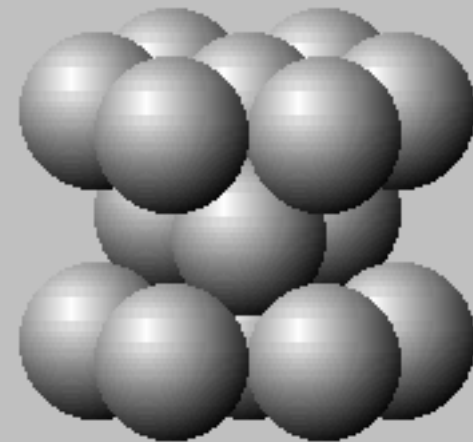
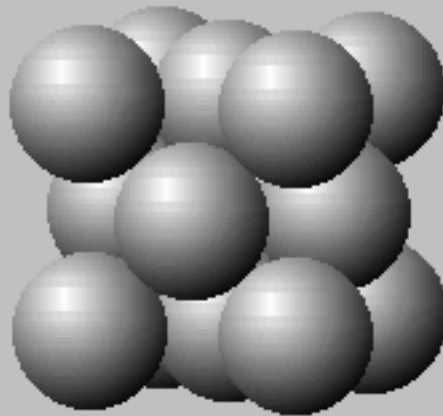
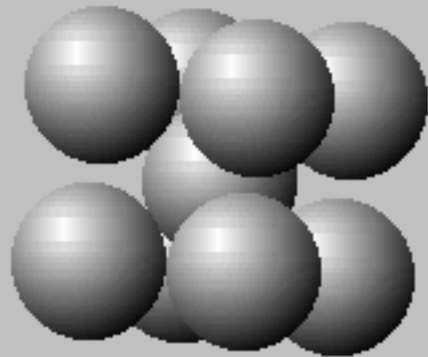
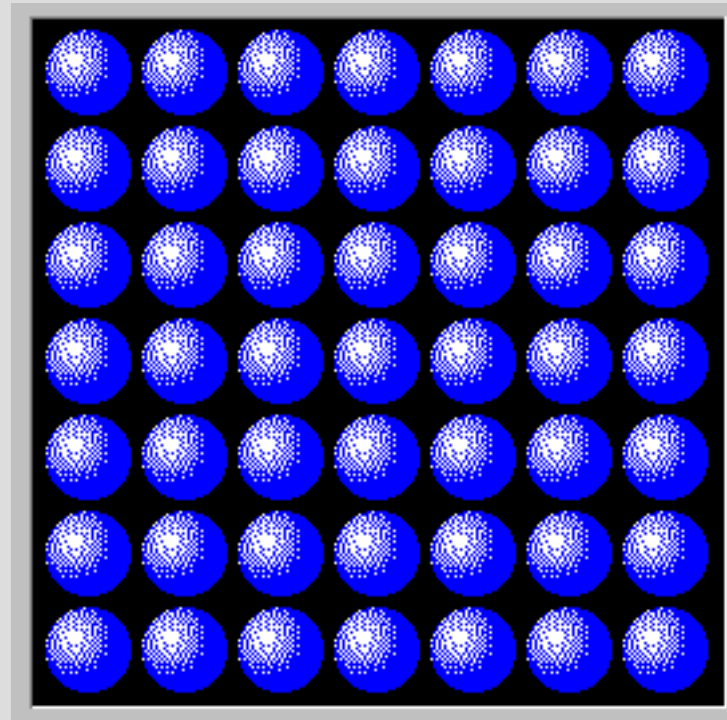


Difusión

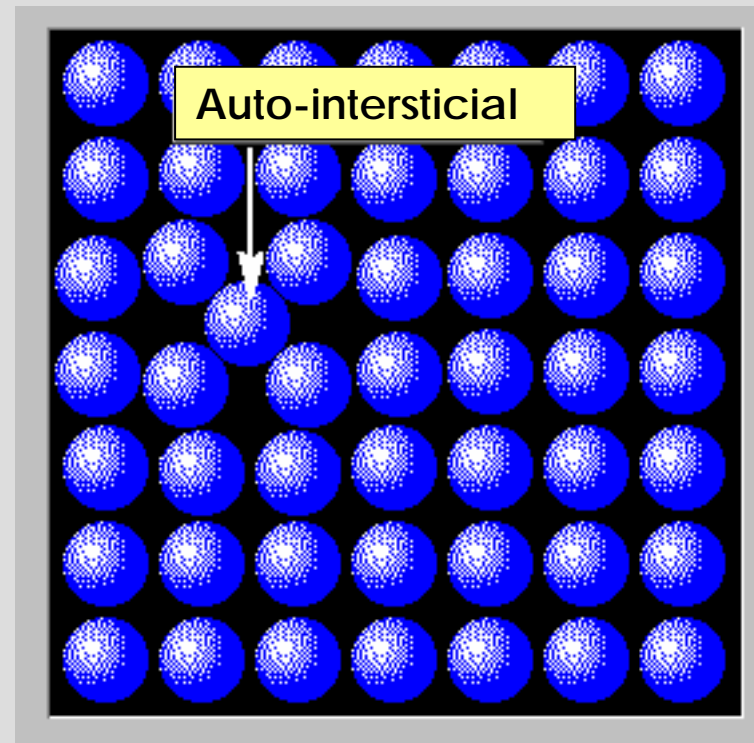
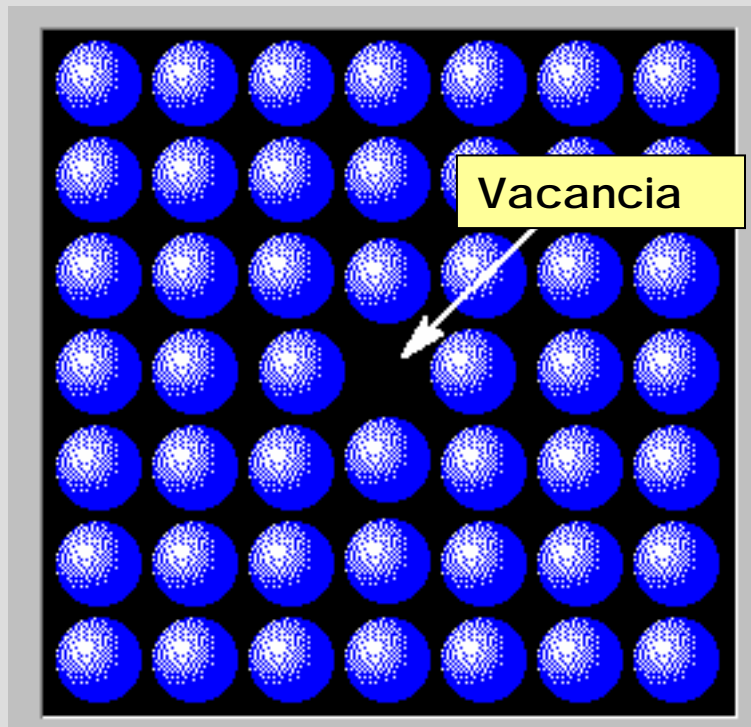


Red cristalina perfecta



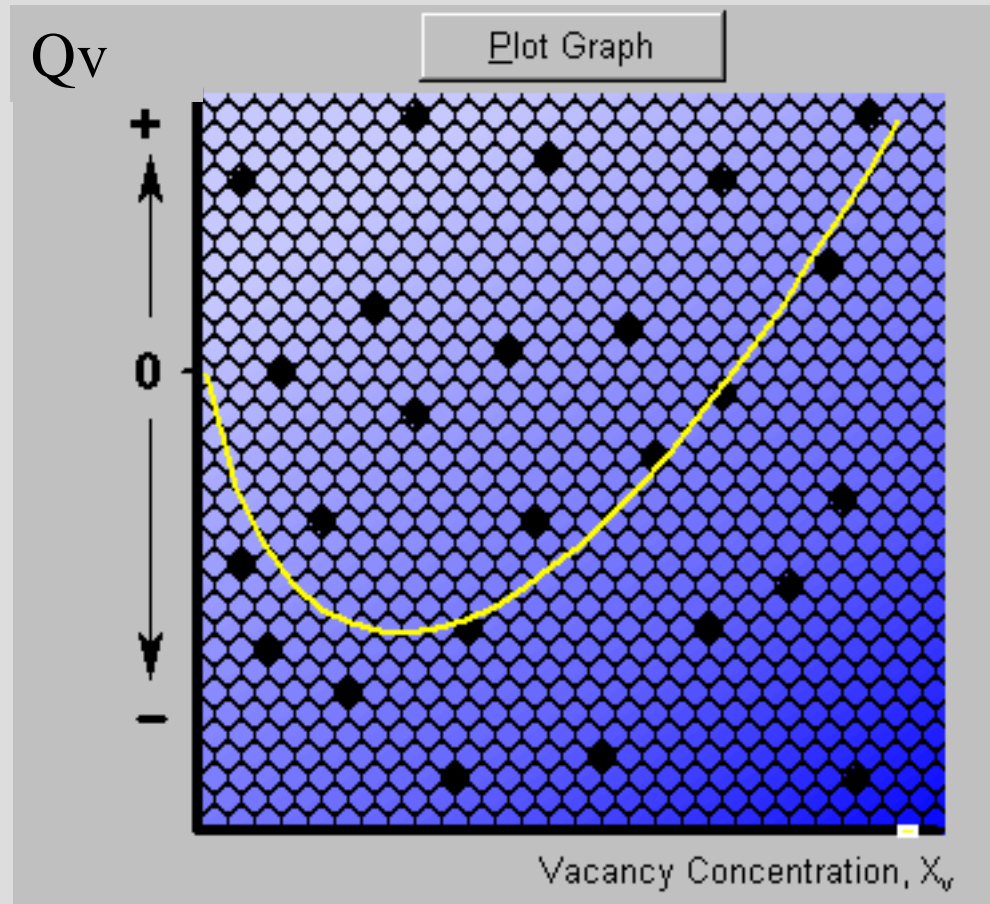
Defectos puntuales

Auto-defectos



Defectos puntuales

Vacancias en equilibrio



$$N_v = N \exp\left(-\frac{Q_v}{KT}\right)$$

Donde

N_v : Número de vacantes

N : Número de sitios

Q_v : Energía de activación
(energía vibracional requerida
para la formación de una
vacancia)

