

Diffusione Atomica nei Solidi

1 Introduzione

La diffusione nei solidi è un processo fondamentale nella scienza dei materiali, che coinvolge il trasporto di atomi all'interno di un materiale solido. Questo fenomeno è alla base di molte trasformazioni fisiche e chimiche nei materiali ed è influenzato da diversi fattori, tra cui temperatura, struttura cristallina e difetti reticolari.

2 Energia di Attivazione e Velocità della Diffusione

Gli atomi devono avere sufficiente energia per superare una barriera energetica detta *energia di attivazione* (E^*). La probabilità che un atomo abbia questa energia è descritta dall'equazione di Boltzmann:

- Probabilità di trovare un atomo con energia $E^* > E_{media}$ è data da:

$$E^* \propto e^{\frac{-E^*}{kT}} \quad (1)$$

- K : Costante di Boltzman.
- T : temperatura assoluta.

- Frazione di atomi con $E > E^*$:

$$\frac{n}{N} = C e^{\frac{-E^*}{kT}} \quad (2)$$

- n : numero di molecole con energia maggiore a E^*
- N_{totale} o N : numero totale di molecole
- C : Costante

$$\frac{n_v}{N} = C e^{\frac{-E_v}{kT}} \quad (3)$$

- n_v : numero di vacanze (m^3).
- N : numero totale di siti atomici.
- E_v : energia di formazione della vacanza.

- Velocità di reazione:

$$v_{reazione} = C e^{\frac{-Q}{RT}} \quad (4)$$

- Q : Energia di attivazione.
- C : Costante di velocità (non dipende dalla T)

3 Meccanismi di Diffusione nei Solidi

3.1 Diffusione per Vacanza (o Sostituzionale)

- Avviene quando un atomo si sposta in una posizione vacante nel reticolo cristallino.
- Più vacanze ci sono, più veloce sarà la diffusione.
- La formazione delle vacanze aumenta con la temperatura.
- Energia di attivazione di diffusione ($E_{att.diffusione}$):

$$E_{att.diffusione} = E_{att.formazione\ vacanza} + E_{att.per\ muovere\ una\ vacanza} \quad (5)$$

3.1.1 Effetto Kirkendall

L'**effetto Kirkendall** è un fenomeno di diffusione nei solidi che si verifica quando due metalli diversi vengono messi a contatto e uno diffonde più velocemente dell'altro. Questo crea un **flusso netto di materia** e può causare la formazione di **vuoti** (*voids*) nella struttura del materiale.

Spiegazione del fenomeno

Quando due metalli diversi (ad esempio, rame e zinco) vengono messi in contatto a temperatura elevata:

- Gli atomi di uno dei due metalli **diffondono più velocemente** nell'altro.
- Questo causa un **trasporto netto di massa**.
- Poiché la diffusione avviene attraverso le **vacanze atomiche**, il lato con minore diffusione tende a sviluppare **vuoti** (*voids*) che possono indebolire il materiale.

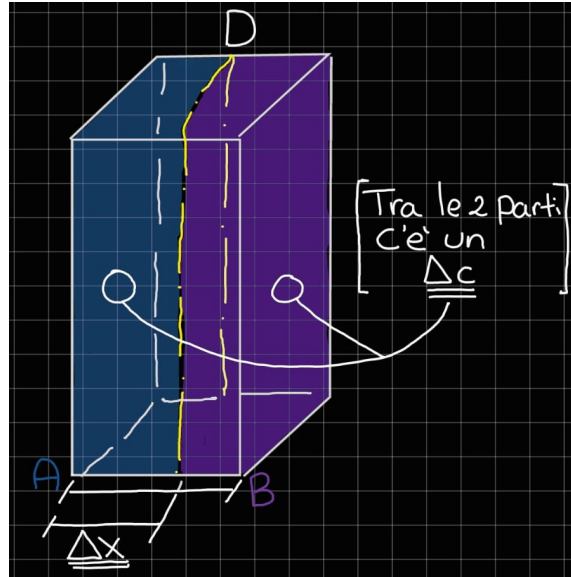
3.2 Diffusione Interstiziale

- Gli atomi più piccoli si muovono attraverso gli spazi interstiziali tra gli atomi della matrice.
- Esempio: il carbonio diffonde nel ferro nelle fasi α (CCC) e γ (CFC).
- La diffusione interstiziale è generalmente più veloce della diffusione per vacanza.

4 Le Leggi di Fick

4.1 Prima Legge di Fick (Diffusione Stazionaria)

Il flusso di diffusione J è proporzionale al gradiente di concentrazione:



$$J = -D \frac{dc}{dx} \quad (6)$$

- J : Flusso di atomi ($\frac{Kg}{m^2 \cdot s}$).
- D : Coefficiente di diffusione ($\frac{m^2}{s}$).
- $\frac{dc}{dx}$: Variazione della concentrazione lungo una direzione specifica.

4.2 Seconda Legge di Fick (Diffusione Non-Stazionaria)

4.2.1 Formula

Descrive i casi in cui la concentrazione varia nel tempo:

$$\frac{dC}{dt} = D \frac{d^2 C}{dx^2} \quad (7)$$

la velocità di variazione composizionale è uguale alla diffusività per la velocità di variazione del gradiente di concentrazione

Un esempio è la diffusione di impurezze nei semiconduttori.

4.2.2 Relazioni

Relazioni della seconda legge di Fick:

$$\frac{C_s - C_x}{C_s - C_0} = \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{D \cdot t}}\right)$$

$$\frac{C_x - C_0}{C_s - C_0} = 1 - \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{D \cdot t}}\right)$$

- C_s : Conc. di superficie dell'elemento nel gas che diffonde nel solido.
- C_0 : Conc. iniziale uniforme di un elemento nel solido.
- C_x : Conc. di un elemento a distanza x dalla superficie al tempo t_1
- x : distanza dalla superficie.
- D : Diffusività.
- t : Tempo.

$$z = \frac{x}{2\sqrt{D \cdot t}} \rightarrow z = \text{Valore funzione di errore}$$

4.2.3 Interpolazione

z	$\operatorname{erf}(z)$
z^-	erf^-
z_x	erf_x
z^+	erf^+

$$\left[\frac{z_x - z^-}{z^+ - z_x} = \frac{\operatorname{erf}_x - \operatorname{erf}^-}{\operatorname{erf}^+ - \operatorname{erf}_x} \right]$$

5 Effetto della Temperatura sulla Diffusione

La diffusione segue l'equazione di Arrhenius:

$$D = D_0 e^{-\frac{Q}{RT}} \quad (8)$$

- D : Diffusività.
- D_0 : Coefficiente indipendente dalla temperatura.
- Q : Energia di attivazione della diffusione.

6 Applicazioni Industriali della Diffusione

6.1 Tempra per Carburazione

- Gli acciai a basso contenuto di carbonio sono lavorati e poi carburati per ottenere una superficie più dura.
- Il carbonio diffonde nella superficie metallica riscaldata a circa $927^{\circ}C$.
- Il risultato è un materiale con un nucleo duttile e una superficie resistente all'usura.

6.2 Drogaggio del Silicio

- Nei semiconduttori, le impurezze (es. B, P, As) vengono introdotte tramite diffusione per modificare la conducibilità elettrica.
- Il wafer di silicio viene esposto a gas contenenti impurezze ad alte temperature.

7 Conclusioni

La diffusione nei solidi è un processo essenziale per molte applicazioni ingegneristiche. Comprendere i meccanismi e le leggi che la regolano permette di ottimizzare trattamenti termici e processi industriali come la tempra e il drogaggio dei semiconduttori.