Università degli Studi di Trieste
Dipartimento di Ingegneria e Architettura
A.A. 2019-2020

Corso di Laurea in Ingegneria Civile ed Ambientale

Corso di Chimica e Tecnologia dei Materiali

Modulo 2: Tecnologia dei Materiali

- Lezione 3: Diffusione -

Barbara Codan
bcodan@units.it

Dipartimento di Ingegneria e Architettura
Università degli Studi di Trieste

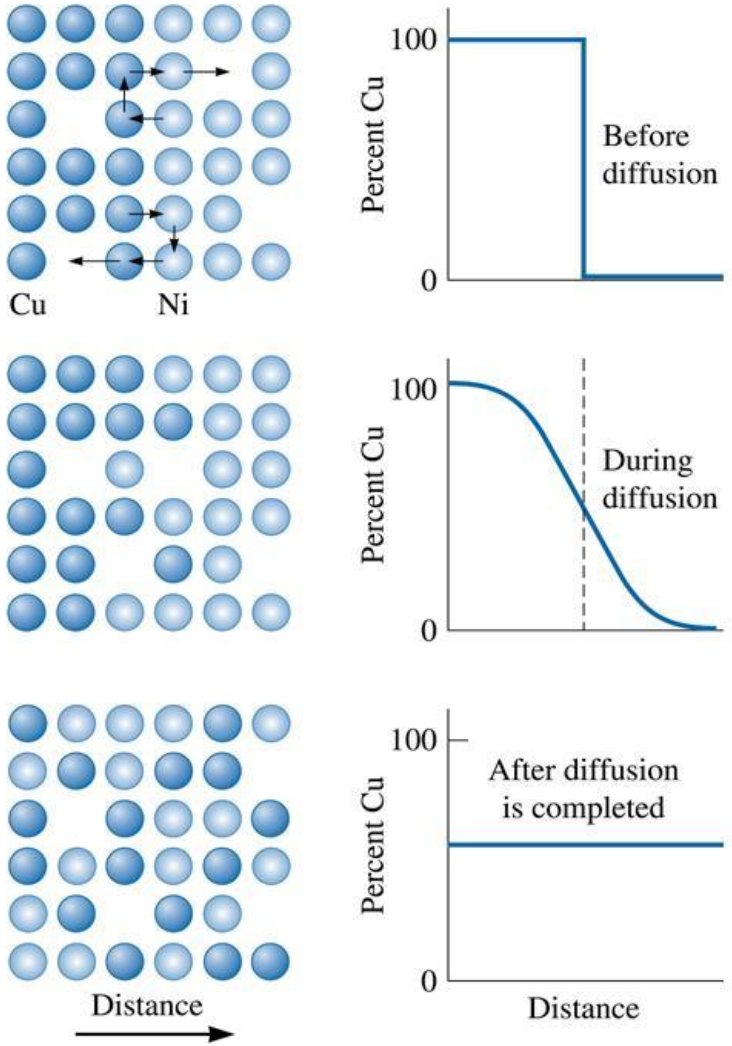
Diffusione

Di interesse per la scienza dei materiali è il **trasporto di materia**

La diffusione consiste in un movimento di atomi che tende a rendere omogenea la miscela

Il flusso di atomi, ioni, molecole nei solidi dipende da:

- Distribuzione
- Temperatura
- Cinetica di diffusione



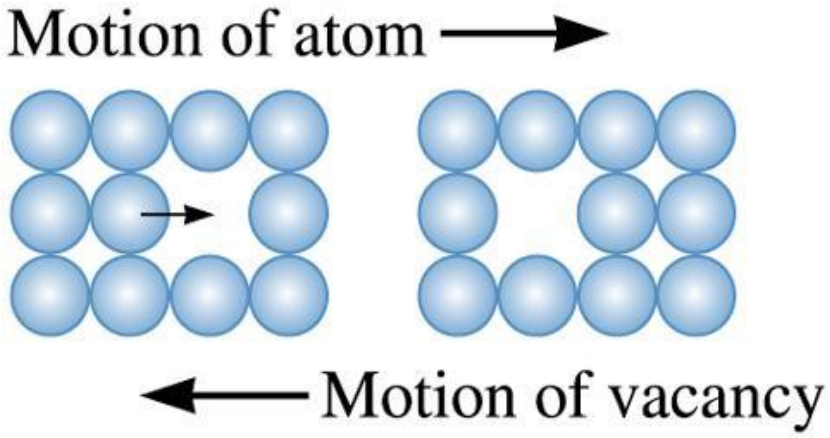
Velocità dei processi nei solidi

- Molti processi utilizzati nella produzione e nell'utilizzo di materiali d'interesse ingegneristico sono legati alla velocità con cui si muovono gli atomi nei solidi
- In processi che coinvolgono trasformazioni allo stato solido la ridistribuzione degli atomi tende a formare sistemi più stabili (a energia più bassa)
- Affinché queste trasformazioni possano avvenire, è necessario che gli atomi posseggano energie sufficientemente alte per superare una energia di attivazione, e ricadere in un nuovo stato a minore energia
- Il processo generalmente è esotermico, ovvero la nuova configurazione è più stabile della configurazione originaria

