

P. Ferro, A. Tiziani

**MATERIALI METALLICI
e LABORATORIO**

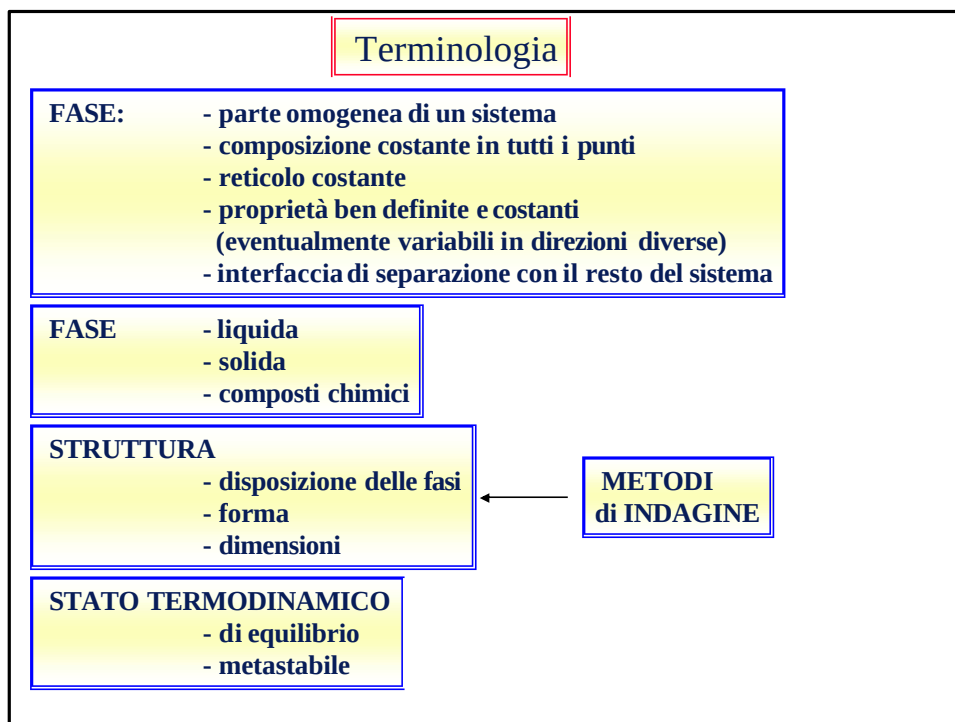
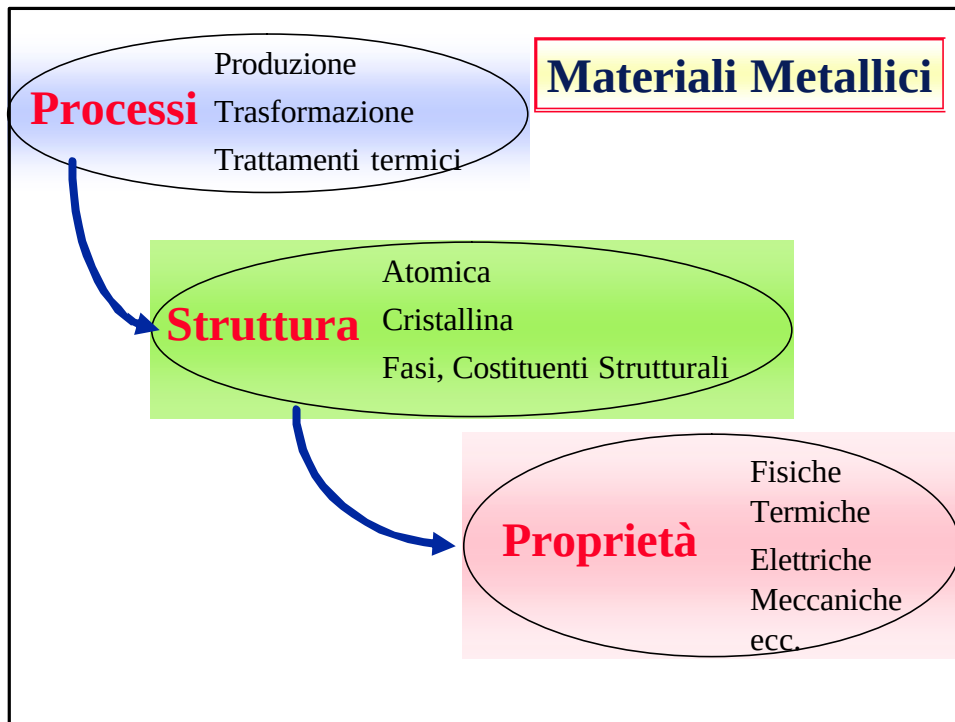
**Soluzioni solide
Diffusione allo stato solido**