K : Cte de Boltzman o de los gases
($1.38 \cdot 10^{-23}$ J/átomos-K)

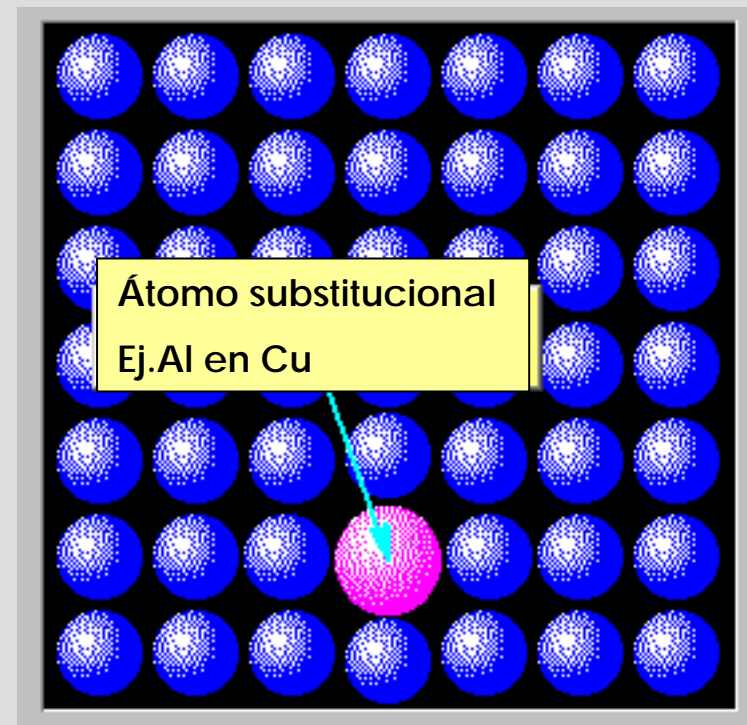
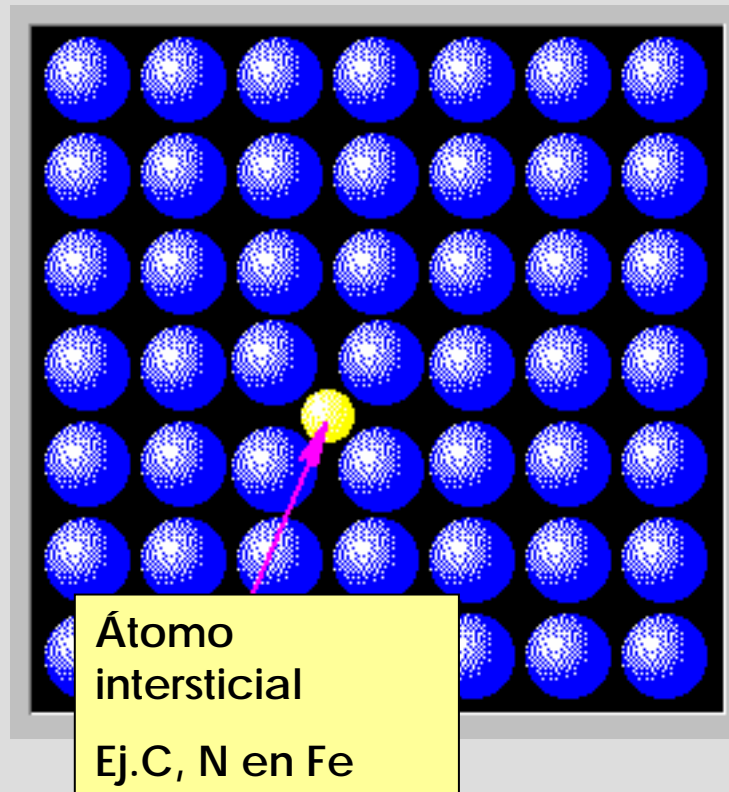
T : Temperatura absoluta

N_v/N : 10^{-4} ($T=T_m$)

1 vacancia cada 10000 lugares
ocupados

Defectos puntuales

Átomos de soluto



Difusión

Fenómenos de transporte por movimiento atómico

La mayor parte de los procesos y reacciones más importantes del tratamiento de materiales se basa en la transferencia de masa

Difusión

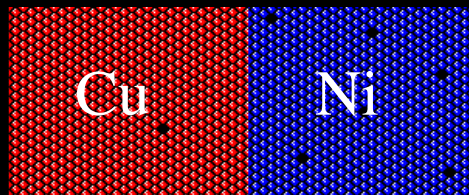
El fenómeno de difusión se puede demostrar mediante el par difusor formado por la unión de dos metales puestos en contacto (Cu-Ni).

Este par se calienta a elevada temperatura durante un largo período de tiempo y luego se enfría.

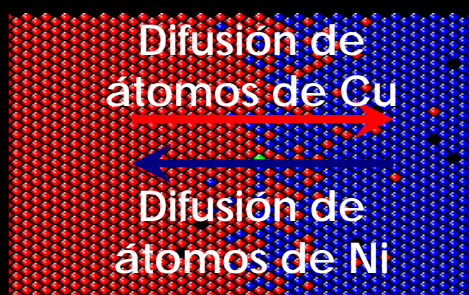
El análisis químico revela:

Cu y Ni en los extremos separados por una región de aleación. La composición de ambos metales varía con la distancia.

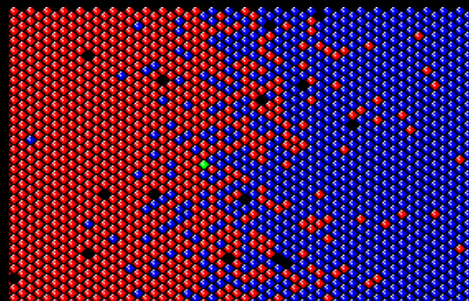
t_0



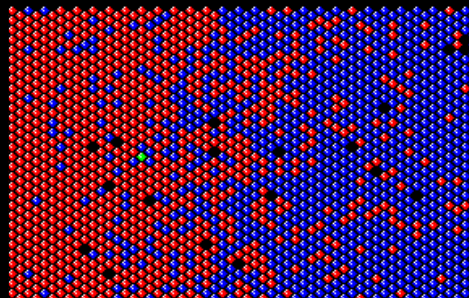
t_1



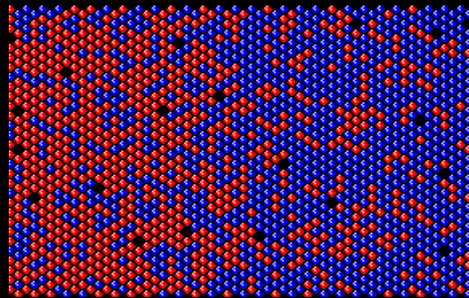
t_2



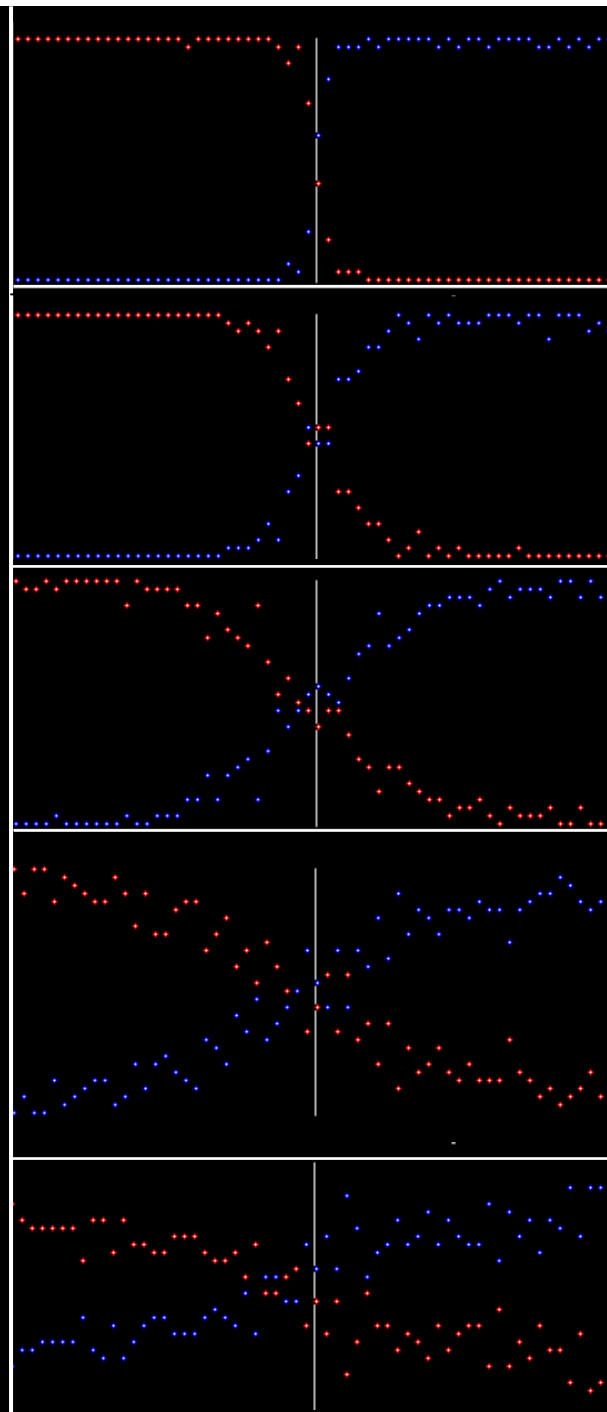
t_3



t_4



Concentración de Cu



Concentración de Ni

Interdifusión: átomos de un metal difunden en el otro

Macroscópicamente: cambios de concentración que ocurren con el tiempo

(Cu-Ni).

Transporte de átomos desde las regiones de elevada concentración a baja concentración.

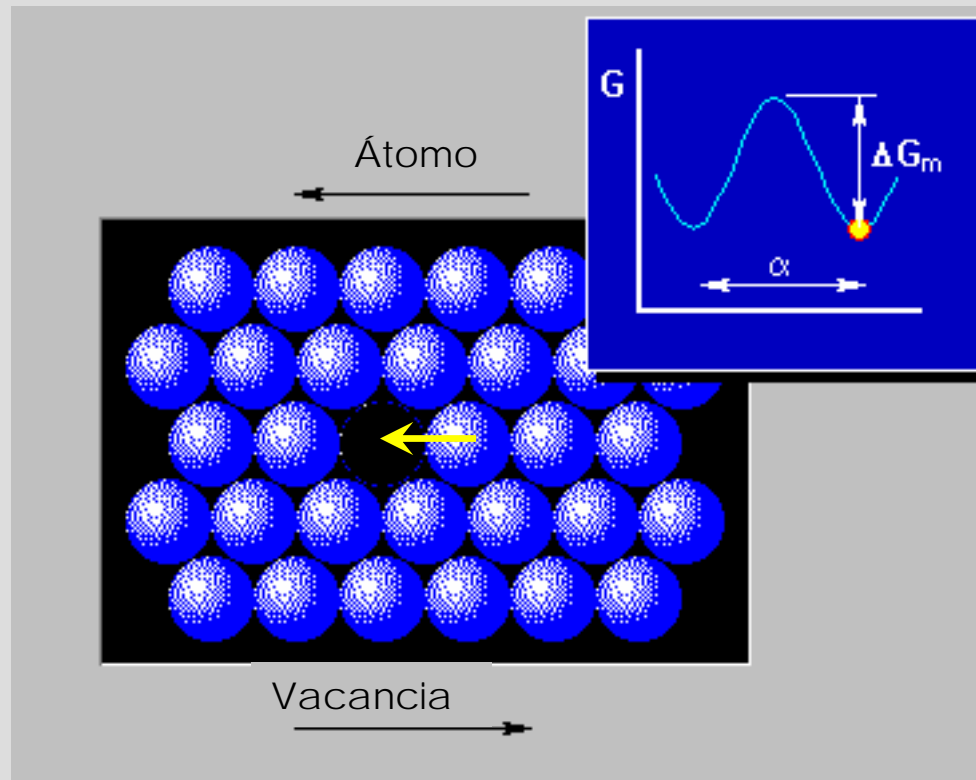
Autodifusión: átomos del mismo tipo intercambian posiciones

Mecanismos de difusión

En materiales sólidos, los átomos están en continuo movimiento, cambian rápidamente de posición.

Movilidad:

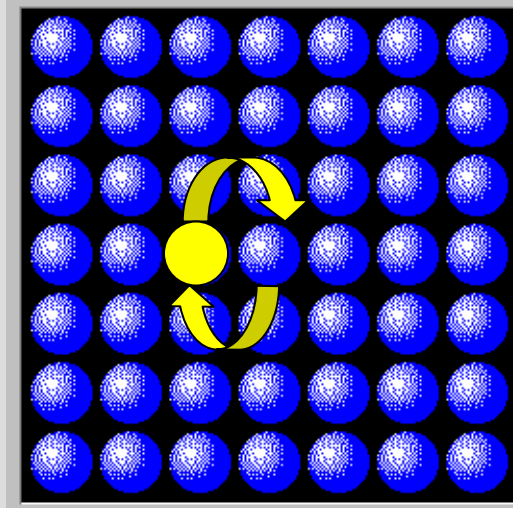
- 1) un lugar vecino vacío
- 2) el átomo debe tener suficiente energía como para romper los enlaces con átomos vecinos y distorsionar la red durante el desplazamiento.



Mecanismos de difusión

1- Intercambio directo

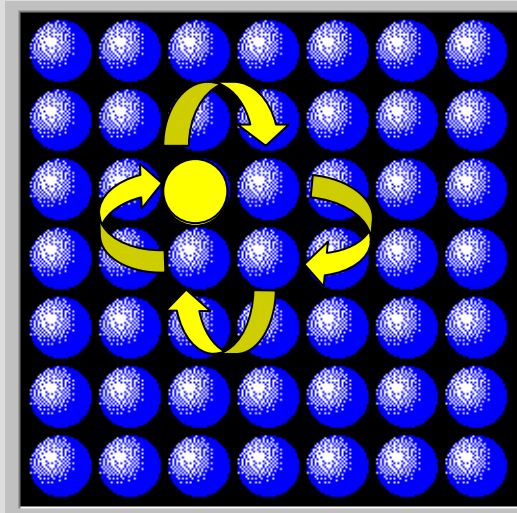
Este mecanismo es muy improbable, por la fuerte repulsión de corto alcance de los átomos, lo que prohíbe la ocupación de la posición intermedia donde los dos átomos deberían estar a mitad de camino.



Mecanismos de difusión

2- Anillo

Aquí las fuerzas repulsivas juegan un rol positivo, cada átomo “empujando” a su vecino en el curso de una permutación circular. Sin embargo este mecanismo requiere la coordinación de varios saltos atómicos, lo que hace que su ocurrencia sea improbable.



Mecanismos de difusión

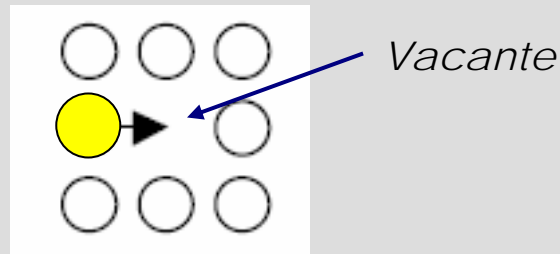
3- Difusión por vacantes

Mecanismo de difusión que implica el cambio de un átomo desde una posición reticular normal a uno vacante.

Proceso necesita presencia de vacantes y la posibilidades de difusión es función del numero de defectos que existan (T °C)

El movimiento de los átomos van en sentido opuesto al de las vacantes.

Movimiento de un átomo sustitucional



La autodifusión y la interdifusión

(átomos de soluto sustituyen a los de solvente) ocurren mediante este mecanismo

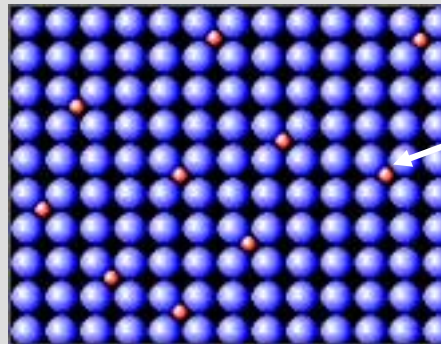
Mecanismos de difusión

4-Difusión intersticial

Mecanismo de difusión que implica átomos que van desde una posición intersticial a otra vecina desocupada.

El mecanismo tiene lugar por interdifusión de solutos(C,H,N y O) que tiene átomos pequeños. Los solutos sustitucionales raramente ocupan posiciones intersticiales y no difunden por este mecanismo.

Movimiento de un átomo intersticial



Átomo intersticial

Esta difusión ocurre más rápidamente que la difusión por vacantes (más movilidad).

Difusión en estado estacionario

(Condición: Flujo de difusión no cambie con el tiempo)

Macroscópicamente la cantidad de un elemento transportado dentro de otro es una función del tiempo.

¿A que velocidad ocurre la transferencia de masa?

Flujo de difusión (J)

Nro. de átomos M que difunden perpendicularmente a través de la unidad de área de un sólido por unidad de tiempo.

$$J = M/A t$$

Donde:

J: kg/m² s ó átomos/m² s

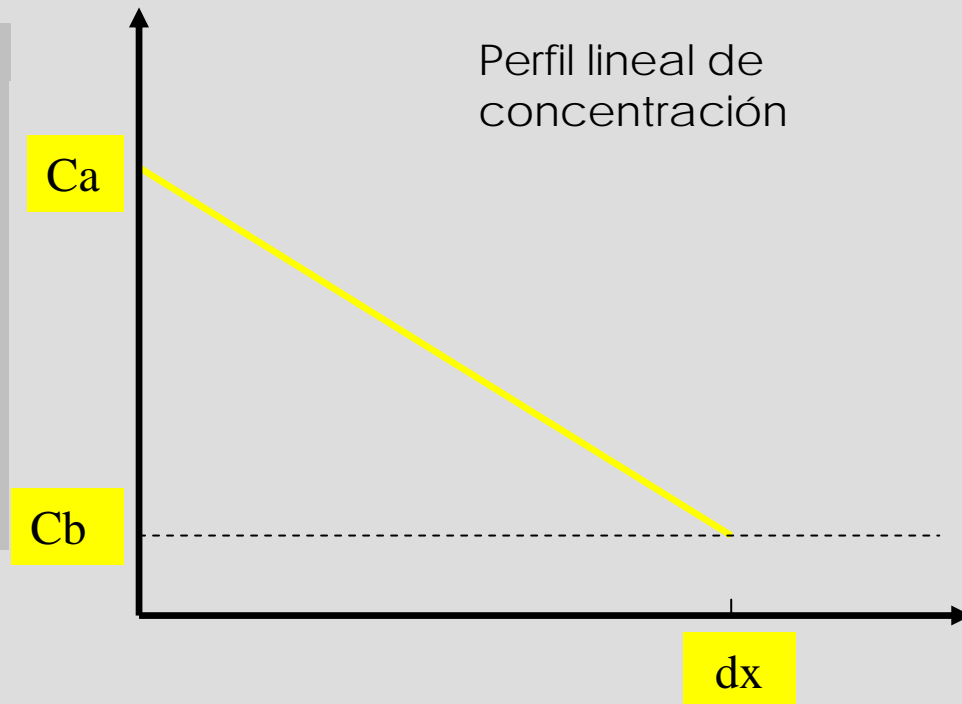
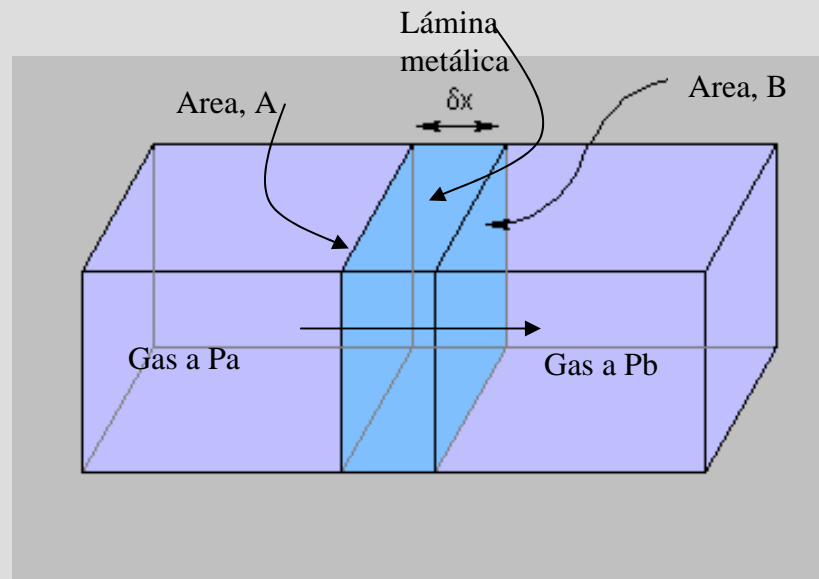
A: área

t: tiempo

M: Nro. de átomos

Difusión en estado estacionario

Difusión de átomos de un gas a través de una lámina metálica, cuyas concentraciones de las sustancias que difunden se mantienen constantes a ambos lados de la lámina.



Difusión en estado estacionario

La pendiente de la gráfica en un pto. determinado es el **gradiente de concentración.**

Gradiente de concentración = dC/dx

$$\text{gradiente} = \frac{\Delta C}{\Delta x} = \frac{C_A - C_B}{x_A - x_B}$$

La expresión matemática de la difusión en una dirección x:

1º Ley de Fick

El flujo es proporcional al gradiente de concentración

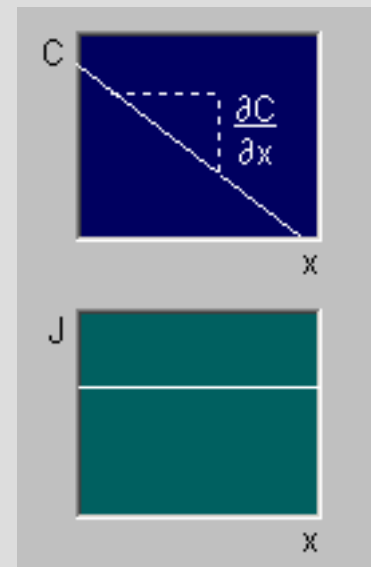
Donde:

D: coeficiente de difusión (m^2/s)

C: concentración (Kg/m^3)

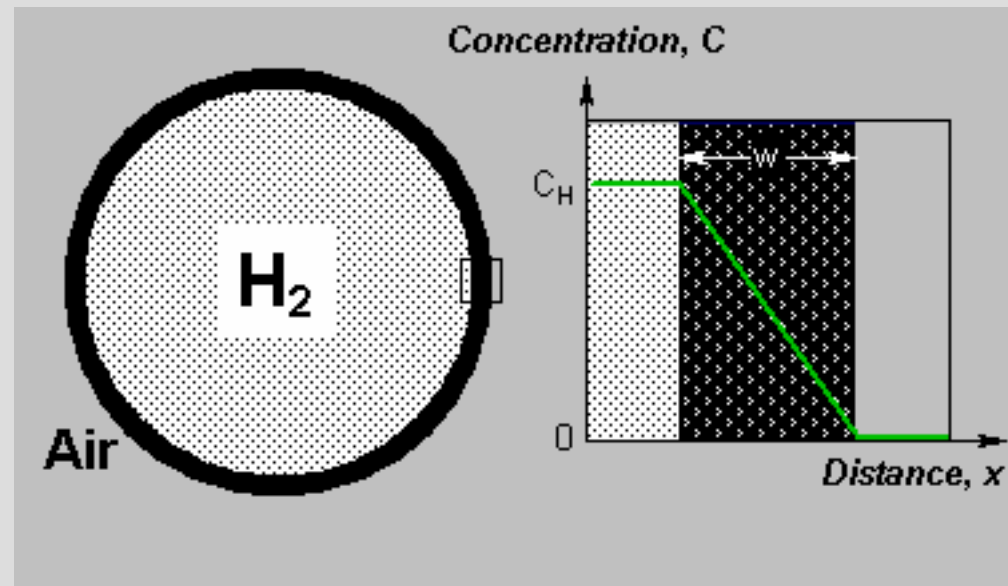
$$J = -D \left(\frac{dC}{dx} \right)$$

La dirección de difusión es contraria al gradiente de concentración (desde elevada conc. a baja conc.)



Difusión en estado estacionario

Ejemplo: Recipiente a presión



Fuerza impulsora: aquello que obliga a realizar la reacción.

En los procesos de difusión existen varias fuerzas. En la ecuación anterior el gradiente de concentración es la fuerza impulsora

Otras: gradiente de potencial eléctrico, gradiente de tensiones elásticas, etc.

Difusión en estado no estacionario

La mayoría de las situaciones prácticas de difusión son en estado estado NO estacionario. El flujo de difusión y el gradiente de difusión varían con el tiempo → genera acumulación o agotamiento de las sustancias que difunden

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

● 2º Ley de Fick

(si el D es independiente de la composición)

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

Difusión en estado no estacionario

Las soluciones a esta expresión (concentración en función de posic. y tiempo) se consiguen especificando condiciones límites físicamente significativas.

Una solución importante es la de un sólido semiinfinito cuya concentración superficial se mantiene cte.

Frecuentemente la sustancia que difunde es un gas, cuya presión parcial se mantiene cte.

Hipótesis:

1. Antes de la difusión, todos los átomos de soluto están uniformemente distribuidos en el sólido a concentración C_0 .
2. El valor de x en la superficie es cero y aumenta con la distancia dentro del sólido.
3. El tiempo se toma igual a cero en el instante inmediatamente antes de empezar la difusión.

Difusión en estado no estacionario

Para $t = 0$, $C = C_0$ a $0 \leq x \leq \infty$

Para $t > 0$, $C = C_s$ (la concentración superficial cte.) $x = 0$

$C = C_0$ a $x = \infty$

Aplicando las condiciones límites a la 2º ley de Fick, la solución es:

$$\frac{Cx - C_0}{C_s - C_0} = 1 - \text{ferr}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right)$$

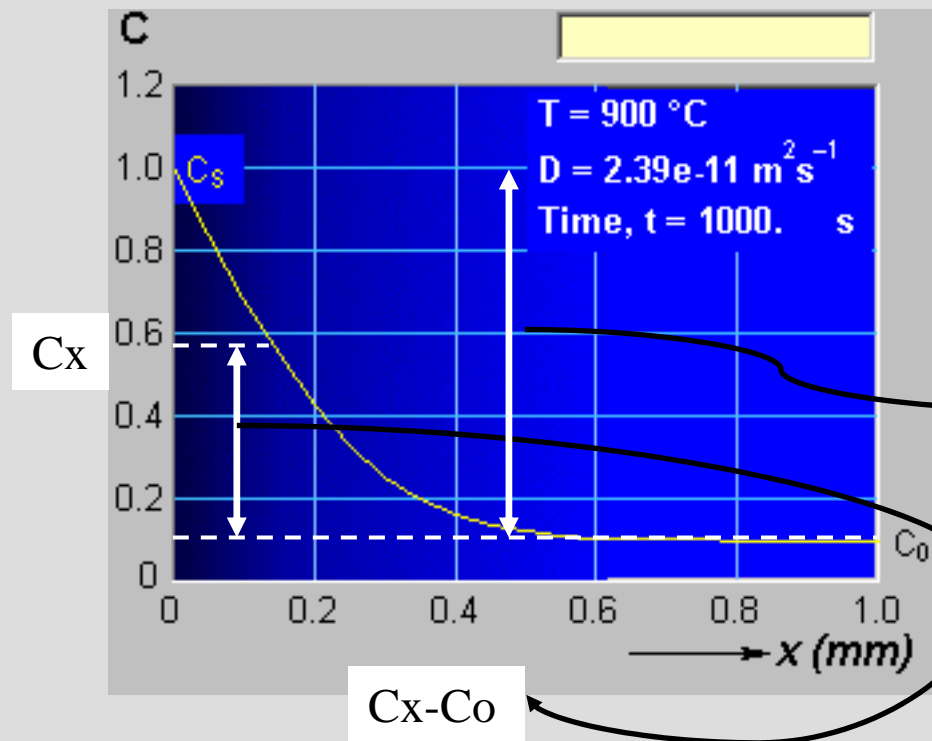
Donde:

C_x = concentración a la distancia x después del tiempo t

La expresión $\text{ferr}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right)$ es la función de error gaussiana.

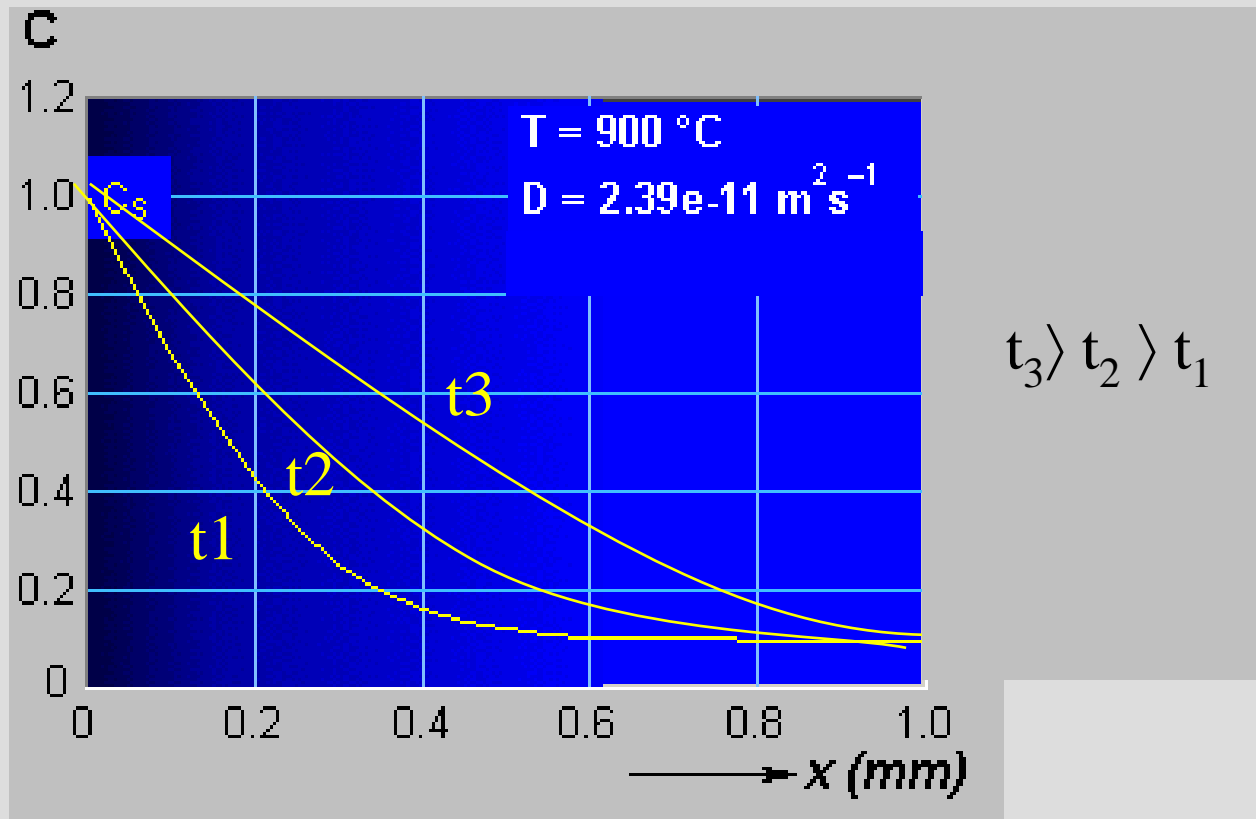
| z | $\text{erf}(z)$ |
|-------|-----------------|
| 0 | 0.0000 |
| 0.025 | 0.0282 |
| 0.05 | 0.0564 |
| 0.10 | 0.1125 |
| 0.15 | 0.1680 |
| 0.20 | 0.2227 |
| 0.25 | 0.2763 |
| 0.30 | 0.3286 |
| 0.35 | 0.3794 |

Difusión en estado no estacionario



$$\frac{C_x - C_0}{C_s - C_0} = 1 - \text{ferr}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right)$$

Perfiles de concentración para la difusión en estado no estacionario a lo largo de tres tiempos diferentes



Problema

Para algunas aplicaciones tecnológicas es más conveniente endurecer la superficie del acero (aleación Fe-C) que al interior. Un camino para conseguir este fin consiste en incrementar la concentración de carbono de la superficie mediante un proceso denominado carburación: la muestra de acero se expone a elevada temperatura, en una atmósfera rica en hidrocarburo gaseoso, tal como el metano.

Se trata a 450°C una aleación con una concentración inicial uniforme de 0.25% en peso de carbono. Si la concentración del carbono de la superficie se lleva y se mantiene a 1.20%, ¿cuánto tiempo se necesita para conseguir un contenido del 0.80% a 0.5 mm de profundidad? El coeficiente de difusión del carbono en Fe a esa temperatura es de $1.6 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$. Se supone que la muestra es semiinfinita.

Plantear:

$C_0 =$

$C_s =$

$C_x =$

$x =$

$D = 1.6 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$

| z | ferr(z) |
|----------|----------------|
| 0.35 | 0.3794 |
| | |
| 0.40 | 0.4284 |

$$(C_x - C_o)/(C_s - C_o) = (0.8 - 0.25)/(1.20 - 0.25) = 1 - \text{ferr} \left[\frac{(5 \cdot 10^{-4} \text{ m})}{2\sqrt{(1.6 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1})(t)}} \right]$$

Según tabla se determina:

| z | ferr(z) |
|----------|----------------|
| 0.35 | 0.3794 |
| z | 0.4210 |
| 0.40 | 0.4284 |

$$\text{ferr} \frac{62.5 \text{ s}^{1/2}}{\sqrt{t}} = 0.4210$$

$$\frac{z - 0.35}{0.40 - 0.35} = \frac{0.4210 - 0.3794}{0.4284 - 0.3794}$$

$$z = 0.392$$

$$\frac{62.5 \text{ s}^{1/2}}{\sqrt{t}} = 0.392$$

$$t = \left(\frac{62.5 \text{ s}^{1/2}}{0.392} \right)^2 = 25400 \text{ s} = 7.1 \text{ h}$$

Factores de la Difusión

Substancias que difunden

D es indicativo de la velocidad de difusión atómica

Las sustancias que difunden y los materiales a través de los cuales ocurre la difusión influyen en los coeficientes de difusión

P.ej.:

autodifusión de Fe: $1.1 \cdot 10^{-20} \text{ m}^2/\text{s}$

interdifusión de C: $2.3 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$

Difusión vía vacantes vs. intersticial

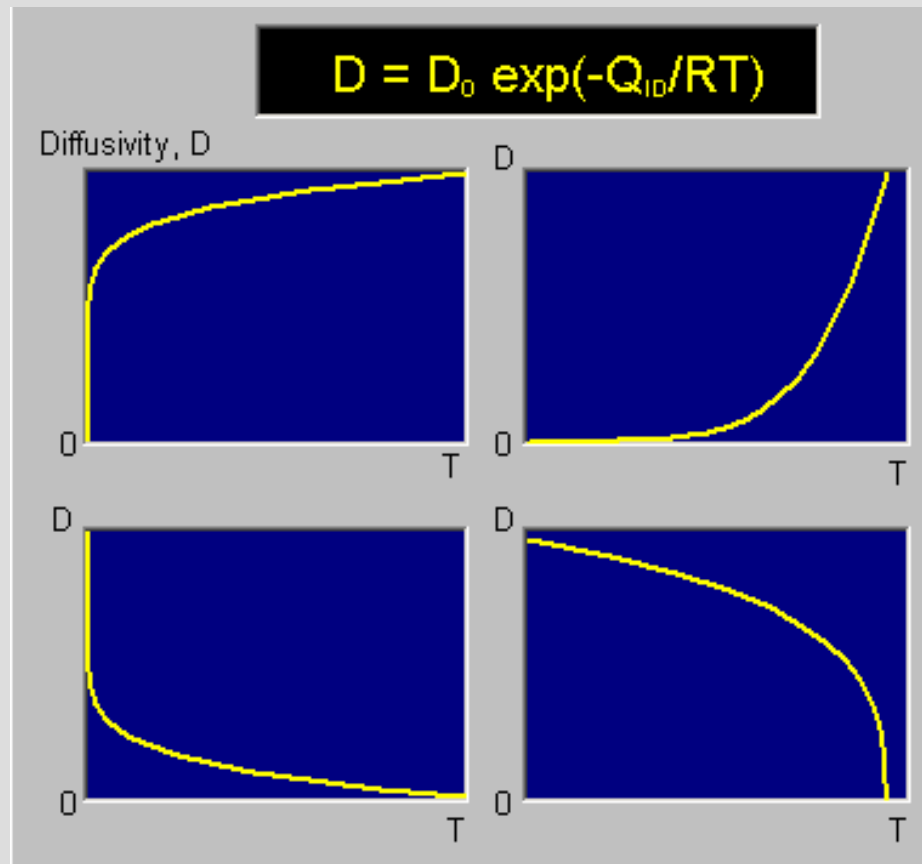
Factores de la Difusión

Temperatura

La temperatura ejerce una gran influencia en los coeficientes de difusión.

Para la autodifusión del Fe en Fe- α , D se multiplica por 5 (de $1.1 \cdot 10^{-20}$ a $3.9 \cdot 10^{-15}$ m²/s) al aumentar la temperatura desde 500 a 900° C.

¿Cual es la gráfica correcta?



Factores de la Difusión

Temperatura

Este gráfico muestra el efecto de la temperatura en D de tres importantes elementos intersticiales en Fe bcc

| Atom | D_0 ($\text{m}^2 \text{s}^{-1}$) | Q_{ID} (J mol^{-1}) |
|------|--------------------------------------|----------------------------------|
| C | 2×10^{-6} | 84100 |
| N | 0.3×10^{-6} | 76100 |
| H | 0.1×10^{-6} | 13400 |

Donde:

D_0 : Factor de frecuencia indep. de T (m^2/s)

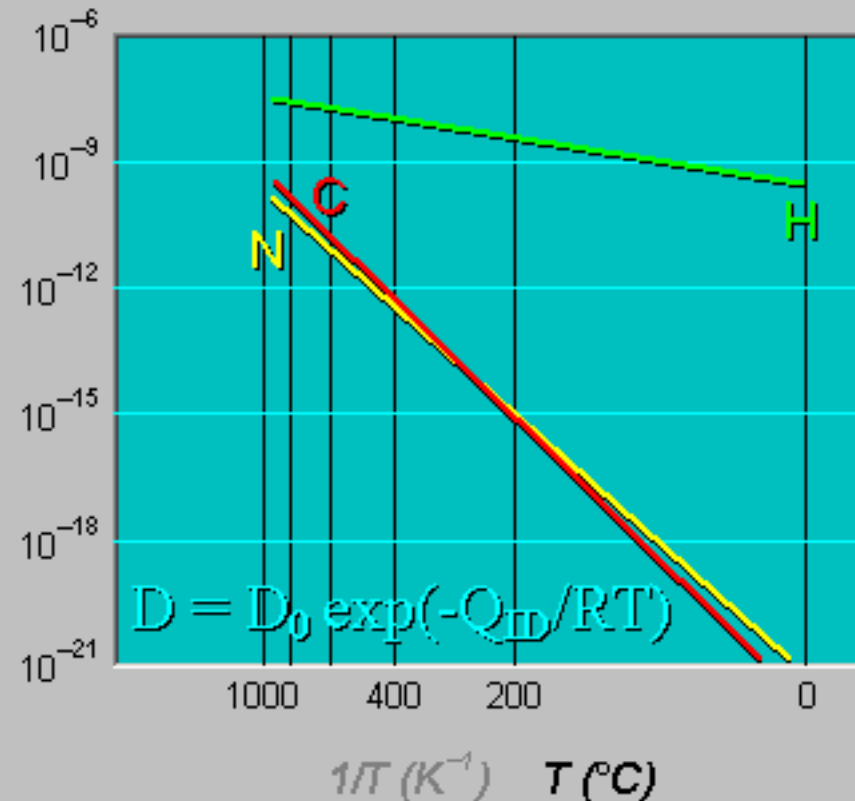
Q_d : Energía de activación para la difusión (J/mol)

R : Cte de los gases (8.31 J/mol K)

T : Temperatura absoluta (K)

Diffusivity, D ($\text{m}^2 \text{s}^{-1}$)

$$\ln D = \ln D_0 - \frac{Q_d}{R} \left(\frac{1}{T} \right)$$

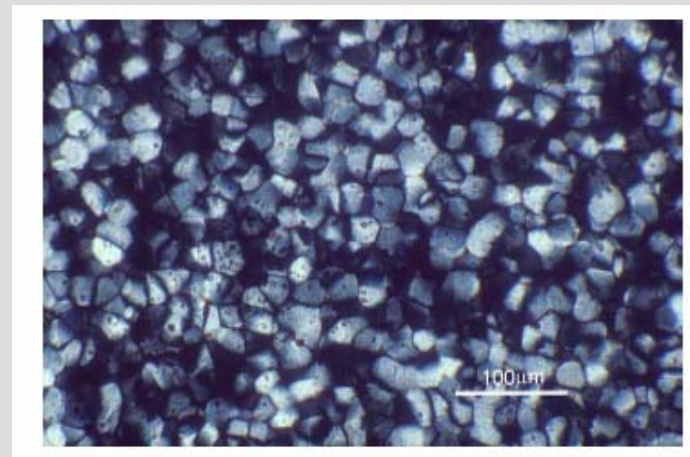
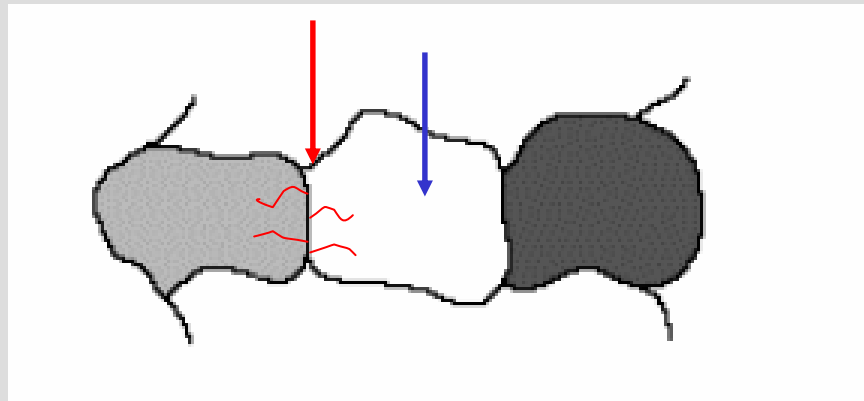


Q_d : Se puede interpretar como la energía requerida para producir el movimiento difusivo de un mol de átomos.

