

***INGEGNERIA MECCANICA***

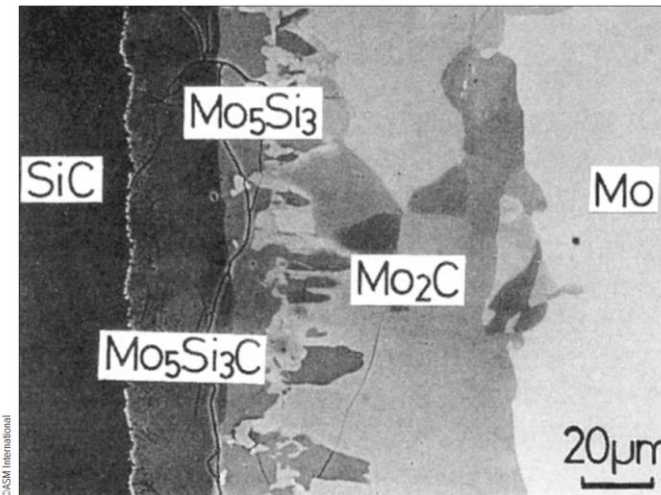
***CORSO DI TECNOLOGIA DEI MATERIALI***

**PROCESSI ATTIVATI TERMICAMENTE**

**INGEGNERIA MECCANICA - CORSO DI TECNOLOGIA DEI MATERIALI**

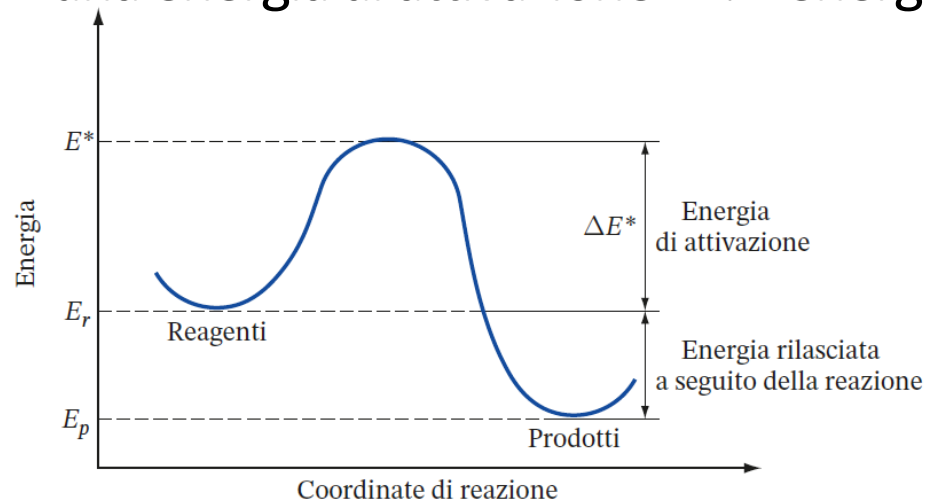
## Processi Attivati Termicamente: Diffusione

- In molte applicazioni ingegneristiche, la **diffusione** di un tipo di atomo nella struttura cristallina di un altro, allo stato solido, è necessaria per migliorare le prestazioni
- Esempi di tali applicazioni sono: indurimento di acciaio mediante diffusione di carbonio (a sinistra), drogaggio di chip di silicio con fosforo o alluminio (al centro) e giunzione di diversi componenti come materiali ceramici e metalli (a destra)



## Velocità di Processo nei Solidi

- La velocità di movimento degli atomi nella struttura di un solido determina un riarrangiamento spontaneo del reticolo cristallino ed una disposizione atomica più stabile
- Gli atomi che **reagiscono/diffondono** deve avere un'energia sufficiente a superare la **barriera di energia di attivazione,  $\Delta E^*$**
- A una determinata temperatura, solo una frazione di atomi ha una energia di attivazione  $E^*$ . L'energia deve essere loro fornita



