

1 Diffusione

E' un processo che avviene in funzione della temperatura.

Difetti reticolari sono alla base della diffusione, in particolare le vacanze

Sfruttato nella saldatura

Avviene tra due materiali adiacenti, nel/nei punti di contatto avviene la diffusione, ovvero parte del materiale A è andato ad occupare spazio nel materiale B e viceversa, è un processo che richiede molto tempo.

Dipende dalle dimensioni degli atomi dei due materiali, infatti il materiale con dimensioni più piccole è più propenso a diffondere nel materiale con atomi più grandi.

La vibrazione degli atomi all'interno del solido provoca uno spostamento di essi, crea quindi vacanze e permette a queste vacanze di potersi muovere, il processo di diffusione sfrutta questo principio, il risultato è quindi uno spostamento di atomi da A a B attraverso questi "vuoti" all'interno del solido.

La temperatura va ad agire sulla vibrazione degli atomi e quindi sulla velocità di spostamento di essi, quindi anche alla velocità del processo di diffusione.

Diagrammi che descrivono lo stato di un materiale date delle condizioni di contorno.

Analizzeremo sistemi binari, diagrammi binari, in funzione della variabile temperatura.

Confrontiamo la stabilità termodinamica di diverse fasi.

E' un'analisi indipendente dal tempo

1.1 Modello

Il primo modello è più semplice da analizzare è quello della diffusione stazionaria attraverso una lamina sottile.

La concentrazione delle due facce della lamina è costante nel tempo.

Prima legge di Fick descrive questo modello:

$$J = -D * dC/dx \quad (1)$$

Ovvero J è il flusso, (quantità di massa per quantità di area per unità di tempo) e dipende da:

D coefficiente di diffusione,

C concentrazione

x posizione

Il segno "-" è perché il gradiente di concentrazione è negativo, per avere un flusso positivo serve quindi il segno "-"

Se il gradiente di concentrazione non è costante nel tempo la prima legge non è più utilizzabile e viene sostituita dalla

Seconda legge di Fick

E' un'equazione che dipende dal tempo:

$$dC/dt = D d^2C/dx^2 \quad (2)$$

Esempio

Il profilo di concentrazione è un grafico che per ascisse ha la posizione e per ordinate ha la concentrazione

Un profilo di concentrazione varia nel tempo, infatti la tempo t_1 sarà un'iperbole molto schiacciata verso l'origine, man mano che il tempo passa, l'iperbole si allarga, la concentrazione di materiale diffuso aumenta.

n.b. la curva non è un'iperbole

La seconda equazione di Fick non è risolvibile analiticamente, può essere nel caso specifico.

Ad esempio nel caso della diffusione del carbonio nel ferro viene risolta come:

$$(Cx - C0)/(Cs - C0) = 1 - \text{erf}(x/2 * \text{sqrt}(tD)) \quad (3)$$

Cx: concentrazione in x

C0: concentrazione corrispondente alla concentrazione iniziale e a distanza infinita

Cs: concentrazione in superficie

erf: "l'error" funzione matematica

1.2 Erfiano

Funzione di errore gaussiana

1.3 Coefficiente di diffusione

E' quel parametro che descrive il comportamento della diffusione

Dipende dal materiale che diffonde e dal materiale in cui si diffonde

Dipende dalla temperatura

L'equazione è:

$$D = D0 - \exp(-Q/(RT)) \quad (4)$$

Q: energia di attivazione del processo diffusivo, dipende dai due materiali

R: costante dei gas

T: temperatura in Kelvin

1.4 Vacanze Vs Interstiziali

Il processo di diffusione tramite vacanze sfrutta lo spazio creato dalle vacanze per accogliere atomi sostituiti.

Il processo di diffusione tramite interstizi avviene quando gli atomi dei due materiali hanno dimensioni molto diverse, di conseguenza l'atomo con dimensione minore diffonde in quello di dimensione maggiore andando ad occupare gli spazi presenti nel reticolo cristallino.