A.A. 2008/2009

2° Anno Ingegneria Gestionale - Nuovo Ordinamento

- Terminologia
- Richiamo ai difetti puntiformi
- Concetto di soluzione solida
- Limite di solubilità

- “Mobilità” degli atomi allo stato solido
- Meccanismi diffusivi
- La prima legge di Fick
- Coefficienti di diffusione
- La seconda legge di Fick
- Processi diffusivi di interesse applicativo



Termodinamica

Misure di
PRESSIONE, volume, TEMPERATURA, COMPOSIZIONE CHIMICA
specificano lo **STATO DEL SISTEMA**

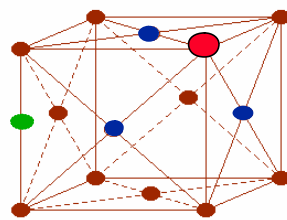
Un sistema non disturbato
raggiungerà l'**EQUILIBRIO**
e tutte le sue proprietà rimarranno invariate nel tempo

I Principio
L'**ENERGIA INTERNA** di un **SISTEMA**
è funzione solo dello stato termodinamico

E' possibile prevedere lo stato di equilibrio del sistema:
in ogni evento spontaneo
l'**ENERGIA LIBERA (G) DIMINUISCE**

Difetti puntiformi

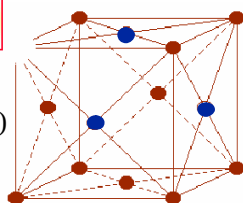
atomo
interstiziale



atomo sostituzionale

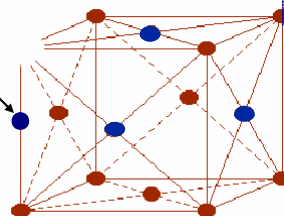
Schottky

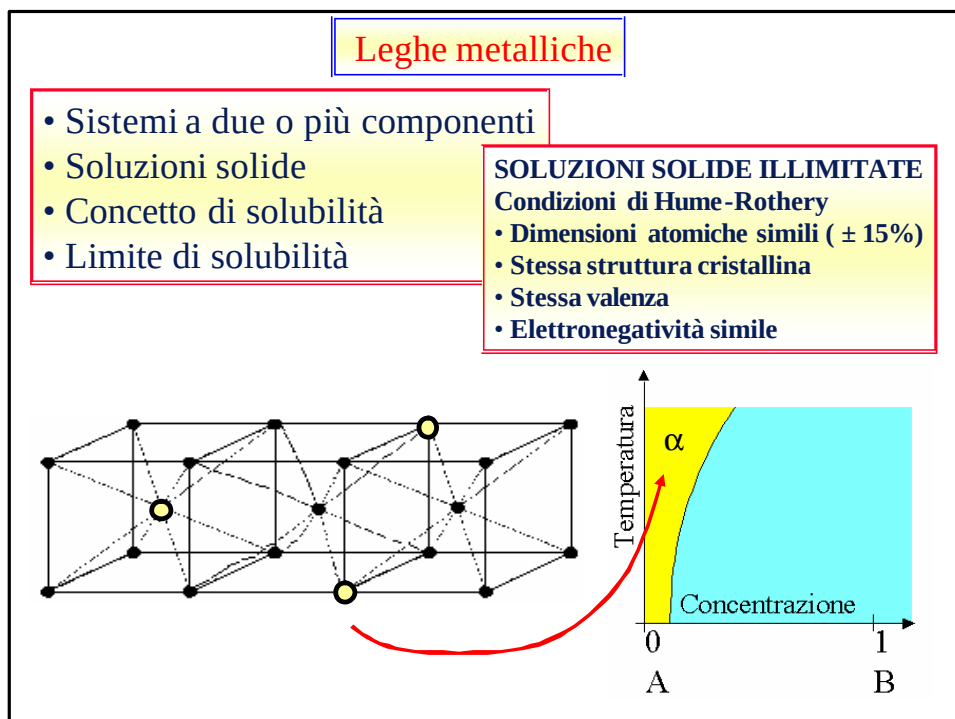
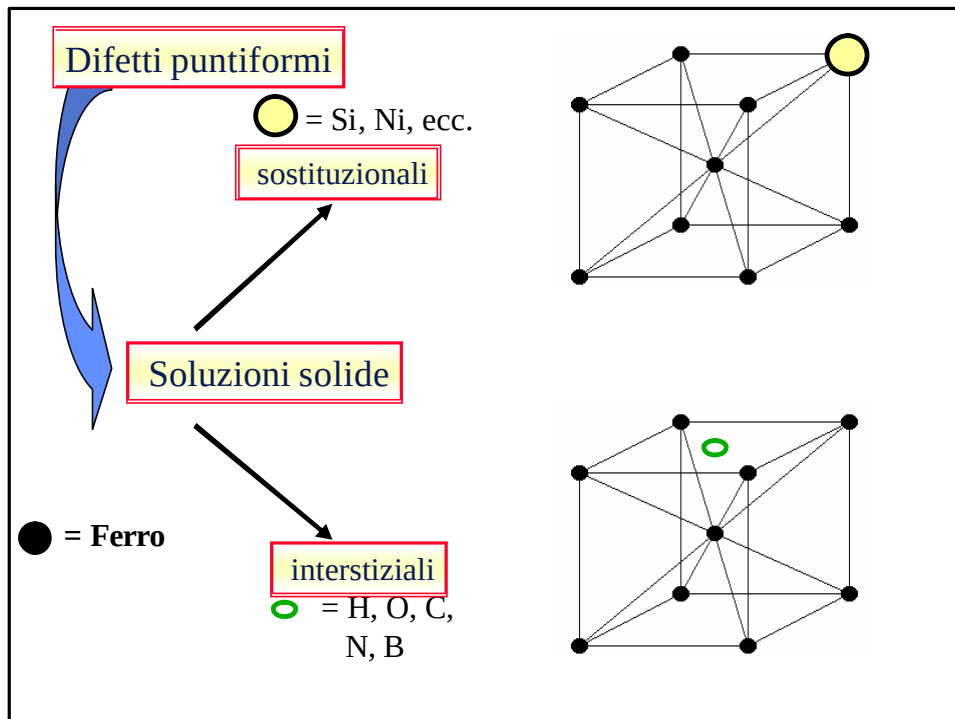
vacanza



$$C_v = \exp(-\Delta G_v/RT)$$

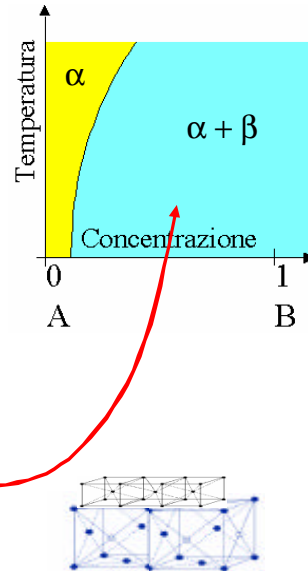
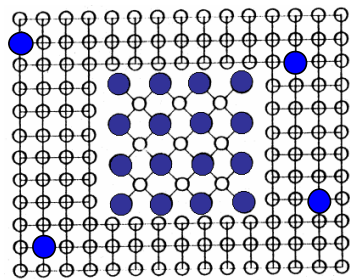
Frenkel