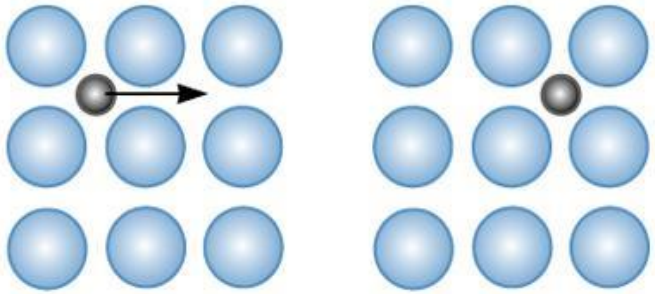
Possibili meccanismi di diffusione

Meccanismi sostituzionali

È necessaria la presenza di vacanze



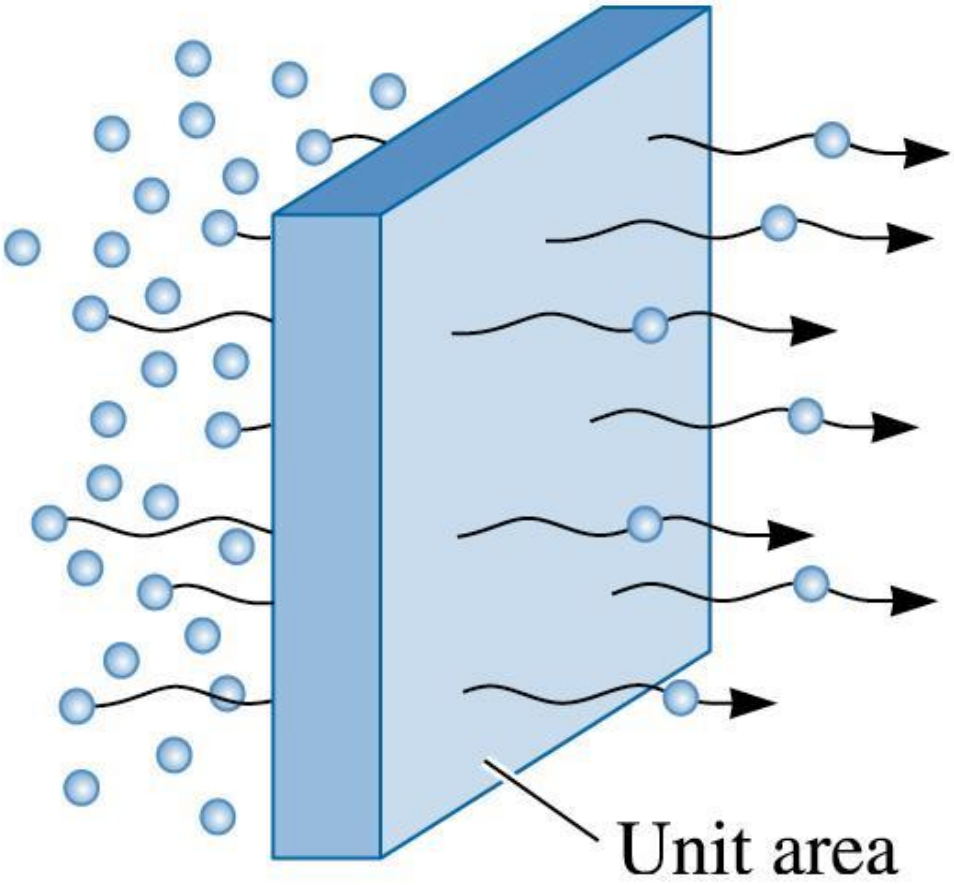
Meccanismi interstiziali



La prima legge di Fick

La relazione che descrive il **fenomeno della diffusione da un punto di vista macroscopico** venne determinata sperimentalmente da Fick nel 1855, osservando come, **a parità di temperatura, di sostanza diffondente e di solvente, la massa di sale che diffonde attraverso una determinata interfaccia fosse direttamente proporzionale al gradiente di concentrazione attraverso la superficie, all'area della superficie e alla durata del fenomeno osservato;** infine, come esso risultasse sempre diretto dalle regioni a concentrazione maggiore verso quelle a concentrazione minore.

La prima legge di Fick



$$J = -D \frac{\Delta c}{\Delta x}$$

J: flusso
D: coefficiente di diffusione
c: concentrazione
x: coordinata spaziale

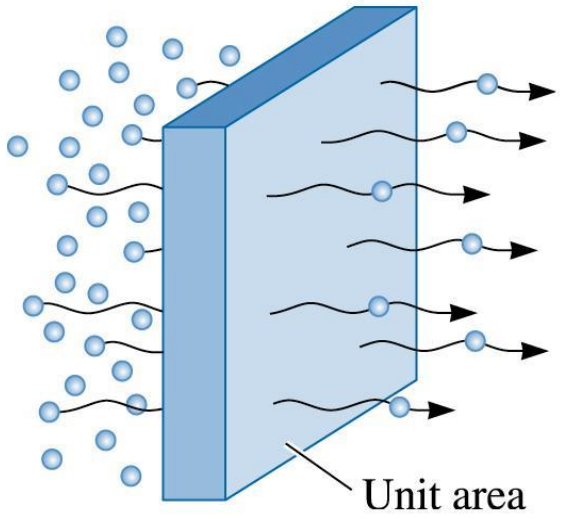
La prima legge di Fick

Si consideri:
- due punti in una soluzione separati da una distanza molto piccola Δx
- la differenza di concentrazione Δc misurata in tali punti
- la quantità di soluto Δm che attraversa una area data **A** in un tempo Δt molto piccolo
- come ipotesi semplificativa assumiamo che la diffusione avvenga unicamente nella direzione $c = c(x)$ cioè che $\frac{\Delta c}{\Delta y} = \frac{\Delta c}{\Delta z} = 0$
- la concentrazione vari molto lentamente ma apprezzabilmente nel tempo.

Allora:

$$\Delta m = -DA\frac{\Delta c}{\Delta x}\Delta t$$

Dove D è una costante di proporzionalità.



