

Capítol 4 – SOLIDIFICACIÓ I DIFUSIÓ EN ESTAT SÒLID

DIFUSIÓ

La **difusió** és el mecanisme pel qual la matèria es transporta a través de matèria. En sòlids, els àtoms d'un material es mouen gràcies a les vibracions causades per la temperatura i a l'existència de vacants. Perquè la difusió en sòlids tingui lloc necessitem defectes en els materials.

La **densitat de flux** és el nombre d'àtoms N que difonen perpendicularment a través d'una superfície S d'un sòlid per unitat de temps t . $J = \frac{1}{S} \cdot \frac{dN}{dt} = \frac{\text{àtoms}}{m^2 \cdot s}$

○ Mecanismes de difusió

1. **Autodifusió:** és el moviment dels àtoms idèntics entre posicions reticulars de l'estructura cristal·lina del material. En els materials purs els àtoms de la xarxa poden moure's d'una posició a l'altra.
2. **Interdifusió:** en un aliatge els àtoms tendeixen a migrar des de regions de major concentració cap a les de menor concentració.
3. **Difusió per vacants o substitucional:** un àtom abandona la seva posició a la xarxa per ocupar una vacant pròxima i originant-ne una de nova. Es crea un corrent d'àtoms en un sentit i un de vacants en l'altre. La vibració tèrmica proporciona energia als àtoms per saltar cap a les vacants. La velocitat de difusió per vacants depèn de l'energia d'activació i del nombre de vacants existents.
4. **Difusió intersticial:** un àtom en posició intersticial es desplaça cap a un altre interstici sense moure permanentment cap altre àtom de la xarxa. Els àtoms que difonen han de ser molt més petits que els que formen la matriu. És més ràpida que la difusió per vacants perquè els intersticis existeixen sempre i no s'ha d'esperar a que un àtom els deixi buits.

○ Difusió en estat estacionari:

L'estat estacionari és donat quan el flux és independent al temps, quan la concentració no varia amb el temps. La difusió ve descrita per la primera llei de Fick:

"La densitat de flux (J) és proporcional al gradient de concentració". $J = -D \frac{dC}{dx}$ on $D = D_0 \cdot e^{-E_a/RT}$
 D és el coeficient de difusió o difusivitat (m^2/s) i és característica d'una substància a una temperatura determinada. Com més gran sigui aquesta magnitud, major serà el flux.

○ Difusió en estat no-estacionari:

L'estat no-estacionari és donat quan la concentració és funció del temps. La difusió en aquestes condicions ve descrita per la segona llei de Fick:

"El gradient de concentració varia amb el temps, la densitat de flux depèn de t i la concentració és funció de la posició (x) i del temps (t)".

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

Aplicant les següents condicions de contorn a l'equació diferencial de segon ordre: sòlid semi infinit, gas en superfície constant, concentració de l'element que difon uniforme, superfície per on es comença a difondre és $x=0$ i el temps inicial $t=0$, obtenim:

$$\frac{C_x - C_o}{C_s - C_o} = 1 - \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right)$$

on C_x = concentració de gas a la distància x de la superfície, C_o = concentració inicial de gas en el sòlid abans de la difusió, C_s = concentració del gas a la superfície del sòlid i erf la funció error, que es soluciona de la següent manera:

La funció $\operatorname{erf}(z)$ té diferents valors tabulats en funció de z . Si el valor que trobem nosaltres no correspon a cap dels tabulats, s'han d'interpol·lar els resultats:

z	$erf z$
1,0	0,8427
z	0,854
1,1	0,8802

$$\frac{(1.1 - 1)}{z - 1} = \frac{0.8802 - 0.8427}{0.854 - 0.8427}$$

○ **Factors que afecten a la difusió:**

La magnitud del coeficient de difusió (D) és un indicatiu de la velocitat de la difusió atòmica que es veu alterada per diferents factors:

- 1) Substància que difon: les substàncies que difonen i el material a través dels quals té lloc la difusió influeixen en els coeficients de difusió.
- 2) Mecanisme de difusió: la difusió a través de dislocacions, límits de gra i intersticis és més ràpida que a través de vacants.
- 3) Temperatura: la temperatura exerceix una gran influència en la velocitat de difusió. La dependència del coeficient de difusió amb la temperatura s'expressa així:

$$D = D_0 \cdot \exp(-E_a/RT)$$

on D_0 és un factor de freqüència independent de la temperatura (m^2/s), E_a l'energia d'activació que es necessita perquè es doni la difusió (J/mol) i R la constant dels gasos. Aquesta expressió es pot expressar com una recta de pendent E_a/R .

- 4) Estructura de la xarxa cristal·lina del dissolvent: el carboni té més difusivitat en ferro alfa BCC que en ferro gamma FCC, ja que el primer té un factor d'empaquetament més petit i facilita la difusió.
- 5) Concentració espècies que difonen.

