

Difusión

MATERIALES

Movilidad Atómica



I.- DIFUSION EN MATERIALES

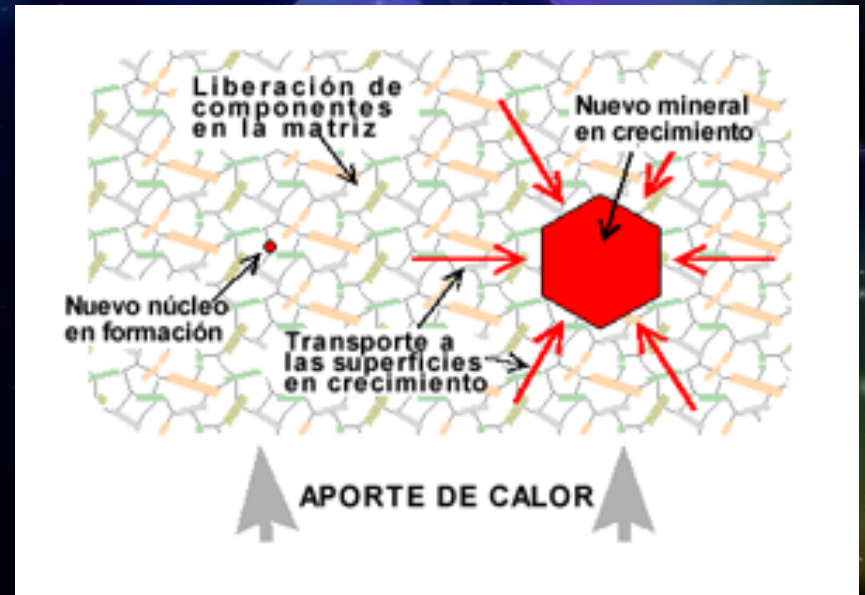
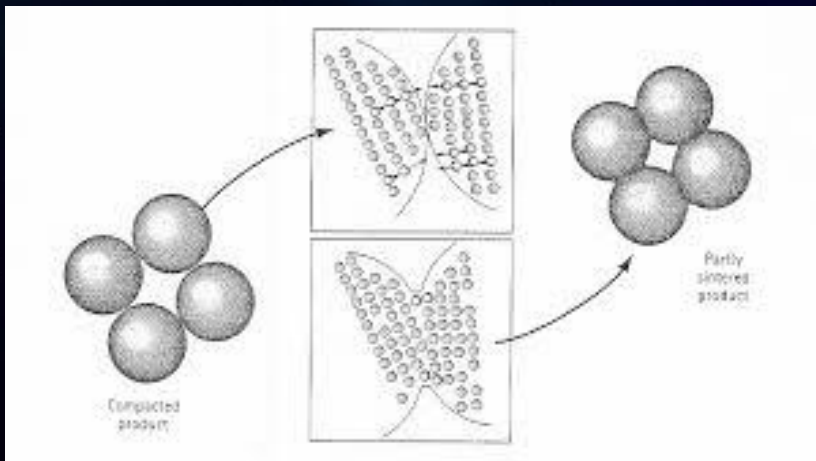
1.- INTRODUCCION

DIFUSIÓN: fenómeno de transporte de masa por movimiento atómico (en el caso de metales); de cationes y aniones (en el caso de cerámicas iónicas) y de macromoléculas (en el caso de polímeros).

El movimiento de los átomos y iones es necesario para diferentes tratamientos que se realizan en los materiales:

- Tratamiento térmico de metales
- Manufactura de cerámicos
- Solidificación de los metales
- Fabricación de celdas solares,

Se presenta un ejemplo de difusión en estado líquido:

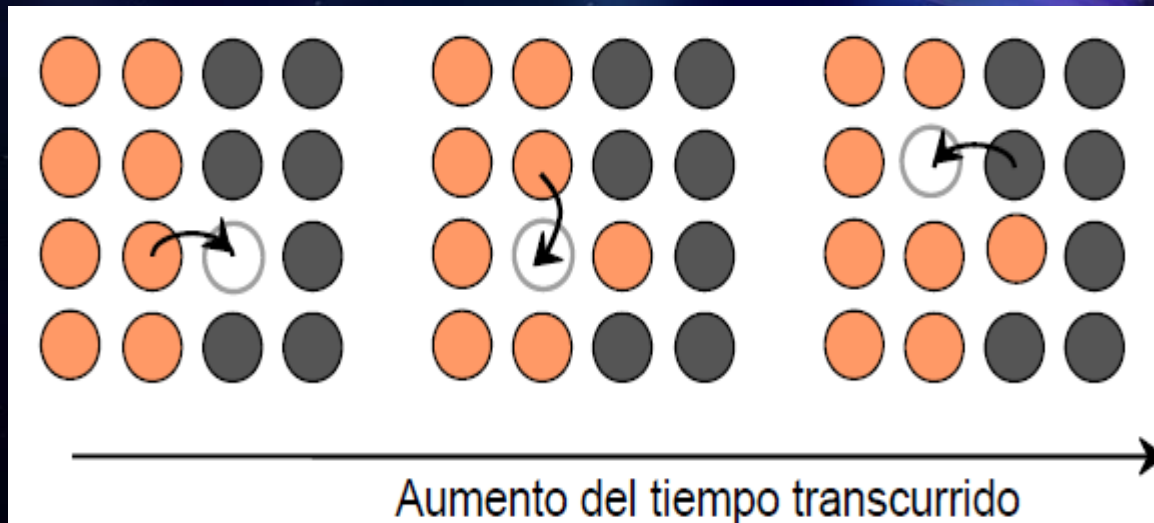


2.- MECANISMOS DE DIFUSION

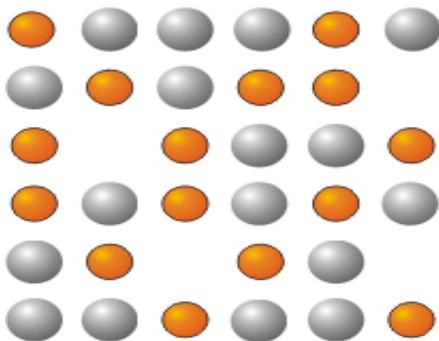
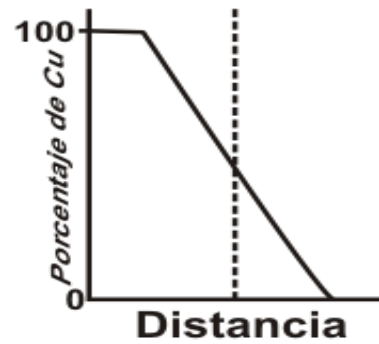
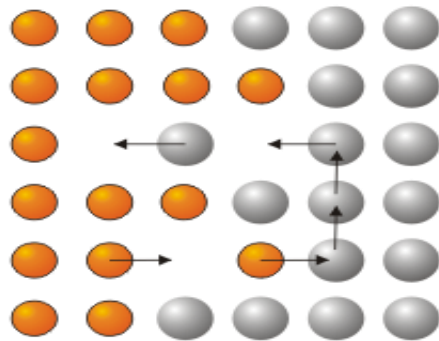
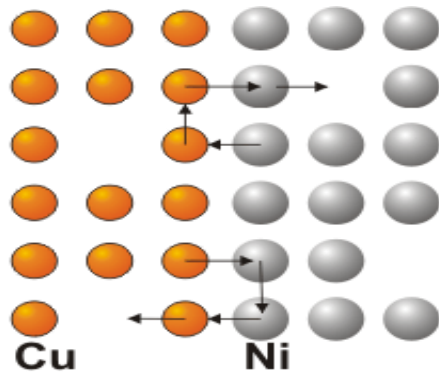
- Difusión por vacancias: Intercambio de un átomo de una posición reticular a una vacancia o lugar reticular vacío.

La tasa depende de:

- Número de vacancias
- La energía de activación para el intercambio

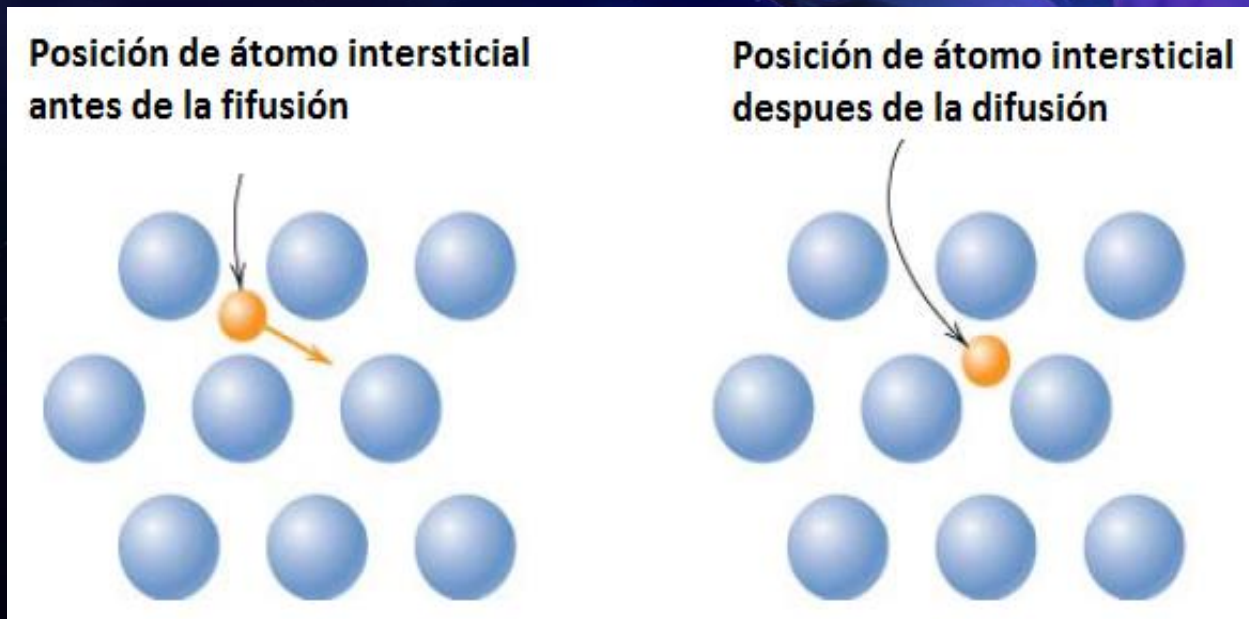


Difusión de átomos de Cobre (Cu) en Níquel (Ni)



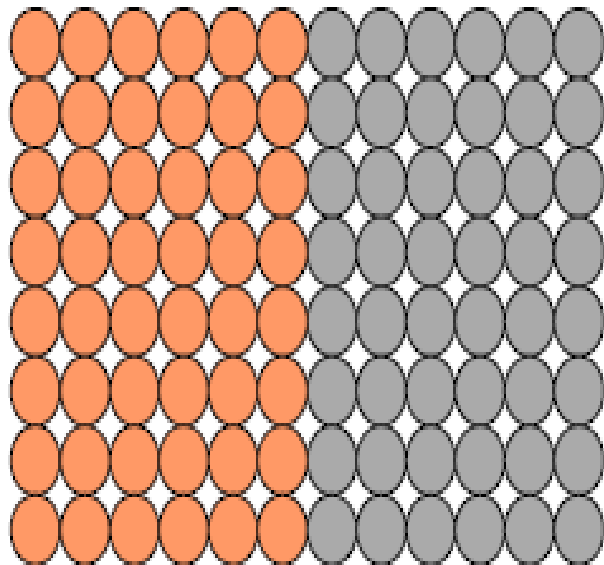
- **Difusión intersticial:** átomos que van desde una posición intersticial a otra posición vecina desocupada

Tiene lugar por interdifusión de solutos que tiene átomos de radio atómico pequeños (H, C, N) en solventes que tienen una estructura cristalina definida

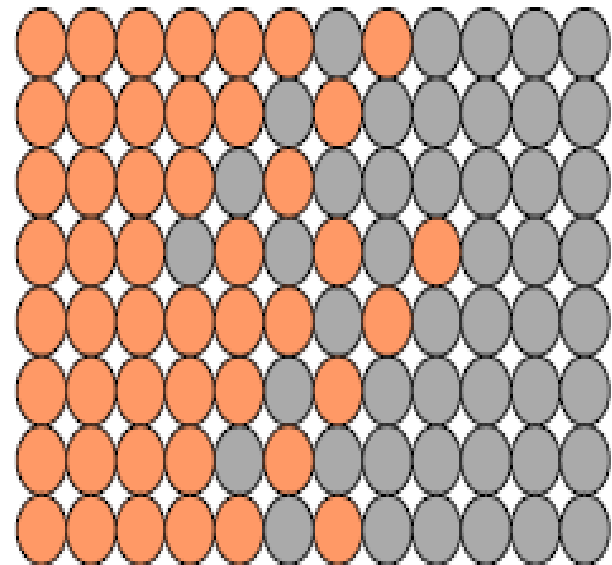


- Interdifusión: Los átomos de un metal difunden en el otro metal. Los átomos migran de las regiones de alta concentración a regiones de baja concentración

Inicial



Después de un tiempo

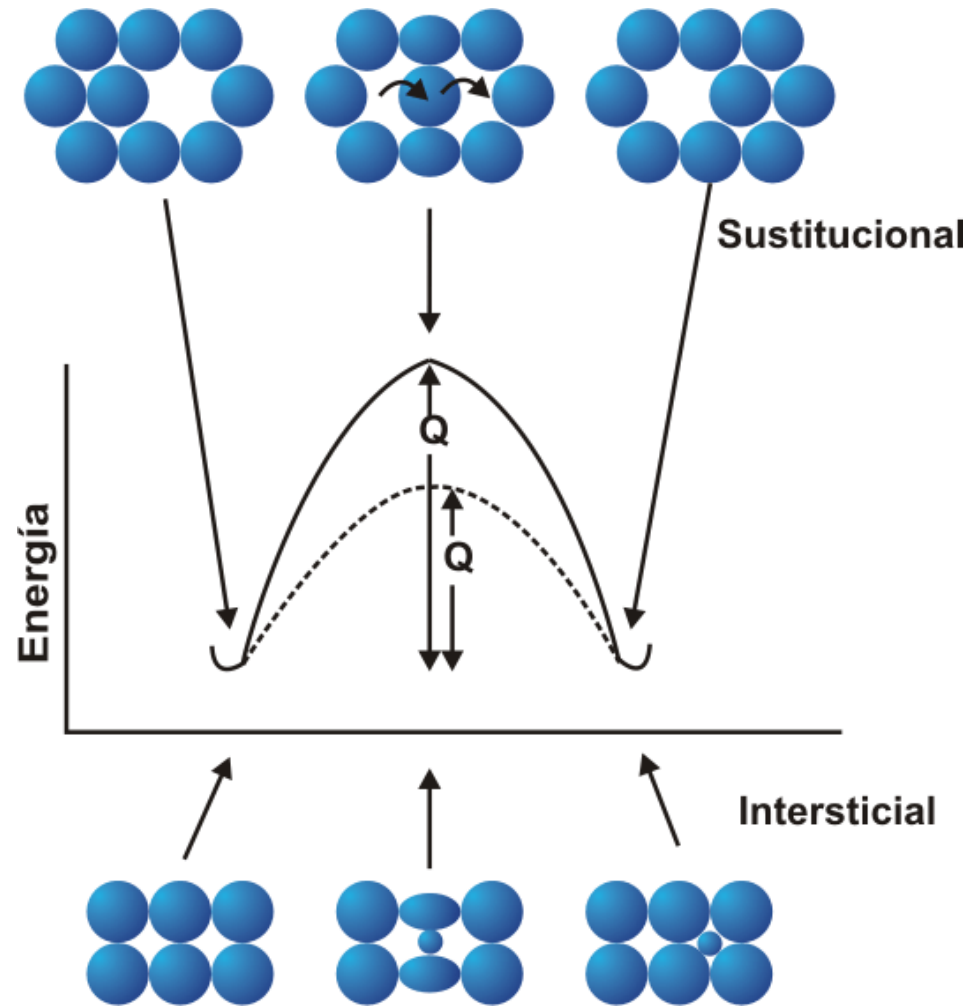


3.- ENERGÍA DE ACTIVACIÓN

Un átomo que se difunde debe moverse entre los átomos circundantes para ocupar su nueva posición.

El átomo debe atravesar una barrera de energía potencial que requiere una energía de activación Q . El calor proporciona al átomo la energía para vencer esta barrera.

Normalmente se necesita menos energía para forzar un átomo intersticial a que pase entre los átomos circundantes; en consecuencia, la energía de activación es menor en la difusión intersticial que en la difusión por vacancias



Energía de activación para vacancias y intersticial

Tabla N° 1: Energía de activación y coeficiente de difusión

Pareja de difusión	Q (cal/mol)	D ₀ (cm ² /S)
Difusión intersticial		
C en FCC	32900	0,23
C en BCC	20900	0,011
N en FCC	34600	0,0034
N en BCC	18300	0,0047
H en FCC	10300	0,0063
H en BCC	3600	0,0012
Autodifusión		
Au en Au	43800	0,13
Al en Al	32200	0,10
Ag en Ag	45000	0,80
Cu en Cu	49300	0,36
Fe en Fe FCC	66700	0,65
Pb en Pb	25900	1,27
Pt en Pt	67600	0,27
Fe en Fe BCC	58900	4,1
Difusión heterogénea		
Ni en Cu	57900	2,3
Cu en Ni	61500	0,65
Zn en Cu	43900	0,78
Ni en Fe FCC	64000	4,1
Au en Ag	45500	0,26
Ag en Au	40200	0,072
Al en Cu	39500	0,045

Proceso de Difusión

Flujo de Difusión (J) \Rightarrow cantidad de masa (n^0 de átomos) M que difunden perpendicularmente a través de un área (A) de un sólido por unidad de tiempo t

$$J = \frac{1}{A} \frac{dM}{dt} \quad (\text{Kg/m}^2 \times \text{s} \text{ ó } \text{átomos/m}^2 \times \text{s})$$

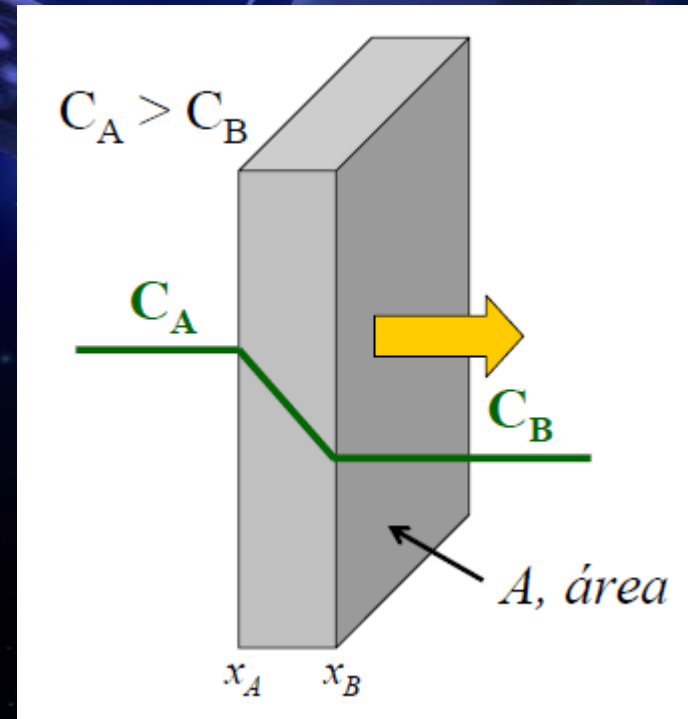
{ Difusión en estado estacionario (J cte con tiempo):
1ª ley Fick

{ Difusión en estado no estacionario (J no cte con tiempo):
2ª ley Fick

4.- DIFUSIÓN EN EL ESTADO ESTACIONARIO: 1ª LEY DE FICK

Los átomos se mueven de manera ordenada, tendiendo a eliminar las diferencias de concentración y producir una composición homogénea en el material.