Il coefficiente di diffusione varia in base alla temperatura, nel caso di diffusione tramite vacanze, il coefficiente di diffusione varia di molto rispetto ad una diffusione tramite interstizi. Questo avviene perché il numero di vacanze e la velocità di spostamento delle vacanze dipende dalla temperatura, invece il numero o la dimensione degli interstizi rimane più o meno invariato.

1.5 Drive In

Pre-deposizione: fase iniziale in cui aspettiamo che si diffonda la quantità di materiale desiderata

Fase nel processo di diffusione secondaria alla fase pre-deposizione in cui il profilo di concentrazione si appiattisce, significa che il materiale diffuso si espande verso l'interno del materiale.

In questa fase la quantità di materiale diffuso non aumenta, cambia invece la profondità a cui lo troviamo.

In generale in questa fase viene aumentata ulteriormente la temperatura per velocizzare il processo.

1.6 Semiconduttori

Semiconduttore è silicio o silicio-germaio, è necessario introdurre delle impurità che sono essenziali per raggiungere le proprietà elettriche desiderate.

Ad esempio la diffusione può avvenire tra metallo e gas, in cui il sistema viene portato ad una temperatura di 900-1000 K.

Per creare interconnessioni nei microprocessori viene tenuto conto anche del processo diffusivo.

Le interconnessioni sono i collegamenti tra componenti in silicio drogato, servono solo per trasportare corrente, +non agiscono attivamente.

La scelta del materiale che viene utilizzato per un'interconnessione dipende dal fatto che durante il processo di creazione di un microprocessore nella fase di creazione di interconnessioni, la temperatura deve rimanere inferiore ai 500°C.

A questa temperatura i metalli diffondono, l'esigenza è che il silicio rimanga puro/impuro come prima di iniziare la creazione di interconnessioni, verrà quindi scelto il metallo con coefficiente di diffusione più basso.

Dati a 500 °C

Cu in Si $\rightarrow 4 \cdot 10^{-13}$

Au in Si $\rightarrow 2.5 \cdot 10^{-15}$

Ag in Si $\rightarrow 4.2 \cdot 10^{-17}$

Al in Si $\rightarrow 2.5 \cdot 10^{-21}$

Diventa evidente che l'alluminio diventa il materiale scelto, nonostante non sia un buon conduttore come gli altri.

2 Diagrammi di Stato

E' un processo che avviene in funzione della temperatura.

Difetti reticolari sono alla base della diffusione, in particolare le vacanze

Sfruttato nella saldatura

Avviene tra due materiali adiacenti, nel/nei punti di contatto avviene la diffusione, ovvero parte del materiale A è andato ad occupare spazio nel materiale B e viceversa, è un processo che richiede molto tempo.

Dipende dalle dimensioni degli atomi dei due materiali, infatti il materiale con dimensioni più piccole è più propenso a diffondere nel materiale con atomi più grandi.

La vibrazione degli atomi all'interno del solido provoca uno spostamento di essi, crea quindi vacanze e permette a queste vacanze di potersi muovere, il processo di diffusione sfrutta questo principio, il risultato è quindi uno spostamento di atomi da A a B attraverso questi "vuoti" all'interno del solido. La temperatura va ad agire sulla vibrazione degli atomi e quindi sulla velocità di spostamento di essi, quindi anche alla velocità del processo di diffusione.

Diagrammi che descrivono lo stato di un materiale date delle condizioni di contorno.

Analizzeremo sistemi binari, diagrammi binari, in funzione della variabile temperatura.

Confrontiamo la stabilità termodinamica di diverse fasi.

E' un'analisi indipendente dal tempo

2.1 Fase

Una fase è una porzione di materiale omogenea dal punto di vista chimico e fisico anche a livello microscopico.

Sono fasi diverse due materiali solidi uguali con struttura cristallina diversa.