Difusió RÀPIDA per a...	Difusió LENTA per a...
<ul style="list-style-type: none"> ▪ estructures cristal·lines obertes ▪ materials amb punts de fusió baixos ▪ materials amb enllaços secundaris ▪ àtoms petits ▪ cations ▪ materials de baixa densitat 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ estructures amb empaquetament compacte ▪ materials amb elevats punts de fusió ▪ materials amb enllaços covalents ▪ àtoms grans ▪ anions ▪ materials d'alta densitat

○ **Aplicacions industrials de la difusió:**

- Carburització (cementació) d'acers: és un tractament termoquímic que se li aplica a les peces d'acer i que, gràcies a la difusió, aporta carboni que s'impregna a la superfície. S'utilitza en eixos i engranatges ja que necessiten superfícies dures i resistentes al desgast, i en acers amb baix contingut en carboni i molt dúctils. L'enduriment té lloc en una atmosfera rica en meta i hidrogen i a temperatures elevades per facilitar la difusió. El producte resultant és dur, difícil de deformar i de trencar.

- Difusió en materials ceràmics: els àtoms difonen pels punts de contacte formant ponts i reduint la mida dels porus.

- Dopar silici per semiconductors: consisteix en dipositar capes riques en fòsfor sobre la superfície del silici sòlides i, posteriorment, escalfar-les, per obtenir un sòlid semiconductor amb regions dopades.

SOLIDIFICACIÓ

La solidificació d'un metall o d'un aliatge pot dividir-se en les següents etapes:

- i) Nucleació: formació de nuclis estables en el material fos. Es formen petites partícules (nuclis o gèrmens) a partir del líquid.
- ii) Creixement: el nucli creix fins originar cristalls i formar estructures granulars. És una progressiva incorporació d'àtoms del líquid al sòlid ja existent fins a completar el procés de solidificació.

Els dos mecanismes principals a partir dels quals es dona la nucleació són la nucleació homogènia i la nucleació heterogènia.

- **Nucleació homogènia:**

La **nucleació homogènia** es dona en el líquid fos quan el mateix metall proporciona els àtoms per formar nuclis. Requereix un elevat grau de subrefredament que pot arribar a ser de varis centenars de graus centígrads.

Perquè un nucli estable pugui formar-se en un cristall ha d'arribar a tenir una mida crítica. Quan la mida d'un conjunt d'àtoms enllaçats entre sí sigui més petita que la mida crítica, s'anomenarà **embrió** i, quan sigui més gran, **nucli**. Els embrions són inestables i es formaran i redissoldran constantment.

Hi ha diferents energies involucrades en el procés de nucleació homogènia: l'energia lliure volumètrica, alliberada per la transformació de líquid a sòlid, i l'energia lliure superficial, necessària per formar noves superfícies sòlides de les partícules solidificades. El canvi d'energia lliure total per la formació d'un embrió o nucli de radi r format gràcies al refredament d'un material pur ve donat per l'equació:

$$\Delta G_T = \frac{4}{3}\pi r^3 \Delta G_v + 4\pi r^2 \gamma$$

on $\frac{4}{3}\pi r^3 \Delta G_v$ és l'energia lliure de volum, ΔG_v el canvi d'energia lliure volumètrica, $4\pi r^2 \gamma$ l'energia lliure de superfície i γ l'energia lliure superficial específica. Per valors d' ΔG_T negatius, es donarà la solidificació i per valors nuls hi haurà una situació d'equilibri però no solidificació.

Aquest paràmetre depèn de la mida del sòlid. El **radi crític** és el radi d'un conjunt de partícules a partir del qual es dona la solidificació (els nuclis són estables). Els sistemes tendeixen cap a un mínim d'energia: per partícules sòlides amb un radi menor al crític, l'energia disminuirà si aquestes es redissolten i, per radis majors al crític, l'energia disminuirà quan a partir dels nuclis es formen cristalls. Quan $r=r^*$, ΔG_T arriba al seu valor màxim, ΔG_T^* .

$$r^* = \frac{2 \cdot \gamma \cdot T_f}{\Delta H_f \Delta T}$$

on ΔT és la **temperatura de subrefredament** o **grau de subrefredament**, la temperatura per sota de la d'equilibri de solidificació a la que ha de baixar el líquid per començar a nuclear ($T_L=0.8T_F$). A mesura que augmenta el subrefredament disminueix la mida crítica del nucli. Com més baixa sigui la temperatura del metall líquid, més nuclis es formaran, més petits seran i més fins resultaran els grans.

- **Nucleació heterogènia:**

La **nucleació heterogènia** és la nucleació que té lloc sobre un **agent de nucleació** (superfície del recipient que el conté, impureses insolubles...) que redueix l'energia lliure necessària per formar un nucli estable. En aquest tipus de nucleació el subrefredament és menor i es requereix menys energia perquè tingui lloc.