La velocidad a la cual los átomos se difunden en un material se mide por la densidad de flujo (J), la cual se define como el número de átomos que pasa a través de un plano de área unitaria por unidad de tiempo.



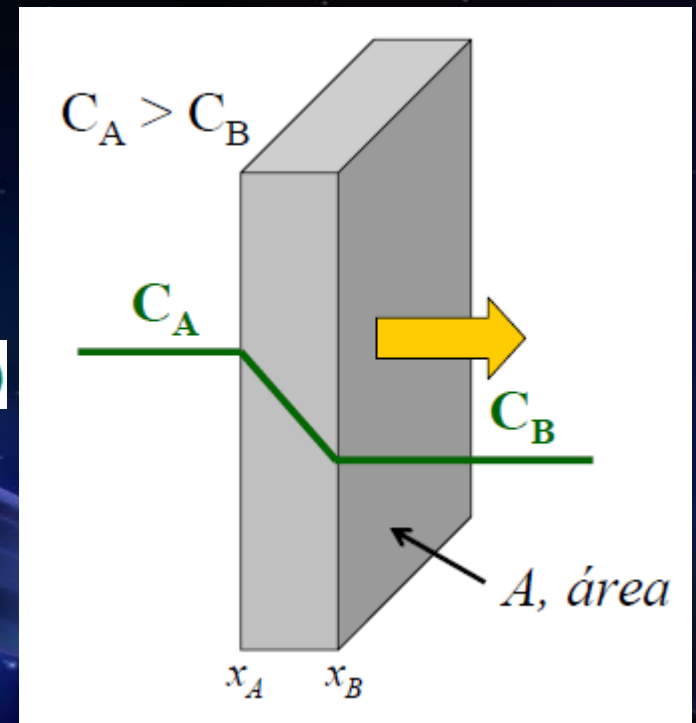
1ª ley de Fick:

$$J = -D \frac{dC}{dx}$$

el flujo no cambia con el tiempo (C_A y C_B constantes)

Para gradiente de concentración lineal:

$$J = -D \frac{C_A - C_B}{x_A - x_B}$$



Unidades:

$$J \left(\frac{\text{Átomos}}{\text{m}^2 \cdot \text{s}} \right) = D \left(\frac{\text{m}^2}{\text{s}} \right) \frac{dC}{dx} \left(\frac{\text{Átomos}}{\text{m}^3} \cdot \frac{1}{\text{m}} \right)$$

Difusividades a 500 °C y 1000 °C para sistemas seleccionados de difusión soluto-disolvente

Soluto	Disolvente (estructura huésped)	Difusividad, m ² /s	
		500 °C (930 °F)	1000 °C (1830 °F)
1. Carbón	Hierro FCC	$(5 \times 10^{-15})^*$	3×10^{-11}
2. Carbón	Hierro BCC	10^{-12}	(2×10^{-9})
3. Hierro	Hierro FCC	(2×10^{-23})	2×10^{-16}
4. Hierro	Hierro BCC	10^{-20}	(3×10^{-14})
5. Níquel	Hierro FCC	10^{-23}	(2×10^{-16})
6. Manganeso	Hierro FCC	(3×10^{-24})	10^{-16}
7. Cinc	Cobre	4×10^{-18}	5×10^{-13}
8. Cobre	Aluminio	4×10^{-14}	10^{-10} M†
9. Cobre	Cobre	10^{-18}	2×10^{-13}
10. Plata	Plata (cristal)	10^{-17}	10^{-12} M
11. Plata	Plata (límite de grano)	10^{-11}	
12. Carbón	Titanio HCP	3×10^{-16}	(2×10^{-11})

Tabla N° 2: Coeficiente de difusión para sistemas soluto-disolvente

Coeficiente de difusión:

Se ha encontrado que el coeficiente de difusión D varía exponencialmente con la temperatura :

$$D = D_0 \exp \frac{-Q}{R T}$$

Donde:

Q : energía de activación

R : constante del gas ideal

T : temperatura absoluta (K).

D_0 : constante para un sistema de difusión dado.

Un cilindro impermeable de 3 cm de diámetro y 20 cm de longitud está separado justo a la mitad por una membrana de hierro. Un extremo del cilindro es alimentado por un gas que está formado por 0.5×10^{20} átomos de N por cm^3 y 0.5×10^{20} átomos de H por cm^3 . Dicho gas se introduce de manera continua para asegurar que las concentraciones de N y H sean constantes. Al otro lado de la membrana, el gas está constituido por 1×10^{18} átomos de N por cm^3 y 1×10^{18} átomos de H por cm^3 . El sistema se encuentra a una temperatura de 700°C (Fe - BCC). Diseñe una membrana de hierro que permita, como máximo, una pérdida de N mayor del 1% por hora a través de esta y que permita pasar a través de ella al menos 90% del H cada hora.

