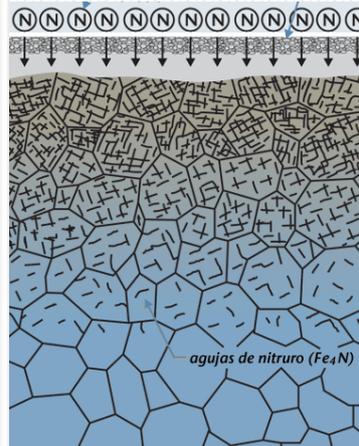


4. DIFUSION EN SÓLIDO



MATERIALES
13/14

ÍNDICE

1. Conceptos generales
2. Mecanismos de difusión.
3. Leyes de Fick.
 1. Estado estacionario.
 2. Estado no estacionario.
4. Factores de difusión.
5. Aplicaciones
6. Ejemplo

1. Conceptos generales

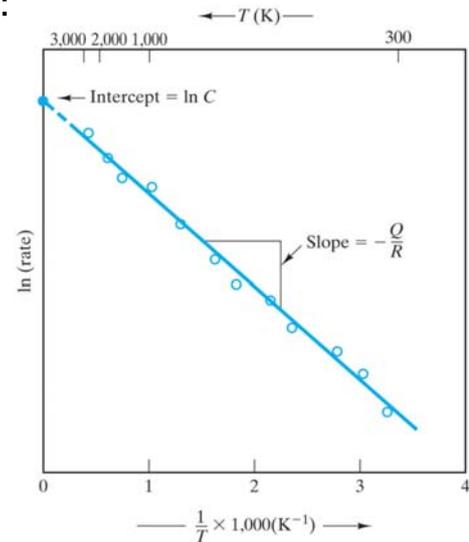
Procesos térmicamente activados

- En gran cantidad de procesos, generación de vacantes, intersticiales... la velocidad del proceso aumenta con la temperatura, respondiendo a la ecuación:

$$\text{Velocidad} = C e^{-Q/RT}$$

Ecuación de Arrhenius

C= cte pre-exponencial
 Q= energía activación
 R= cte universal de los gases
 T= Tra



- $\ln V = \ln C - Q/RT$

3

1. Conceptos generales

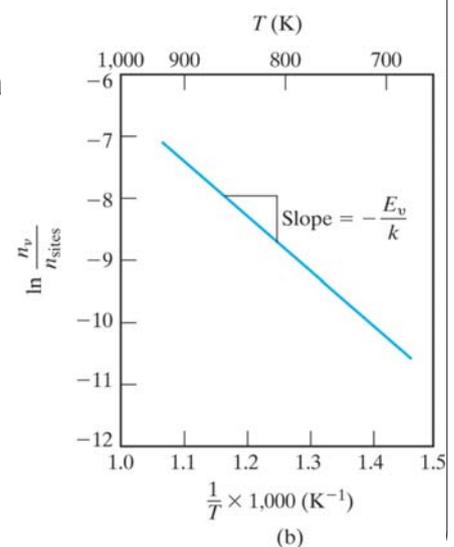
Procesos térmicamente activados

Los defectos puntuales se generan por la vibración de los átomos, que obviamente, se favorecerá con el aumento de la temperatura

- La fracción o número de átomos o moléculas que son capaces de sobrepasar la barrera de la energía de activación (Eactivación), puede definirse por:

- $n/N_{\text{total}} = C e^{-E_{\text{defectos}}/RT}$

- A una temperatura T existe un número N de defectos en equilibrio
- Las energías para generar un defecto depende del tipo de defecto