La prima legge di Fick

Rispetto a Δm è più interessante considerare *J, il flusso di materia attraverso la superficie*, definito come portata di massa (quantità di massa nel tempo) per unità di superficie*(1/A)*:

$$J = \frac{1}{A}\frac{\Delta m}{\Delta t}$$

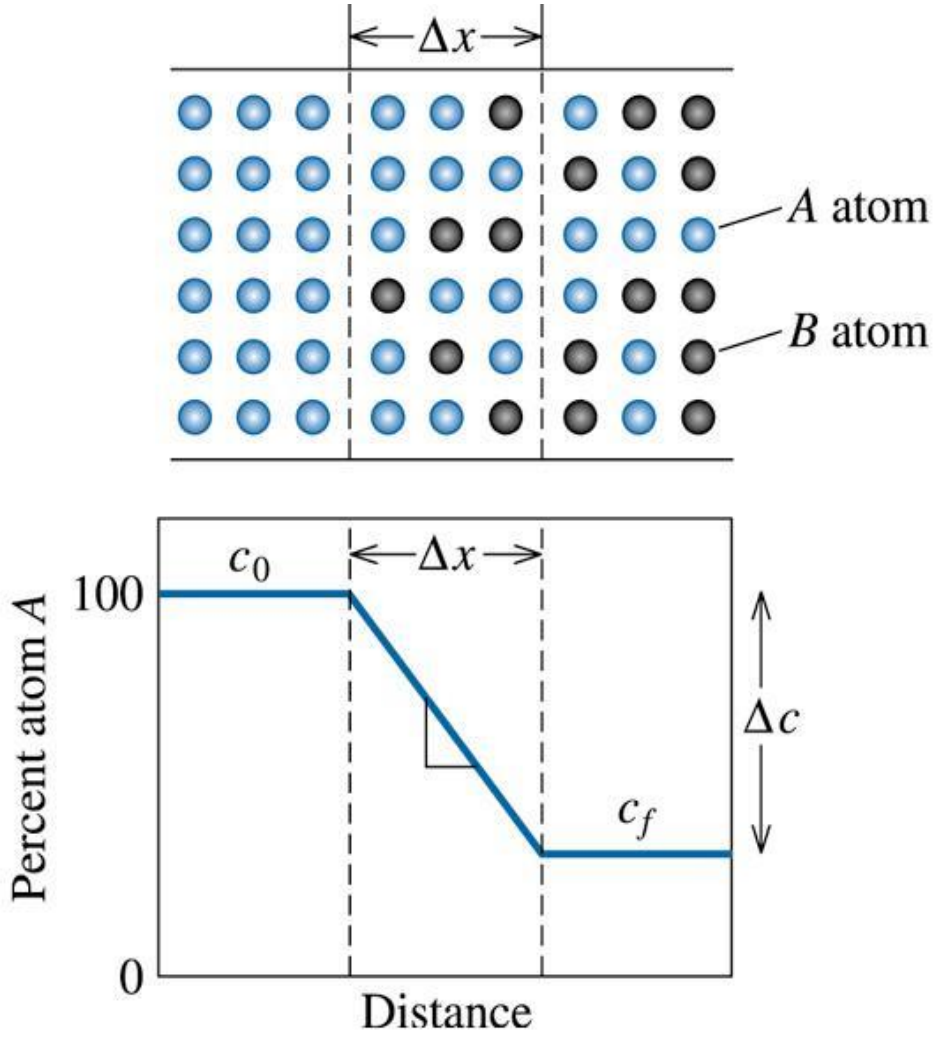
Allora la $\Delta m = -DA\frac{\Delta c}{\Delta x}\Delta t$ si può scrivere nella forma più comune :

I Legge di Fick

$$J = -D\frac{\Delta c}{\Delta x}$$

dove il segno meno sta ad indicare che il verso del flusso è contrario al gradiente di concentrazione $\frac{\Delta c}{\Delta x}$

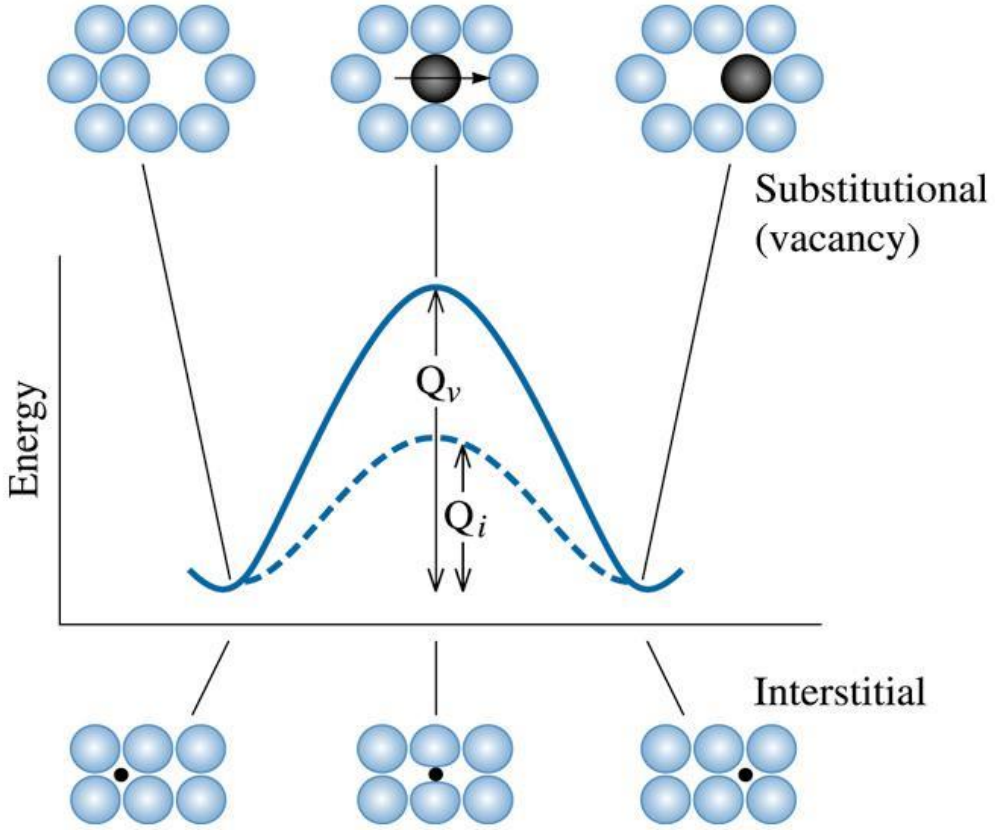
La prima legge di Fick



©2003 Brooks/Cole, a division of Thomson Learning, Inc. Thomson Learning™ is a trademark used herein under license.

