



UNCUYO
UNIVERSIDAD
NACIONAL DE CUYO



**FACULTAD
DE INGENIERÍA**

“DIFUSIÓN EN SÓLIDOS”

MATERIALES

Prof. Titular: Dra. Ing. María J. Santillán

Prof. Adjunto: Dr. Ing. Claudio Careglio

Diffusion in Solids. P.G. Shewmon- McGraw-Hill, New York

Transformaciones de Fases en Sólidos

Cambio en el número y tipo de fase del sistema

TIPO	EJEMPLO
CON difusión	Sin cambio de composición Solidificación metal puro
	Con cambio de composición Reac. eutectoide
SIN difusión	Transf. <i>martensítica</i>

Tratamiento térmico.- Perfil temperatura-tiempo para obtener una microestructura determinada

Cinética.- Estudio de la dependencia con el tiempo de las transformaciones de fase, es decir, de las velocidades de transformación.

CONOCEN la cinética de algunos procesos → Diagramas TTT

- Temple , revenido, recocido, normalizado

LA TRANSFORMACIÓN POR DIFUSIÓN

El factor tiempo

- ❑ La mayoría de las transformaciones en estado sólido no transcurren instantáneamente: dependen del tiempo
- ❑ Esto es patente en las transformaciones que implican fenómenos de DIFUSION, que depende de la temperatura y del tiempo
- ❑ Microestructuralmente, estas transformaciones conllevan una etapa de nucleación seguida de una etapa de crecimiento

DIFUSIÓN EN SÓLIDOS

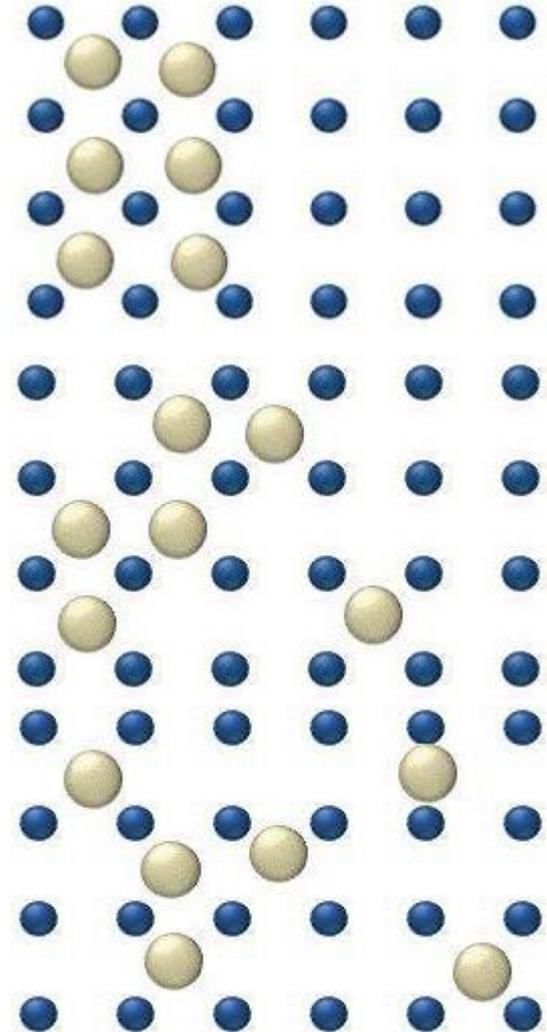
- Generalidades de la Difusión
- Regímenes de la Difusión
- Primera ley de Fick
- Segunda Ley de Fick

Generalidades de la Difusión

Mecanismo de transporte de materia a través de materia

Fenómeno de transporte por movimiento atómico.

- **Gases** \Rightarrow mov. átomos/moléculas muy rápido
- **Líquidos** \Rightarrow mov. más lento \Rightarrow
 $\uparrow\uparrow$ Interacciones atómicas
- **Sólidos** \Rightarrow SÓLO vibraciones térmicas en posiciones equilibrio
- Difusión en sólidos \Rightarrow **mov. átomos dentro de la red cristalina**



Generalidades de la Difusión

Difusión: movimiento de átomos en un material con el fin de eliminar las diferencias de concentración y llegar a una composición homogénea y uniforme.

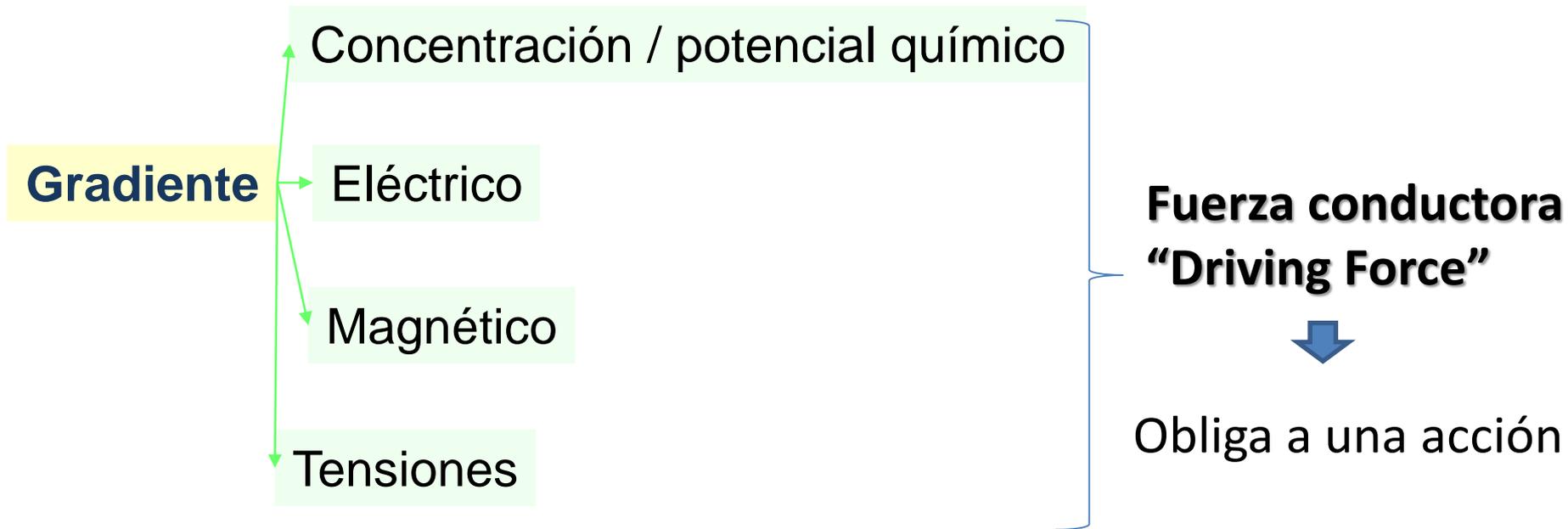
Ritmo de difusión o movimiento atómico

- Los átomos y también los defectos, se desplazan en el material dependiendo de su energía térmica (excitación) y por tanto de su temperatura
- Las partículas que pueden difundirse son aquellas que a una determinada temperatura, T , tienen una energía mayor o igual que E^* :

