phase Transformation problem set # 3

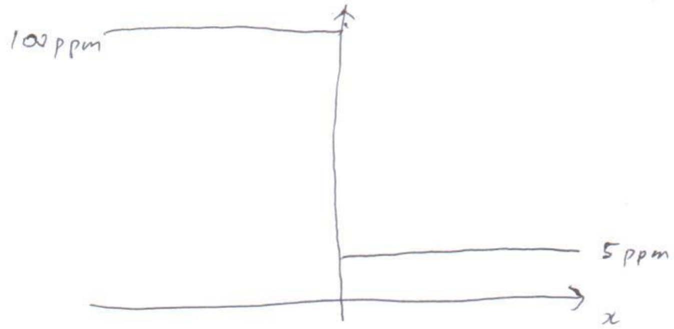
20142259 신소재 황재권

1-a) 철판의 아래 및 옆방향으로의 diffusion 은 무시하므로,

철판의 얇은 부분의 방향을 x, 질소의 concentration을 y,

철판이 대기와 접촉하는 철판의 윗부분 surface의 위치를 $x=0$, 이라고

표현하면, 다음의 그래프로 나타낼수있다.



$$\frac{\partial C}{\partial t} = D\frac{\partial^2 C}{\partial x^2}$$

initial & boundary condition 는

$C(x<0,\ t=0) = 100\text{ ppm}$

$C(x>0,\ t=0) = 5\text{ ppm}$

$C(x=0,\ t) = 5\text{ ppm}$

이다.

1-b) Thin film source 에서, diffusion 하는 물질의 총합이 M 이라고 하면,

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D\frac{\partial^2 C}{\partial x^2}, \quad C(|x|>0,\ t=0) = 0, \quad C(x=0,\ t=0) = \infty, \quad C(|x|\to\infty,\ t)=0$$

이고, 미분방정식을 풀면, $C(x,t) = \frac{A}{\sqrt{t}}\exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right)$

전체 source 가 M이므로, $\int_{-\infty}^{\infty} C\,dx = M \rightarrow A = \frac{M}{\sqrt{4\pi D}}$

$$C(x,t) = \frac{M}{\sqrt{4\pi Dt}}\exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right)$$

1-a)의 case에서 공간을 무한히 나눠서 무한개의 thin film을 만들고, Thin film source case 와 같다고 생각하면,

thin film의 넓이가 Δa_i 일때, i번째 thin film의 $C_i(x,t)$ 는

$$C_i(x,t) = \frac{C_0\,\Delta a_i}{\sqrt{4\pi Dt}}\exp\left(-\frac{(x-a_i)^2}{4Dt}\right) \qquad \begin{cases} C_0 = 100 & a_i<0 \\ C_0 = 5 & a_i>0 \end{cases}$$

$$C(x,t) = \sum_i^{\infty} C_i = \int_0^{\infty}\frac{5}{\sqrt{4\pi Dt}}\exp\left(-\frac{(x-a_i)^2}{4Dt}\right)da + \int_{-1}^{0}\frac{100}{\sqrt{4\pi Dt}}\exp\left(-\frac{(x-a_i)^2}{4Dt}\right)da$$

$\frac{x-a}{\sqrt{4Dt}} = \eta$ 라하면, $da = -2\sqrt{Dt}\,d\eta$

$$C(x,t) = -\frac{5}{\sqrt{\pi}}\int_{\frac{x}{2\sqrt{Dt}}}^{-\infty} e^{-\eta^2}d\eta - \frac{100}{\sqrt{\pi}}\int_{\frac{x+1}{2\sqrt{Dt}}}^{\frac{x}{2\sqrt{Dt}}} e^{-\eta^2}d\eta$$

$$= \frac{5}{\sqrt{\pi}} \left(\int_{-\infty}^{0} e^{-\eta^2} d\eta + \int_{0}^{\frac{x}{2\sqrt{Dt}}} e^{-\eta^2} d\eta \right) + \frac{100}{\sqrt{\pi}} \int_{\frac{x}{2\sqrt{Dt}}}^{\frac{x+1}{2\sqrt{Dt}}} e^{-\eta^2} d\eta$$

$$= \frac{5}{2} \left(1 + \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_{0}^{\frac{x}{2\sqrt{Dt}}} e^{-\eta^2} d\eta \right) + 50 \left(\frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_{0}^{\frac{x+1}{2\sqrt{Dt}}} e^{-\eta^2} d\eta - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_{0}^{\frac{x}{2\sqrt{Dt}}} e^{-\eta^2} d\eta \right)$$

$$= \frac{5}{2} \left(1 + \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right) \right) + 50 \left(\operatorname{erf}\left(\frac{x+1}{2\sqrt{Dt}}\right) - \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right) \right)$$

1-c)

$$\int_{-1}^{0} C(x,t)\,dx = \int_{-1}^{0} \left(\frac{5}{2}\left(1 + \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right)\right) + 50\left(\operatorname{erf}\left(\frac{x+1}{2\sqrt{Dt}}\right) - \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right)\right) \right) dx$$

$$\int \operatorname{erf}(x)\,dx = x\operatorname{erf}(x) + \frac{e^{-x^2}}{\sqrt{\pi}} + C$$

$$\int \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right) dx = \frac{2\sqrt{Dt}}{\sqrt{\pi}} \times e^{-\frac{x^2}{4Dt}} + x\operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right) + c$$

$$\int \operatorname{erf}\left(\frac{x+1}{2\sqrt{Dt}}\right) dx = \frac{2\sqrt{Dt}}{\sqrt{\pi}} \times e^{-\frac{(x+1)^2}{4Dt}} + (x+1)\operatorname{erf}\left(\frac{x+1}{2\sqrt{Dt}}\right) + c$$

$$\int_{-1}^{0} C(x,t)\,dx = \int_{-1}^{0} \left(\frac{5}{2} - \frac{95}{2}\operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right) + 50\operatorname{erf}\left(\frac{x+1}{2\sqrt{Dt}}\right) \right) dx$$

$$= \frac{5}{2} - \frac{95}{2}\left[x\operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right) + \frac{2\sqrt{Dt}}{\sqrt{\pi}} \times e^{-\frac{x^2}{4Dt}} \right]_{-1}^{0}$$

$$+ 50\left[(x+1)\operatorname{erf}\left(\frac{x+1}{2\sqrt{Dt}}\right) + \frac{2\sqrt{Dt}}{\sqrt{\pi}} \times e^{-\frac{(x+1)^2}{4Dt}} \right]_{-1}^{0}$$

$$= \frac{5}{2} - \frac{95}{2}\left(\frac{2\sqrt{Dt}}{\sqrt{\pi}} + \operatorname{erf}\left(\frac{-1}{2\sqrt{Dt}}\right) - \frac{2\sqrt{Dt}}{\sqrt{\pi}} \times e^{-\frac{1}{4Dt}} \right)$$

$$+ 50\left(\operatorname{erf}\left(\frac{1}{2\sqrt{Dt}}\right) + \frac{2\sqrt{Dt}}{\sqrt{\pi}} \times e^{-\frac{1}{4Dt}} - \frac{2\sqrt{Dt}}{\sqrt{\pi}} \right)$$

$$= \frac{5}{2} - \frac{195}{2}\left(\frac{2\sqrt{Dt}}{\sqrt{\pi}} - \frac{2\sqrt{Dt}}{\sqrt{\pi}} e^{-\frac{1}{4Dt}} \right) + \frac{195}{2}\operatorname{erf}\left(\frac{1}{2\sqrt{Dt}}\right)$$

$$= \frac{5}{2} - \frac{195}{2}\left(\frac{2\sqrt{Dt}}{\sqrt{\pi}} - \frac{2\sqrt{Dt}}{\sqrt{\pi}} e^{-\frac{1}{4Dt}} - \operatorname{erf}\left(\frac{1}{2\sqrt{Dt}}\right) \right)$$

$t = 0$ 일 때 $\int_{-1}^{0} C\,dx = 100$ $\quad (t=0 \Rightarrow \operatorname{erf}(\infty) = 1)$

$\int_{-1}^{0} C(x,t)\,dx = 50$ 일때의 t는 621107 초이다. $t \approx 172.5$ hours.

1-d) $\int_{-1}^{0} C(x,t)\,dx = \frac{5}{2} - \frac{195}{2} \times \frac{2\sqrt{Dt}}{\sqrt{\pi}} \left(1 - e^{-\frac{1}{4Dt}}\right) + \frac{195}{2} \mathrm{erf}\left(\frac{1}{2\sqrt{Dt}}\right)$ …… (1)

t가 증가할 수록 $\int_{-1}^{0} C(x,t)\,dx$ 는 감소하는 꼴의 함수인데, 식 (1) 내에서 t는 항상 D와 곱해져 있으므로 D가 커지면, t의 값이 커지는것 처럼 작용하여 $\int_{-1}^{0} C(x,t)\,dx$ 는 더욱 감소한다.

따라서, D가 커지면, $\int_{-1}^{0} C(x,t)\,dx$ 가 $\int_{-1}^{0} C(x,0)\,dx$ 의 반절이 되는데 걸리는 시간이 줄어 든다.

physical meaning을 생각하면, Nitrogen이 확산이 빠를수록, 철판 내의 nitrogen 의 총량이 반절이 되는데 까지의 시간은 줄어 든다.

2-a) 1173K 에서의 Injection time vs Injection distance는 다음의 표와 같다.

Injection Time (hour)	Injection distance (μm)
0	0
2.4	31
4.8	42
7.2	52
9.5	61
11.9	68
14.3	73

표에 따르면, Injection distance가 injection time 의 루트값에 비례하므로,

$t \propto l^2$ 의 관계가 성립한다.

l = Injection distance

t = Injection time.

2-b) Injection time 2.4 hours 에서의 Temperature vs Injection distance 는 다음의 표와 같다.

Temperature (K)	Injection distance (μm)
1173	31
1273	56
1373	93
1473	143

표에 따르면, Temperature (T) 가 Injection distance (l) 의 루트값에 비례하므로, $T \propto \sqrt{l}$ 의 관계가 성립한다.

2-a로부터

2-c) l 은 $\sqrt{t}$ 에 비례하고, $\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}$ 의 관계에서,

Injection distance는 $\sqrt{Dt}$ 에 비례함을 알 수 있다.

따라서 $l = a\sqrt{Dt}$ (a는 상수)

$D = D_0 \exp(-\frac{Q}{RT})$ (Q 는 activation energy)

$t = 2.4h$ $T = 1173k$ 일때, $l = 31$ μm $31 \times 10^{-6} = a\sqrt{D_0 \exp(-\frac{Q}{8.314 \times 1173}) \times 8640}$

$t = 2.4h$ $T = 1273k$ 일때, $l = 56$ μm $56 \times 10^{-6} = a\sqrt{D_0 \exp(-\frac{Q}{8.314 \times 1273}) \times 8640}$

첫번째 식을 두번째 식으로 나눠주면,

$$\frac{31}{56} = \sqrt{\exp\left(-\frac{Q}{8.314 \times 1173} + \frac{Q}{8.314 \times 1273}\right)}$$

$Q = 146832$ J ≈ 147723J 의 activation energy를 얻을 수 있다.