Otros Tipos de Difusión

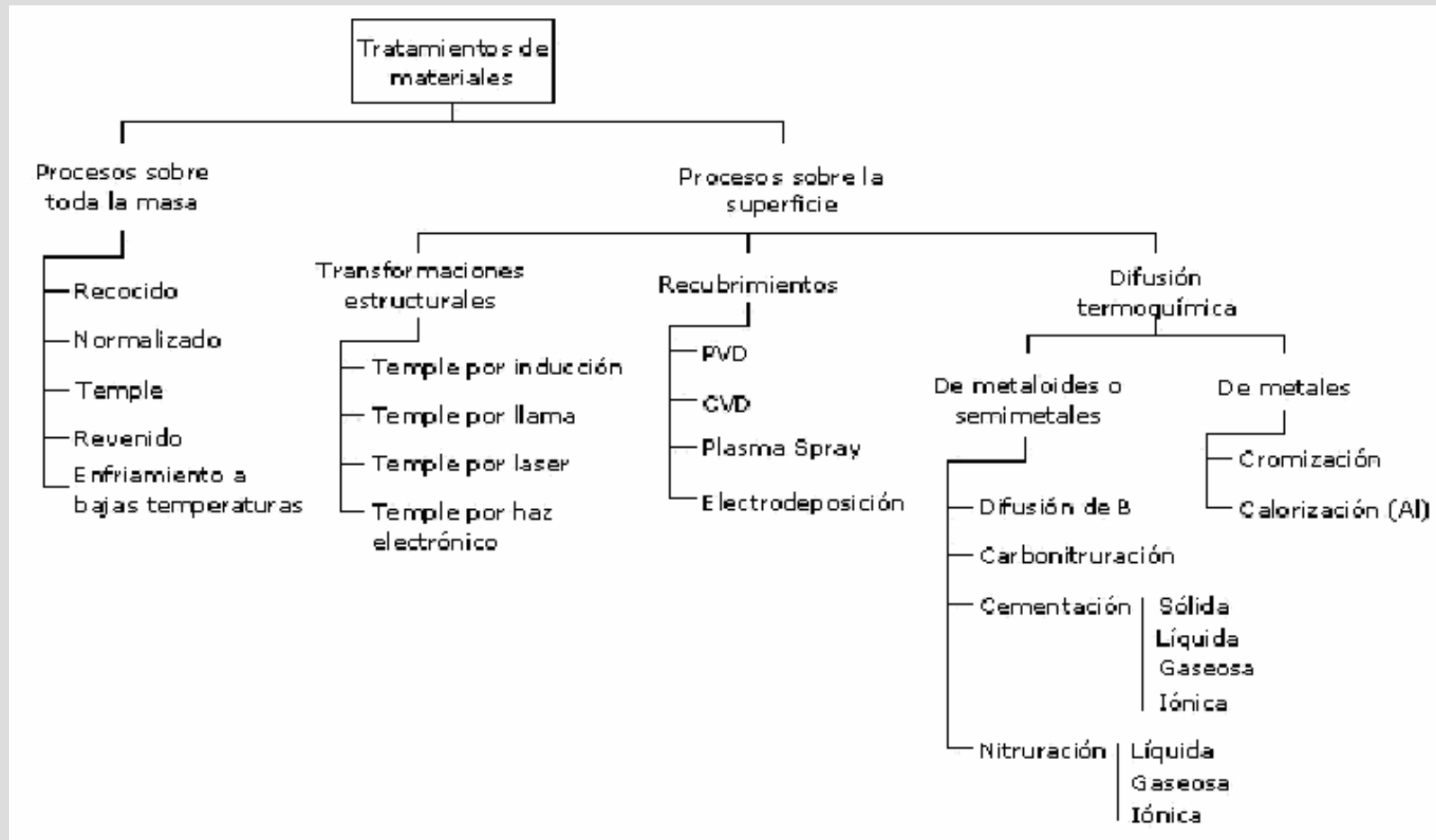
Difusión en **borde de grano**:

Ocurre a una velocidad mayor que la difusión a través del **volumen**.

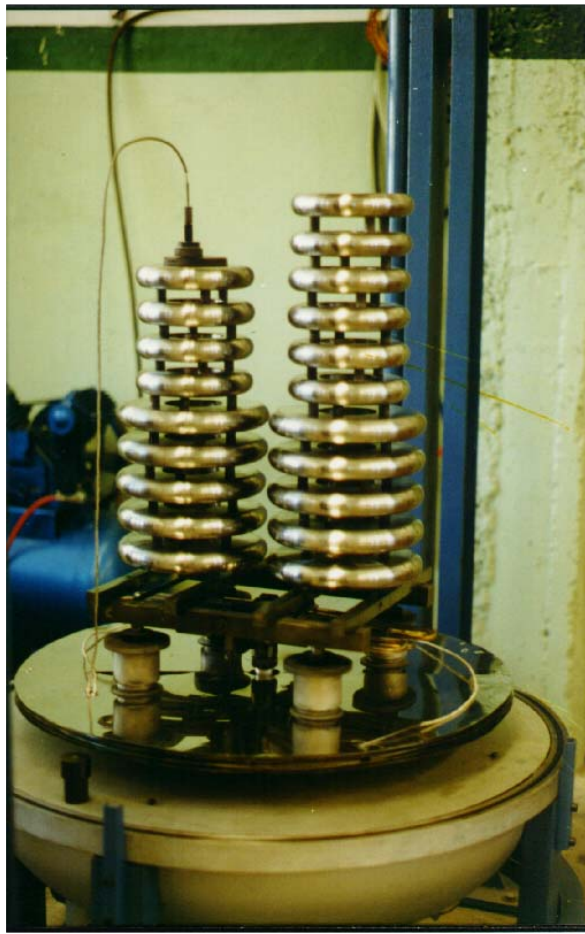


Como la difusividad a lo largo del borde de grano es mucho mayor que en volumen, el difuyente penetra mucho más profundamente por el borde que por cualquier otra región. Se genera entonces un gradiente de concentración en la dirección perpendicular al borde por lo que el material comienza a filtrarse hacia el interior de los cristales adyacentes.

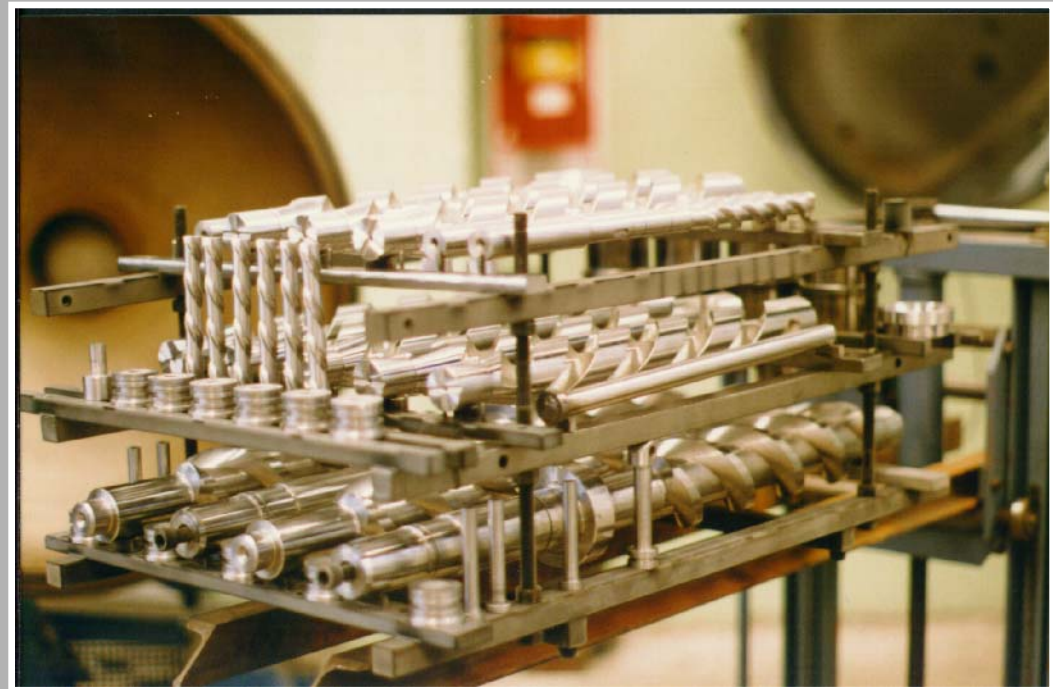
Difusión y tratamientos de materiales



Procesos de difusión de Nitrógeno



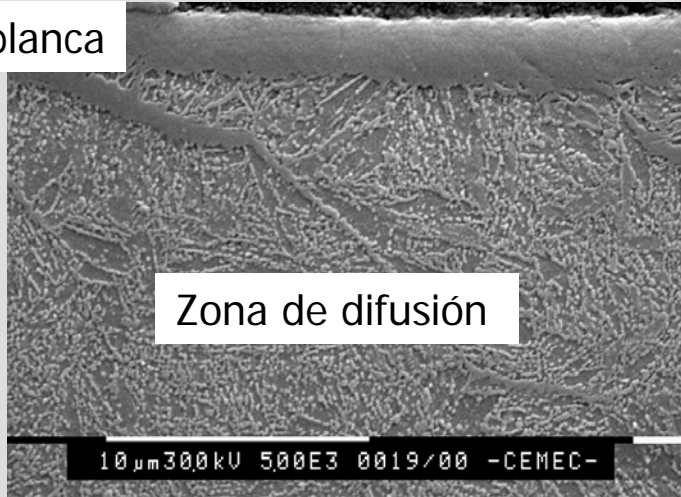
Rodillos para deformación plástica de chapas