Gradiente di concentrazione nella legge di Fick

La diffusione: un meccanismo termicamente attivato



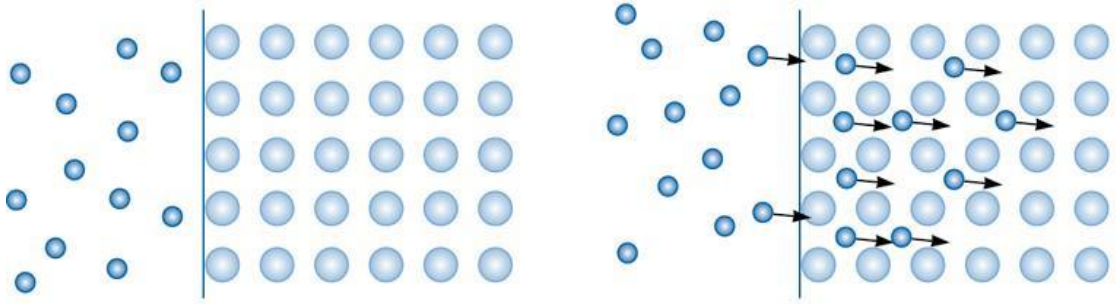
Come tutti i meccanismi termicamente attivati, **la diffusione dipende esponenzialmente dalla temperatura** (legge di Arrhenius)

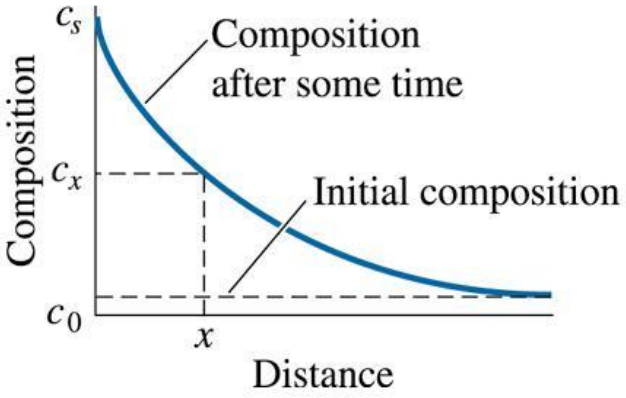
$$D = D_0 \exp\left(\frac{-Q}{RT}\right)$$

La seconda legge di Fick

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

Consente di calcolare la **concentrazione della specie che diffonde, in un punto arbitrario del sistema, dopo un certo tempo di diffusione ad una certa temperatura**





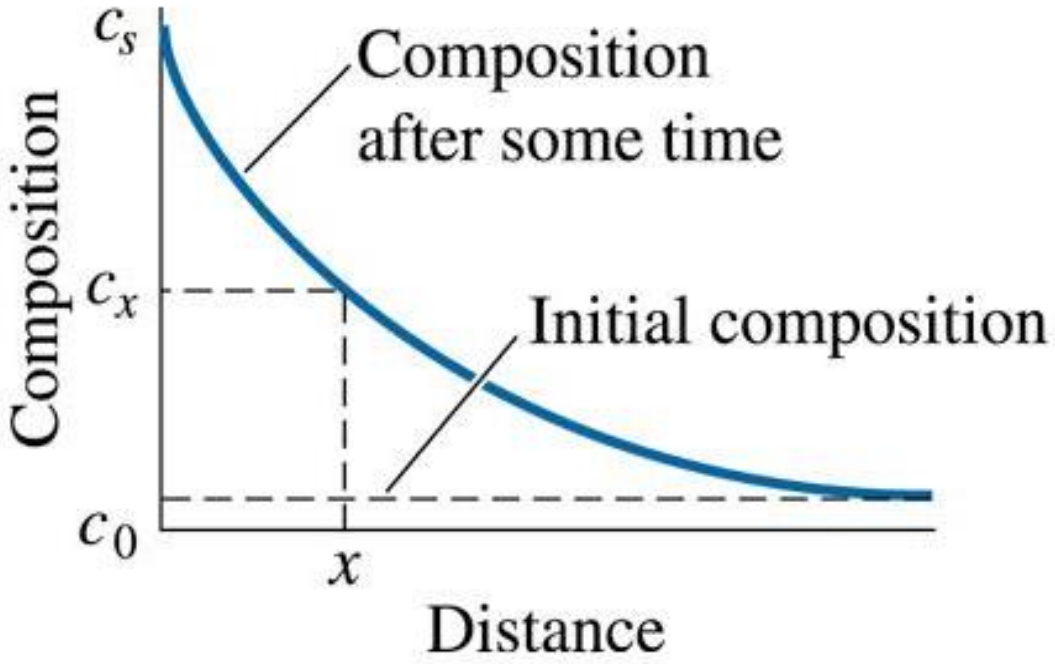
La seconda legge di Fick

Integrando la seconda legge di Fick con le condizioni al contorno:

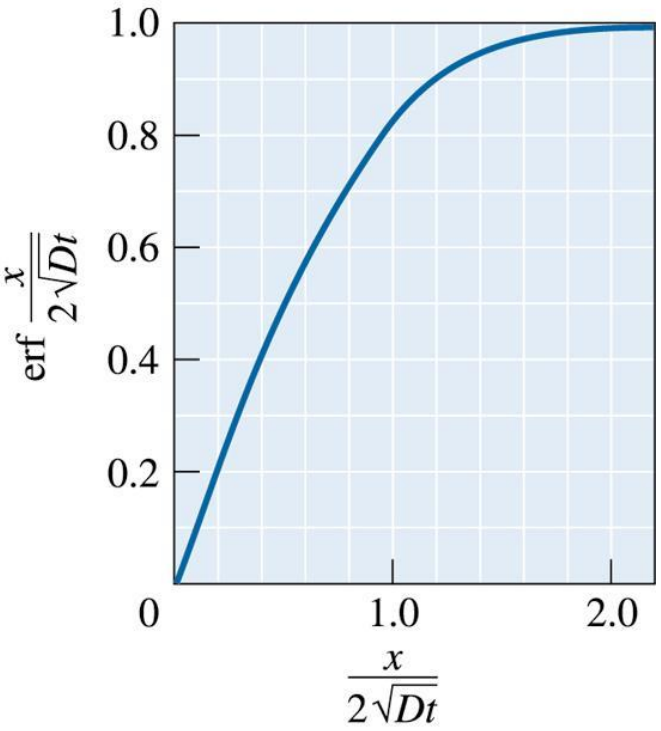
→ Concentrazione superficiale costante, c_s

→ Concentrazione iniziale c_0

$$\frac{c_s - c_x}{c_s - c_0} = \text{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right)$$

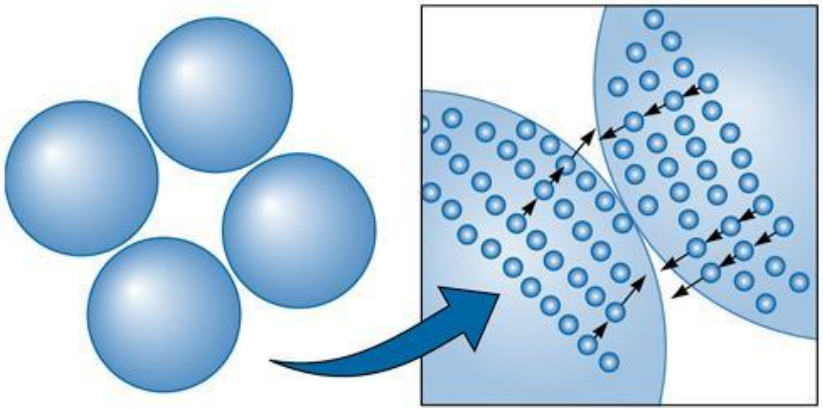


Valori della funzione errore per la valutazione dei profili di concentrazione con la soluzione della legge di Fick:

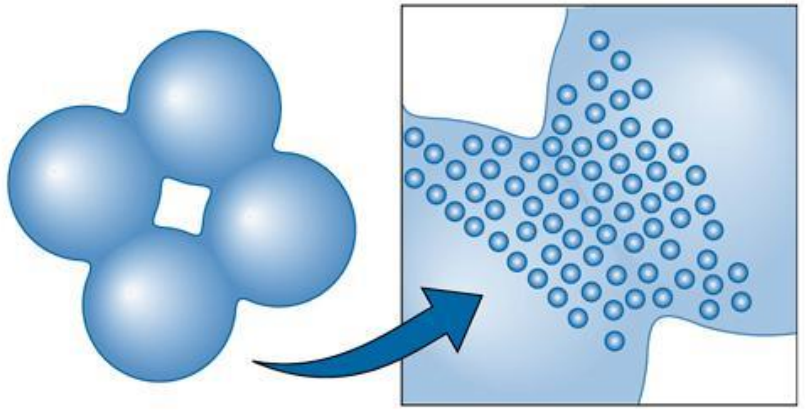


Argument of the error function $\frac{x}{2\sqrt{Dt}}$	Value of the error function $\text{erf}\,\frac{x}{2\sqrt{Dt}}$
0	0
0.10	0.1125
0.20	0.2227
0.30	0.3286
0.40	0.4284
0.50	0.5205
0.60	0.6039
0.70	0.6778
0.80	0.7421
0.90	0.7970
1.00	0.8427
1.50	0.9661
2.00	0.9953