$E_r$  = Energia dei reagenti

$E^*$  = Livello di energia di attivazione

$\Delta E^* = E^* - E_r$

$E_p$  = Energia di prodotto

## Equazione di Boltzmann

- Quando la temperatura aumenta, molti atomi acquistano energia al di sopra del livello energetico di attivazione assoluto,  $E^*$
- La frazione di atomi/molecole che ha energia maggiore di  $E^*$  ( $E^*$  è maggiore dell'energia media  $E$  di tutti gli atomi molecole) è data dalla relazione di Boltzmann

$$\frac{n}{N_{total}} = C e^{-E^*/kT}$$

$K$  = costante di Boltzmann =  $1.38 \times 10^{-23}$  J/(atomo·K)

$T$  = temperatura in Kelvin

$n$  = # atomi presenti nel sistema

$N_{totale}$  = numero totale di atomi presenti nel sistema

$C$  = costante

*il # di vacanze,  $n_v$ ,  
all'equilibrio ad una  
determinata temperatura  
può anche essere trovato  
dall'equazione sopra  
sostituendo  $E^*$  con  $E_n$ .*

## Velocità di Processo nei Solidi: Esempio

- Calcolare (a) il numero di vacanze all'equilibrio per metro cubo nel rame puro a 500 °C. Si assuma che l'energia di formazione di una vacanza,  $E_n$ , nel rame puro sia 0.90 eV
- si usi  $C = 1$ ;  $k = 8.62 \times 10^{-5}$  eV/K;  $T = 500 \text{ °C} + 273 = 773 \text{ K}$

$$N_{totale} = (6.02 \times 10^{23} \text{ atomi/mole}) * (1 \text{ mole}/63.54 \text{ g}) * (8.96 \times 10^6 \text{ g/m}^3)$$

$$N_{totale} = 8.94 \times 10^{28} \text{ atomi/mole}$$

$$n_v = N_{totale} C e^{-E^*/kT} = (8.94 \times 10^{28} \text{ atomi/m}^3)(1.0) \left( e^{\left( \frac{-0.90 \text{ eV}}{8.62 \times 10^{-5} / \text{K} \times 773 \text{ K}} \right)} \right)$$

- La frazione di vacanze è

$$n_v = 1.16 \times 10^{23} \text{ vacanze/m}^3$$

$$n_v / N_{totale} = (1.16 \times 10^{23}) / (8.94 \times 10^{28}) = 1.37 \times 10^{-6}$$

- ed indica approssimativamente la presenza di 1 vacanza ogni milione di siti atomici

## Equazione di Arrhenius - 1

- Arrhenius trovò che la velocità di molte reazioni chimiche in funzione della temperatura è governata dalla relazione

$$\text{Velocità di reazione} = C e^{-Q/RT}$$

dove:

Q = energia di attivazione, J/mol

R = costante molare dei gas, J/mol·K

T = temperatura, Kelvin

C = costante di velocità (indipendente dalla temperatura)

- La velocità di reazione dipende dal numero di molecole reattive che hanno energia maggiore di Q

## Equazione di Arrhenius - 2

- L'equazione di Arrhenius può anche essere scritta come

$$\ln(\text{velocità}) = \ln(C) - Q/RT$$

oppure  $\log_{10}(\text{velocità}) = \log_{10}(C) - Q/2.303 RT$

Questa è simile a

$$Y = b + m X$$

che è l'equazione di una **retta** con intercetta su y 'b' e pendenza 'm'

