

# 6. Diffusione, recupero e ricristallizzazione

---

## 6.1 Introduzione

## 6.2 Diffusione

- effetto della temperatura, legge di Arrhenius
- energia termica, equazione di Boltzmann

## 6.3 Meccanismo della diffusione nei solidi

- diffusione per vacanza, energia di attivazione, effetto reticolo
- coefficiente di diffusione, effetto della temperatura

## 6.4 Processi di ricottura

- recupero
- ricristallizzazione

## 6.5 Riassunto

## 6.6 Domande di verifica

## 6.1 Introduzione

---

La diffusione è un processo di trasporto che avviene

- nei gas (es. aria).
- nei liquidi (es. acqua)
- nei solidi

Che cosa succede...

- se si spruzza profumo in un angolo di una stanza ?
- se si aggiunge zucchero nel café ?
- se un bimetallo rame/oro viene portato a temperature elevate ?

**Domanda:** qual'è la forza motrice che fa accadere la diffusione ?

## 6.2 Diffusione nello stato solido

---

Diffusione nello stato solido è il spostamento di atomi (nei metalli), ioni (nei cristalli ionici) o molecole (nei polimeri) nel materiale.

Il processo di diffusione è importante per diverse applicazioni tecniche

- trattamento termico dei metalli e delle leghe
- manifattura di ceramici
- produzione di transistori (semiconduttori)
- conduttività elettrica dei materiali ceramici
- degrado dei polimeri

La conoscenza dei processi di diffusione è alla base per capire molti processi tecnologici dei materiali metallici (es. ricristallizzazione, processi di

La diffusione avviene per omogenizzare differenze di concentrazione

## 6.2 Equazione di Arrhenius – effetto della T

---

Atomi in un materiale sono sempre in vibrazione (moto Browniano). Questo movimento aumenta esponenzialmente con la temperatura T. Era il chimico svedese Arrhenius (1859 – 1927) che aveva scoperto questo fenomeno.

La diffusione, espresso con il coefficiente della diffusione D, dipende della temperatura secondo **l'equazione di Arrhenius**:

$$D = D_0 \exp (-Q / RT)$$

D coefficiente di diffusione

$D_0$  coefficiente di diffusione standard

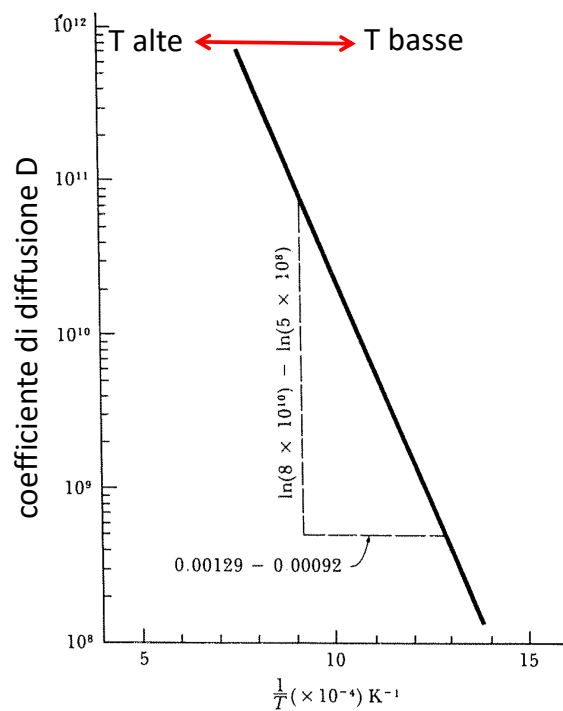
Q energia di attivazione per il cambio di posto di un atomo