4

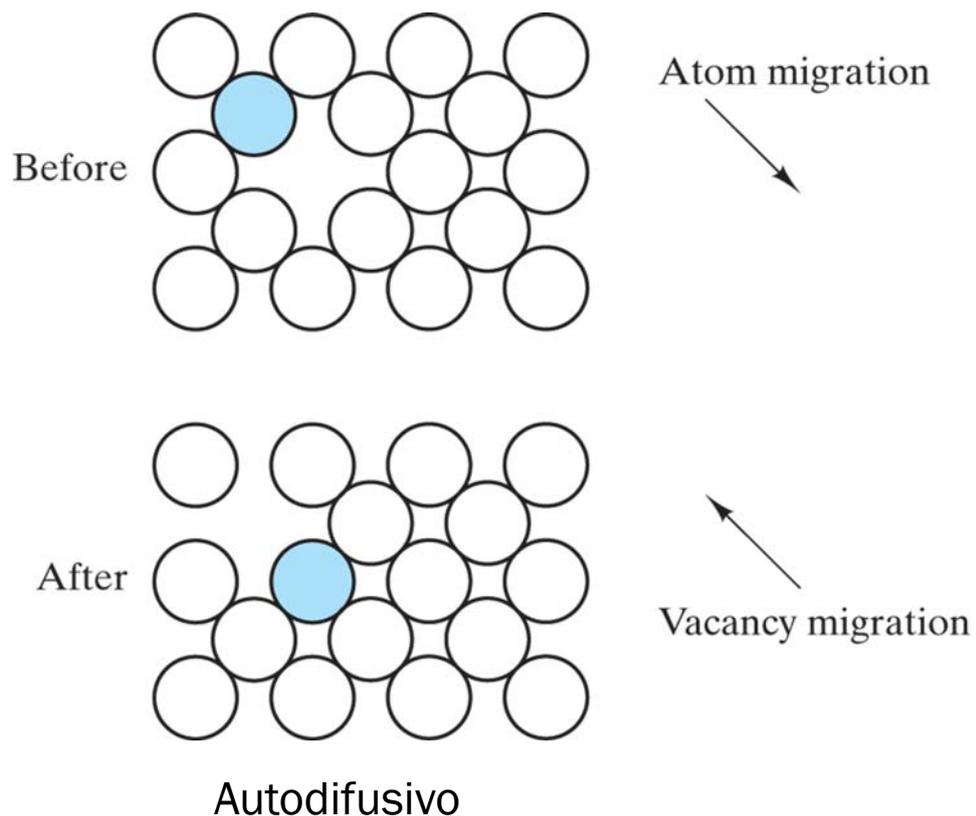
2. Mecanismos de difusión

DIFUSIÓN → MECANISMO DE TRANSPORTE DE MASA A TRAVÉS DE LA MATERIA.

- Propiedades sólidos relacionados con su microestructura.
- La micro-estructura: naturaleza del mismo y del proceso o tratamiento.
- El movimiento atómico a través del material es inducido por la T^a . $\uparrow T^a$ implica mayor energía de activación térmica (formación del defecto) y mayor difusión (transporte del átomo y/o vacante).
- 2 tipos:
 - Interdifusión: movimiento hacia los **intersticios**.
 - Autodifusión: movimiento hacia las **vacantes**.