Ad esempio Diamante e Grafite, stessa composizione ma struttura diversa.

Sono fasi diverse Acqua e Ghiaccio.

Dono fasi diverse Acqua e Olio.

Sono Fasi uguali Acqua e Alcool, infatti è una soluzione omogenea.

I metalli allo stato liquido sono sempre perfettamente solubili, qualunque sia la combinazione.

l'interfase è uno stato in cui coesistono più fasi contemporaneamente, corrisponde alla linea di separazione tra le due fasi nel diagramma di stato

Esempio

Diagramma di stato di composto binario acqua-zucchero.

E' una fase quando la soluzione non è satura, appena lo diventa, allora sono distinte le due fasi, solida e liquida.

Il valore di saturazione dipende dalla temperatura, ecco che viene introdotta la variabile che ci permette di descrivere un andamento.

2.2 Rame-Nichel

Diagramma di stato, ha come variabili temperatura e concentrazione di Nichel.

Ascisse: Concentrazione percentuale.

Ordinate: Temperatura °C 1000-1600

Retta che parte da T: 1085 e %=0 e arriva a T: 1435 e %=100. Viene definita come: Curva di Solidus.

Curva sopra alla retta che parte da T: 1085 e %=0 e arriva a T: 1435 e %=100. Viene definita come: Curva di Liquidus.

Al di sopra della curva vi è la fase liquida.

Al di sotto della retta vi è la fase solida.

Tra la curva e la retta (simile ad una lente) vi è la coesistenza tra le due fasi solido e liquido della lega.

Per qualsiasi punto posizionato tra retta e curva possiamo determinare le concentrazioni delle due fasi.

Per calcolare questo punto si comincia disegnando una linea isoterma, quindi una linea orizzontale, che va quindi ad intersecare

la curva di liquidus e la curva di solidus. I punti di intersezione corrispondono alla composizione della fase liquida e alla composizione della fase solida. Questa non è ancora una quantità di fasi, definisce solo la composizione delle due fasi.

Per arrivare alla quantità delle due fasi è necessario applicare una formula che mette in relazione le concentrazioni.

Viene sfruttato il fatto che la concentrazione totale delle due fasi non cambia, quindi se a 1000 °C (ovvero monofasico solido) la concentrazione era 65-35, anche a 1250°C la concentrazione dovrà rimanere 65-35.

W_a e W_l sono le quantità percentuali delle due fasi, rispettivamente solida e liquida

$$W_a + W_l = 1 \quad (5)$$

La somma delle percentuali devono dare 100%

$$W_a * C_a + W_l * C_l = C_0 \quad (6)$$

C_0 è la concentrazione iniziale ad esempio nello stato monofasico solido

Le formule seguenti ci permettono quindi di calcolare la quantità delle fasi
Viene chiamata regola della leva

$$Wl = (Ca - C0)/(Ca - Cl) \quad (7)$$

$$Wa = (C0 - Cl)/(Ca - Cl) \quad (8)$$

2.3 Rame Nichel Solidificazione

Lega Rame-Nichel 65-35

Punto b appena sotto alla linea di liquidus ovvero è appena cominciato il processo di Solidificazione
Presenza di due fasi: composizione della fase liquida è circa 65-35, la composizione del solido sarà 46% Nichel.

La temperatura di fusione del Nichel è più alta di quella del rame, di conseguenza abbassando la temperatura si solidificherà per primo.

Punto c al di sotto del punto b, si trova quindi ad una temperatura più bassa.

In questo punto anche il rame avrà cominciato a sciogliersi, quindi la composizione sarà nella fase liquida 32% Nichel e nella fase solida 43% Nichel.

Punto d appena prima della solidificazione completa.

In questo punto ci sarà pochissima quantità di fase liquida e questa avrà una concentrazione molto alta di rame, infatti nella fase liquida la composizione sarà 24% Nichel.

