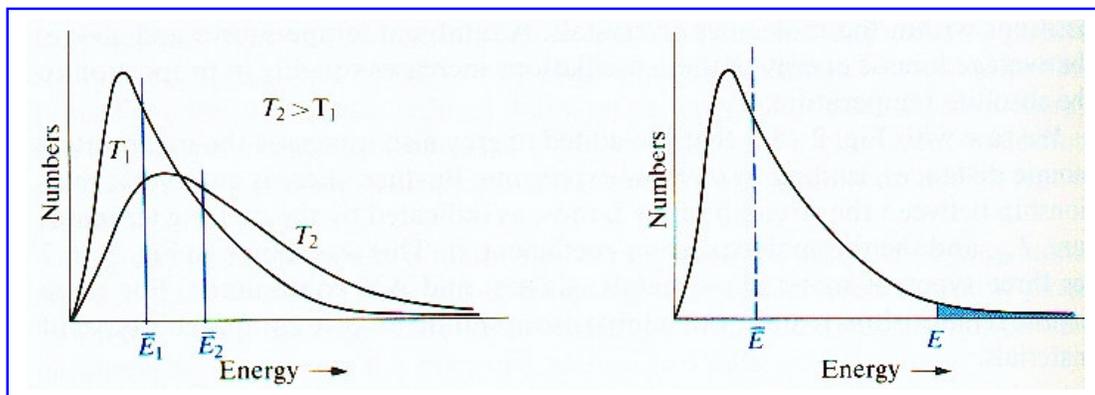


4. DIFUSION ATOMICA

Ejemplo: Agregar una gota de tinta en un vaso de agua

- Movimiento de las moléculas de tinta y de agua (intercambio de posición al azar).
- Las moléculas de tinta se mueven de regiones más concentradas a las menos concentradas.
- Difusión atómica: los átomos, aún en un sólido, se mueven de un sitio atómico a otro.
- Los átomos oscilan alrededor de sus posiciones medias con una frecuencia ν ($\approx 10^{13} \text{ s}^{-1}$)
- A la temperatura T , la energía promedio (\bar{E}) de un átomo (cinética + potencial) es $\bar{E} = 3kT$ (k constante de Boltzman, $1.38 \times 10^{-23} \text{ J/at.K}$)
- \bar{E} aumenta con el aumento de la temperatura
- Los átomos con energía $E > \bar{E}$, tienen mayor probabilidad de difundir



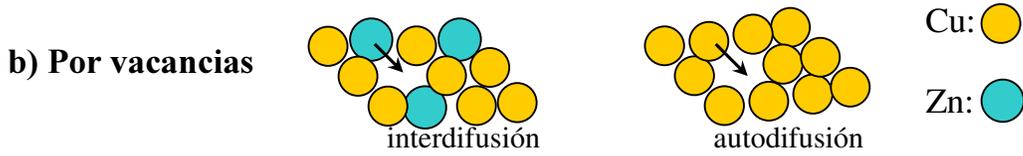
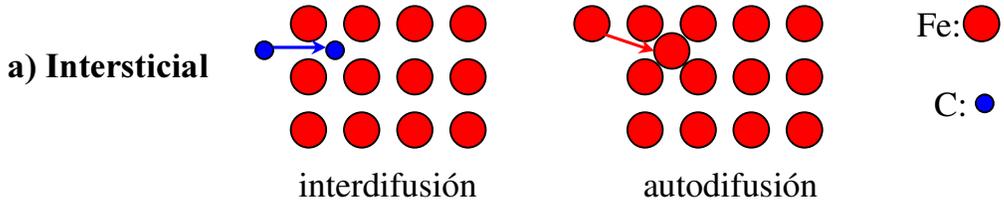
Si $n = N^\circ$ átomos con energía $E \gg \%$
y $N = N^\circ$ total de átomos

Solución de Boltzman: $n/N = M \exp [-(E - \bar{E})/kT]$

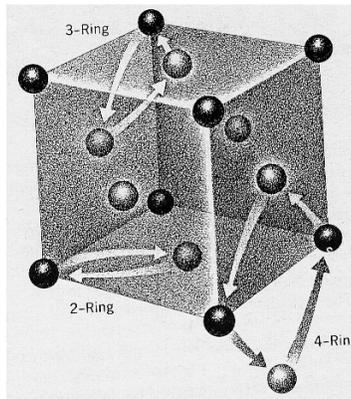
Aproximación de Boltzman: $n/N = M \exp (-E/RT)$