Importanza della diffusione: processi di sinterizzazione



Compacted product

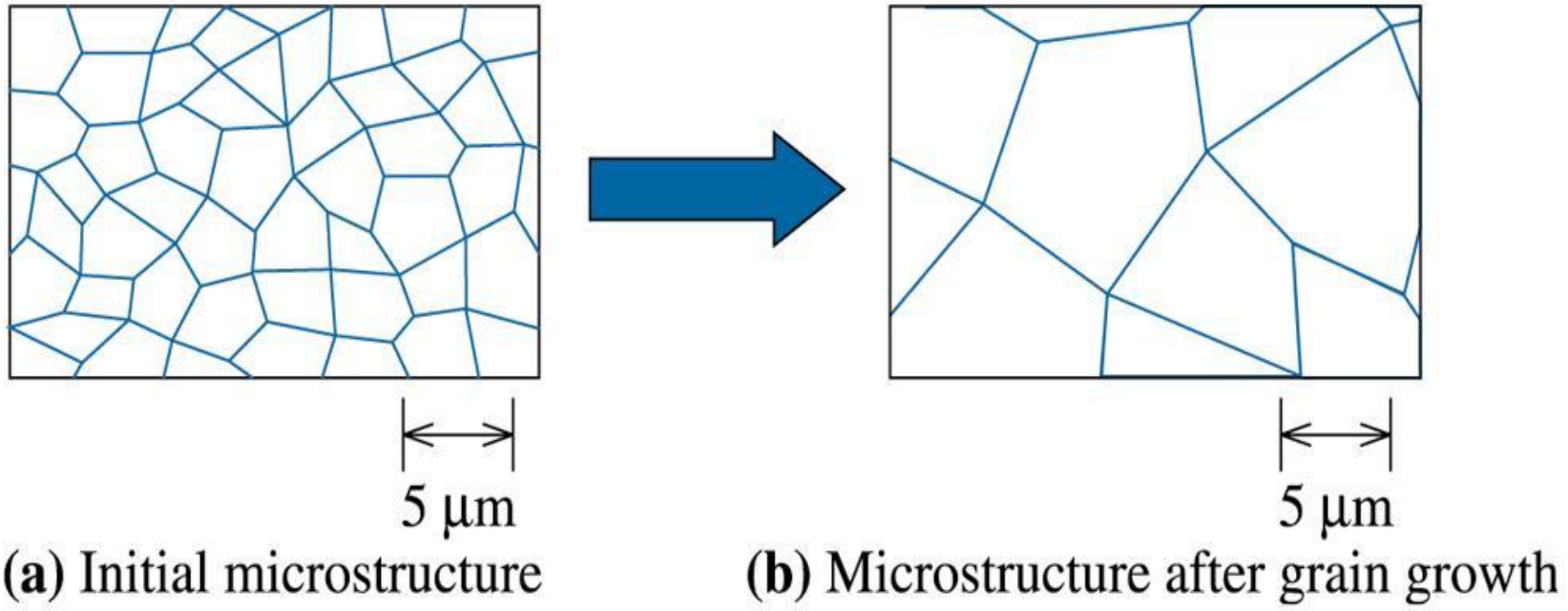


Partly sintered product

©2003 Brooks/Cole, a division of Thomson Learning, Inc. Thomson Learning™ is a trademark used herein under license.

Processi di diffusione durante la sinterizzazione e la metallurgia delle polveri. Gli atomi si diffondono nei punti di contatto, creando dei collegamenti e riducendo le dimensioni dei pori.

Importanza della diffusione: crescita dei grani



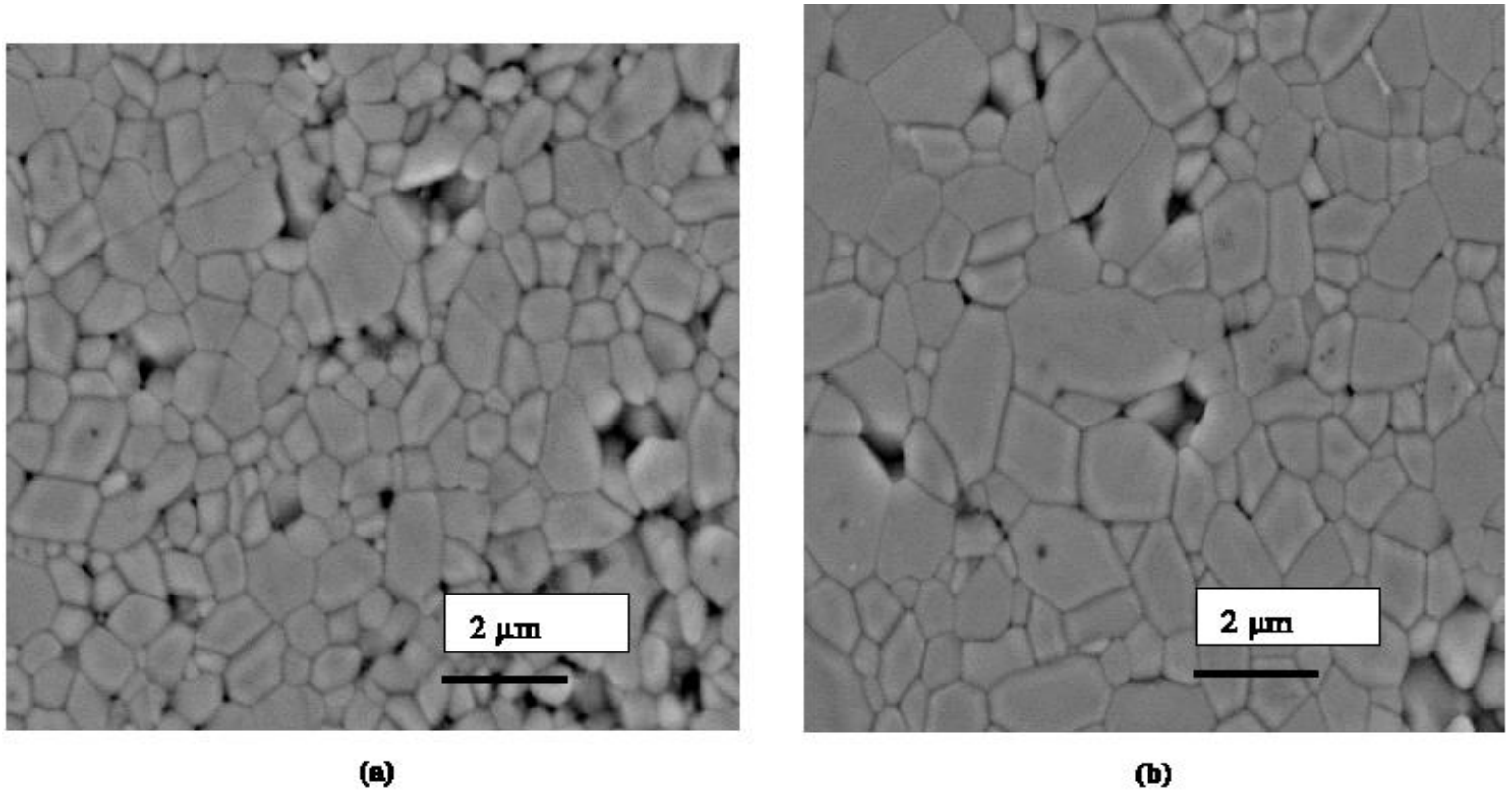
(a) Initial microstructure

(b) Microstructure after grain growth

©2003 Brooks/Cole, a division of Thomson Learning, Inc. Thomson Learning™ is a trademark used herein under license.