Y	→	$\log_{10}(\text{rate})$
X	→	$(1/T)$
b	→	$\log_{10}(C)$
m	→	$Q/2.303R$

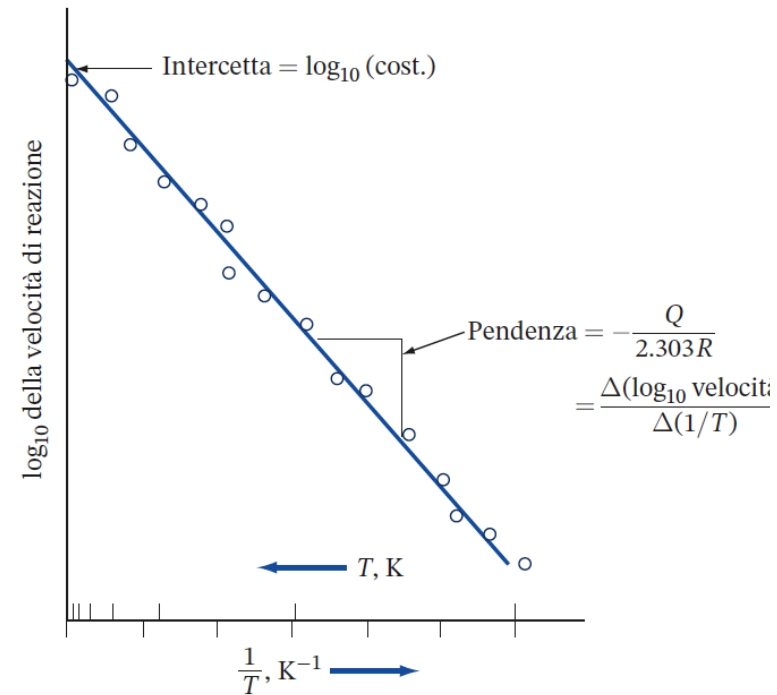


Diagramma di Arrhenius

## Diffusione Atomica nei Solidi

- La **diffusione** è un processo con il quale una materia è trasportata attraverso un'altra materia
  - Esempi:
    - Movimento di particelle di fumo nell'aria: processo molto veloce
    - Movimento di colorante nell'acqua: processo relativamente lento
    - Reazioni allo stato solido: movimento molto ristretto a causa dei legami
- Nei solidi, **le vibrazioni atomiche termiche** permettono agli atomi di muoversi
- Gli atomi si muovono/diffondono nei solidi mediante due meccanismi:
  1. Vacanze o meccanismo di diffusione sostituzionale
  2. Meccanismo di diffusione interstiziale
- Le vacanze sono necessarie perché abbassano l'energia necessaria per rompere i legami tra gli atomi

# Vacanza o Diffusione Sostituzionale

- *Esempio:* se l'atomo 'A' ha sufficiente energia di attivazione,  $\Delta E^*$ , si muove nella vacanza; fenomeno detto auto-diffusione

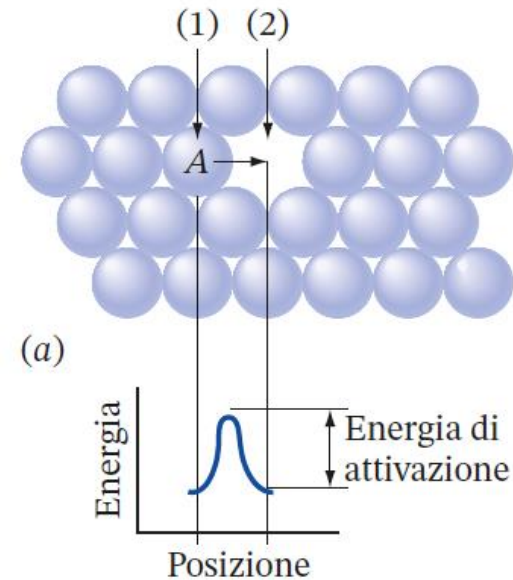
$$\text{Energia di attivazione di diffusione} = \text{Energia di attivazione per formare una vacanza} + \text{Energia di attivazione per muovere una vacanza}$$

**Tabella 5.1** Energia di attivazione per autodiffusione per alcuni metalli puri

Metallo	Temperatura di fusione (°C)	Struttura cristallina	Intervallo di temperatura studiato (°C)	Energia di attivazione	
				kJ/mol	kcal/mol
Zinco	419	EC	240-418	91.6	21.9
Alluminio	660	CFC	400-610	165	39.5
Rame	1083	CFC	700-990	196	46.9
Nichel	1452	CFC	900-1200	293	70.1
Ferro	1530	CCC	808-884	240	57.5
Molibdeno	2600	CCC	2155-2540	460	110
*Silicio	1414	Cubica diamante	927-1377	483	115
**Carbonio	Diamante	Cubica diamante	1800-2100	655	156