R costante di gas

T temperatura in K

**Domanda:** dove avevamo già conosciuto questa equazione ?

## 6.2 Equazione di Arrhenius – forma logaritmica



Un'equazione esponenziale come quella di Arrhenius può essere rappresentata in forma logaritmica – diventa una funzione lineare

$$\ln D = \ln D_0 - Q / RT$$

$$y = a + b * x$$

dove  $x = 1/T$

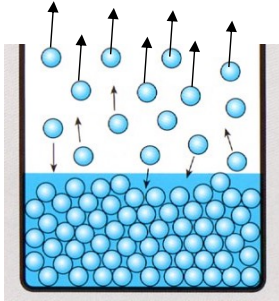
$b = -Q/R$  pendenza

Un diagramma con  $\ln D$  vs  $1/T$  risulta in una linea retta con **pendenza  $-Q/R$** , dove  $Q$  è l'energia di attivazione per cambiare posto.

## 6.2 Energia di attivazione Q

---

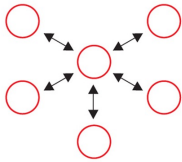
Ogni reazione o processo fisico e chimico è controllato dall' energia di attivazione.



La trasformazione di acqua liquida in vapore avviene alla temperatura di ebollizione (100 °C).

**Domanda:**

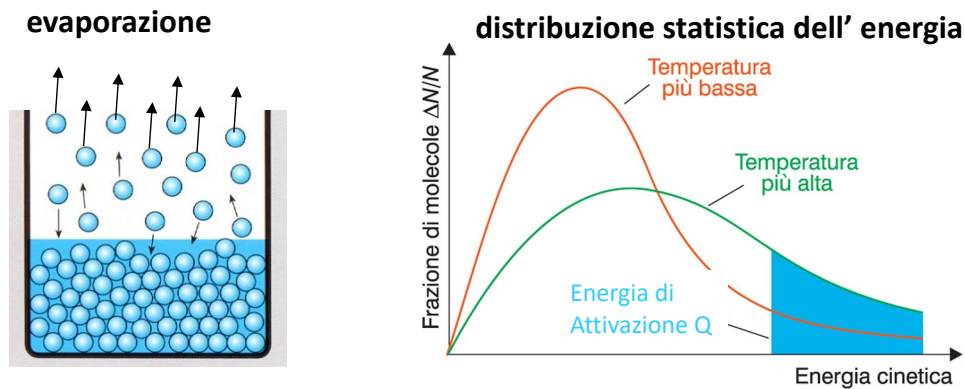
Cosa succede con l'acqua in un bicchiere a T di 25 °C ?



Le molecole di H<sub>2</sub>O in superficie sono meno legati in confronto con l'interno del liquido. La loro energia è più alta.

## 6.2 Energia di attivazione - Boltzmann

L'energia delle molecole H<sub>2</sub>O non è identico ma distribuita in maniera statistica.



La **probabilità** che un atomo in un materiale a temperatura T abbia un energia E più alta di quella media  $E_m$  è proporzionale a  $\exp(-[E-E_m]/kT)$

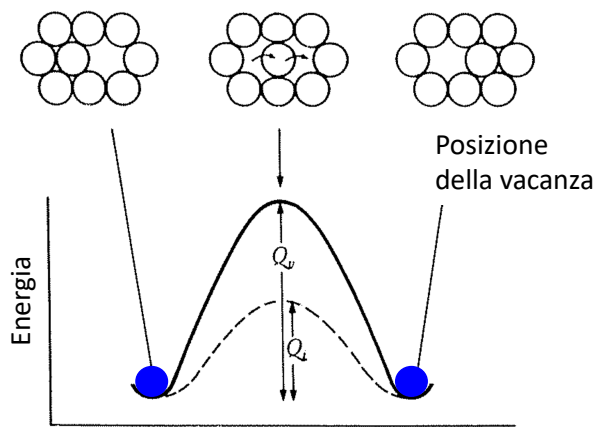
La frazione di atomi  $\Delta N/N$  con energia maggiore dell' energia di attivazione Q diventa:  $\Delta N/N = C * \exp(-Q/RT)$

Questa equazione è uguale per il numero delle vacanze e per la diffusione D.