4.1 Mecanismos de difusión

1. Difusión volumétrica



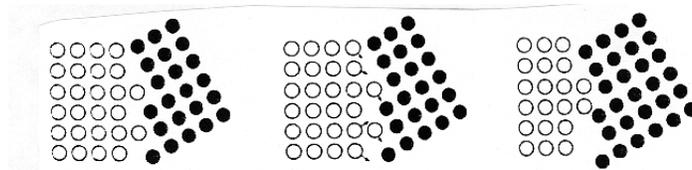
c) Anillos o intercambio



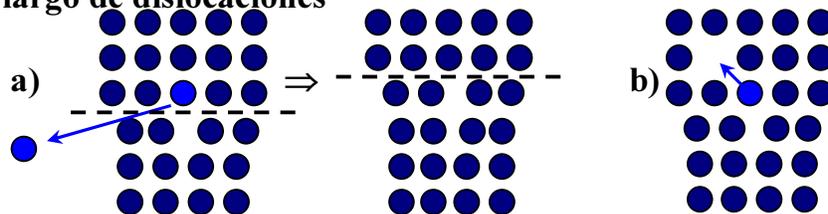
2. Difusión rápida

a) En bordes de grano

$$T \geq T_R$$

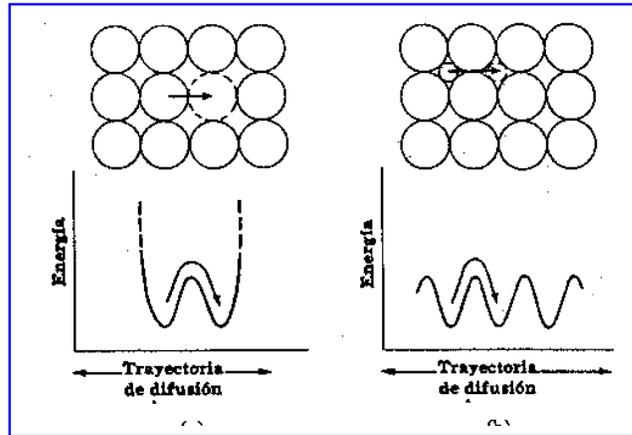


b) A lo largo de dislocaciones



Energía de Activación (Q): energía necesaria para que un átomo pueda difundir

$$Q_{\text{int.}} < Q_{\text{vac.}} < Q_{\text{desaj.}} < Q_{\text{anillo}}$$

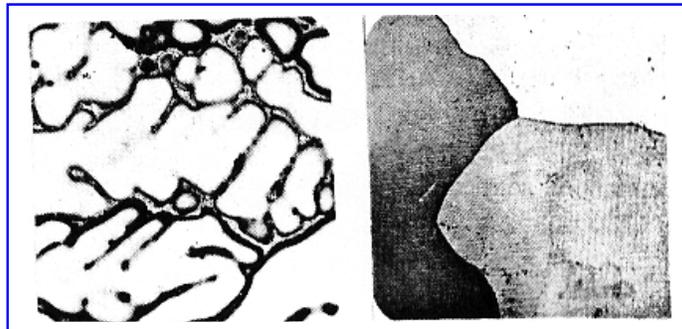


4.2 Ejemplos de difusión atómica

a) Difusión volumétrica . rompimiento de segregación química

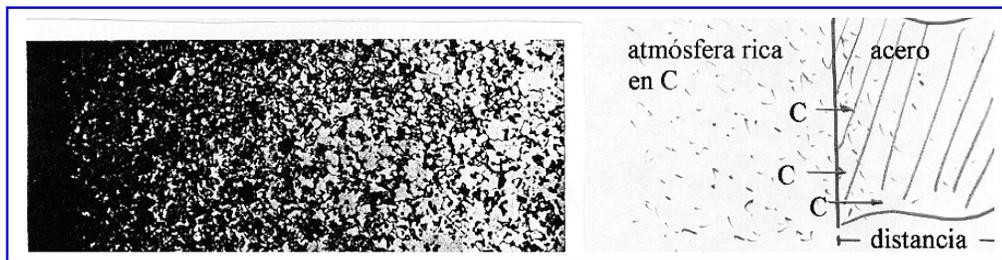
- Los átomos difunden para homogeneizar la composición química (interdifusión)