\* Fonte: <http://courses.ucsd.edu/jtalbot/MS201B/PRL81%3Dbracht.Si.pdf>

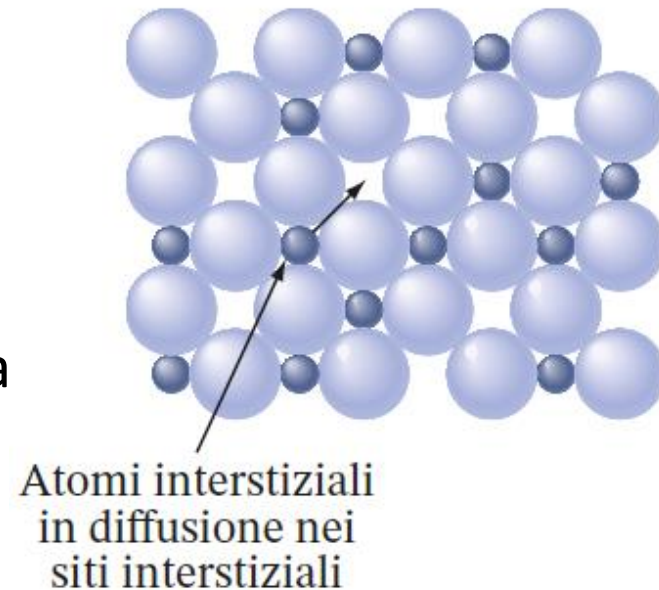
\*\* Fonte: <http://journals.aps.org/prb/pdf/10.1103/PhysRevB.72.024108>



Energie di attivazione per l'auto-diffusione: quando aumenta il punto di fusione, aumenta anche l'energia di attivazione

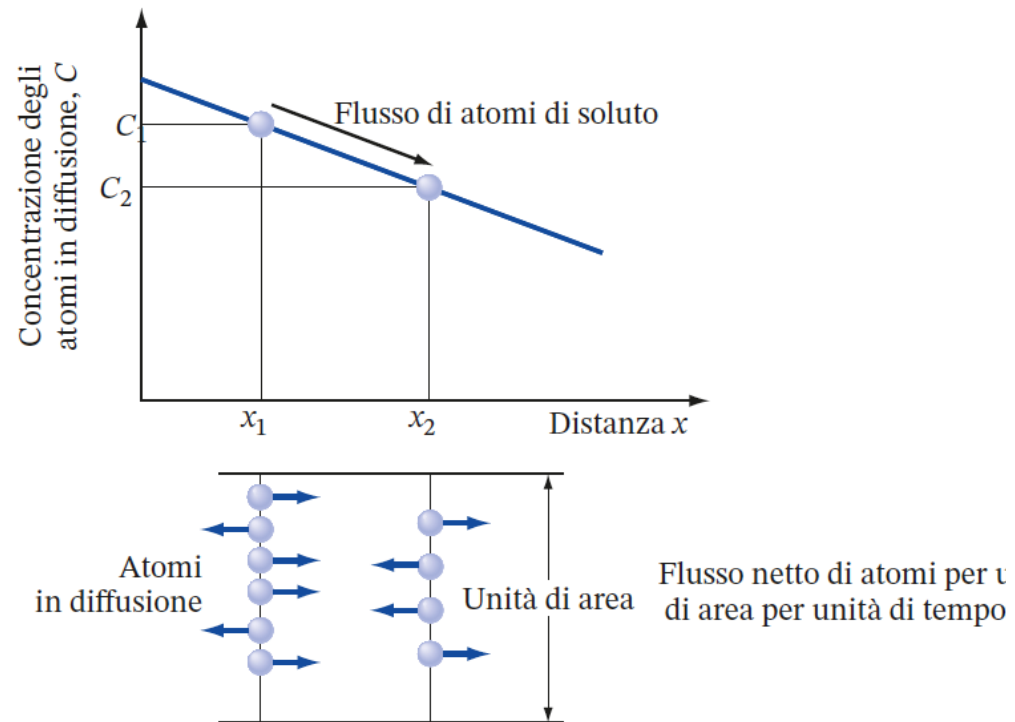
## Meccanismo di Diffusione Interstiziale

- Gli atomi si muovono da un sito interstiziale ad un altro
- Gli atomi che diffondono devono essere più piccoli degli atomi della matrice
- Gli atomi che diffondono devono essere più grandi dei siti interstiziali disponibili (non possono muoversi nello spazio)
- *Esempio:*  
il carbonio ( $r = 0.077 \text{ nm}$ ) diffonde interstizialmente nel ferro  $\gamma$  CFC ( $r = 0.053 \text{ nm}$ )