La fase solida avrà una composizione molto simile alla composizione originale ovvero 35% Nichel.

2.4 Andamento della Solidificazione

Diagramma che rappresenta l'andamento della frazione volumetrica di materiale trasformata in funzione del logaritmo del tempo condotta a temperatura costante.

E' un andamento a sigmoide infatti ha una forma a "S" schiacciata

Tempo di nucleazione, tempo necessario perché la nucleazione inizi, tempo in cui si creano gli embrioni, termina quando dagli embrioni si creano i nuclei.

Da questo tempo comincia la crescita che continua fino al 100%

Il punto di completa trasformazione è complicato da calcolare, infatti la trasformazione ha un andamento asintotico.

E' più semplice determinare il tempo al 50% della trasformazione.

2.5 Ricristallizzazione

I cristalli si formano nella Solidificazione, ma in funzione della temperatura è possibile che durante lo stato solido si formino altri cristalli.

Ad esempio in seguito a deformazioni si creano dislocazioni e il processo di ricristallizzazione permette al metallo di rimuovere queste deformazioni ricristallizzando il metallo.

Questo processo dipende dalla temperatura, infatti a 135 °C comincia dopo un paio di secondi e termina dopo circa 30, a 34°C comincia dopo un decina di minuti e termina in una decina di ore.

2.6 Diagramma di stato a non completa solubilità

Un sistema in cui i due sistemi non siano solubili, ad esempio sistema Sn-Pb

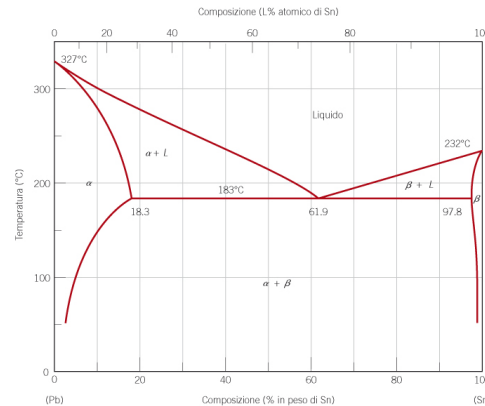
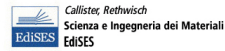


Figura 9.8 Diagramma di fase piombo-stagno. [Da *Binary Alloy Phase Diagrams*, 2nd edition, Vol. 3, T.B. Massalski, (Editor-in-Chief), 1990. Ristampa autorizzata da ASM International, Materials Park, OH].



Analizziamo il diagramma di stato: la temperatura va da 0 a 350 °C questo perché sono entrambi due metalli bassofondenti.

L'asse ascissa della concentrazione è riferita alla percentuale di stagno.

La regola della leva può essere utilizzata anche in sistemi a non completa solubilità.

La temperatura di fusione di un sistema a non completa solubilità è inferiore alle temperature di fusione dei due metalli

Il motivo per cui la temperatura di fusione diminuisce è legato al fatto che un sistema a non completa solubilità, è tale solo allo stato solido, come abbiamo visto, allo stato liquido qualsiasi lega è solubile. Dal punto di vista entropico ed entalpico, lo stato liquido è a più bassa energia, di conseguenza i due metalli tenderanno a raggiungere quello stato a più bassa energia, diminuendo la temperatura di fusione arrivando più velocemente ad un punto di stabilità reciproca.

Nel caso Sn-Pb 61.9% Sn a 183 °C è un punto triplo chiamato punto Eutettico.

Un punto Eutettico è un punto in cui una lega fonde alla temperatura minore chiamata temperatura eutettica.