Dendritas de Cu en matriz de Al.



b) Difusión superficial

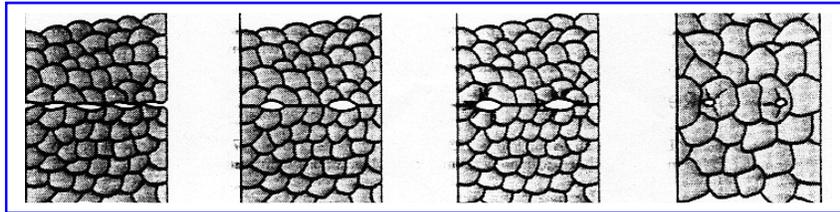
- Átomos de soluto difunden desde la superficie hacia la matriz



Cementación de los aceros. Difusión superficial, intersticial, de C.

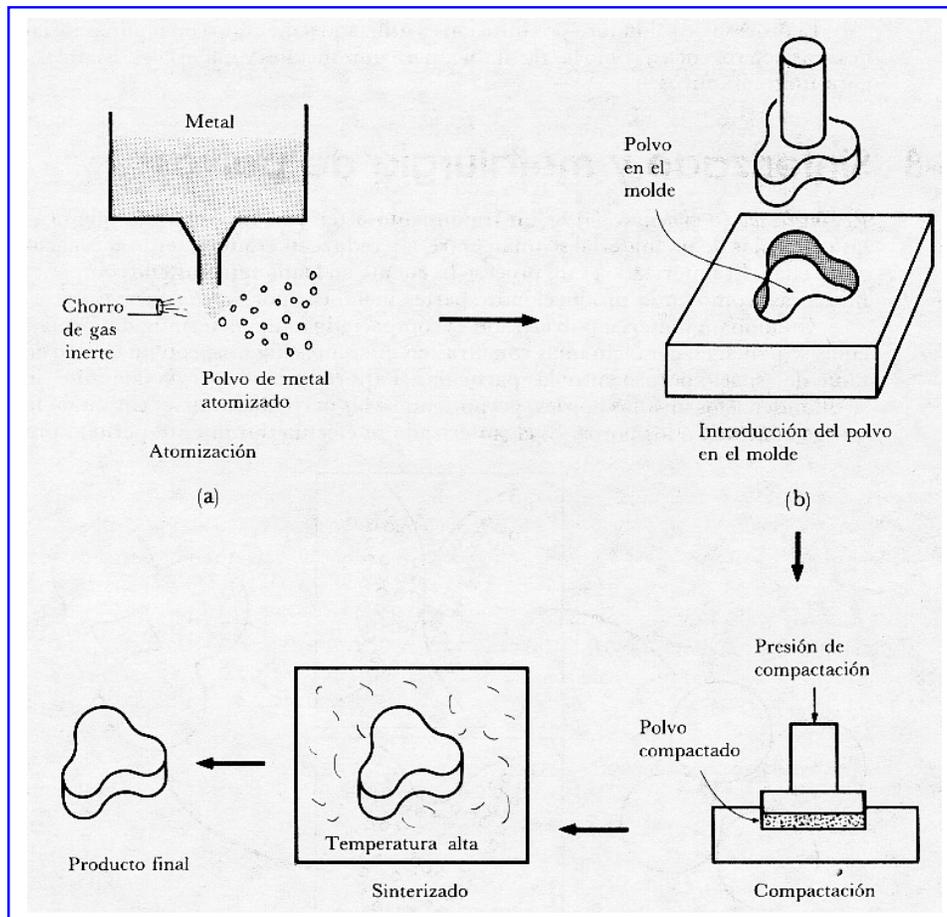
c) Soldadura por difusión

- Unión de dos metales mediante difusión atómica, de una superficie a la otra.