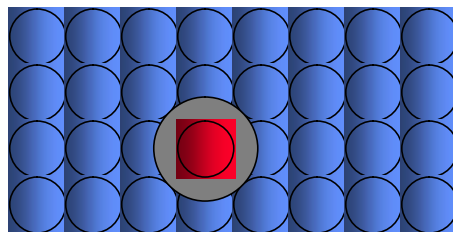
Leghe metalliche

- Soluzioni sovrasature
- Fenomeni di precipitazione
- Miscele di fasi

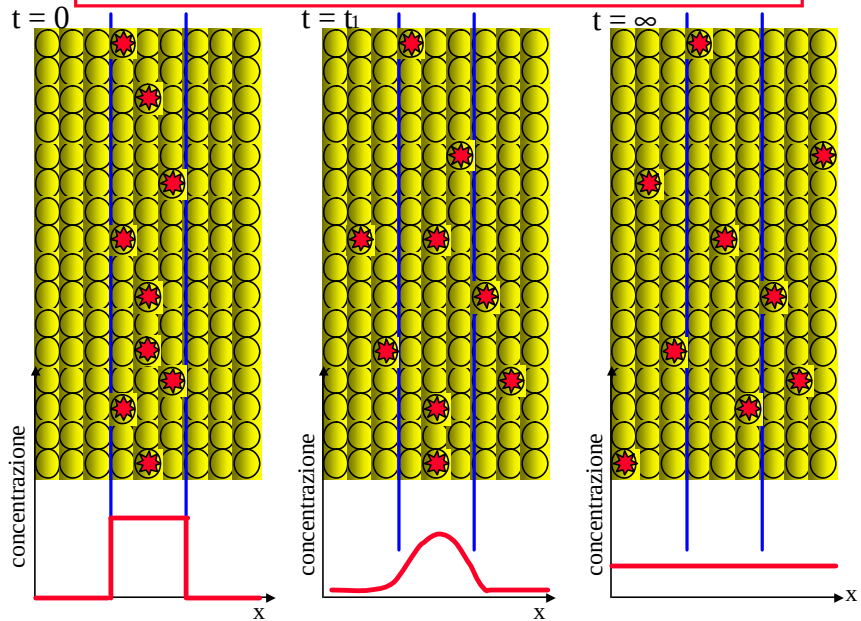


La diffusione allo stato solido

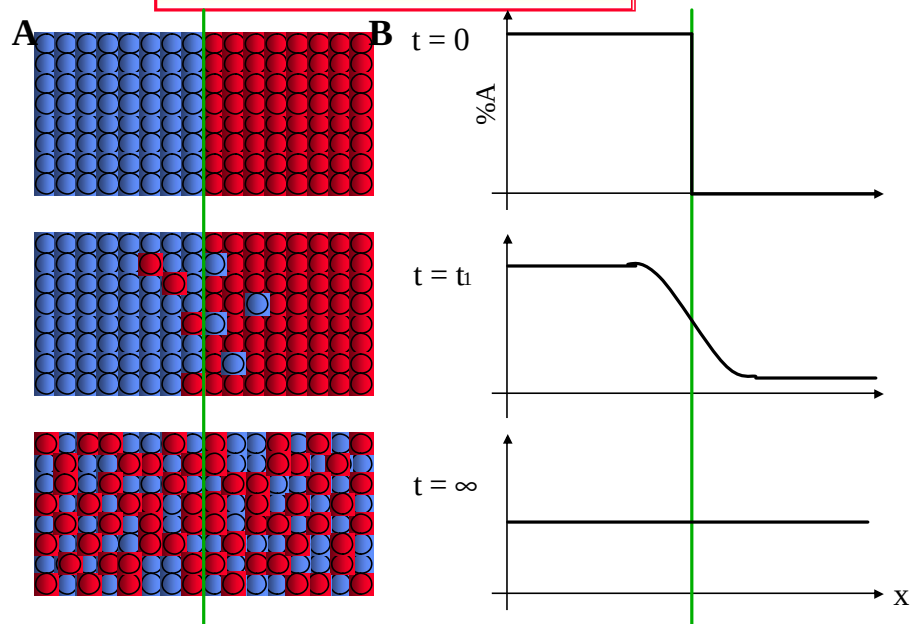
- Mobilità atomica:**
- effetto della temperatura
 - velocità
 - fluttuazioni energetiche
 - movimenti casuali
 - natura statistica



La diffusione nei metalli puri - Autodiffusione

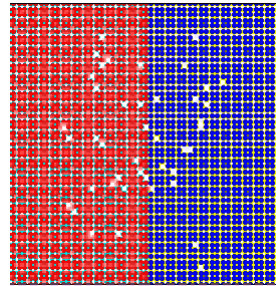


La diffusione allo stato solido



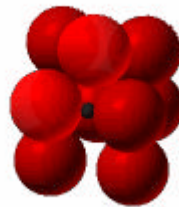
Simulazione della diffusione

- simulazione della diffusione attraverso l'interfaccia:
- la velocità della diffusione sostituzionale dipende da:
 - concentrazione di vacanze
 - frequenza del salto (T).



Simulazione del moto degli interstiziali

- si applica alle impurezze interstiziali.
- più rapida della diffusione delle vacanze.
- Simulazione:
 - mostra il movimento di un piccolo atomo (grigio) da un sito interstiziale ad un altro in una struttura BCC.