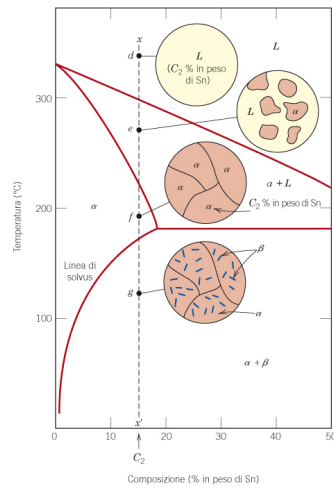


Figura 9.12 Rappresentazione schematica delle microstrutture di equilibrio, assunte nel corso del raffreddamento a partire dal liquido, dalla lega piombo-stagno di composizione C_2 .

Nell'immagine sono evidenziati 4 punti, d, e, f, g.

Scendendo lungo la line tratteggiata analizziamo un processo di "fusione".

Nel punto d il sistema è una soluzione liquida a concentrazione determinata dalla linea verticale tratteggiata.

Nel punto e il sistema ha cominciato il processo di fusione, possiamo notare le due fasi separate in cui la parte solida è composta da stagno mentre invece la parte solida è di piombo. Le concentrazioni e le quantità possono essere determinate con la regola della leva, intersecando quindi la linea isoterma con la linea di solidus e liquidus.

Nel punto f il sistema ha raggiunto lo stato solido, è ancora ad alte temperature ed è un sistema monofasico.

Nel punto d siamo passati ad un sistema bifasico, infatti abbiamo superato la massima solubilità dello stagno a quella temperatura, di conseguenza lo stagno non è più solubile (è sovrassaturo)

Un'analogia può essere fatta con una soluzione acqua e zucchero, se la soluzione satura viene raffreddata lo zucchero precipita in quanto la solubilità è diminuita.

Linea di Solvus è la linea che separa uno stato solido monofasico da uno stato solido bifasico.

Ciò che stava in soluzione prima, ora rende la soluzione sovrassatura, l'eccesso quindi, diffonderà per formare piccoli cristalli nel sistema beta.

Da f a g è una trasformazione da solido a solido.

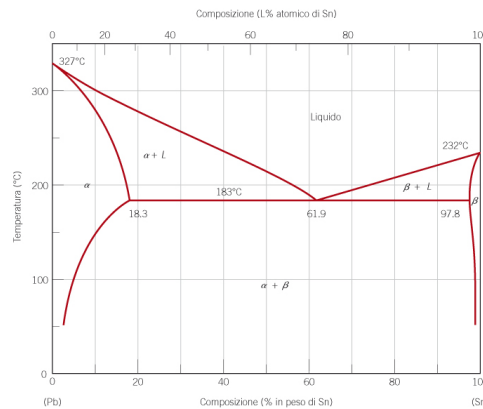


Figura 9.8 Diagramma di fase piombo-stagno. [Da *Binary Alloy Phase Diagrams*, 2nd edition, Vol. 3, T.B. Massalski, (Editor-in-Chief), 1990. Ristampa autorizzata da ASM International, Materials Park, OH].

Poniamo ora due punti entrambi su una linea verticale posta a concentrazione 61.9% Sn che

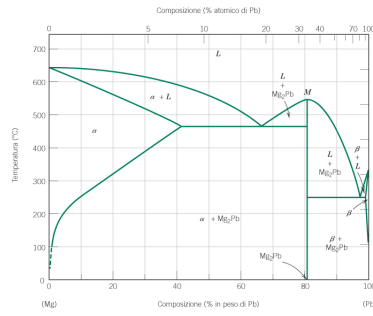
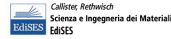


Figura 9.20 Diagramma di fase magnesio-piombo. [Da *Phase Diagrams of Binary Magnesium Alloys*, A.A. Nayeb-Hashemi and J.B. Clark (Editors), 1988. Ristampa autorizzata da ASM International, Materials Park, OH].