# Diffusione allo Stato Stazionario

- Nella diffusione allo stato stazionario, non c'è variazione nella concentrazione di atomi di soluto nei differenti piani in un sistema, in un periodo di tempo
- Non avviene alcuna reazione chimica. Solo flusso netto di atomi



Flusso netto di atomi per unità di superficie per unità di tempo =  $J$

## 1a Legge di Fick – Diffusione allo Stato Stazionario

- Il flusso o lo scorrimento di atomi che diffondono è dato da

$$J = -D \frac{dc}{dx}$$

$J$  = flusso netto di atomi, atomi/m<sup>2</sup> x s

$D$  = coefficiente di diffusione, m<sup>2</sup> / s

$\frac{dc}{dx}$  = gradiente di concentrazione, (atomi/m<sup>3</sup>)(1/m)

- Per la condizione di diffusione allo stato stazionario, il flusso netto di atomi per diffusione atomica è uguale alla diffusione  $D$  per il gradiente di diffusione  $dc/dx$
- Esempio: la diffusività del ferro CFC a 500°C è  $5 \times 10^{-15}$  m<sup>2</sup>/s ed a 1000°C è  $3 \times 10^{-11}$  m<sup>2</sup>/s; temperature maggiori portano ad una maggiore diffusività

## Diffusività

- **La diffusività,  $D$ , dipende da**
  - Tipo di meccanismo di diffusione: interstiziale o sostituzionale
  - Temperatura: quando la temperatura aumenta, la diffusività aumenta
  - Tipo di struttura cristallina del reticolo del solvente e dimensione dei siti interstiziali (CFC ha APF maggiore APF di CCC)
  - Tipo di difetti del cristallo: strutture più aperte (bordi di grano) aumentano la diffusione
  - Concentrazione delle specie diffuse: maggiori concentrazioni degli atomi di soluto diffusi influenzeranno la diffusività

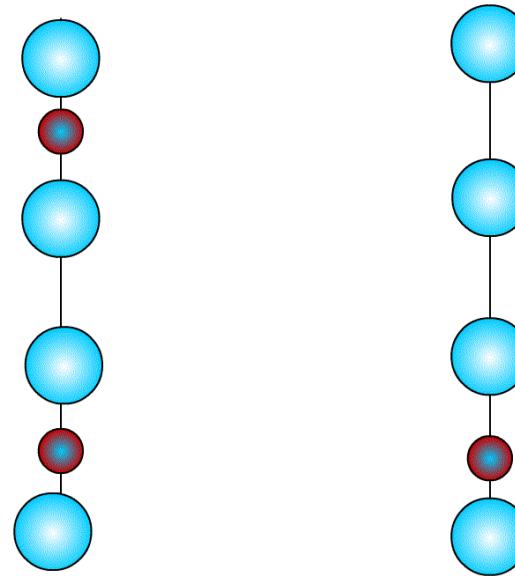
**Tabella 5.2** Diffusività a 500 °C e a 1000 °C per sistemi di diffusione soluto-solvente

Soluto	Solvente (struttura ospitante)	Diffusività (m <sup>2</sup> /s)	
		500 °C	1000 °C
Carbonio	Ferro CFC	$(5 \times 10^{-15})^*$	$3 \times 10^{-11}$
Carbonio	Ferro CCC	$10^{-12}$	$(2 \times 10^{-9})$
Ferro	Ferro CFC	$(2 \times 10^{-23})$	$2 \times 10^{-16}$
Ferro	Ferro CCC	$10^{-20}$	$(3 \times 10^{-14})$
Nichel	Ferro CFC	$10^{-23}$	$2 \times 10^{-16}$
Manganese	Ferro CFC	$(3 \times 10^{-24})$	$10^{-16}$

## 2a Legge di Fick – Diffusione allo Stato Non-Stazionario

- Nella diffusione non stazionaria, la concentrazione di atomi di soluto in ogni punto del metallo varia con il tempo
- 2<sup>a</sup> legge di Ficks: la velocità di variazione composizionale è uguale alla diffusività per la velocità di variazione del gradiente di concentrazione

$$\frac{dC_x}{dt} = \frac{d}{dx} \left( D \frac{dc_x}{dx} \right)$$

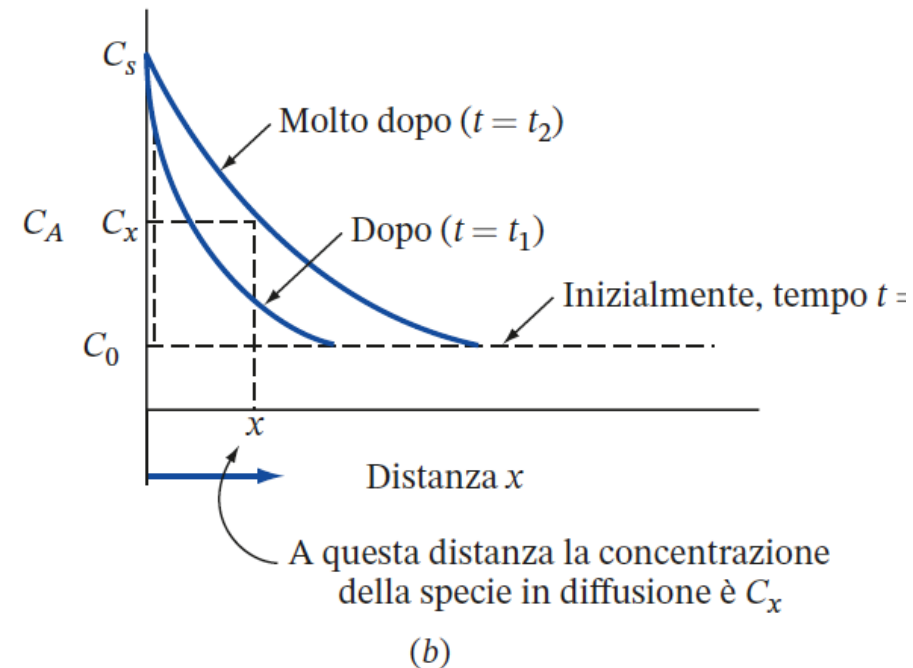


Variazione di concentrazione di soluto  
Atomi con variazioni nel tempo su piani differenti

## 2a Legge di Fick – Soluzione

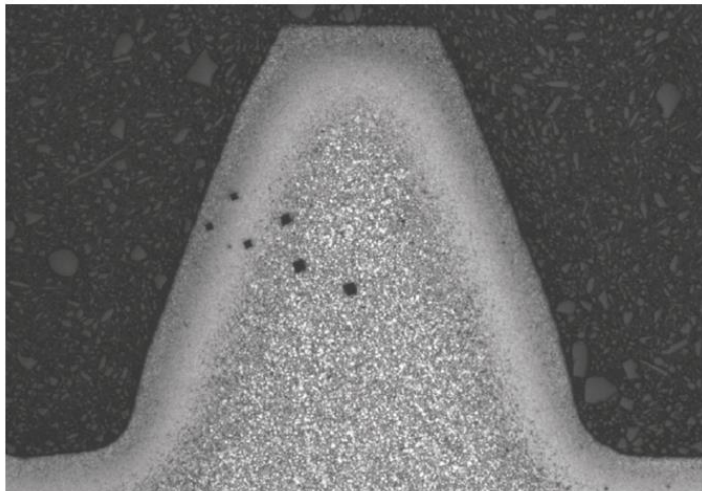
- $C_s$  = concentrazione di superficie di un elemento nel gas che diffonde nella superficie (atomi/m<sup>3</sup>)
- $C_0$  = concentrazione iniziale uniforme di un elemento nel solido (atomi/m<sup>3</sup>)
- $C_x$  = concentrazione di un elemento a distanza  $x$  dalla superficie al tempo  $t_1$  (atomi/m<sup>3</sup>)
- $x$  = distanza dalla superficie (m)
- $D$  = diffusività del soluto (m<sup>2</sup>/s)
- $t$  = tempo (s)

$$\frac{C_s - C_x}{C_s - C_0} = \text{erf} \left( \frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right)$$