## 6.3 Diffusione per vacanza

---

Atomi che si trovano su un punto di reticolo (atomi di matrice o atomi sostituzionali) non possono diffondere se non in presenza di vacanze.



**Diffusione** – sul livello atomico – è lo scambio di posto di un atomo nel reticolo cristallino.

L'atomo che diffonde deve passare tra due atomi del reticolo, questo richiede energia -> **energia di attivazione Q**.

## 6.3 Diffusione per vacanza (atomi sostituzionali)

---

Atomo che diffonde / Matrice	Q (J/mol)	Coeff. D
Pb in Pb (cfc)	108400	$1.3 \cdot 10^{-4}$
Al in Al (cfc)	134800	$1.0 \cdot 10^{-5}$
Cu in Cu (cfc)	206350	$3.6 \cdot 10^{-5}$
Fe in Fe (cfc)	279200	$6.5 \cdot 10^{-5}$
Fe in Fe (ccc)	246550	$4.1 \cdot 10^{-4}$
W in W (ccc)	599850	$1.9 \cdot 10^{-4}$
Ni in Cu	242350	$2.3 \cdot 10^{-4}$
Cu in Ni	257450	$6.5 \cdot 10^{-5}$
Au in Ag	190450	$2.6 \cdot 10^{-5}$
Ag in Au	168300	$7.2 \cdot 10^{-5}$

**Domanda:** da quale parametro dipende l'energia di attivazione Q ?

## 6.3 Diffusione per vacanza (atomi sostituzionali)

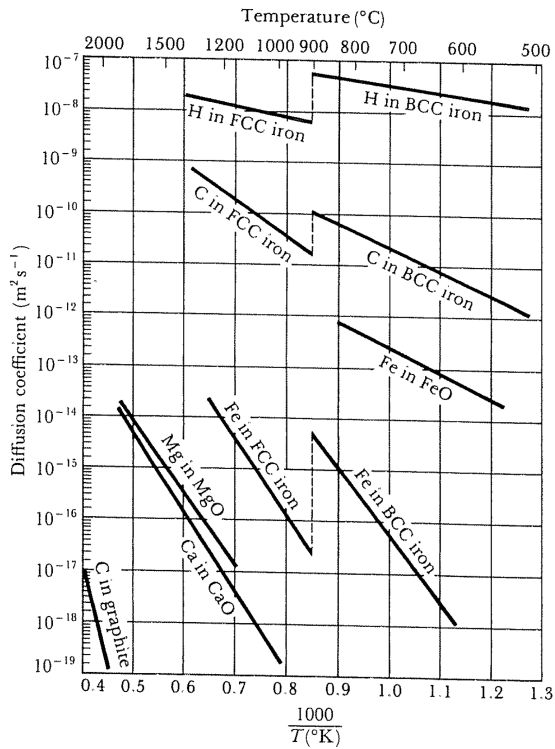
---

Atomo che diffonde / Matrice	Q (J/mol)	Coeff. D
Fe in Fe (cfc)	279200	$6.5 \cdot 10^{-5}$
Fe in Fe (ccc)	246550	$4.1 \cdot 10^{-4}$

**Domanda:** come cambiano l'energia di attivazione Q e il coefficiente di diffusione D del ferro andando dal reticolo cfc a ccc ?

**Spiegare** l'effetto del reticolo cristallino sull'energia di attivazione Q e il coefficiente di diffusione D del ferro.