In questa immagine analizziamo un caso più complesso di una lega magnesio piombo. Questo diagramma è molto più complesso in quanto in alcune concentrazioni e condizioni viene a crearsi un composto intermetallico ovvero Mg_2Pb . La composizione del composto intermetallico è 66% Mg e 33% Pb in percentuale atomica, come è possibile notare dai coefficienti stechiometrici. Nel diagramma in corrispondenza di questa concentrazione è presente una linea verticale. Osservando il diagramma della parte a sinistra della concentrazione del composto intermetallico, è possibile notare che il comportamento è molto simile a quello di Sn-Pb visto in precedenza.

A destra della concentrazione del composto intermetallico osserviamo che è di nuovo simile a Sn-Pb, la differenza è che ora la quantità prevalente è di Pb.

2.7 Diagramma di stato ferro-carbonio

Per basse concentrazioni di carbonio sono acciai, si parla di concentrazioni da 0 a 1/1.5% di Carbonio. Invece Ghise 4.5%

In generale normalmente gli acciai che vengono utilizzati sono ipoeutettoidici, acciai ipereutettoidici sono utilizzati per componenti/utensili con proprietà meccaniche particolari.

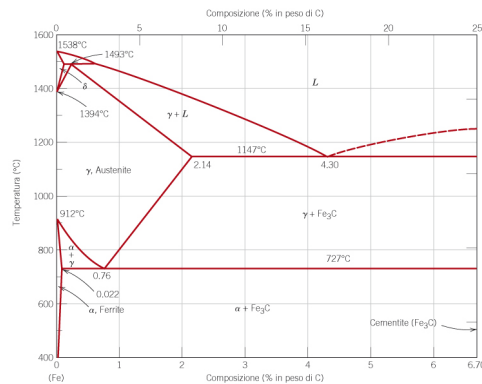
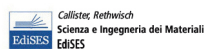


Figura 9.24 Diagramma di fase ferro-carburo di ferro. [Da *Binary Alloy Phase Diagrams*, 2nd edition, Vol. 1, T.B. Massalski, (Editor-in-Chief), 1990. Ristampa autorizzata da ASM International, Materials Park, OH].



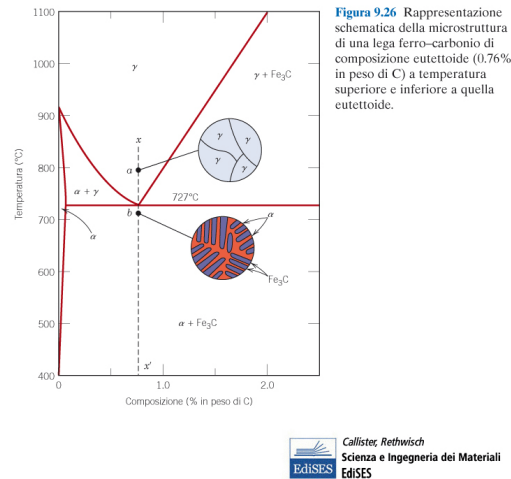
Prendiamo in considerazione la parte di grafico in cui il metallo ha una concentrazione inferiore a 1.5% di carbonio.

Raffreddando il metallo fino ad una temperatura di 1100 C° circa, indipendentemente dal percorso

che il metallo ha eseguito ci troviamo nella fase gamma, ovvero il metallo presenta una struttura cubica a facce centrate chiamata Austenite.

Esamineremo tre casi, acciai ipoeutettoidici, ipereutettoidici e esattamente eutettoidici. Chiameremo "E" il punto eutettoidico che corrisponde ad una concentrazione di carbonio di 0.76.

Composizione esattamente eutettoidica:



A 726 gradi si crea una struttura lamellare ferro alpha e Fe_3C , è un processo di trasformazione simile alla trasformazione che avviene nell'eutettico di SnPb.

La perlite è una struttura bifasica lamellare costituita da cementite e ferrite (ferro alpha). La creazione di una struttura lamellare è analoga a trasformazione SnPb, è un processo governato dalla diffusione, per minimizzare la distanza che il metallo che diffonde deve percorrere la struttura che viene creata è quella lamellare.

Composizione ipoeutettoidica: