگونگی دیفوزیون نیستند.

مآخذ

Bibliographie

- [1] - L. PEETERS These 3 cycle Paris (1971). Etude de la Penetration et de la fragilisation de l Aluminium par le Gallium.
- [2] = A. AZARIAN Rapport du D.E.A. Fac. des Sci. Paris (1972)
- [3] = J. BENARD Ecole Chimie de Paris. Communication privee.
- [4] = S.K. MARYA Labo. des MINES. Communication orale.
- [5] = A. FICK Uber Diffusion Poggendorffs Annalen 94 - (1855) p. 59