## 6.3 Coefficiente di diffusione



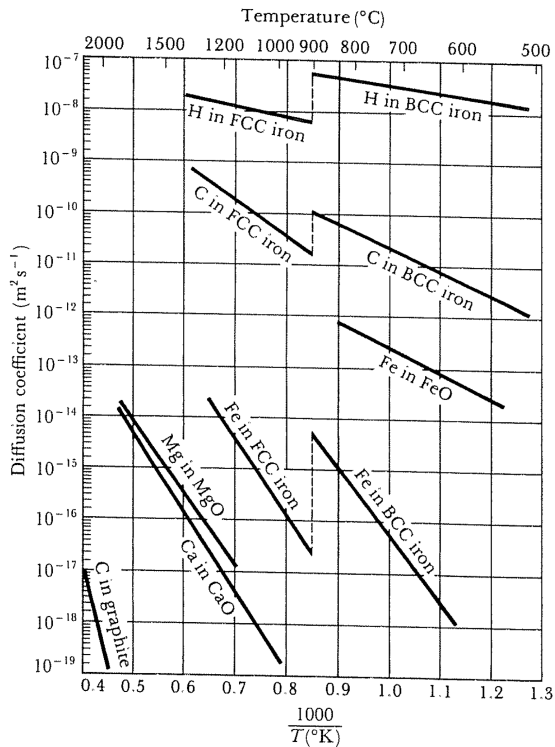
### Domanda:

Quali sono i parametri che influiscono sul coefficiente di diffusione (matrice ferro) ?

Primo passo: osservare e descrivere

Secondo passo: spiegare i fenomeni

## 6.3 Coefficiente di diffusione



### Effetto della temperatura T

Diffusione aumenta all' aumentare della T

### Effetto della dimensione dell' atomo

atomi piccoli hanno diffusione più veloce  
( $H > C > Fe$ )

### Effetto del reticolo cristallino

Diffusione sempre più veloce nel CCC

### Domanda:

Perché la diffusione del C è 6 ordine di grandezza maggiore nel ferro rispetto nella grafite ?

## 6.3 Diffusione stazionaria – prima legge di Fick

---

Per condizioni di diffusione stazionaria (senza variazione nel tempo), la velocità di diffusione (flusso J) risulta :

$$J = - D * \Delta c / \Delta x$$

$\Delta c / \Delta x$  gradiente di concentrazione

D coefficiente di diffusione

Il segno negativo risulta perché la diffusione da luogo ad un flusso da zone con concentrazione c alte a quelle con concentrazione basse.

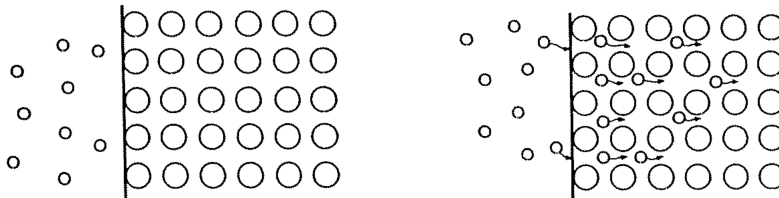
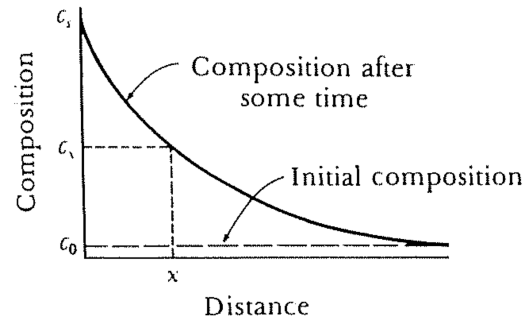
## 6.3 Diffusione non stazionaria

Per condizioni di diffusione non stazionaria (con variazione della concentrazione  $c$  colt tempo) la velocità di diffusione è dato dall' equazione differenziale:

$$dc/dt = D * (dc^2/dx^2)$$

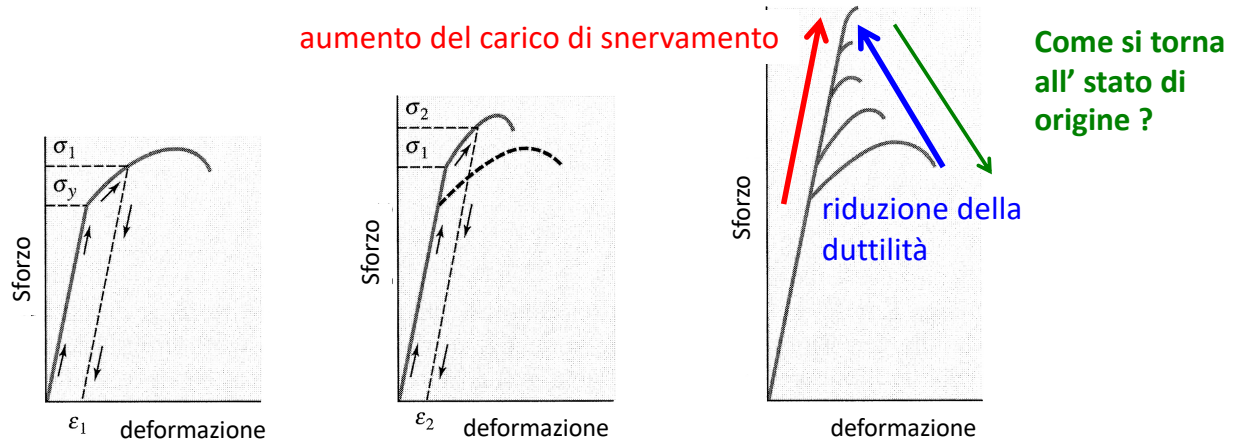
$$(c_s - c_x) = (c_s - c_0) * \text{erf}(x/2 \sqrt{Dt})$$

- $c_s$  conc. costante in superficie ( $x = 0$ )
- $c_0$  conc. costante nel materiale all' inizio
- $c_x$  conc. alla posizione  $x$  al tempo  $t$
- $t$  tempo
- $D$  coefficiente di diffusione



## 6.4 Eliminare l'incrudimento

La deformazione a freddo dei metalli è possibile solamente nel campo della deformazione plastica, cioè  $\sigma > \sigma_s$ . Questo processo è accompagnato con uno scorrimento delle dislocazioni e un aumento forte del numero delle dislocazioni.

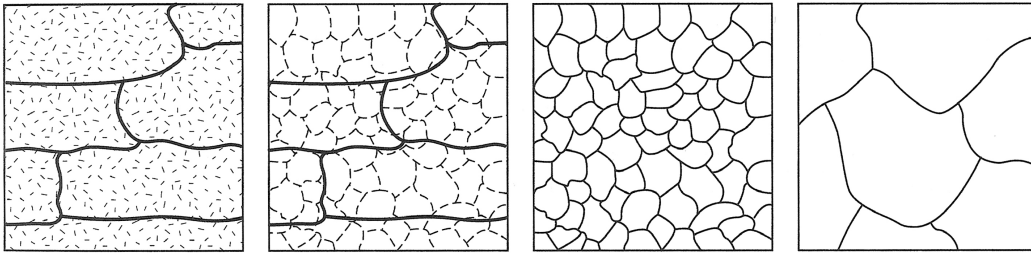


Una **lavorazione a freddo** porta sempre ad un **aumento della resistenza** ma anche ad **una diminuzione della duttilità**.

## 6.4 Processi durante la ricottura

---

Dopo una deformazione a freddo i materiali metallici sono incruditi. I grani sono fortemente deformati e contengono tantissime dislocazioni (a).



(a)

(b)

(c)

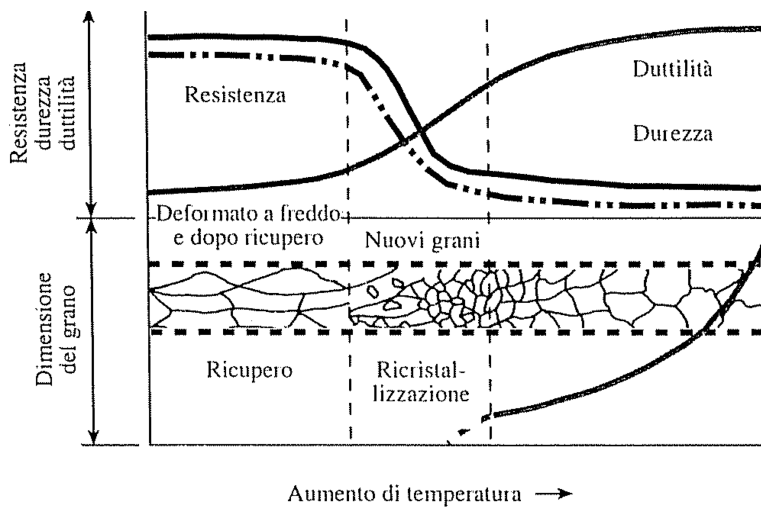
(d)