La crescita del grano si verifica quando gli atomi si diffondono attraverso il bordo del grano da un grano all'altro

Importanza della diffusione: crescita dei grani



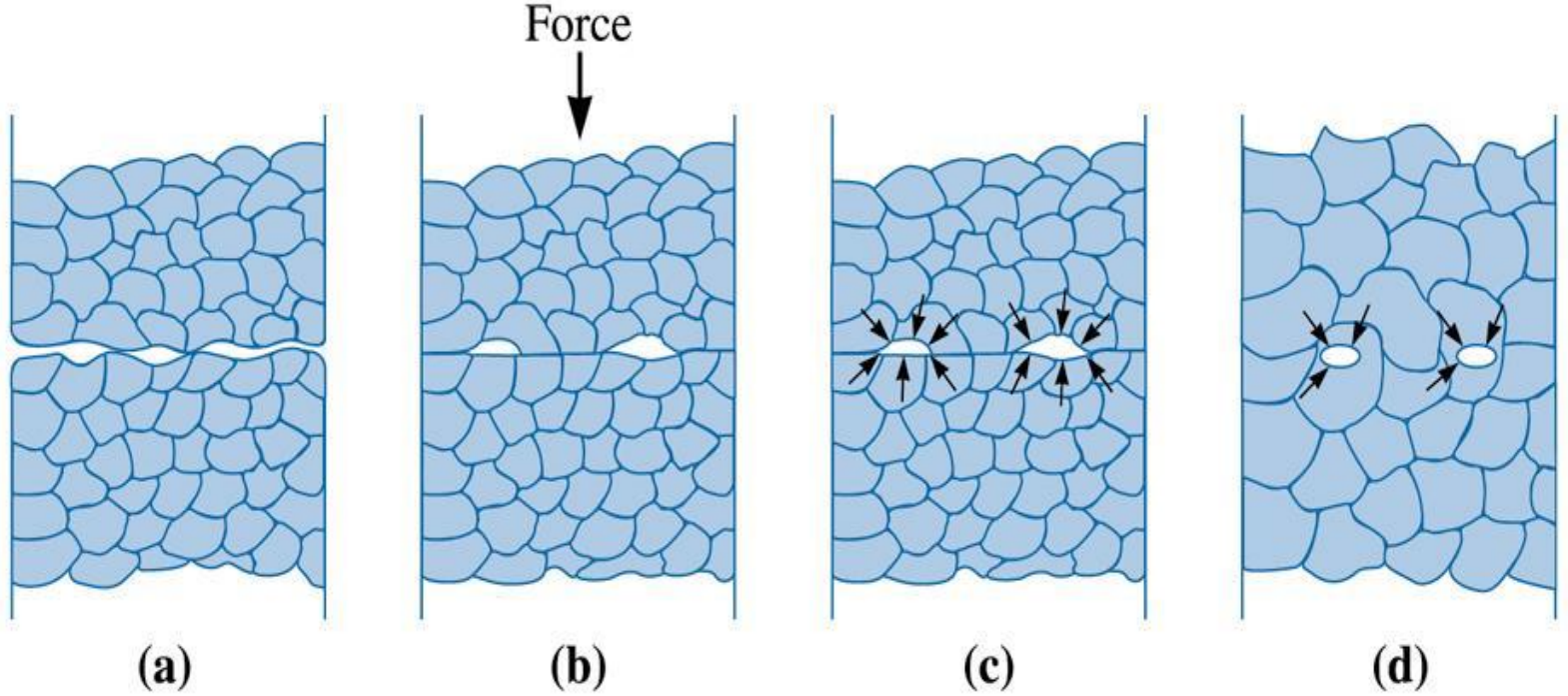
La crescita del grano nell'allumina può essere vista dalle micrografie SEM:

microstruttura di un campione sinterizzato a 1350°C per 15 ore.

microstruttura di un campione sinterizzato a 1350°C per 30 ore.

(*Courtesy of I. Nettleship and R. McAfee.*)

Importanza della diffusione: processi di giunzione per diffusione (diffusion bonding)



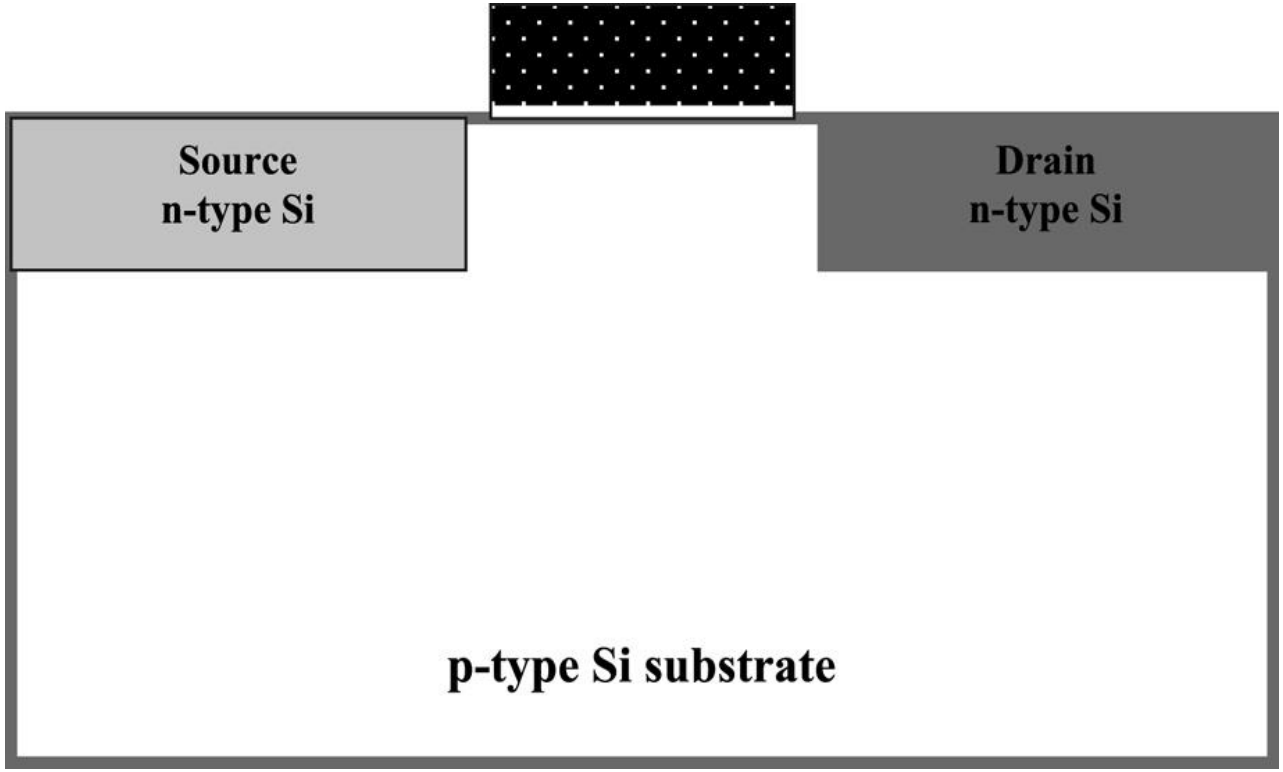
©2003 Brooks/Cole, a division of Thomson Learning, Inc. Thomson Learning™ is a trademark used herein under license.