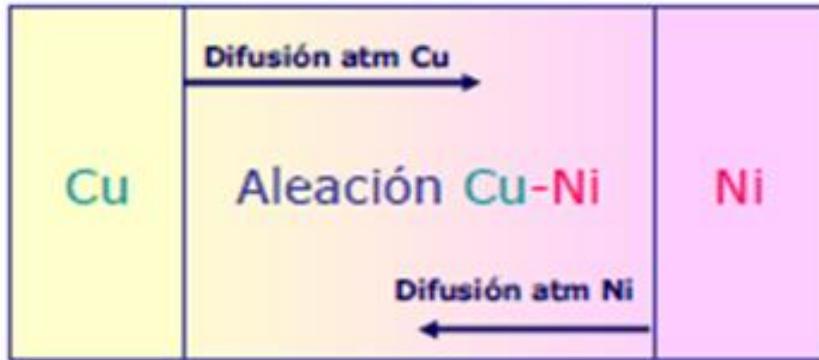
$$N = N_0 \exp(-E^* / RT)$$

Difusión

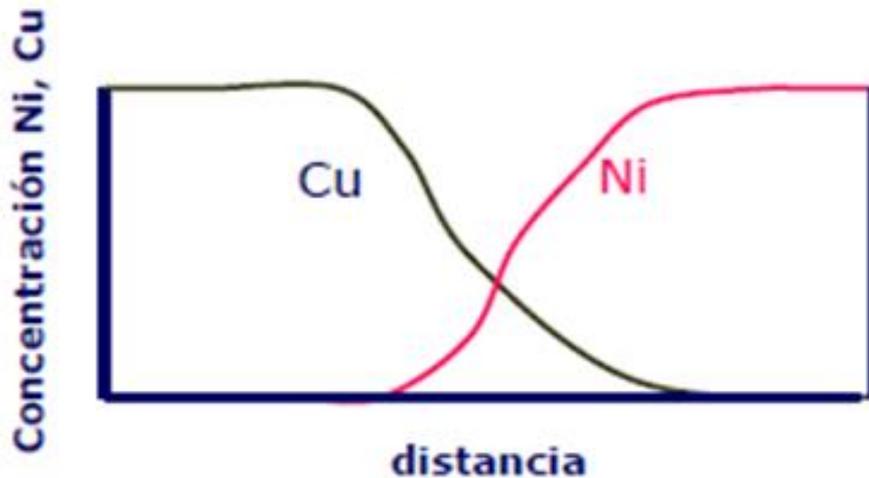
- Proceso de flujo de masa en el cual las especies cambian su posición relativa respecto a sus vecinos cercanos.
- Direccionada por E° *térmica* y un *gradiente*
- E° *térmica* → vibración *térmica* → saltos atómicos



Difusión: Ejemplo



- Proceso a T alta $< T_m$ → Tiempo elevado
- En el centro → aleación
- Extremos → puro



- **Composición** → “d” dependiente

PRIMERA LEY DE FICK

Difusión en Estado Estacionario

Ecuaciones de Difusión

- Macroscópicamente → Difusión(t) → noción de velocidad

- **Flujo (J)** → cantidad materia/ area . tiempo [Atom / m² s]
- Idea de la cantidad de materia que se mueve

Primera ley de Fick

- Sólo B se mueve dentro de A
- Condiciones estacionarias → $J \neq f(x,t)$ (*no existe acumulación de materia*)

$$J \propto \frac{dc}{dx}$$

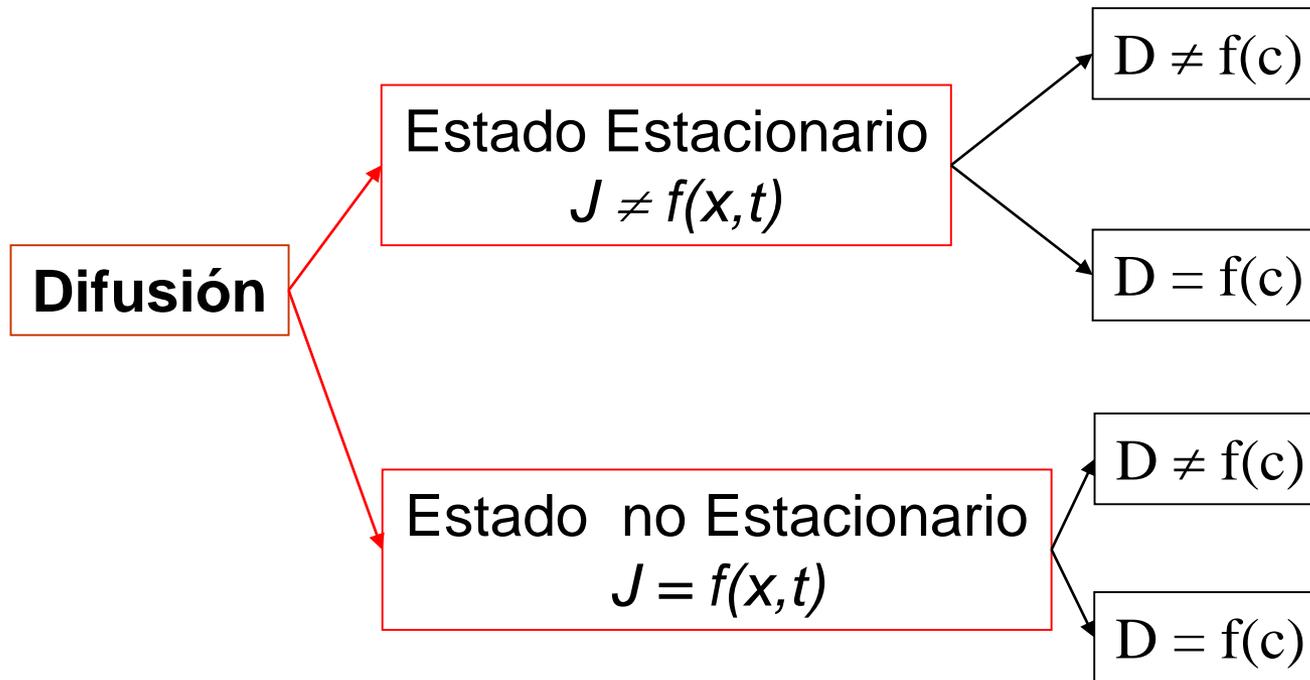
$$J = \frac{1}{A} \frac{dn}{dt} = -D \frac{dc}{dx}$$

n = átomos de A → B

t = tiempo

x= posición

Regímenes de difusión



Primera ley de Fick

átomos que
cruzan
area A
por unidad
de tpo

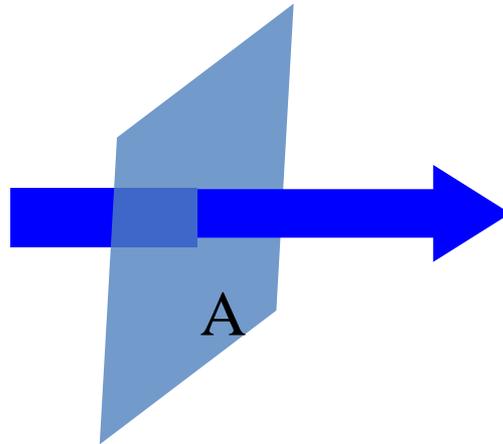
$$J = \frac{1}{A} \frac{dn}{dt} = -D \frac{dc}{dx}$$