I processi di ricottura (ri)portano il materiale metallico passo per passo al suo stato di origine non-deformato. Questi passi sono (a secondo della temperatura)

- ricupero (b)
- ricristallizzazione (c)
- crescita dei grani (d)

## 6.4 Effetto della ricottura

Durante la ricottura le proprietà meccaniche dei materiali metallici cambiano: diminuisce la resistenza e la durezza, aumenta la duttilità.



**Ricupero:**  
elimina le tensioni interne

**Ricristallizzazione:**  
Formazione dei nuovi grani partendo dai nuclei.

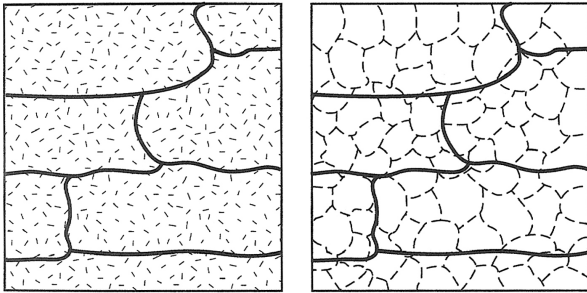
**Crescita dei grani**  
“i grandi mangiano i piccoli”

Solamente una **ricristallizzazione** porta ad una **forte riduzione della resistenza** e ad **un aumento della duttilità**.

## 6.4 Ricupero

---

Dopo una deformazione a freddo i materiali metallici sono incruditi. I grani sono fortemente deformati e contengono tantissime dislocazioni (a).



(a)

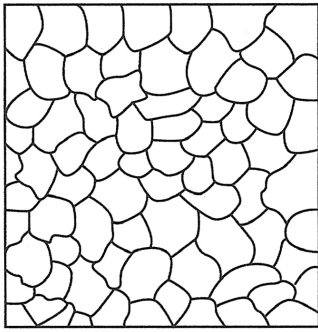
(b)

Nel primo passo del ricupero l'energia elevata (sotto forma di calore) permette un raggruppamento (poligonizzazione) delle dislocazioni (b). Il numero di dislocazioni rimane invariato, così anche le proprietà meccaniche.

Viene invece ristabilito la conducibilità elettrica (importante per fili di rame o di alluminio dopo la trafilatura).

## 6.4 Ricristallizzazione

---



(c)

### Condizioni per la ricristallizzazione

- 1) temperatura  $T > T_{ricr}$
- 2) materiale almeno 30% deformato a freddo

### La ricristallizzazione avviene in due passi consecutivi

- 1) nucleazione dei nuovi grani
- 2) crescita dei nuovi grani

**Domanda:** nella luce dei processi di nucleazione e di crescita – perché devono essere soddisfatte entrambi le due condizioni ?

Dopo una **ricristallizzazione** il metallo riacquisisce le sue proprietà meccaniche di primo della deformazione a freddo.

## 6.4 Ricristallizzazione - $T_{\text{ricr}}$

---

### Temperatura di ricristallizzazione (metalli deformati a freddo)

metallo	$T_{\text{fus}}$	$T_{\text{ricr}}$
Sn	232	$< 20^{\circ}\text{C}$
Pb	327	$< 20^{\circ}\text{C}$
Zn	420	$< 20^{\circ}\text{C}$
Al	660	150
Mg	650	200
Cu	1085	250
Fe	1538	450
Ni	1453	600
Mo	2610	900
W	3410	1200

**Domanda:**

Qual'è la relazione tra temperatura di ricristallizzazione e temperatura di fusione ?