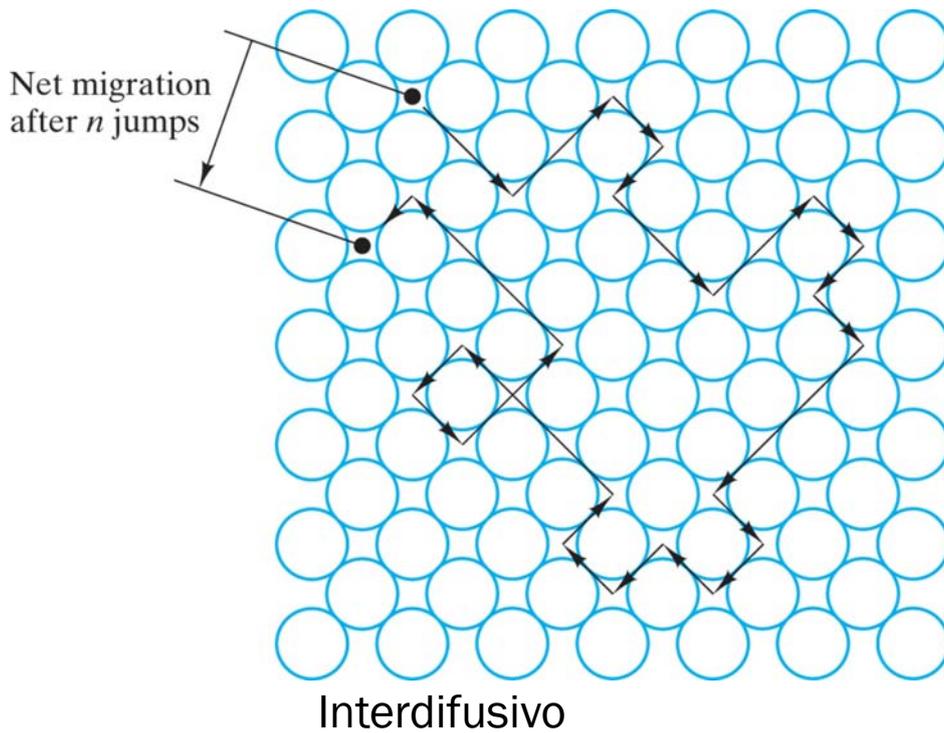
5

2. Mecanismos de difusión



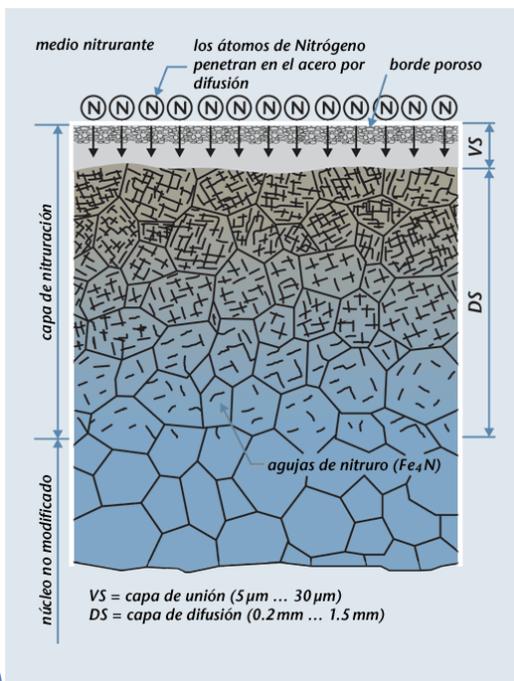
6

2. Mecanismos de difusión



7

2. Mecanismos de difusión

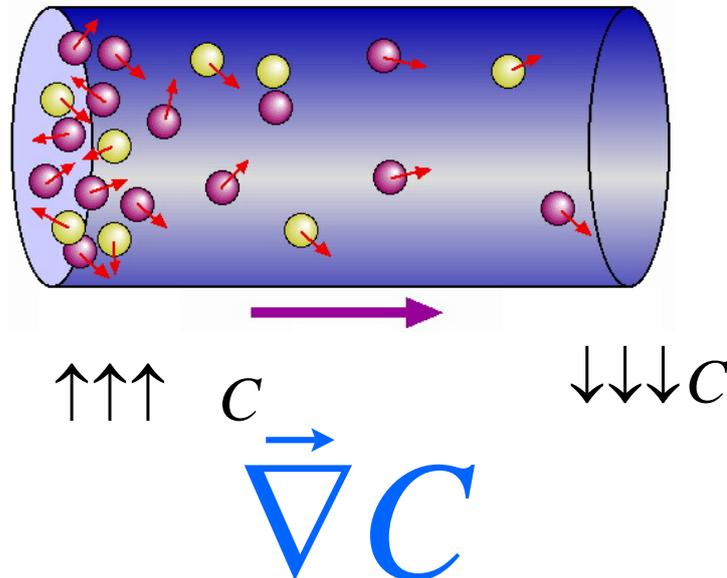


- Difusión; migración de átomos de 1 sitio de la red a otro.
- La movilidad atómica exige:
 - Lugar Vacío
 - Energía