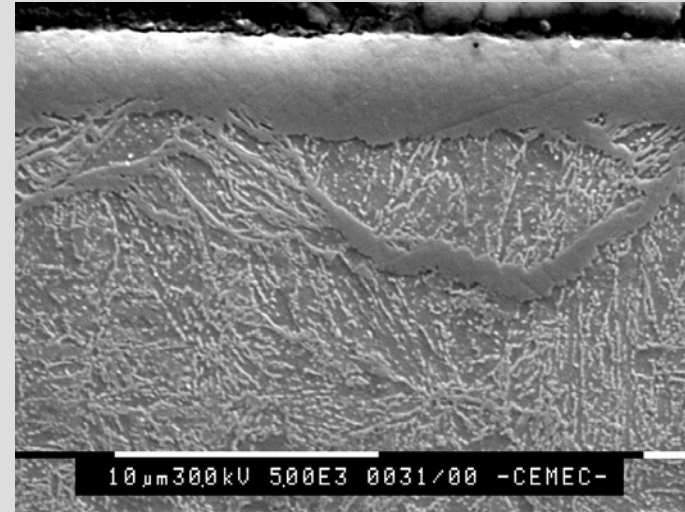
Componentes de matricería de plásticos

Observación de microestructuras luego de un tratamiento de difusión

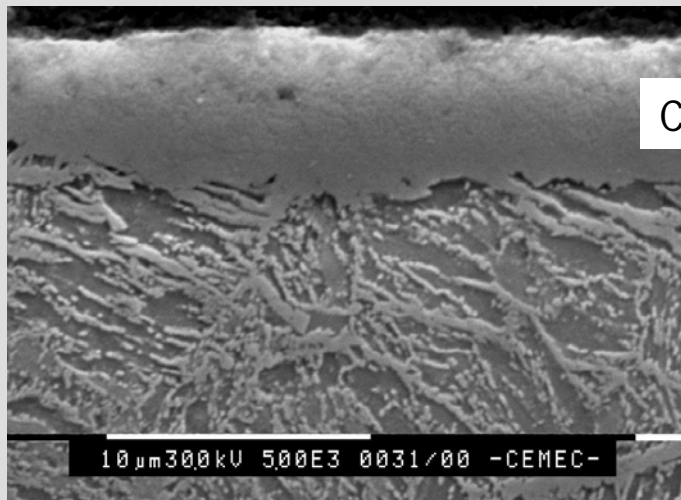
Capa blanca



t = 1 h

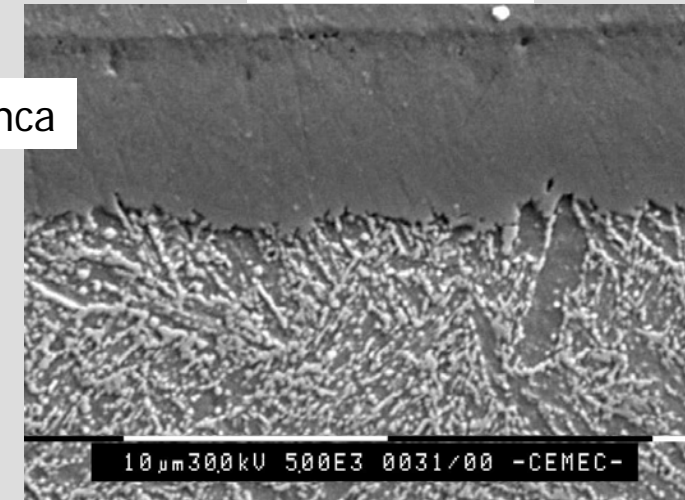


t = 4 h



t = 15 h

Capa blanca



t = 28 h

Determinación de perfiles de concentración de N

Microdureza

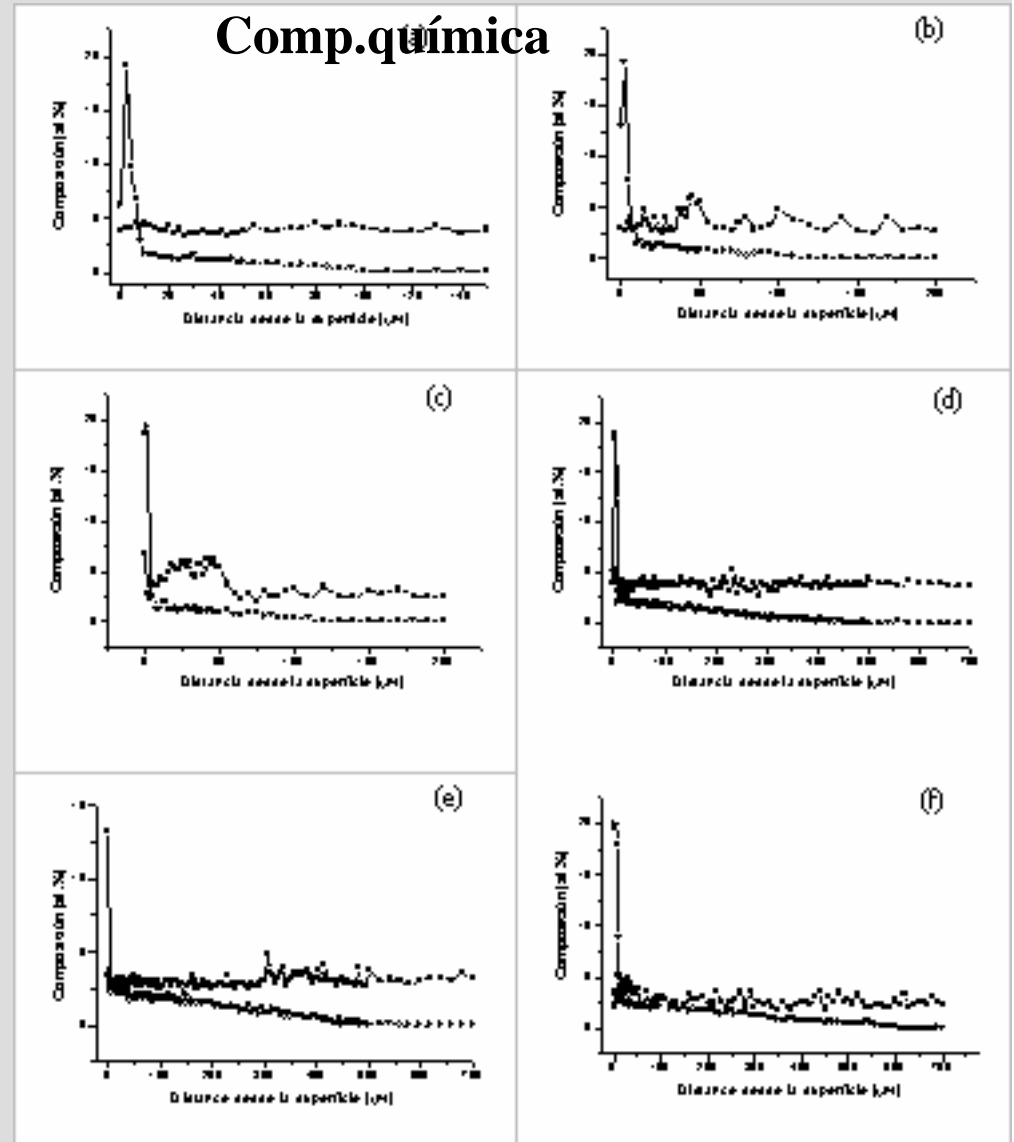
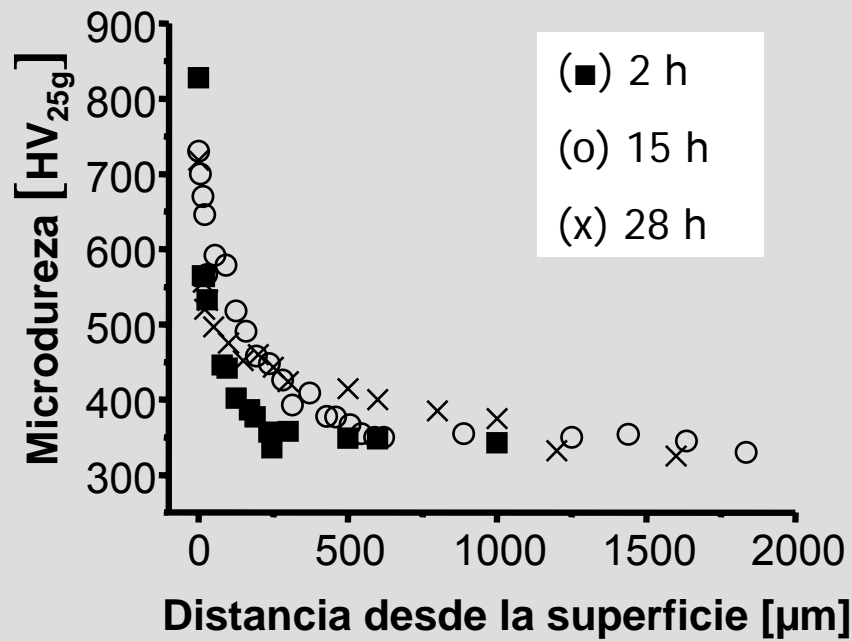


Fig. 9/ 4. Perfiles de microanálisis EPMA de muestras nitruradas durante: 1 h (a), 2 h (b), 4 h (c), 15 h (d), 20 h (e), 28 h (f). C (■) y N (○).