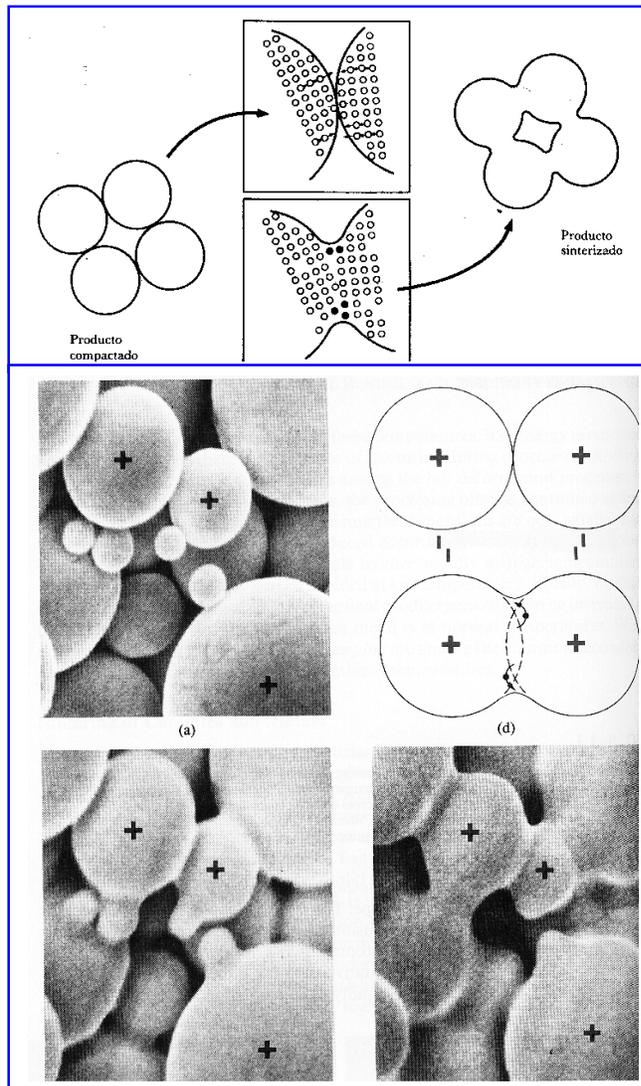
d) Sinterizado

- Difusión atómica de un grano compactado a otro. Metalurgia de polvos, cerámicos.



Fabricación de una pieza mediante metalurgia de polvo

Proceso de difusión por sinterizado.



4.3. Análisis cuantitativo de la difusión

- Análisis matemático de la evolución de un proceso o de una reacción
- Relaciona el tiempo, la evolución, y la temperatura
- Ley de Arrhenius

a) Rapidez de reacción

- Rapidez v (s^{-1}) a la cual un proceso se lleva a cabo

$$v = A \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \quad (s^{-1})$$

Q : energía de activación de la reacción (J/mol)

R : constante de los gases (8,314 J/mol K)

T : temperatura (K)

A : constante de reacción (s^{-1})

b) Difusión en estado estacionaria – 1ª Ley de Fick

- **Flujo de difusión J** ($= M/At$): velocidad de la transferencia de masa (cantidad de átomos o masa M) que difunde a través de una unidad de área (A) por unidad de tiempo (t).

- El flujo (J) no varía con el tiempo t (estado estacionario).

- J es proporcional a la gradiente de concentración ($\Delta c/\Delta x$) → **1ª Ley de Fick**

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

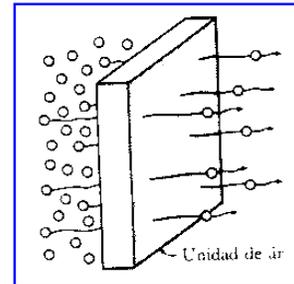
$$D = D_0 \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right)$$

J : flujo de difusión (átomos/cm²s)

dc/dx : gradiente de concentración (átomos/cm³cm)

D : coeficiente de difusión (cm²/s)

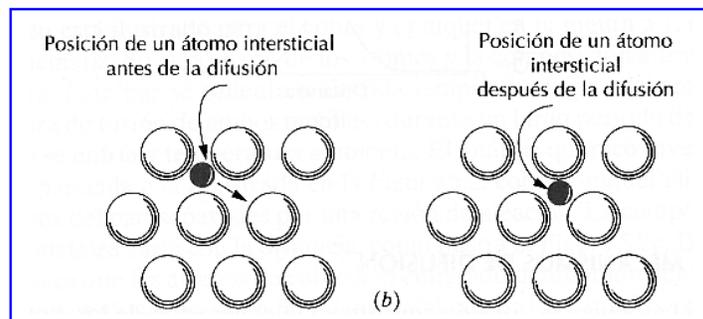
D₀ : constante de difusión



➤ **Difusión intersticial**

Igual probabilidad de saltar a sus sitios vecinos

$J_{\text{intersticial}} \longrightarrow$



➤ **Difusión sustitucional (por vacancias)**

$$J_A = -D_A(dC_A/dx) \longrightarrow$$

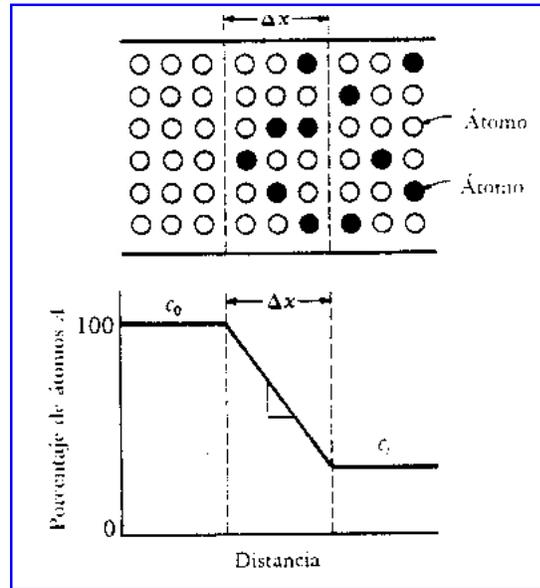
$$\longleftarrow J_B = -D_B(dC_B/dx)$$

Si N° total át./unidad volumen = Cte

$$dC_B/dx = -dC_A/dx$$

Si $|J_A| > |J_B|$

$$\text{Flujo neto } J_v = (D_A - D_B) dC_A/dx$$



c) **Difusión en estado no estacionaria – 2ª Ley de Fick**

➤ El flujo de difusión y la gradiente de concentración varían con el tiempo.

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

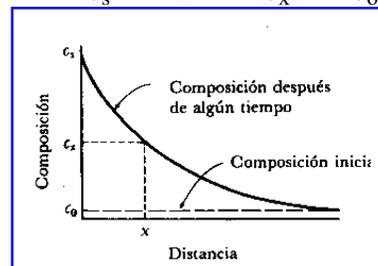
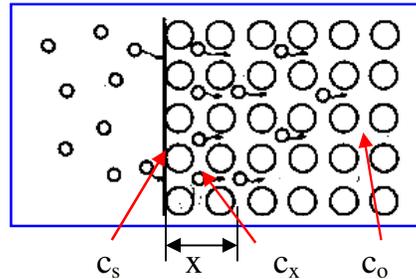
➤ La solución depende de las condiciones límite para cada situación particular.

➤ **Solución para difusión superficial:**

$$\text{Para } 0 \leq x \leq \infty \text{ y } t = 0 \rightarrow c = c_0$$

$$\text{Para } x = 0 \text{ y } t > 0 \rightarrow c = c_s$$

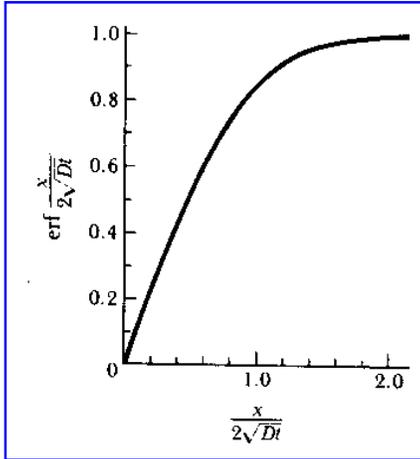
$$\text{Para } x = \infty \rightarrow c = c_0$$



