

## BLOQUE II.- ESTRUCTURA

# Tema 4.- Solidificación y Difusión

\* William F. Smith

"Fundamentos de la Ciencia e Ingeniería de Materiales". Tercera Edición. Ed. Mc-Graw Hill

\* James F. Shackelford

"Introducción a la Ciencia de Materiales para Ingenieros". Cuarta edición. Ed. Prentice Hall (1998)

W. D. Callister

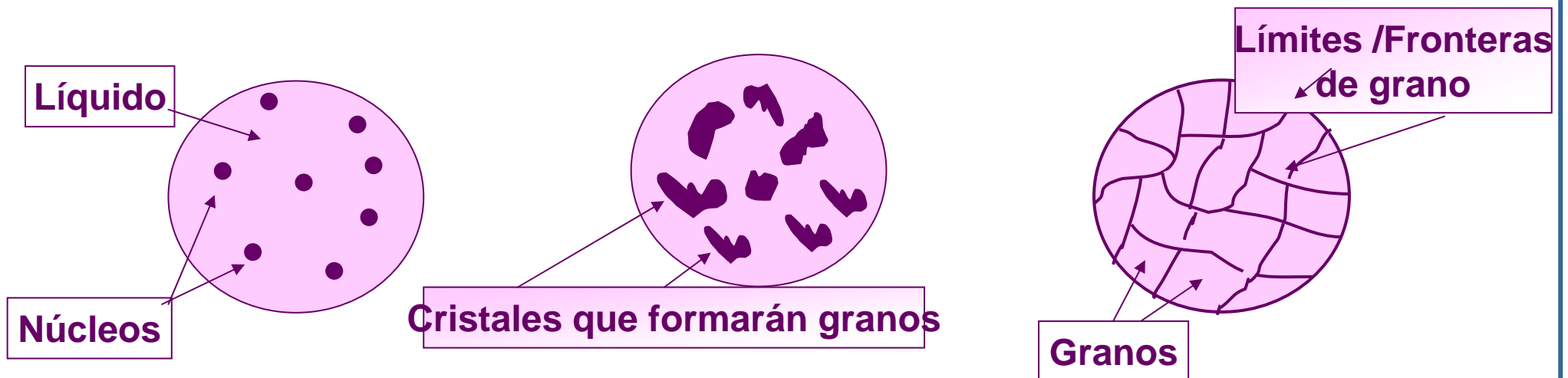
"Introducción a la Ciencia e Ingeniería de los Materiales". Libro I (Capítulo 7)  
Ed. Reverté (2000)

- Conocer el fenómeno de la solidificación
  - Nucleación
  - Crecimiento de grano
- Describir la influencia del tamaño de granos sobre las propiedades de los materiales
- Analizar la influencia de los defectos
- Conocer los procesos y reacciones basados en la transferencia de masa
  - Dentro del mismo sólido
  - Desde un líquido, gas u otro sólido
- Entender el concepto de difusión: fenómeno de transporte por movimiento atómico
- Conocer y entender los diferentes mecanismos atómicos de la difusión
- Comprender las leyes de la difusión
- Influencia de los factores que influyen en la difusión
- Conocer algunas aplicaciones industriales del fenómeno de la difusión

**Proceso desde el estado fundido (líquido) a un estado sólido.** Es un importante proceso industrial ya que muchos metales se funden para moldearlos hasta darles una forma acabada o semiacabada.

## Etapas de la Solidificación

1. **NUCLEACIÓN**  $\Rightarrow$  Formación de núcleos/semillas (partículas sólidas) estables en el fundido.
2. **CRECIMIENTO**  $\Rightarrow$  hasta la formación de cristales y la formación de una estructura granular



⇒ Formación de núcleos/semillas sólidos ESTABLES en el medio fundido (líquido)

## Homogénea

Durante el enfriamiento de un fundido puro ⇒ Movimiento lento de los átomos: se forman núcleos homogéneos con un tamaño superior al tamaño crítico

## Heterogénea

Durante el enfriamiento de un fundido ⇒ Formación de núcleos sobre la superficie de un agente de nucleación sólido (superficie del recipiente, impureza insoluble, ...)