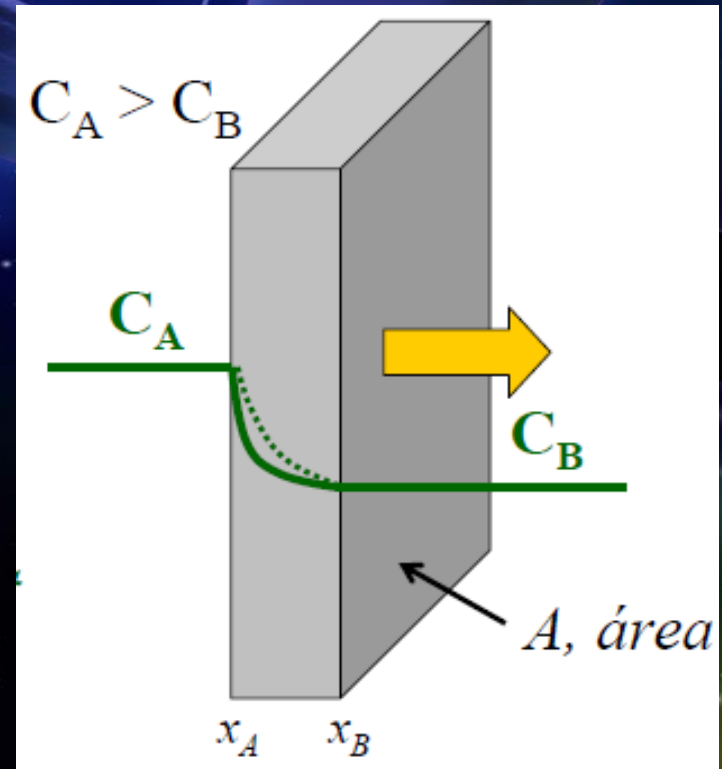


5.- DIFUSION EN ESTADO NO ESTACIONARIO: 2ª LEY DE FICK

concentración de átomos de soluto en un punto del material cambia con el tiempo \Rightarrow flujo de difusión y el gradiente de concentración de átomos cambian con el tiempo.

- *El flujo de difusión varía con t*
- *El gradiente de concentración varía con t*

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial C}{\partial x} \right)$$

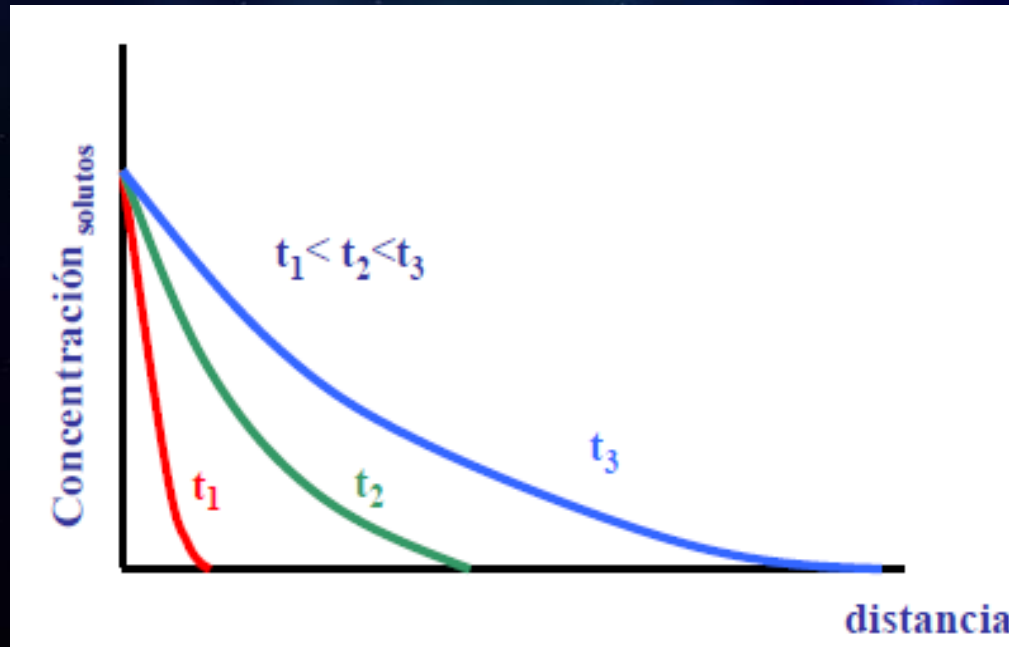


Si el coeficiente de difusión es independiente de la concentración:

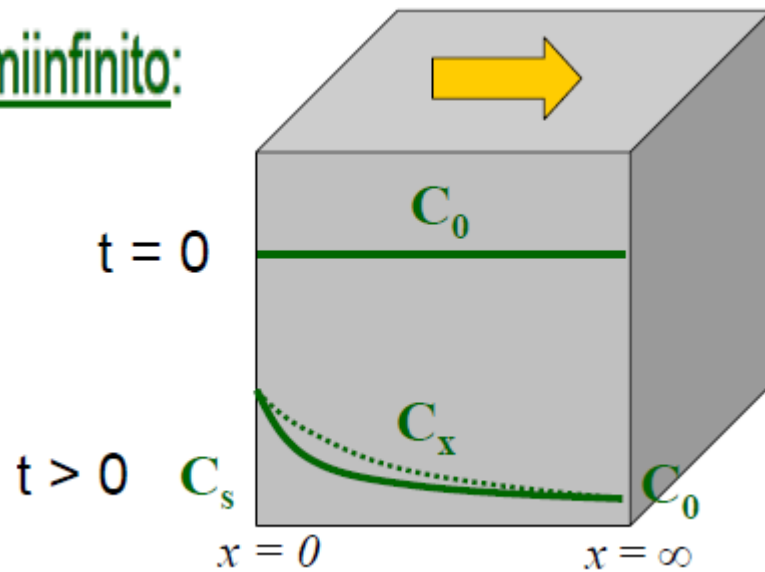
Segunda ley de Fick

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

Variación de la concentración en función del tiempo:



Condiciones de contorno de sólido semiinfinito:



- Se toma $x = 0$ en la superficie del sólido
- En $t = 0$ (instante en el que comienza la difusión)
 $C = C_0$ para $0 \leq x \leq \infty$ los átomos difusivos están uniformemente distribuidos
- En $t > 0$ (cuando ya hay difusión)
 $C = C_s$ (concentración superficial constante) para $x = 0$
 $C = C_0$ para $x = \infty$

Solución de la ecuación:

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

Tabla N° 3: Valores de la función error gaussiana

z	$ferr(z)$	z	$ferr(z)$	z	$ferr(z)$
0	0	0,55	0,5633	1,3	0,9340
0,025	0,0282	0,60	0,6039	1,4	0,9523
0,05	0,0564	0,65	0,6420	1,5	0,9661
0,10	0,1125	0,70	0,6778	1,6	0,9763
0,15	0,1680	0,75	0,7112	1,7	0,9838
0,20	0,2227	0,80	0,7421	1,8	0,9891
0,25	0,2763	0,86	0,7707	1,9	0,9928
0,30	0,3286	0,90	0,7970	2,0	0,9953
0,35	0,3794	0,95	0,8209	2,2	0,9981
0,40	0,4284	1,0	0,8427	2,4	0,9993
0,45	0,4755	1,1	0,8802	2,6	0,9998
0,50	0,5205	1,2	0,9103	2,8	0,9999

APLICACIONES

1. **Endurecimiento superficial del acero** (engranajes o ejes): procesos de **Carburación o Cementación**: ↑↑ contenido en C superf. y **Nitruración** ↑↑ contenido en N superf.
2. **Fabricación de circuitos electrónicos integrados** con obleas de Si dopados con impurezas para modificar las características de la conductividad eléctrica.
3. **Descarburación**: pérdida de carbono superficialmente en los aceros
4. **Sinterización**
5. **Soldadura por difusión**

Proceso de cementación



Part 1
3.0 in. long



Part 2
2.6 in. diam



Part 3
4.5 in. diam

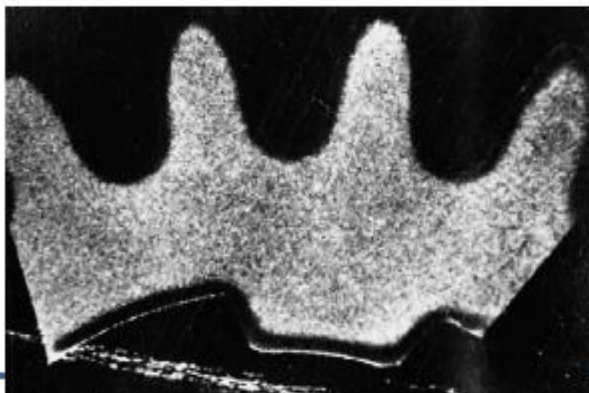


Part 4
7.75 in. diam

Endurecimiento Superficial:

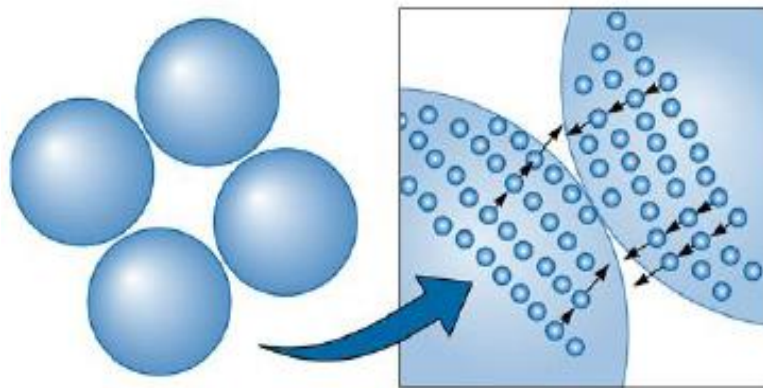
Superficie: fase martensítica (muy dura)

Interior: estruct. bainítica y perlítica (muy dúctiles y tenaces)