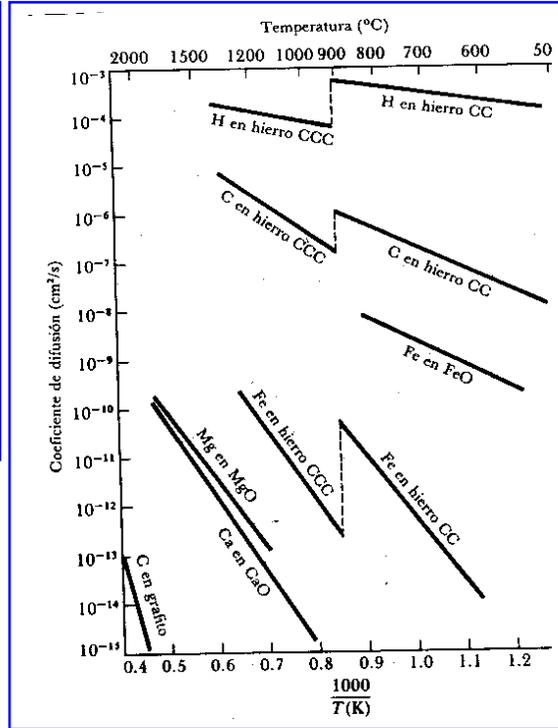
$$\frac{c_s - c_x}{c_s - c_0} = \text{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right)$$

➤ erf: función error

$$\text{erf}(y) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^y e^{-y^2} dy$$



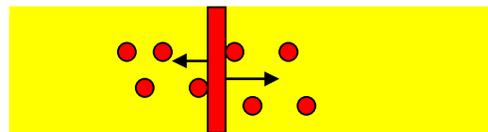
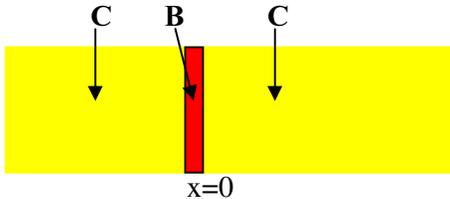
Función erf (y)



D vs. 1/T

➤ Solución para difusión volumétrica

Ejemplo: película de metal B entre dos barras C



Condiciones de borde: Para $x > 0$ y $t = 0 \rightarrow c = 0$ $c =$ concentración de B en C
 Para $x = 0$ y $t = 0 \rightarrow c = c_B$

Donde la cantidad total de soluto M es: $M = \int_{-\infty}^{\infty} c(x,t) dx$

$$c(x,t) = \frac{M}{2\sqrt{\pi Dt}} \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right)$$

Problemas y preguntas

1. Explique los principales mecanismos de difusión y dé tres ejemplos de difusión atómica.
2. Explique: energía de activación, autodifusión, interdifusión, proceso de difusión en el sinterizado (metalurgia de polvos).
3. Explique: rapidez de reacción; primera y segunda ley de Ficks; solución particular para una difusión superficial; influencia de la temperatura en la difusión.
4. Explique los principales mecanismos de difusión.
5. Explique ejemplos de difusión atómica: difusión rápida volumétrica y superficial.
6. Los tiempos para que se lleve a cabo la recristalización del cobre puro son: 1 minuto a 162 °C y 1000 minutos a 72 °C. Calcule la energía de activación del proceso, y analice los cambios que pueden ocurrir en las propiedades mecánicas de un cable de cobre deformado en frío, a lo largo de un período de 10 años (se supone que el cable estará a temperatura ambiente, 20 °C).
7. En una serie de pruebas de endurecimiento por precipitación de una solución sólida sobresaturada de Cu en Al, los primeros signos de precipitación se detectaron después de 3 minutos a 102 °C, en tanto que para 22 °C el tiempo fue de 3 horas. Se desea mantener la aleación sin que ocurra precipitación durante 3 días. ¿A que temperatura debería enfriarse la aleación para obtener este efecto?.
8. Una reacción de recristalización se completa en 5 s a 600 °C, pero requiere 15 minutos para efectuarse a 290 °C. Calcule el tiempo necesario para que la reacción se termine a 50 °C, además determine su energía de activación.
9. Se deposita una capa de 0,05 cm de MgO entre capas de níquel y tantalio. A 1673 K iones de Ni difunden a través del MgO hacia el Ta. Determine el número de iones de Ni que difunden por cm^2 y por segundo ($D_{\text{Ni} \rightarrow \text{MgO}} = 9 \times 10^{-12} \text{ cm}^2/\text{s}$; $a_{\text{Ni}(\text{fcc})} = 3.6 \times 10^{-8} \text{ cm}$).
10. Se tiene en una cámara de acero, de 0,02 cm de espesor, gas N_2 con una concentración de nitrógeno de $3 \times 10^{20} \text{ átomos}/\text{cm}^3$ por un lado, y $5 \times 10^{10} \text{ átomos}/\text{cm}^3$ por el otro lado de la pared. Calcule el flujo de átomos de nitrógeno que difunden a través de la pared del acero a 1023 K (Suponer $D_0 = 4,7 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$, $Q = 18.3 \text{ kcal/mol}$, $\text{erf}(y) \approx y$).
11. Calcule la energía de activación y la constante de difusión para la difusión del hierro en FeO (a una temperatura T).