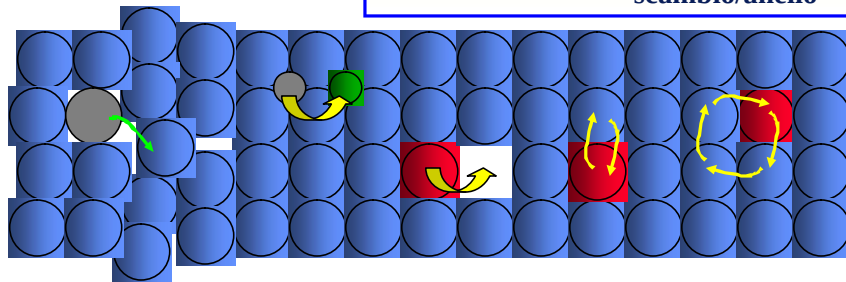
La diffusione allo stato solido

Diffusione

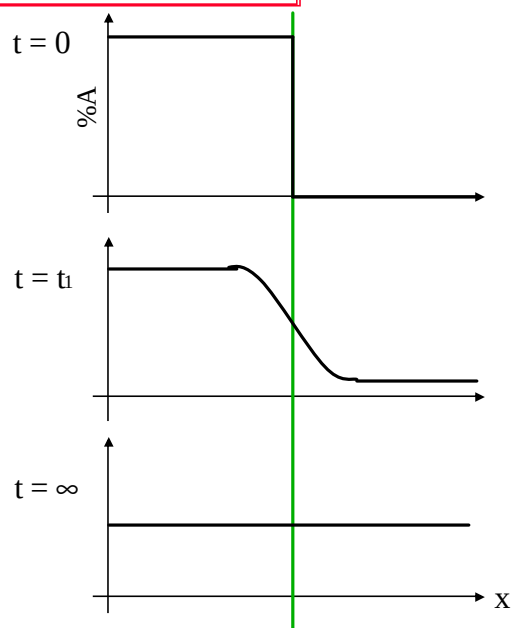
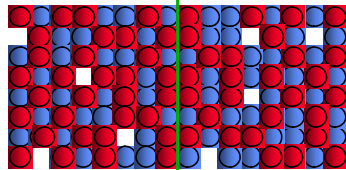
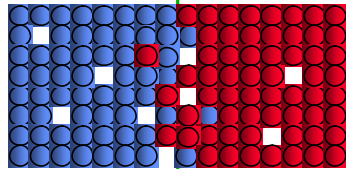
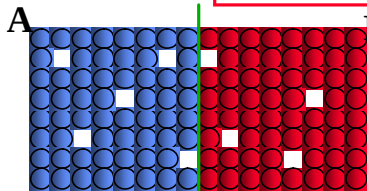
- volumetrica
- superficiale
- a bordo grano

Meccanismi di diffusione volumetrica

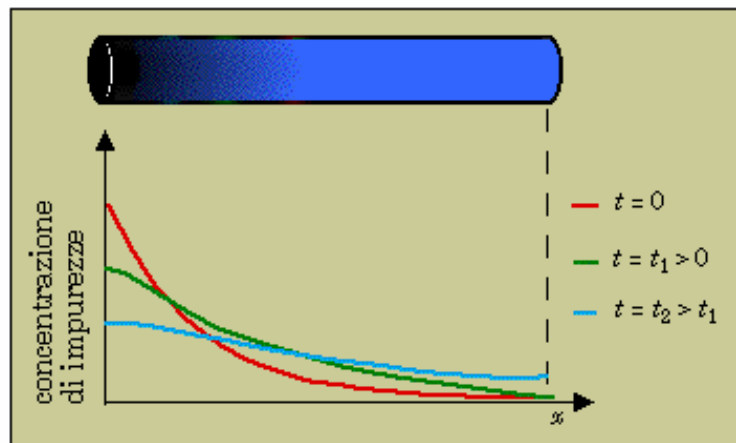
- vacanze
- interstiziali
- autointerstiziali
- scambio/anello



La diffusione allo stato solido



La diffusione allo stato solido

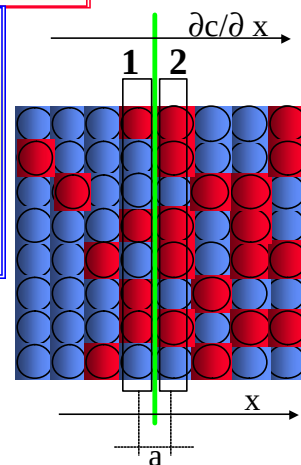


La diffusione allo stato solido

Prima legge di Fick

- la concentrazione c varia solo in x
- gradiente di concentrazione infinitesimo
- flusso stazionario ($dc/dt = 0$)
- movimento degli atomi: “salti” tra posizioni vicine
- frequenza indipendente dalla concentrazione
- temperatura costante e uniforme
- “salti” in direzioni casuali