Coeficiente de Difusión

Gradiente de Concentración

El transporte de materia es opuesto al gradiente de concentración

area transversal



Dirección de flujo

- Se considera que $D \neq f(t)$

DIFUSIÓN EN ESTADO ESTACIONARIO

Primera ley de Fick

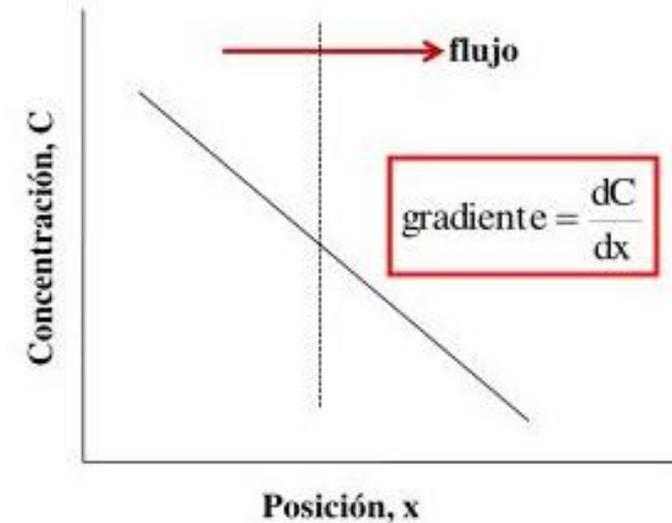
$J \equiv \text{atom} / \text{area} / \text{tpo} \propto \text{gradiente} - \text{concentración}$

$$J \propto \frac{dc}{dx}$$

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

$$J = \frac{1}{A} \frac{dn}{dt} = -D \frac{dc}{dx}$$

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

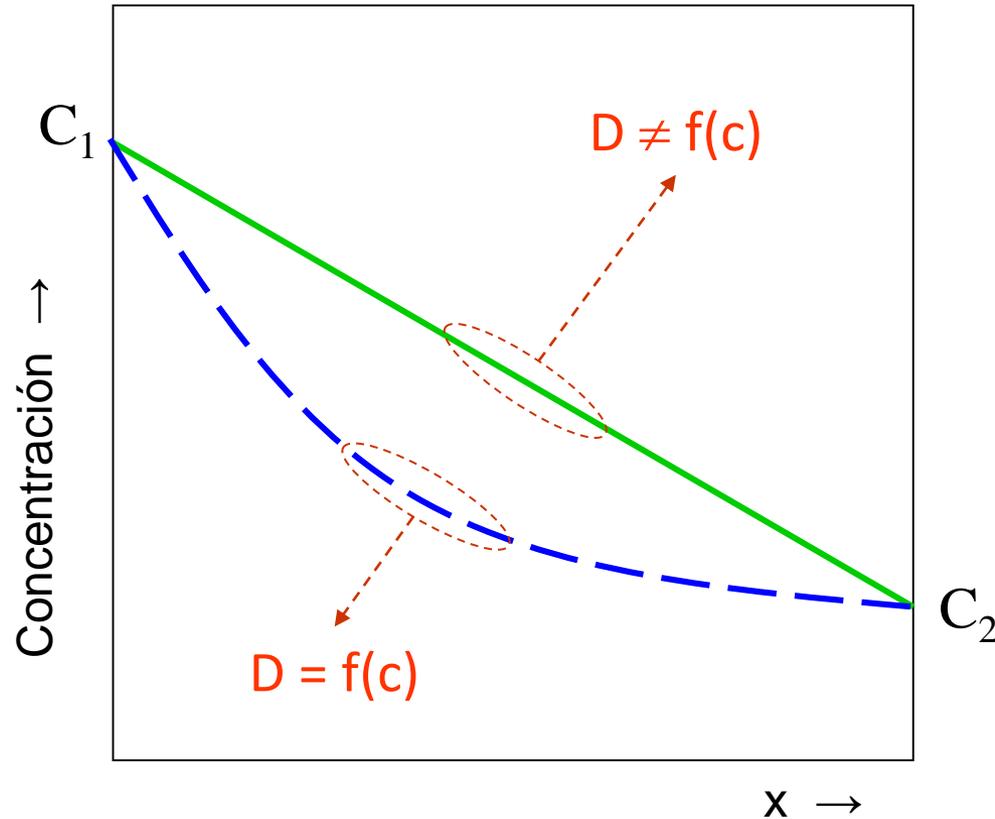


- **Recordar que la Difusión es en las 3 direcciones**
- **Átomos pequeños; diferencia de presión....**

- Ej: H₂ en Pd

Coeficiente de Difusión y Difusibilidad

- Difusividad (D) $\rightarrow f(A, B, T)$



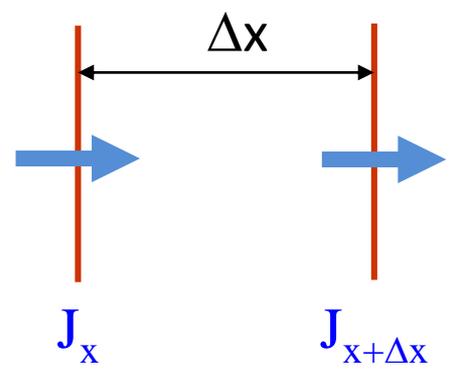
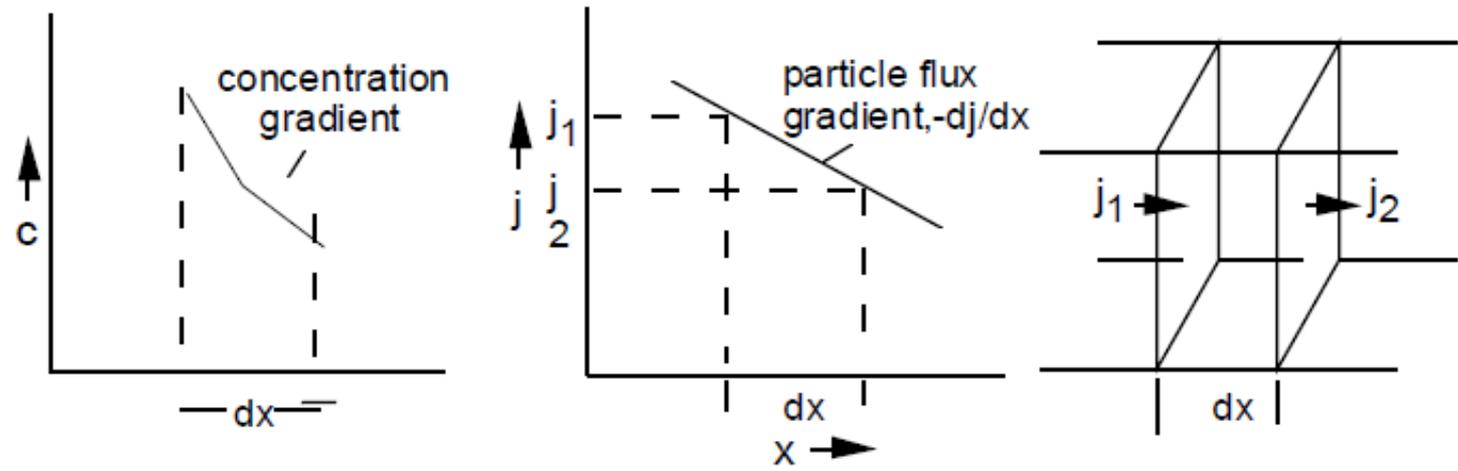
$$|D| = \frac{cm^2}{s}$$

SEGUNDA LEY DE FICK

Difusión en Estado No Estacionario

DIFUSIÓN EN ESTADO NO ESTACIONARIO

Segunda ley de Fick



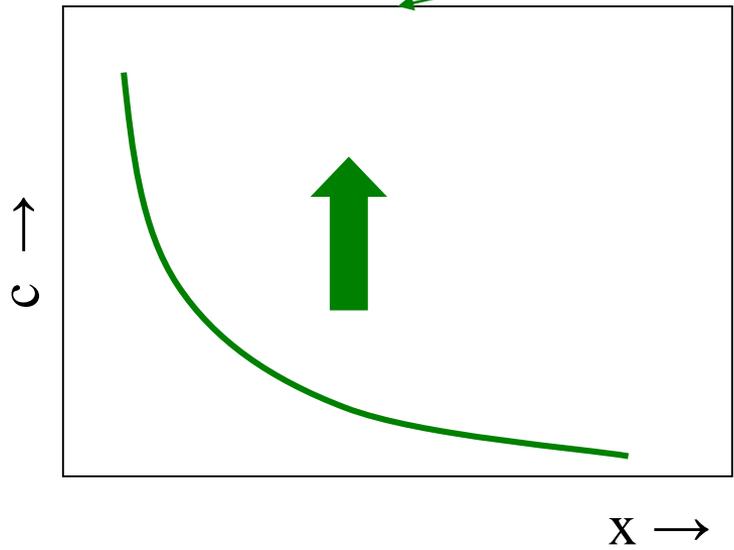
$$Acumulación = J_x - J_{x+\Delta x}$$

$$Acumulación = J_x - \left\{ J_x + \frac{\partial J}{\partial x} \Delta x \right\}$$