12. La difusividad del carbono en un acero dulce es $4,83 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$ a $850 \text{ }^\circ\text{C}$ y de $1,81 \times 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$ a $950 \text{ }^\circ\text{C}$. Calcule la energía de activación de la reacción y la difusividad a $1000 \text{ }^\circ\text{C}$.
13. Un tratamiento de nitruración de un acero requiere de 2 horas a $600 \text{ }^\circ\text{C}$. A que temperatura deberá realizarse el tratamiento para reducirlo a una hora?
14. Un tratamiento de carburización de un acero 1020 se realiza a $1200 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 1 hora. A fin de reducir el costo del ladrillo refractario del horno se propone reducir la temperatura de carburización a $950 \text{ }^\circ\text{C}$. Cual será el tiempo requerido para obtener la misma carburización?
15. En un engranaje de acero, se necesitan 10 horas para difundir carbón a una distancia de $0,1 \text{ cm}$ bajo la superficie a 1073 K , cuanto tiempo se necesita para difundir la misma penetración del carbón a $900 \text{ }^\circ\text{C}$. Calcular la energía de activación de la reacción.
16. Un acero 1010 se mantiene en un ambiente de $0,9 \text{ \% C}$ a $1100 \text{ }^\circ\text{C}$. Calcule el tiempo necesario para alcanzar una concentración de $0,3 \text{ \% C}$ a 4 mm de la superficie (Suponga $\text{erf}(y) \approx y$).
17. Una placa de acero de $0,16 \text{ \% C}$ y 8 mm de espesor, queda expuesto a una atmósfera oxidante a $1000 \text{ }^\circ\text{C}$, por una falla de un intercambiador de calor. Calcule la profundidad a partir de la cara externa a la que la concentración del C disminuye a un tercio de su valor original, después de estar expuesto durante 12 horas.
18. En un proceso de carburización en cubierta, la superficie de una lámina de acero con $0,2 \text{ \%}$ de C se mantiene a $1,2 \text{ \%}$ de C, durante 100 minutos, a $800 \text{ }^\circ\text{C}$. Calcule la profundidad a la cual el contenido de carbono es de $0,6 \text{ \%}$ después de este proceso, y la energía de activación del proceso. Realice las suposiciones que estime conveniente.
19. Calcule el porcentaje de carbono a $0,3 \text{ mm}$ bajo la superficie de un componente de acero dulce, con una concentración inicial de $0,15 \text{ \% C}$, que se carburizó en cubierta durante 10 horas a $850 \text{ }^\circ\text{C}$. Suponga que la concentración superficial de carbón se mantiene constante a 1 \% C , durante todo el proceso.
20. En un semiconductor (difusión de Al en Si) se necesitan 3.9 horas para que difunda aluminio a una distancia de $0,01 \text{ mm}$ bajo la superficie, a $1300 \text{ }^\circ\text{C}$. Cuanto tiempo se necesitará para difundir la misma concentración de Al, a la misma profundidad, a $1000 \text{ }^\circ\text{C}$. (Suponga $D_0 = 8 \text{ cm}^2/\text{s}$ y $Q = 80 \text{ kcal/mol}$).
21. En una solución sólida de Al-Cu (matriz de Al) se detectó que después de 3 minutos a $102 \text{ }^\circ\text{C}$ se inicia la precipitación de Al_3Cu , y a $22 \text{ }^\circ\text{C}$ ocurre después de 3 horas. Si se desea mantener la aleación sin que ocurra la precipitación durante 3 días, ¿a que temperatura debería mantenerse la aleación para obtener este efecto?