N = numero totale atomi su un piano
 c_1, c_2 = concentrazione degli atomi di soluto nei piani 1 e 2 ($c_1 < c_2$)
 $n_1 = c_1 \cdot N$ = atomi di soluto nel piano 1
 $n_2 = c_2 \cdot N$ = atomi di soluto nel piano 2
 f = frequenza dei salti **attraverso la superficie**
 $f \cdot n_1$ = atomi di soluto che lasciano il piano 1 nell'unità di tempo



$$\frac{1}{2} f \cdot (n_1 - n_2) = \frac{N}{2} f \cdot (c_1 - c_2) = -\frac{N}{2} \cdot f \cdot a \cdot \frac{\partial c}{\partial x}$$

FLUSSO DIFFUSIVO

La diffusione allo stato solido

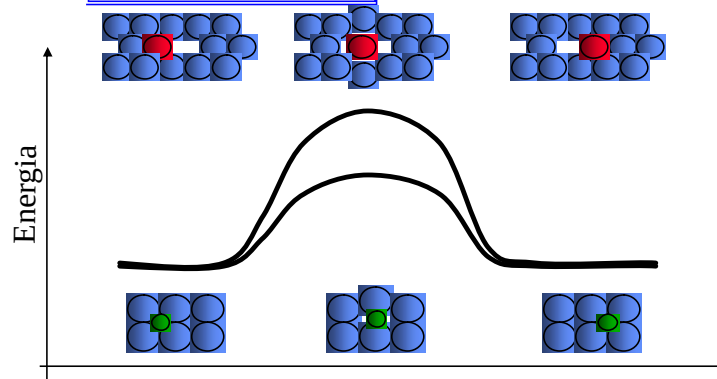
Prima legge di Fick

$$J = -D \cdot \frac{\partial c}{\partial x}$$

[n° atomi/m²·s]

$$D = D_0 \cdot \exp(-Q/R \cdot T)$$

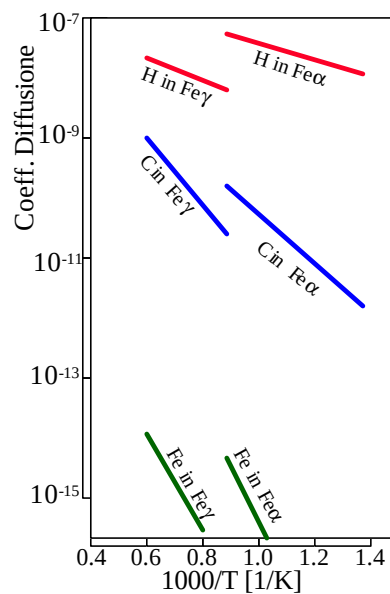
D = coefficiente di diffusione
 D₀ = costante legata al materiale
 Q = energia di attivazione
 R = costante dei gas
 T = temperatura [K]