8

2. Mecanismos de difusión

<http://www.youtube.com/watch?v=7Mv4bRgY3t00>



9

2. Mecanismos de difusión

Vacantes:

- Movimiento de un átomo que está en la red a una vacante.
- Depende n° vacantes.
- Movimiento difusivo en sentido opuesto al de las vacantes.
- Autodifusivo
- ↑ Temperatura → ↑ difusión

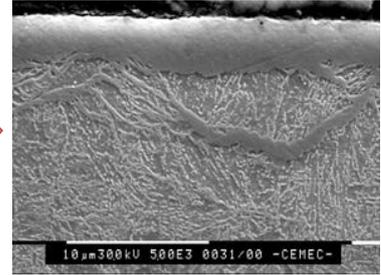
Intersticial:

- De una posición intersticial a otra.
- Interdifusivo → H_2 , N_2 , O_2 , C.
- Más rápida

10

3. Leyes de Fick

○ Cambios microestructurales ➤



- Existencia de defectos → transferencia de material estado sólido
- Defectos → movimiento de átomos

Ecuaciones básicas de la transferencia de materia responden a las LEYES DE FICK

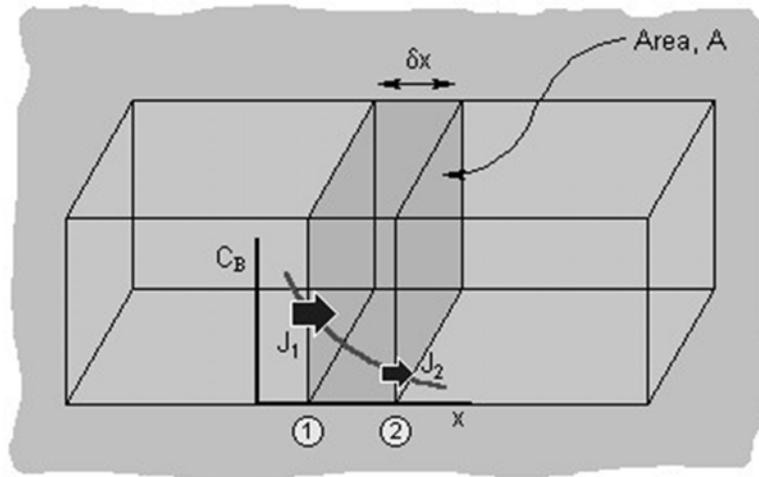
11

3.1. Estado estacionario 1ª Ley Fick

- Relación: Flujo soluto-Gradiente concentración
- Existe transporte de materia (átomos) porque existe un **gradiente de concentración** (fuerza motriz) a través del sólido.
- Caracterizado:
 - **coeficiente de difusión**: parámetro propio de la naturaleza del sólido
 - temperatura a la que se encuentre.

12

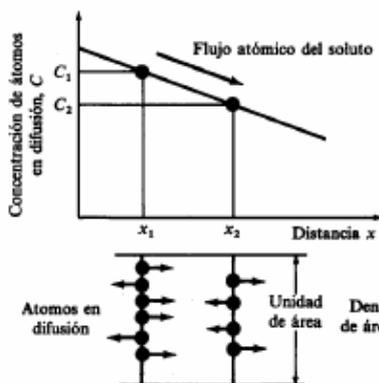
3. Leyes de Fick./ 3.1. 1ª Ley Fick



13

3.1. Estado estacionario 1ª Ley Fick

- El flujo o transporte de materia es proporcional al gradiente de concentraciones y al coeficiente de difusión.