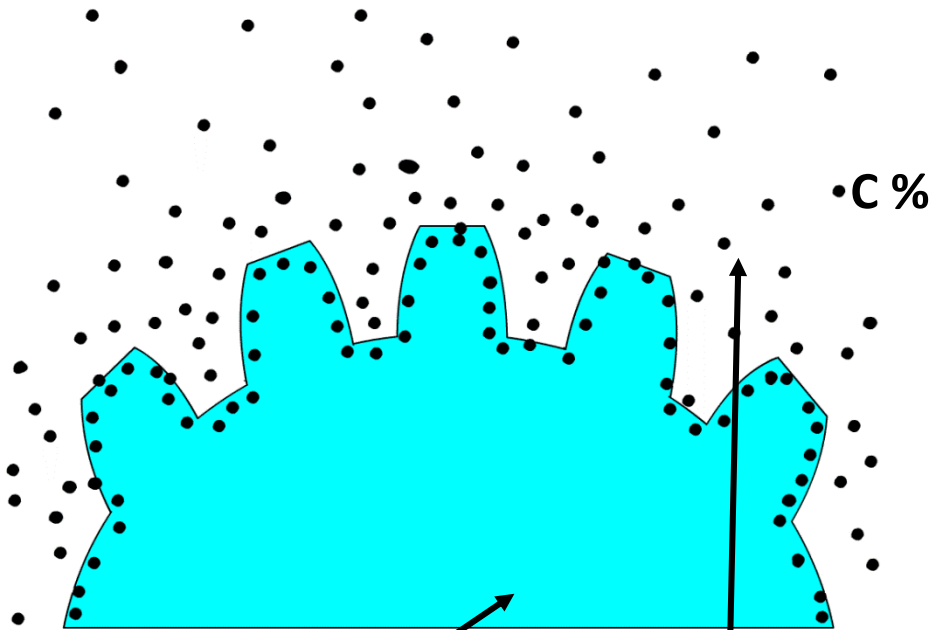
## Applicazioni Industriali di Diffusione – Tempra

- Elementi striscianti e rotanti necessitano di superfici dure per evitare l'usura
- La superficie di queste parti è temprata per **carburazione**
- Gli elementi in acciaio sono posti ad elevata temperatura (927 °C) in un'atmosfera di gas idrocarburo (CH<sub>4</sub>)
- Il carbonio diffonde nella superficie del ferro e riempie lo spazio interstiziale rendendolo più duro



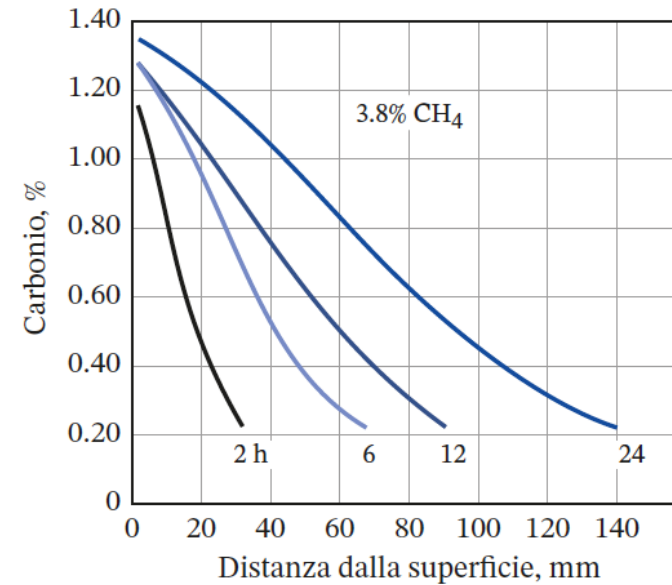
La Figura mostra il dente di un ingranaggio temprato: I punti neri sono segni di indentazione dovuti alle prove di durezza