I passaggi del legame di diffusione: (a) Inizialmente l'area di contatto è piccola; (b) l'applicazione della pressione deforma la superficie, aumentando l'area legata; (c) la diffusione al bordo del grano consente di ridurre i vuoti; e (d) l'eliminazione finale dei vuoti richiede la diffusione nel volume

Importanza della diffusione: indurimento superficiale per cementazione o nitrurazione

Forno per il trattamento termico dell'acciaio mediante il processo di cementazione. (Courtesy of Cincinnati Steel Treating).

Importanza della diffusione: drogaggio dei semiconduttori

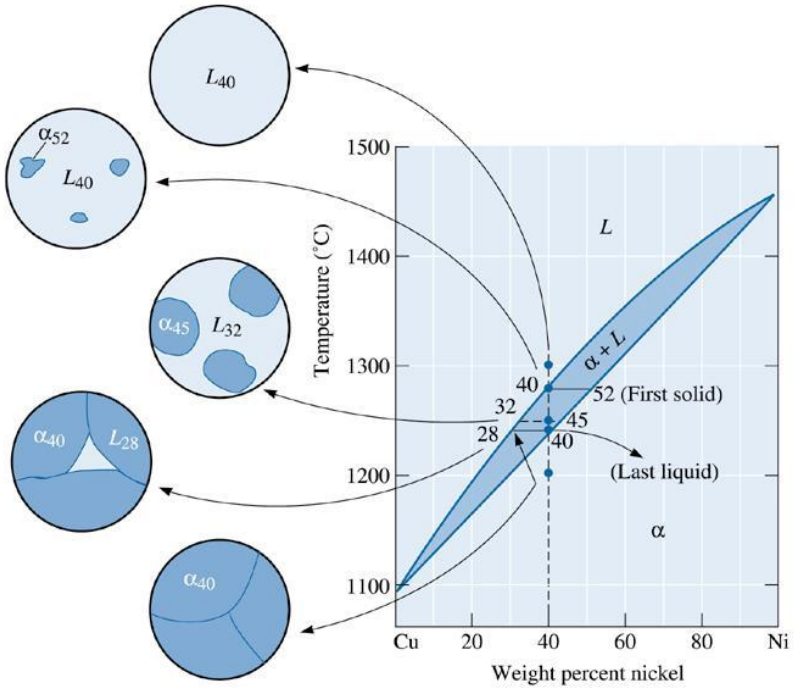


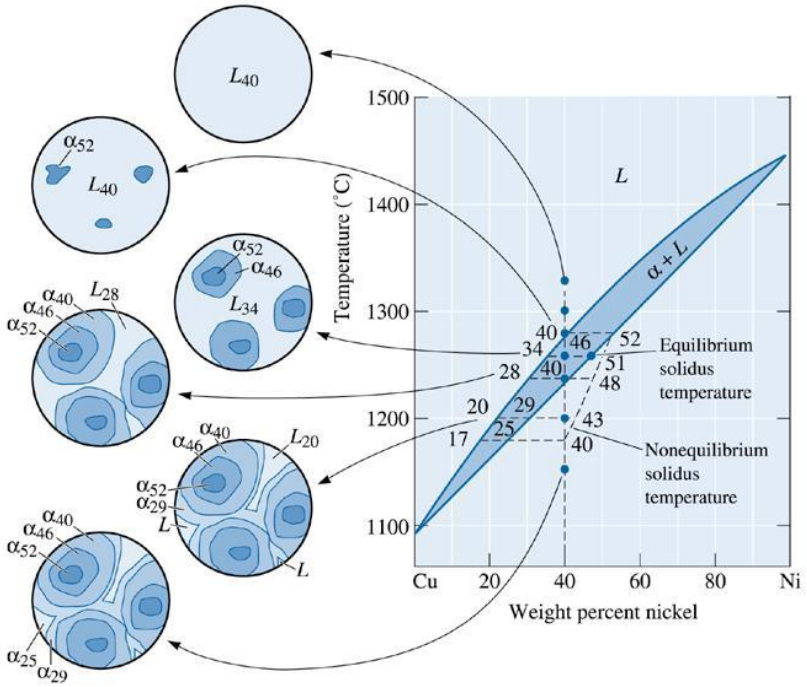
©2003 Brooks/Cole, a division of Thomson Learning, Inc. Thomson Learning™ is a trademark used herein under license.

Schema di un transistor n-p-n. La diffusione svolge un ruolo fondamentale nella formazione delle diverse regioni create nei substrati dei semiconduttori. La creazione di milioni di tali transistor è al centro della tecnologia di microelettronica.

Importanza della diffusione: influenza sulla microstruttura nei processi di solidificazione

Raffreddamento in condizioni di equilibrio



Raffreddamento in condizioni di non equilibrio

- Ridistribuzione atomica limitata dalla diffusione
- Microstruttura diversa