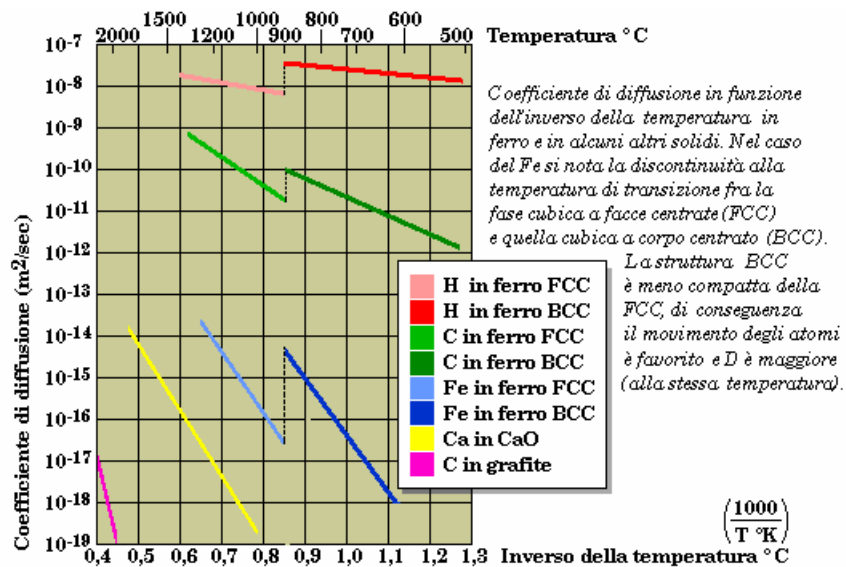
La diffusione allo stato solido

$$D = D_0 \cdot \exp(-Q/R \cdot T)$$

Sistema	Q [J/mole]	D ₀ [m²/s]
C in Fe _γ	137.850	0.23·10 ⁻⁴
C in Fe _α	87.570	0.011·10 ⁻⁴
N in Fe _γ	144.970	0.0034·10 ⁻⁴
N in Fe _α	76.680	0.0047·10 ⁻⁴
H in Fe _γ	43.160	0.0063·10 ⁻⁴
H in Fe _α	15.080	0.0012·10 ⁻⁴
Au in Au	183.520	0.13·10 ⁻⁴
Al in Al	134.920	0.10·10 ⁻⁴
Fe in Fe _γ	279.470	0.65·10 ⁻⁴
Fe in Fe _α	246.790	4.1·10 ⁻⁴
Ni in Cu	242.600	2.3·10 ⁻⁴
Cu in Ni	257.690	0.65·10 ⁻⁴
Zn in Cu	183.940	0.78·10 ⁻⁴
Ni in Fe _γ	268.160	4.1·10 ⁻⁴