**Domanda:**

Come si spiega questa relazione ?

**Domanda:**

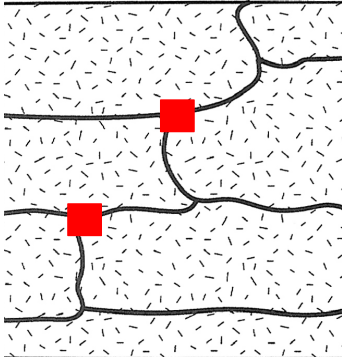
I metalli Sn, Pb e Zn possono essere induriti per lavorazione a freddo ?

A temperature  $T > T_{\text{ricr}}$  la diffusione è abbastanza alta per permettere la crescita dei grani

## 6.4 Ricristallizzazione – nucleazione

---

La nucleazione dei nuovi grani è un processo non spontaneo che richiede molta energia immagazzinata nel materiale. Questa energia è contenuta nelle dislocazioni che si sono create dopo una deformazione forte (> 30%).



(a)

I nuovi **nuclei** (con reticolo cristallino) si formano preferenzialmente ai bordi di grano.

Dopo la formazione dei nuclei questi crescono tramite il processo di diffusione.

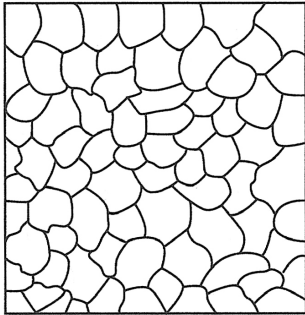
### Domanda:

perché i nuovi nuclei si formano preferenzialmente ai bordi di grano ?

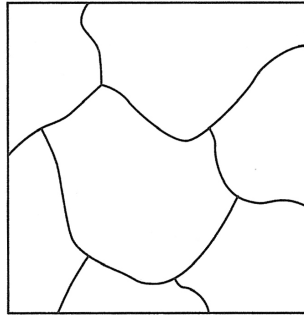
## 6.4 Crescita dei grani

---

Quando un materiale metallico viene tenuto per (molto) lungo tempo a  $T > T_{ricr}$  i grani iniziano a crescere (d).



(c)



(d)

### Domanda:

perché i grani grossi si creano spontaneamente in materiali metallici ?

## 6.5 Riassunto

---

La diffusione è un processo che occorre nei gas, liquidi e nei solidi (metalli). La tendenza di base è di equilibrare concentrazioni diversi.

La velocità di diffusione cresce esponenzialmente con la temperatura (legge di Arrhenius) e viene controllata dall'energia di attivazione  $Q$ .

Per eliminare gli effetti di una lavorazione a freddo, cioè l'indurimento del materiale, questo deve essere portato a temperature sufficientemente alte, sopra la temperatura di ricristallizzazione.

La ricristallizzazione occorre in due fasi: la nucleazione di nuovi grani e la loro crescita. Per la nucleazione serve energia immagazzinata (dislocazioni, 30% di deformazione a freddo), per la crescita serve una temperatura sufficientemente alta per la diffusione degli atomi (temperatura  $T > T_{\text{ricr}}$ )

## 6.6 Domande

---

- Spiegare perché un materiale metallico dopo una lavorazione a freddo intensa si comporta molto resistente e poco duttile.
- Spiegare perché in un materiale metallico non-deformato anche portata a temperature elevate non occorre nessuna ricristallizzazione.
- Spiegare perché metalli come Sn e Pb non possono essere incruditi tramite deformazione a freddo.
- Perché in un ferro con reticolo CCC la velocità di diffusione è molto più alta rispetto al ferro con reticolo CFC (a parità di temperatura) ?
- Perché la temperatura di ricristallizzazione si può stimare con  $0.4 * T_{fus}$  ?