Perquè es produeixi la nucleació heterogènia l'agent de nucleació sòlid ha d'estar completament mullat pel metall líquid i aquest ha de solidificar fàcilment sobre l'agent. Aquest tipus de nucleació té lloc sobre l'agent perquè l'energia superficial per formar un nucli estable sobre aquest material és més baixa que si es formés sobre el propi líquid pur (nucleació homogènia).

$$\begin{aligned} \text{Si } T_{\text{liq}} &\lll T_{\text{fusió}} \Rightarrow \text{Nucleació homogènia} \\ \text{Si } T_{\text{liq}} &< T_{\text{fusió}} \Rightarrow \text{Nucleació heterogènia} \end{aligned}$$

La velocitat de nucleació depèn del nombre de nuclis que hi hagi amb un radi igual al radi crític, del nombre d'àtoms que l'envolten i de γ_{SL} . Per tal que els nuclis amb $r < r^*$ captin més àtoms han de tenir una orientació favorable.

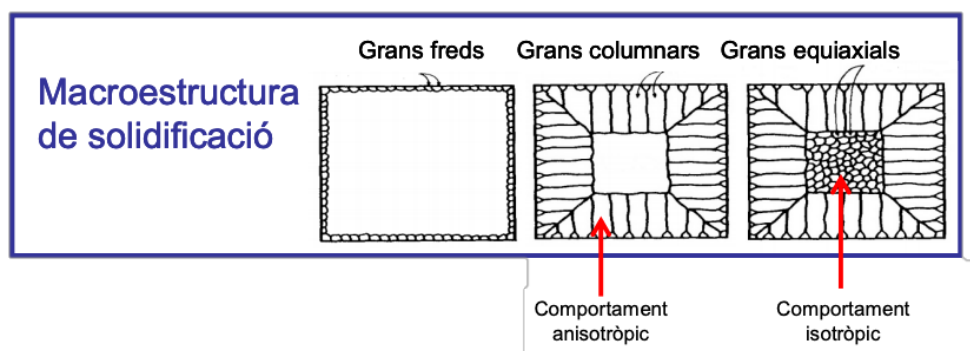
○ Creixement:

Quan ja s'han format nuclis estables al metall creixen fins formar cristalls. En cada cristall, que parteix d'un nucli diferent, els àtoms estan ordenats d'una manera regular però diferent en cada cas. Quan es solidifica tot el material els cristalls s'ajunten els uns amb els altres i es formen **límits cristal·lins** o **límits de gra** a causa dels canvis d'orientació. Un **metall policristal·lí** és aquell que conté molts cristalls. Un **metall monocristal·lí** es forma a partir d'un únic nucli, no nuclea ni creix cap altre cristall. Perquè es formi un monocristall la temperatura de la interfase líquid-sòlid ha de ser lleugerament inferior al punt de fusió del sòlid i la temperatura del líquid l'ha de superar. La velocitat de creixement serà lenta.

Si en un metall hi ha molts punts de nucleació, obtindrem una estructura de gra fi. Si hi ha molt pocs, el gra serà gruixut.

Quan un metall relativament pur es fon en un motlle estacionari es produeixen dos tipus de grans diferents:

- Els **grans freds** es troben normalment prop la paret del motlle fred.



- Els **grans en columna**, que són allargats i prims i es formen quan un metall es solidifica lentament en presència d'un excessiu gradient tèrmic i amb pocs nuclis disponibles. Creixen perpendiculars a les parets del motlle que els conté perquè és en aquesta direcció on major és el gradient tèrmic (BCC i FCC $\langle 001 \rangle$, HCP $\langle 0001 \rangle$). Creixen direccionalment cap al centre de la mostra.

- Els **grans equiaxials** en què els cristalls creixen per igual en totes les direccions, es donen per solidificació homogènia de petits nuclis que es van formant mentre els columnars creixen. Perquè es formin, es necessita una alta concentració de nuclis durant la solidificació.

En el **creixement planar** s'elimina calor a través del sòlid. La superfície es va solidificant lentament. En canvi, en el **creixement dendrític**, la calor s'elimina a través del líquid i el sòlid no solidifica a l'hora en totes direccions. La solidificació en un motlle s'inicia a les parets amb la formació de dendrites.

La **inoculació** serveix per refinar la mida de gra. Un afinador de gra facilita l'aparició de molts nuclis al procés d'aparició d'un metall i evita que la solidificació només comenci a les parets. Quan més nuclis hi hagi més grans seran els grans.

D'entre els defectes propis de l'emmotllament trobem la **contracció**, que consisteix en una pèrdua de calor a l'última regió on el líquid s'ha solidificat (hi ha com un desnivell en forma d'U i per allà s'escapa), i la **porositat dels gasos**: als metalls trobem gasos dissolts que acostumen a tenir una menor solubilitat en la mostra sòlida que en la líquida, motiu pel qual quan la solidifiquem, intenten sortir cap a l'exterior i, en no poder, formen porus.