1ª LEY DE FICK

$$\vec{J} = -D\vec{\nabla}C \Rightarrow J = -D\left(\frac{\partial C}{\partial x}\right)_t$$

$$[J] = (\text{kg}) / (\text{A}\cdot\text{t})$$

$$[C] = (\text{kg}) / (\text{V})$$

$$[D] = (\text{l})^2 / \text{t}$$

El flujo del soluto es negativo → dirección negativa al gradiente.

La proporción Flujo-Gradiente= Coeficiente Difusividad (D)

D: depende de T, y a veces de la [-].

14

3.1. Estado estacionario 1ª Ley Fick

- Cuando la composición no cambia con el tiempo:
ESTADO ESTACIONARIO.

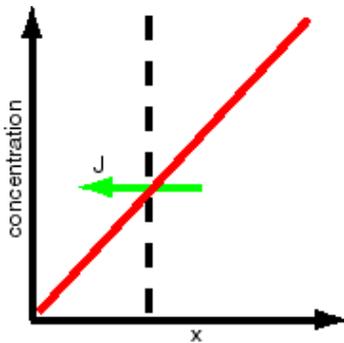
$$J = -D \left(\frac{\partial C}{\partial x} \right) = -D \frac{\Delta C}{\Delta x}$$

- NO HAY FLUJO DE MATERIA CUANDO NO HAY GRADIENTE DE CONCENTRACIÓN

$$\frac{\partial C}{\partial x} = cte = J$$

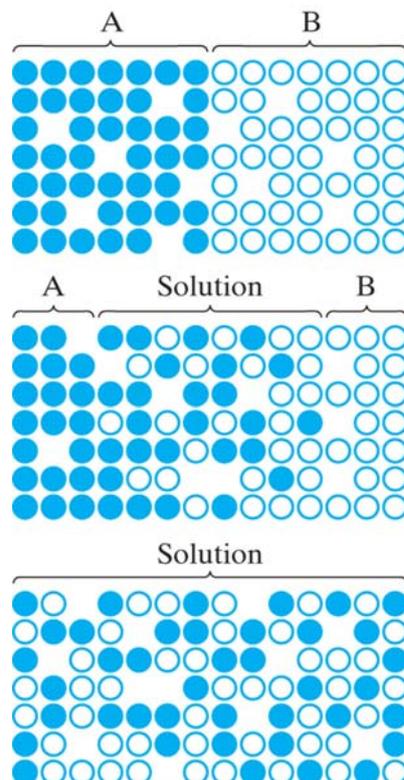
$$C_x = -C_0 \frac{cte}{D} x$$

$$C_0 = C_{(x=0)}$$



15

3.1. Estado estacionario 1ª Ley Fick



16

3.2. Estado no estacionario 2ª Ley Fick

- 1º Ley de Fick+Conservación de la materia

$$\frac{\partial C}{\partial t} + \frac{\partial J}{\partial x} = 0$$

- Para asegurar la conservación de los átomos (materia):

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

La diferencia de flujos de soluto que entran y salen de un elemento de volumen, se corresponde con el cambio de concentración que el soluto experimenta en esa unidad de volumen.

2ª LEY DE FICK

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

3.2. Estado no estacionario 2ª Ley Fick

Existen soluciones generales:

- D no depende de "x" (distancia): sólido semi-infinito, se mantiene la concentración en la superficie.

$$C(x,t) = C_o + (C_s - C_o) \left[1 - \operatorname{erf} \left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right) \right]$$

C_s= concentración ESTABLE en la superficie

Erf ()= función error

TRATAMIENTOS TÉRMICOS!!!

3.2. Estado no estacionario 2ª Ley Fick

- D depende de “x” (distancia): condiciones no ideales, como se suponen los pares difusores, Fuertes Gradientes de Concentración.