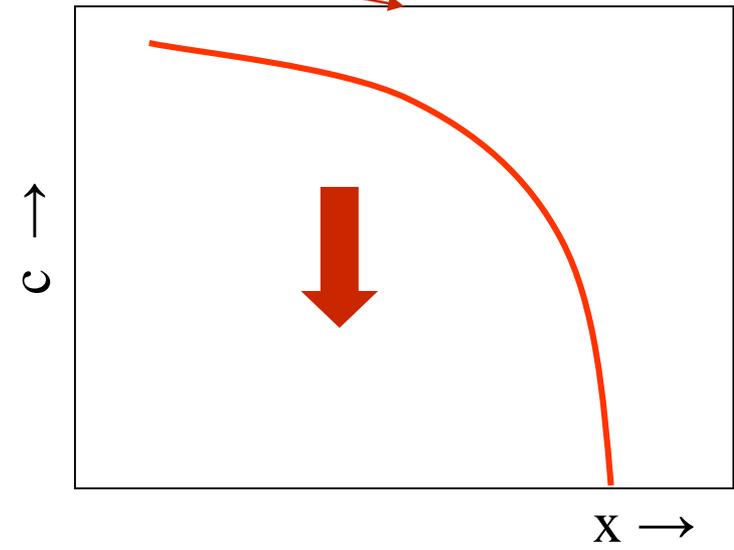
Segunda ley de Fick... continuación

$$\left(\frac{\partial c}{\partial t}\right) = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}$$

curvatura de la curva c vs. x



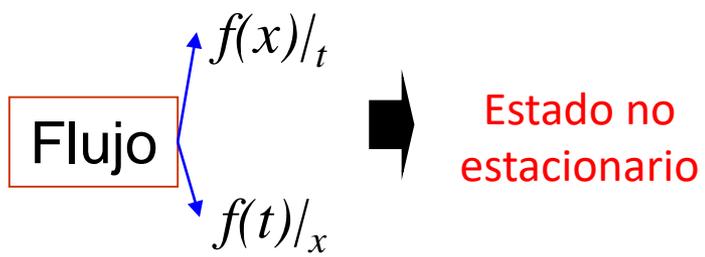
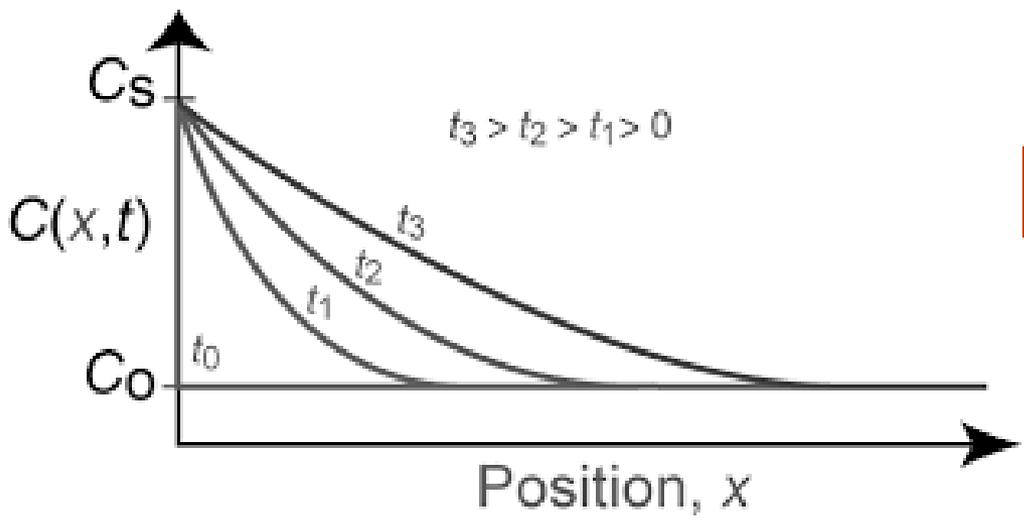
Curvatura + \Rightarrow c \uparrow si t \uparrow



Curvatura - \Rightarrow c \downarrow si t \uparrow

Segunda ley de Fick... continuación

Difusión no estacionaria → Mayoría de Materiales
 [Átomos]_{soluto} (∇C) en un punto cambia con el tiempo



$$\left(\frac{\partial c}{\partial t} \right) = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}$$

D es independiente de la composición

Si $D = f(c) \rightarrow c(+x,t) \neq c(-x,t)$ Asimetría en x

Segunda ley de Fick... Resolución

$$\left(\frac{\partial c}{\partial t}\right) = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \rightarrow c(x,t) = A - B \cdot \text{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right)$$

La Solucion de 2º ley da 2 ctes. determinadas por las condiciones de contorno

- Considero que A y B =1
- $C=C_0$ para $x= \infty$

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

Función error Gaussiana

C_x concentración a distancia x después de un tiempo t

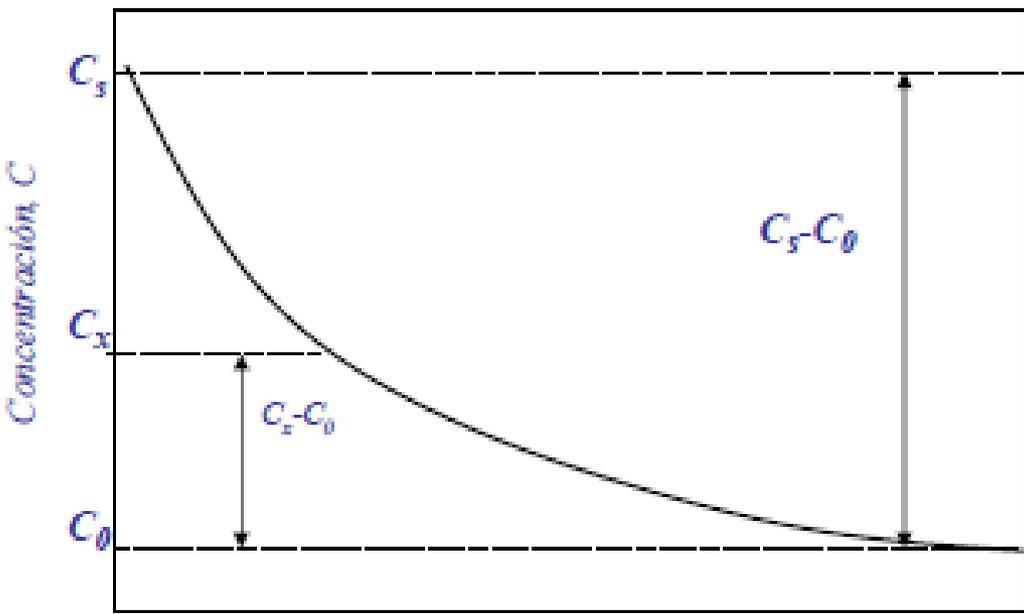
C_s concentración en la superficie.

Segunda ley de Fick... Resolución

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

z

z	erf (z)	z	erf (z)
0.00	0.0000	0.70	0.6778
0.01	0.0113	0.75	0.7112
0.02	0.0226	0.80	0.7421
0.03	0.0338	0.85	0.7707
0.04	0.0451	0.90	0.7969
0.05	0.0564	0.95	0.8209
0.10	0.1125	1.00	0.8427
0.15	0.1680	1.10	0.8802



Distancia a la superficie, x

Condiciones límite: $t=0, C=C_0$ para $0 < x < \infty$.
 $t > 0, C=C_{sup}$ (concentración superficial cte) para $x=0$

Segunda ley de Fick... Aplicaciones

- El endurecimiento superficial del acero → carburación o nitruración.
- Carburización por empaquetamiento → Polvo de carbón.
- Carburización gaseosa → $\text{CH}_4 (\text{g}) \rightarrow 2\text{H}_2 (\text{g}) + \text{C}$ (difunde en el acero).

DIFUSIÓN ATÓMICA EN SÓLIDOS

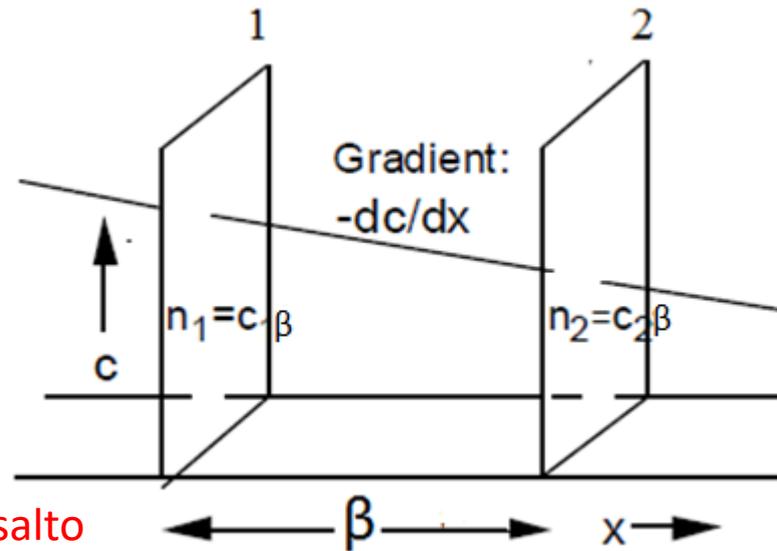
- Dos análisis Micro y Macro.
 - Interviene la Estructura cristalina.
 - Fases de sistema.
 - Existe en metales y no metales.
- } Dependencia con naturaleza del material

Difusión no se observa → movimiento x saltos periódicos de un lado a otro de la red

Caminata al azar explicar D macroscópico , frecuencia de saltos
→ distancia de difusión de átomos.

CAMINATA AL AZAR...COEFICIENTE DE DIFUSIÓN

- Barra con gradiente de concentración lineal



Frecuencia de salto

- 1 átomo salta Γ veces por seg. $\rightarrow dt \therefore$

$$N_{at} = n_1 \cdot \Gamma \cdot dt$$

Átomos que pueden cambiar de posición en dt .

CAMINATA AL AZAR...COEFICENTE DE DIFUSIÓN

- 1 átomo \rightarrow igual probabilidad de salto en 6 direcciones

1 \rightarrow 2

$$N_{at}^{1\rightarrow 2} = \frac{1}{6} n_1 \cdot \Gamma \cdot dt$$

2 \rightarrow 1

$$N_{at}^{2\rightarrow 1} = \frac{1}{6} n_2 \cdot \Gamma \cdot dt$$

$$J = \frac{1}{6} \Gamma \cdot (n_1 - n_2)$$

Si... $\rightarrow \frac{n_1}{\beta} = C_1 \left[\frac{at}{vol} \right]$

$$J = \frac{1}{6} \cdot \beta \cdot \Gamma \cdot (C_1 - C_2)$$

$$C_1 - C_2 = -\beta \cdot \frac{\partial C}{\partial x}$$

$$J = \frac{1}{6} \cdot \beta^2 \cdot \Gamma \cdot \frac{\partial C}{\partial x}$$

Variación \lll

$$D = \frac{1}{6} \cdot \beta^2 \cdot \Gamma$$

En cada dirección



$$D = \beta^2 \cdot \Gamma$$

total

DIFUSIÓN ATÓMICA

- Escala microscópica
- Movimiento de átomos de un sitio a otro

SÍ Y SOLO SÍ



- Posición reticular vacía.
- Átomo con suficiente E_{vib} para romper enlaces y distorsionar a red durante el desplazamiento.

**TIPOS DE
DIFUSIÓN**

Autodifusión
Interdifusión

MECANISMOS DE DIFUSIÓN ATÓMICA

- Intersticial
- Sustitucional

Un átomo se abre paso entre otros para difundir



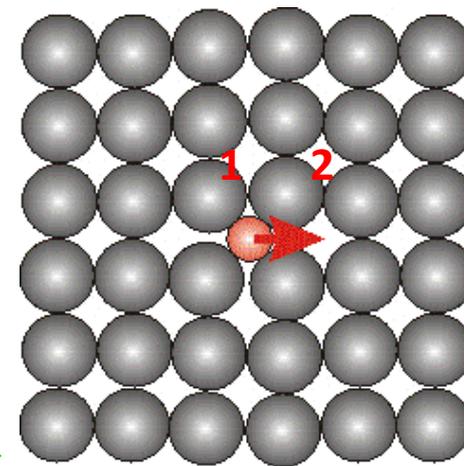
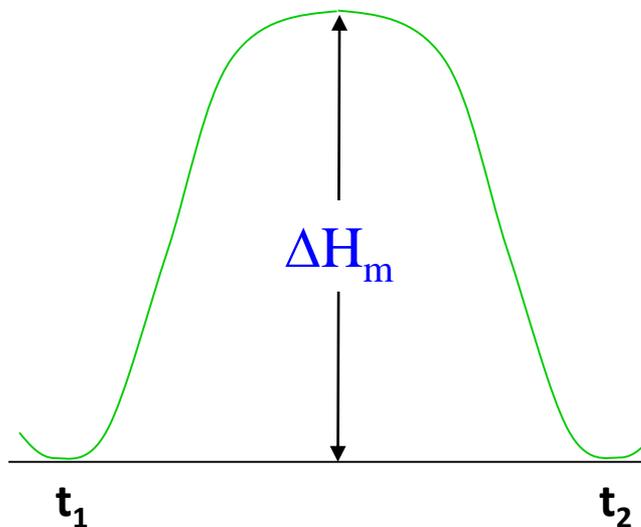
Energía de Activación

$$D = D_0 e^{\left(-\frac{Q}{kT}\right)}$$

Relación tipo Arrhenius

MECANISMOS DE DIFUSIÓN INTERSTICIAL

átomos que difunden son muy pequeños respecto a los átomos de la matriz huésped (H, N,...en redes metálicas)

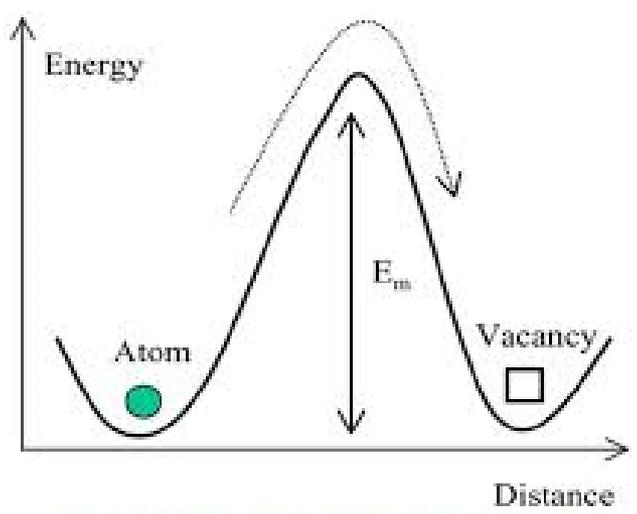
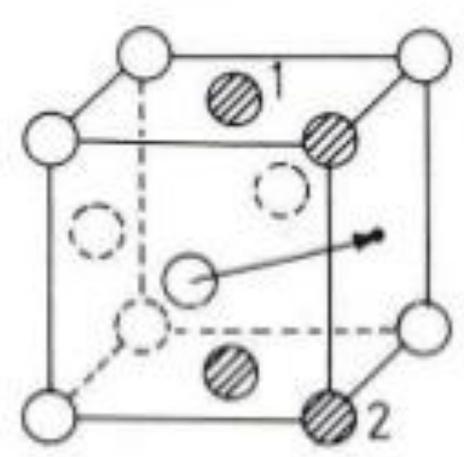
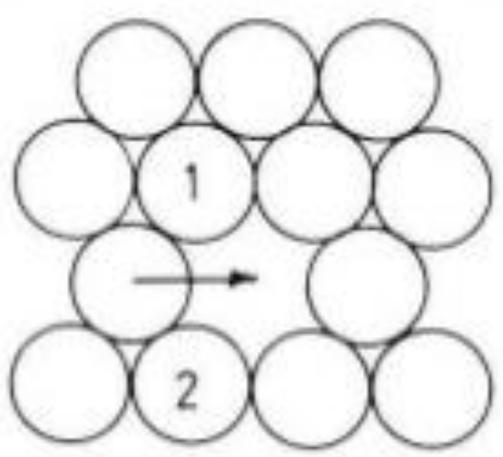


- Para $T > 0$ K la vibración de los átomos provee la E° necesaria para superar la barrera de E° de la Entalpia de movimiento (ΔH_m)
- ν' : la frecuencia de vibraciones, \rightarrow (Γ) número de sucesivos saltos en el tpo (frecuencia de saltos)

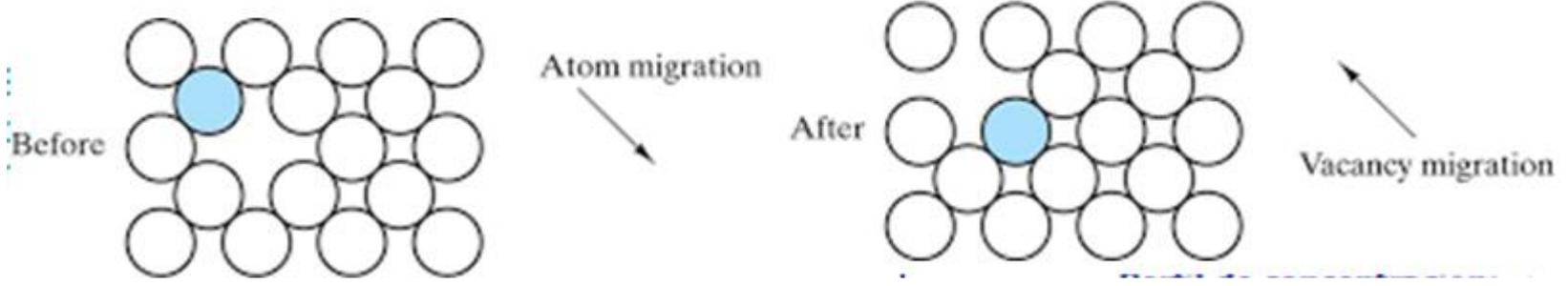
$$\nu' = \Gamma e^{\left(-\frac{\Delta H_m}{kT} \right)}$$

$E_{\text{activación}}$

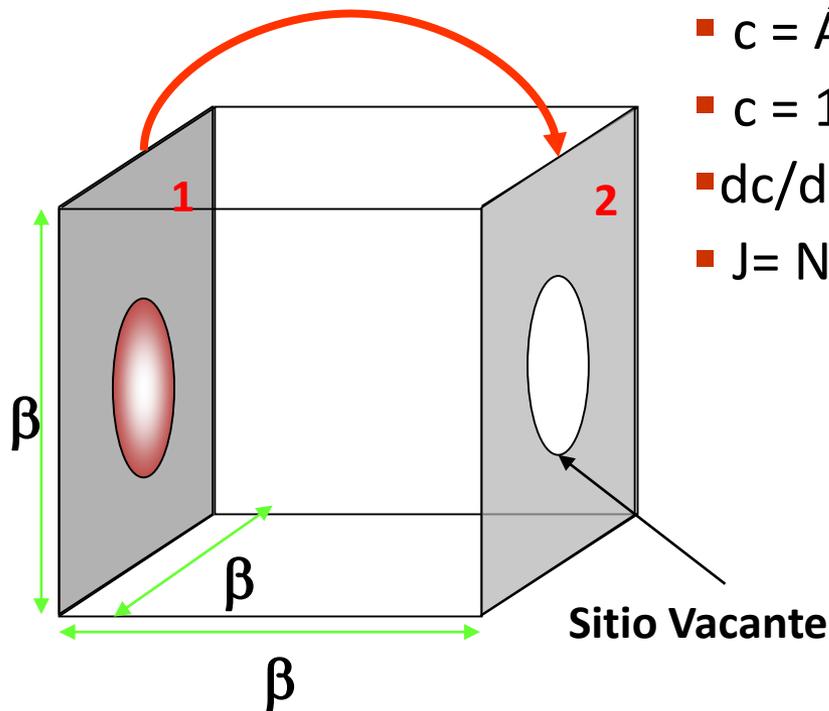
MECANISMOS DE DIFUSIÓN SUSTITUCIONAL



Importante tamaño del hueco y del átomo a difundir



MECANISMOS DE DIFUSIÓN INTERSTICIAL



- $c = \text{Átomos/volumen}$
- $c = 1 / \beta^3$
- $dc/dx = (-1 / \beta^3) / \beta = -1 / \beta^4$
- $J = \text{N}^\circ \text{ de átomos} / (\text{A. t}) = \Gamma / A = \Gamma / \beta^2$

$$D = \frac{J}{-(dc/dx)} = \frac{\Gamma}{\beta^2} \beta^4 = \Gamma \beta^2$$

$$D = \Gamma \beta^2 e^{\left(\frac{-\Delta H_m}{kT}\right)}$$

Comparando...

$$D = D_0 e^{\left(\frac{-Q}{kT}\right)}$$

MECANISMOS DE DIFUSIÓN SUSTITUCIONAL

- Probabilidad que se produzca un salto α
(probabilidad de 1 sitio vacante) . (probabilidad que átomo tenga E° suficiente)
- ΔH_m
- Γ

$$v' = \Gamma e^{\left(\frac{-\Delta H_f}{kT}\right)} e^{\left(\frac{-\Delta H_m}{kT}\right)} \longrightarrow v' = \Gamma e^{\left(\frac{-\Delta H_f - \Delta H_m}{kT}\right)}$$