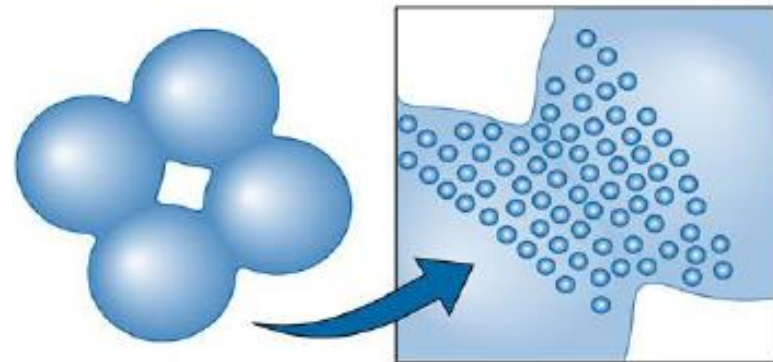


PROCESO DE SINTERIZACION

Formación de puentes o cuellos entre las partículas o granos independientes, para formar un compacto con las partículas ya unidas



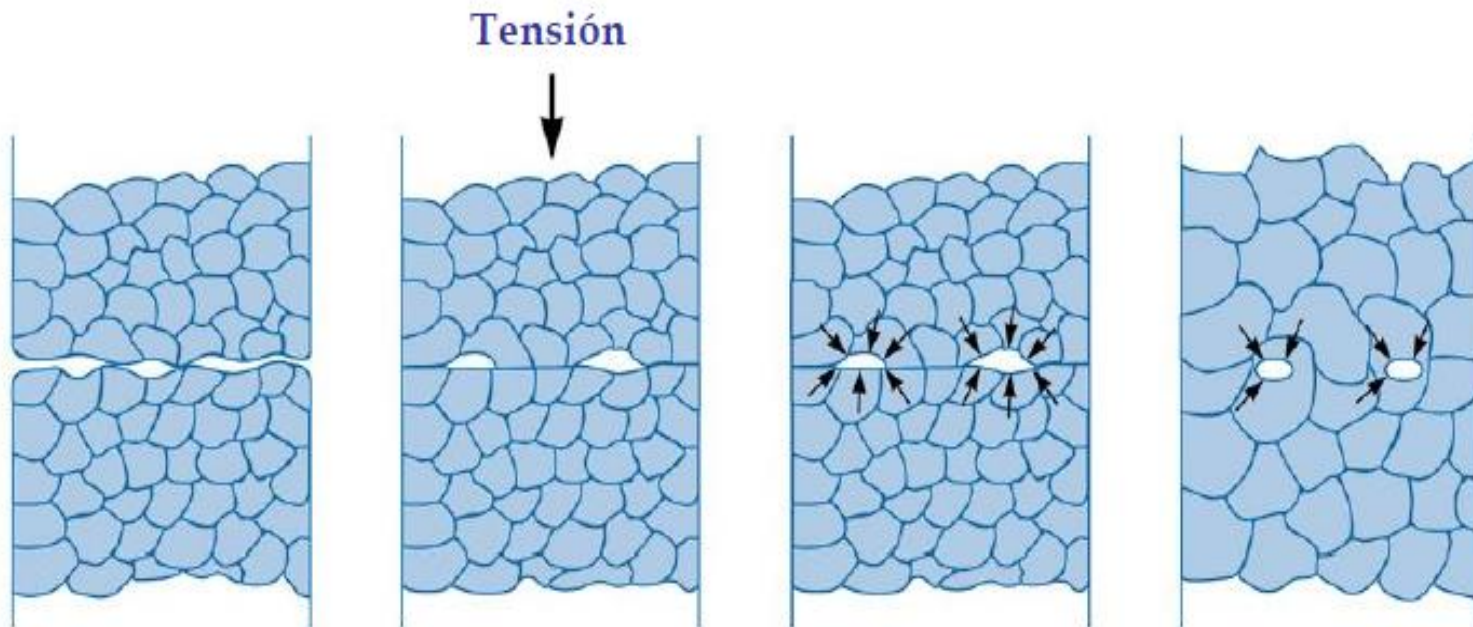
Producto compactado



Producto parcialmente sinterizado

SOLDADURA POR DIFUSION

Formación de puentes o cuellos entre las partículas o granos independientes, para formar un compacto con las partículas ya unidas



La superficie de un acero que contiene 0.1% de carbono debe endurecerse por carburización. En la carburización, el acero se coloca en una atmósfera que le proporcionará 1.2% de C en la superficie a temperatura elevada. El carbón se difunde desde la superficie hacia el interior del acero. Para conseguir propiedades óptimas, el acero debe contener 0.45% de C a una profundidad de 0.2 cm por debajo de la superficie. Diseñe el tratamiento térmico de carburización para producir estas propiedades. Suponga que la temperatura es lo suficientemente alta (por lo menos 900°C) de manera que el hierro tenga una estructura CCC.

Encontramos que se necesitan 10 horas a 900°C para carburizar con éxito un lote de 500 engranes de acero, en estas circunstancias el hierro tiene una estructura CCC. Se sabe que operar el horno de carburización a 900°C cuesta \$1000 por hora. ¿Es económico incrementar la temperatura de carburización a 1000°C ?