D no es cte → depende de x:

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

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

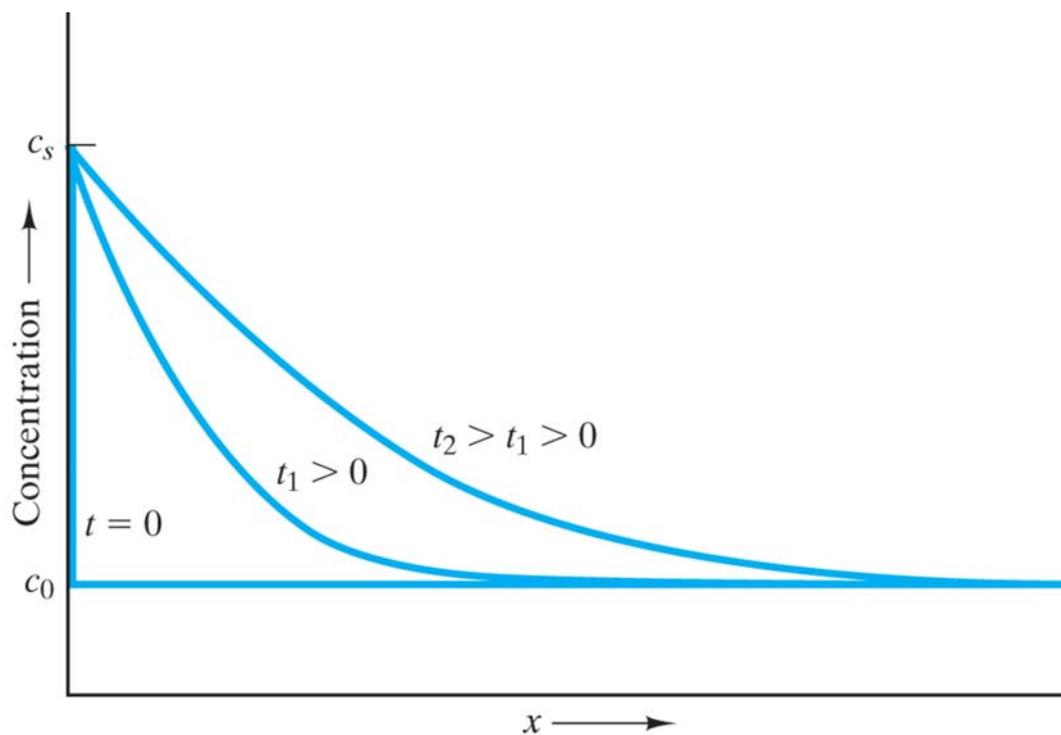
3.2. Estado no estacionario 2ª Ley Fick

- Se produce una variación temporal de concentración en un punto.
- Se aplica a diversos problemas de tratamiento superficial: carburización, nitruración, borización,...
- Se parte de la ecuación de la 2ª Ley de Fick.

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

- La solución a esta ecuación se obtienen aplicando condiciones de contorno (locales) y condiciones temporales.

3.2. Estado no estacionario 2ª Ley Fick



21

3.2. Estado no estacionario 2ª Ley Fick

Condiciones contorno

- Antes de la difusión, existe concentración uniforme de C en el sólido (C_0)
- Tiempo se toma = 0 justo inmediatamente antes de comenzar la difusión
- Existe una concentración superficial (C_s), que se mantiene constante durante todo el proceso
- Se considera un sólido semi-infinito, cuya longitud total (l) $> 10 Dt$

22

3.2. Estado no estacionario 2ª Ley Fick

$$\operatorname{erf}(z) = 2\pi^{-1/2} \int_0^z e^{-t^2} dt,$$

z	$\operatorname{erf}(z)$	z	$\operatorname{erf}(z)$	z	$\operatorname{erf}(z)$
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	0.85	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

23

4. Factores que afectan a la difusión

- Tipo de mecanismo de difusión
- Tipo de estructura cristalina (espacio entre las redes)
- Imperfecciones cristalinas (\uparrow huecos \uparrow movimiento atómico)
- Concentración de las especies que difunden (ΔC).
- Tamaño de grano $\downarrow T_{\text{grano}} \uparrow$ Difusión
- Temperatura: Afecta principalmente a D

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

La expresión toma forma lineal en escala logarítmica.