Similar a la D.I. \longrightarrow

$$D = \frac{J}{-(dc/dx)} = \frac{\Gamma \cdot \beta^4}{\beta^2} = \Gamma \beta^2$$

$$D = \Gamma \beta^2 e^{\left(\frac{-\Delta H_f - \Delta H_m}{kT}\right)}$$

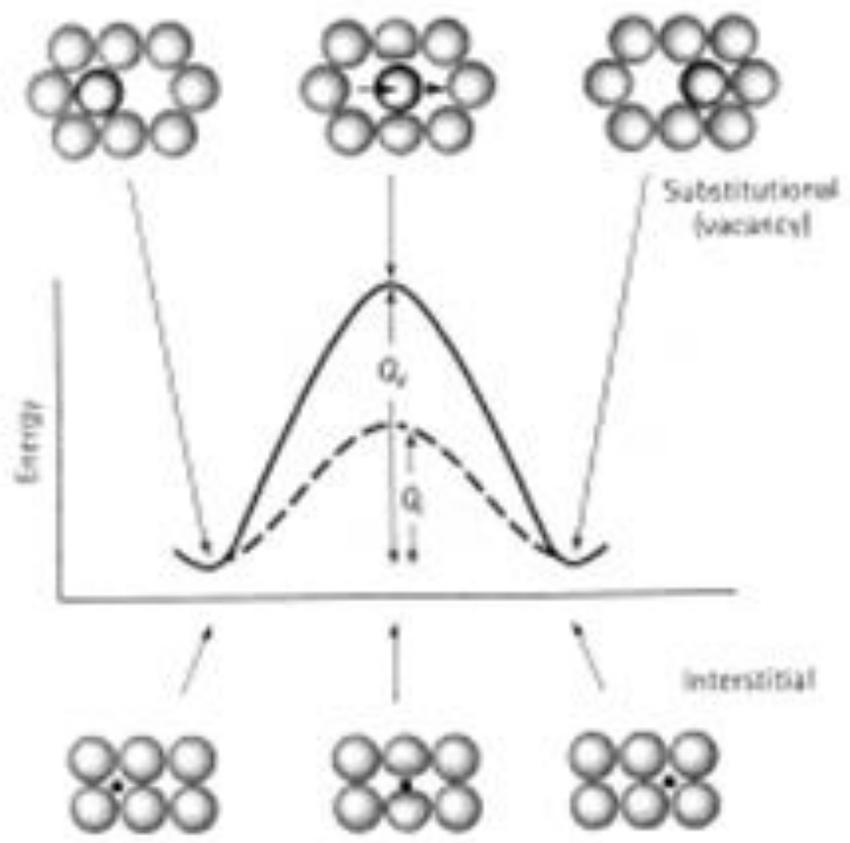
DIFUSIÓN SUSTITUCIONAL

E°act. calculada y experimental (Difusión por vacancias)

Elemento	ΔH_f	ΔH_m	$\Delta H_f + \Delta H_m$	Q
Au	97	80	177	174
Ag	95	79	174	184

MECANISMOS DE DIFUSIÓN ATÓMICA

Energía de Activación en ambos mecanismos



COMPARACIÓN de COEFICIENTES de DIFUSIÓN

Difusión Intersticial

$$D = \Gamma \beta^2 e^{\left(\frac{-\Delta H_m}{kT}\right)}$$

■ D (C en FCC Fe a 1000°C) = $3 \times 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$

Difusión Sustitucional

$$D = \Gamma \beta^2 e^{\left(\frac{-\Delta H_f - \Delta H_m}{kT}\right)}$$

■ D (Ni en FCC Fe at 1000°C) = $2 \times 10^{-16} \text{ m}^2/\text{s}$

E° activ. Sustitucional \gg E° activ. intersticial

Patrón de DIFUSIÓN con MENOR RESISTENCIA

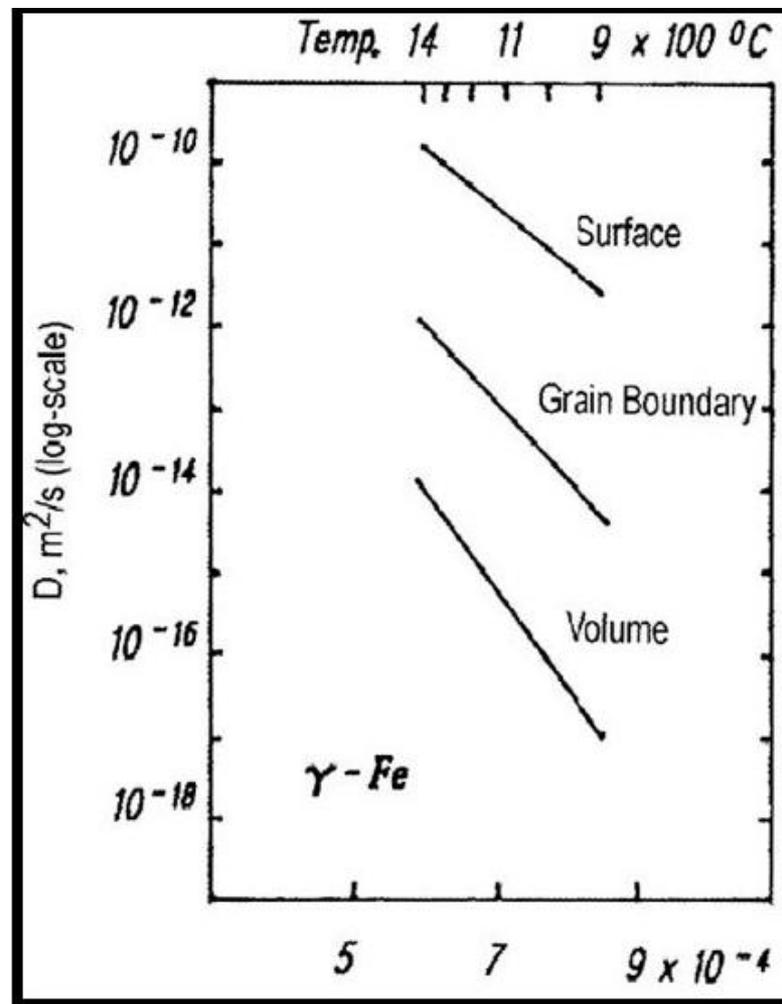
E° act. determinadas experimentalmente

Menor E° act \rightarrow mayor difusibilidad

velocidad de difusión depende.

* **Difusividad** para un camino dado
* Sección transversal disponible.

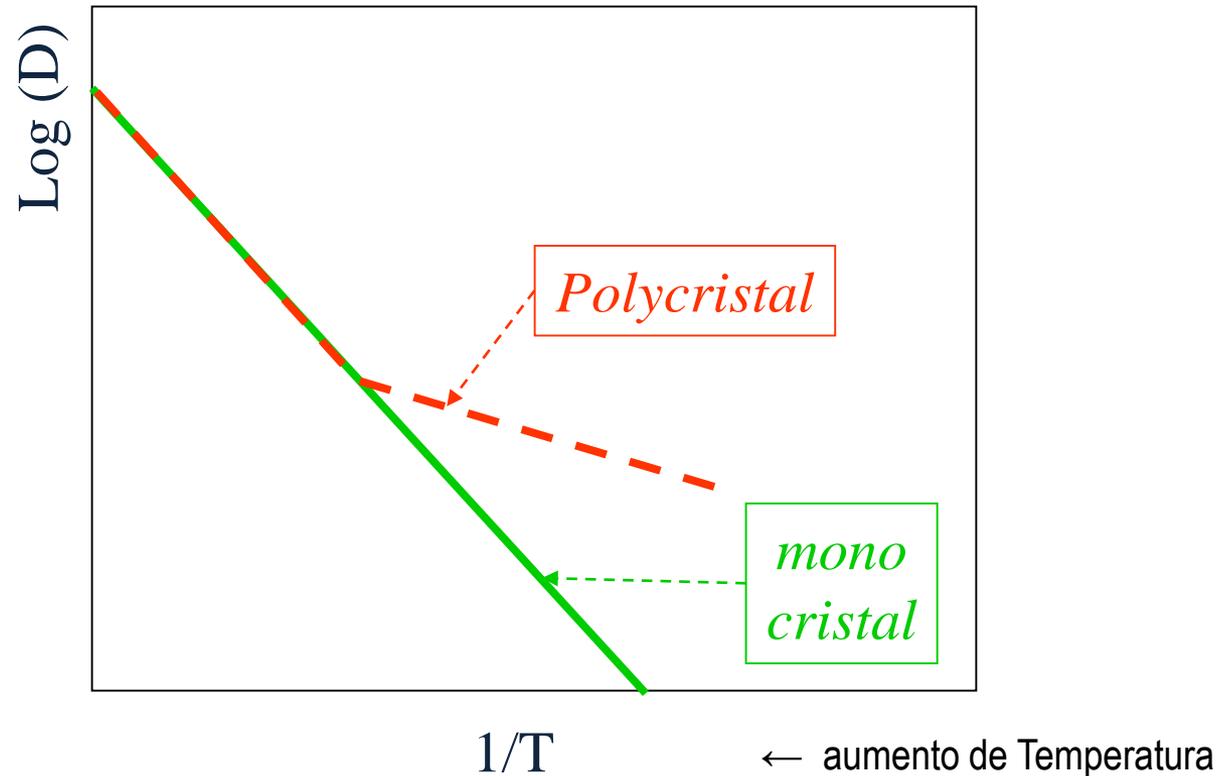
$$Q_{\text{surface}} > Q_{\text{grain boundary}} > Q_{\text{lattice}}$$