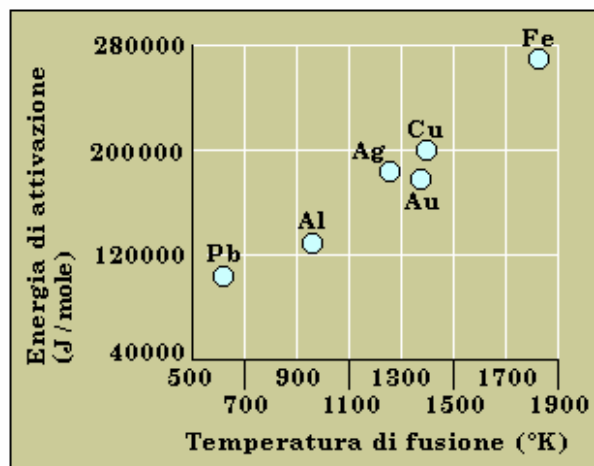


La diffusione allo stato solido



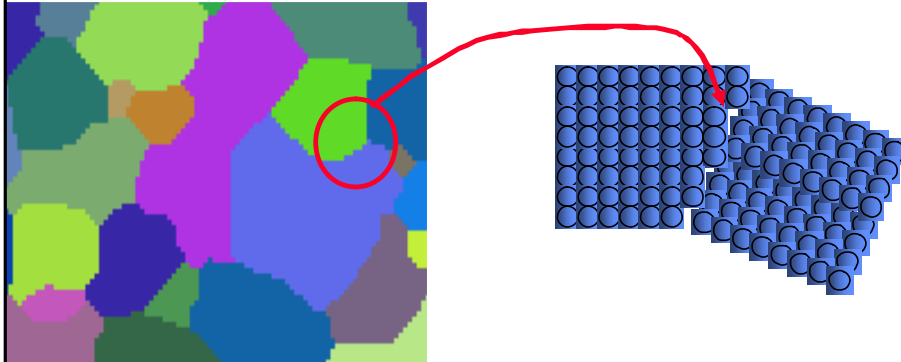
La diffusione allo stato solido

Energia di attivazione:
effetto delle caratteristiche atomiche e molecolari



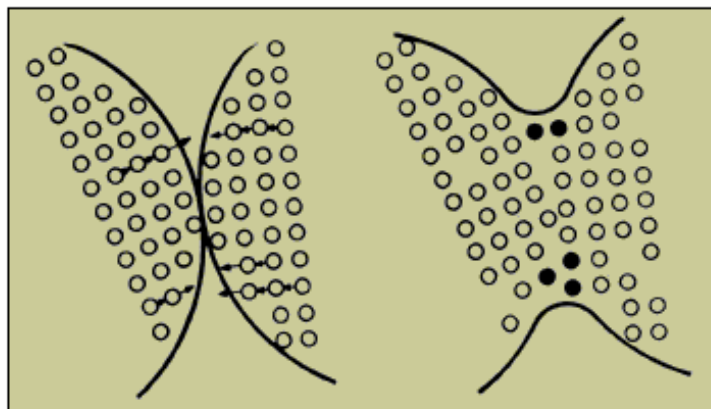
La diffusione allo stato solido

Diffusione	Th in W	Ag in Ag
- superficiale	$0.47 \cdot 10^{-4} \exp(-278216/RT)$	$0.068 \cdot 10^{-4} \exp(-37291/RT)$
- a bordo grano	$0.74 \cdot 10^{-4} \exp(-377100/RT)$	$0.240 \cdot 10^{-4} \exp(-95322/RT)$
- volumetrica	$1.00 \cdot 10^{-4} \exp(-502800/RT)$	$0.990 \cdot 10^{-4} \exp(-191483/RT)$



La diffusione allo stato solido

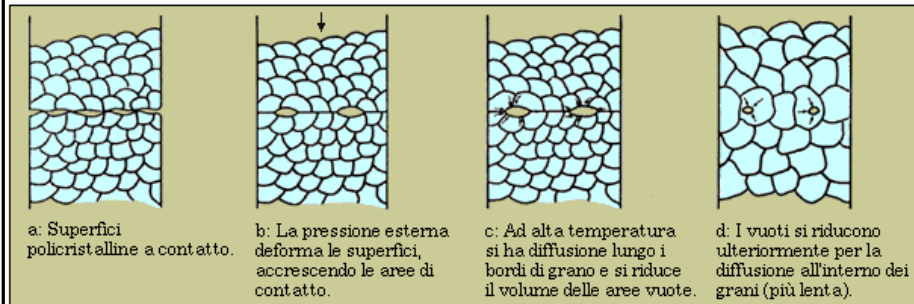
Esempio: la sinterizzazione



Processo di sinterizzazione. Gli atomi diffondono verso i punti di contatto fra le particelle e li uniscono creando un ponte.

La diffusione allo stato solido

Esempio: il processo di saldatura per “diffusion bonding”

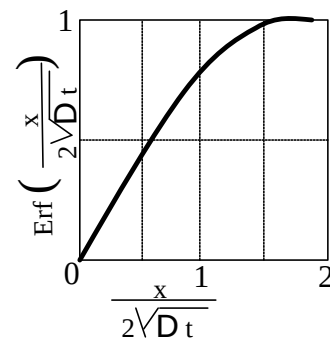
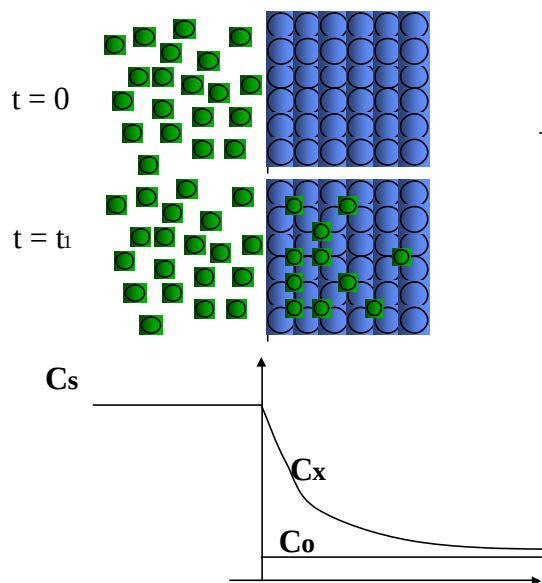


La diffusione allo stato solido

Seconda legge di Fick

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

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

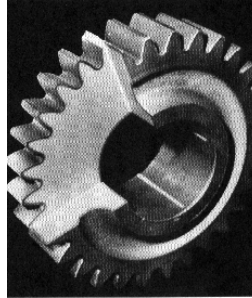


Processi che utilizzano la diffusione

- **Carbo-cementazione:**

- diffusione di atomi di carbonio nel ferro.

- esempio di diffusione interstiziale nella cementazione di una ruota dentata



- **Risultato:** aumento della resistenza a deformazione: gli atomi di carbonio bloccano i sistemi di scorrimento.

- aumento della resistenza a frattura: Gli atomi di carbonio inducono a compressione la superficie