24

4. Factores que afectan a la difusión

Soluto	Disolvente	D ₀ (m ² /s)	Calor de activación	
			KJ/mol	Kcal/mol
Carbono	Hierro CCC	2 x 10 ⁻⁵	142	34,0
Carbono	Hierro CC	22 x 10 ⁻⁵	122	29,3
Hierro	Hierro CCC	2,2 x 10 ⁻⁵	268	64,0
Hierro	Hierro CC	20 x 10 ⁻⁵	240	57,5
Níquel	Hierro CCC	7,7 x 10 ⁻⁵	280	67,0
Manganeso	Hierro CCC	3,5 x 10 ⁻⁵	282	67,5
Cinc	Cobre	3,4 x 10 ⁻⁵	191	45,6
Cobre	Aluminio	1,5 x 10 ⁻⁵	126	30,2
Cobre	Cobre	2 x 10 ⁻⁵	197	47,1
Plata	Plata	4 x 10 ⁻⁵	184	44,1
Carbono	Titanio HC	51 x 10 ⁻⁵	182	43,5
Azufre	GaAs	0,4	385	92,0
Cinc	GaAs	1,5 x 10 ⁻¹²	238	57,0

25

5. Aplicaciones

- Tratamientos Termoquímicos → cambio de composición y propiedades químicas en la superficie de la pieza a tratar (Introducción de C o N en las superficie de los aceros para aumentar la dureza y la resistencia en la superficie) → 2ª Ley de Fick
- Obtención de elementos con alto grado de pureza → introducción de un n° controlado de impurezas para obtener semiconductores (Silicio)
- Tratamientos térmicos

26

6.Ejemplo

- Se trata a 450° C una aleación con una concentración inicial (C_0) en carbono = 0,25% en peso. Se procede a realizar un tratamiento de carburización en el cual se va a mantener la superficie inicial a una concentración (C_s)=1,20 %
¿Cuánto tiempo se necesita para conseguir un contenido (C_x) en carbono = 0,80 % ? ($D = 1,6 \times 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$)

27

6.Ejemplo

SOLUCIÓN:

$$C_0 = 0,25 \% \text{ C}; \quad C_s = 1,20 \% \text{ C} \quad ; \quad C_x = 0,80 \% \text{ C} \quad D = 1,6 \times 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$$

- Aplicando la solución general para un problema de difusión no estacionario, se obtiene que

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

- Sustituyendo en la ecuación los valores del problema,

$$\frac{0,80 - 0,25}{1,20 - 0,25} = 1 - \operatorname{erf}\left[\frac{(5 \times 10^{-4} \text{ m})}{2\sqrt{(1,6 \times 10^{-11} \text{ m}^2 / \text{s})(t)}}\right]$$

$$0,4210 = \operatorname{erf}\left(\frac{62,5 \text{ s}^{\frac{1}{2}}}{\sqrt{t}}\right)$$

28

6.Ejemplo

- Mediante la tabla,

z	$erf(z)$	z	$erf(z)$	z	$erf(z)$
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	0.85	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

Se determina el valor de z , cuya función $erf = 0,4210$

29

6.Ejemplo

- Se realiza la siguiente interpolación

z	$erf(z)$
0,35	0,3794
z	0,4210
0,40	0,4284

30

6.Ejemplo

- La expresión final queda,

$$\frac{z - 0,35}{0,40 - 0,35} = \frac{0,4210 - 0,3794}{0,4284 - 0,3794}$$

$$z = 0,392$$

t= 7h