- Núcleo de líneas de dislocación ofrecen caminos de menor resistencia \rightarrow DIFUSIÓN TUBULAR

DIFUSIÓN en MONOCRISTAL vs. POLICRISTAL

Comparación de la difusividad para la auto-difusión de Ag en un mono cristal vs. policristalino



FACTORES QUE INFLUYEN EN LA DIFUSIÓN

La magnitud del **coeficiente de difusión D** es indicativo de la velocidad de difusión atómica

Dependerá de:

a) Mecanismo:

- Intersticial
- Sustitucional

b) Tipo de red o matriz anfitriona

c) Presencia de defectos

- Tipo de defectos

d) Tipo de soluto y concentración

e) Temperatura

FACTORES QUE INFLUYEN EN LA DIFUSIÓN

Coeficiente de Difusión $D = D_0 \exp(-Q/RT)$				
Soluto	Red anfitriona	D_0 (m ² /s)	Q (kJ/mol)	Q (kcal/mol)
Al	Al ₂ O ₃	2,8x10 ⁻³	477	114
O	Al ₂ O ₃	0,19	636	152
Mg	MgO	24,9x10 ⁻⁶	330	79
O	MgO	4,3x10 ⁻⁹	344	82,1
Ni	MgO	1,8x10 ⁻⁹	202	48,3
Si	Si	0,18	460	110
Ge	Ge	1,08x10 ⁻³	291	69,6
B	Ge	1,1x10 ³	439	105

Difusividad,

Soluto	Disolvente (estructura huésped)	500 °C
1. Carbón	Hierro FCC	(5 × 10 ⁻¹⁰)*
2. Carbón	Hierro BCC	10 ⁻¹²
3. Hierro	Hierro FCC	(2 × 10 ⁻²³)
4. Hierro	Hierro BCC	10 ⁻²⁰
5. Níquel	Hierro FCC	10 ⁻²³
6. Manganeso	Hierro FCC	(3 × 10 ⁻²⁴)

FACTORES QUE INFLUYEN EN LA DIFUSIÓN

e) **Temperatura:** $\uparrow T \Rightarrow \uparrow D$

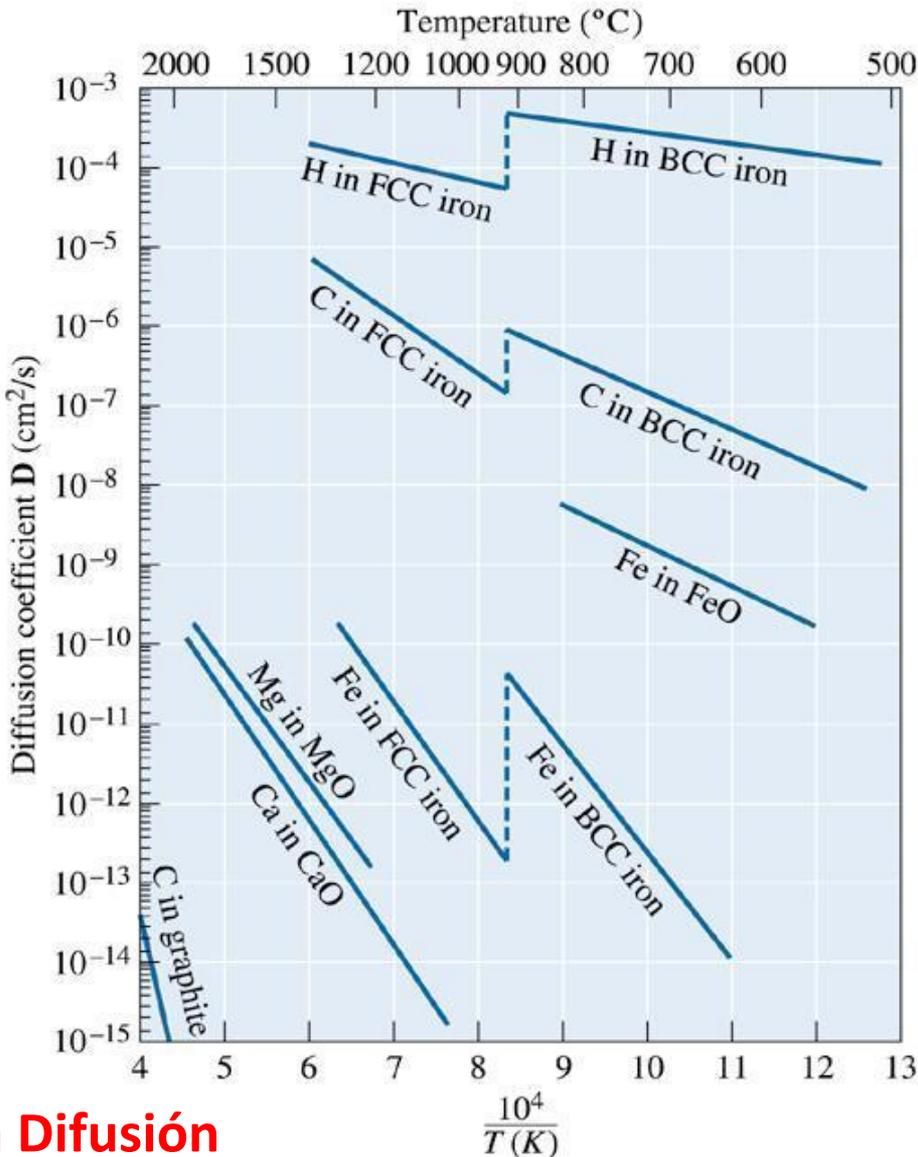
Difusión de átomos:
 al $\uparrow T \Rightarrow \uparrow$ Energía térmica atm. \Rightarrow
 mayor probabilidad de mov. $\Rightarrow D \uparrow$

$D = f(T)$ (dependencia tipo Arrhenius):

$$D = D_0 e^{-\frac{E_{act}}{RT}}$$

- D = difusividad (m^2/s)
- D_0 = cte proporcionalidad (factor de frecuencia)
- E_{act} = E activación necesaria para producir el movimiento difusivo de 1 mol de átomos
- R = cte. gases
- T = Temperatura (K)

Al $\uparrow T_f \Rightarrow \uparrow E_D$ (ya que $\uparrow E$ enlace)



La T ejerce una gran influencia en la Difusión