# Cementazione



Parti in acciaio  
a basso tenore  
di carbonio

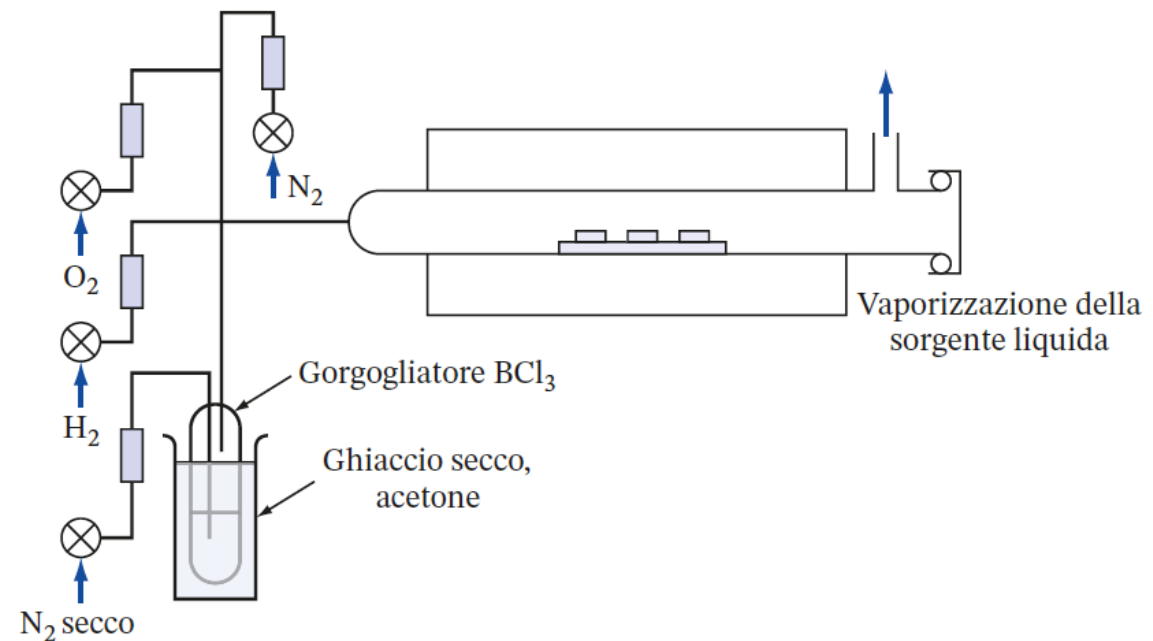
Atomi di  
carbonio  
diffusi



Gradienti di carbonio  
nei metalli cementati

## Diffusione di Impurezze nel Wafer di Silicio

- Le impurezze possono diffondere nel wafer di silicio per cambiare le sue caratteristiche elettriche
- Utilizzata nei circuiti integrati
- Il wafer di silicio è esposto ad un vapore di impurezze a 1100 °C in una fornace a tubo di
- La concentrazione delle impurezze in ogni punto dipende dalla profondità e dal tempo di esposizione



## Effetto della Temperatura sulla Diffusione

- La dipendenza della velocità di diffusione dalla temperatura è data da

$$D = D_0 e^{\frac{-Q}{RT}}$$

- $\ln D = \ln D_0 - \frac{Q}{RT}$

- $\log_{10} D = \log_{10} D_0 - \frac{Q}{2.303RT}$

D = diffusività, m<sup>2</sup>/s

D<sub>0</sub> = costante di proporzionalità, m<sup>2</sup>/s

Q = energia di attivazione delle specie diffuse, J/mole

R = costante dei gas = 8.314 J/mole·K

T = temperatura, K

## Effetto della Temperatura sulla Diffusione - Esempio

- Se la diffusività è nota a due temperature, possono essere risolte due equazioni per  $Q$  e  $D_0$
- *Esempio:* La diffusività degli atomi di argento nell'argento è  $1 \times 10^{-17}$  a  $500^\circ\text{C}$  e  $7 \times 10^{-13}$  a  $1000^\circ\text{C}$

Quindi, 
$$\frac{D_{1000}}{D_{500}} = \frac{\exp(-Q/RT_2)}{\exp(-Q/RT_1)} = \exp\left(\frac{-Q}{R}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)\right)$$

$$\frac{7 \times 10^{-13}}{1 \times 10^{-17}} = \exp\left(-\frac{Q}{R}\left(\frac{1}{1273} - \frac{1}{773}\right)\right)$$

**Risolvendo per l'energia di attivazione  $Q$**

$$Q = 183\text{KJ} / \text{mol}$$

# Valori di Diffusività per Alcuni Metalli in Funzione di T