**Material Policristalino: sólido con muchos monocristales/granos y límites de grano**  
⇒ "Estruct. Granular"

**Crecimiento de grano ("⇒ ordenados regularmente") pero con diferente orientación**

**Policristalinos:** ⇒ Estruct. Granular

Granos ordenados atómicamente “in situ”  
Diferente orientación entre granos ⇒  
“Límite de grano”

**Grano fino:** ∃n muchos puntos de nucleación y límites de grano. (⇒ Metales y aleaciones con aplic. en Ingeniería)

**Grano Grueso:** ∃n pocos puntos de nucleación. (⇒ peores propiedades)

**Monocristales:**

⇒ Único Cristal/grano

Disposición atómica perfecta  
Celdillas enlazadas misma orientación

Sólo debe haber un **único punto de nucleación**. Componentes electrónicos y microelectrónica (monocristales de silicio, transistores, semiconductores y algunos tipos de diodos (no deben existir límites de grano para no afectar las prop.))

Mecanismo por el que la materia se **transporta** a través de la 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**

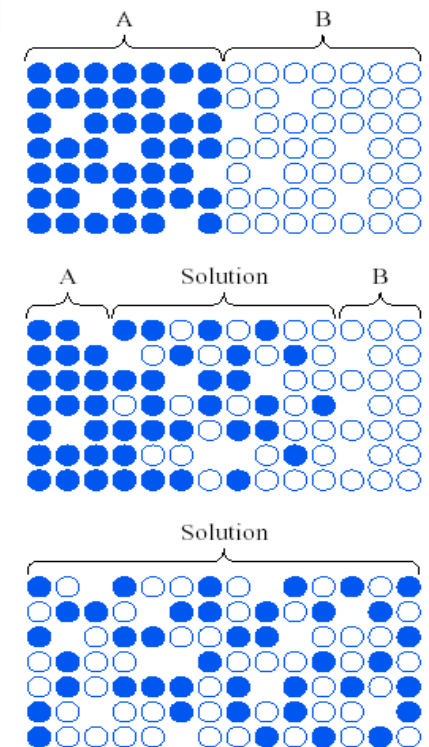
## Tipos de difusión:

**Autodifusión.-** Difusión de átomos a través de un sólido constituido por átomos de su misma naturaleza.

Ejemplo: movimiento de iones en un conductor iónico

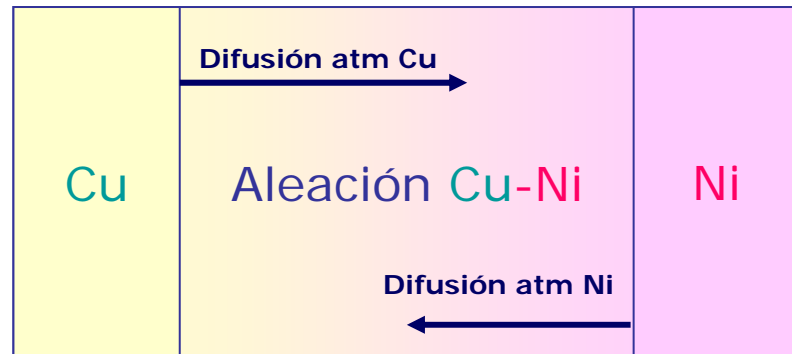
**Difusión de solutos o impurezas.-** átomos de soluto/impurezas se desplazan en una matriz de átomos diferentes.

Ejemplo: difusión de C o N en matriz de Fe (procesos de cementación y nitruración)

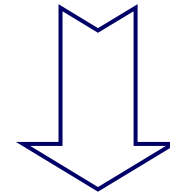


# Ejemplo de difusión

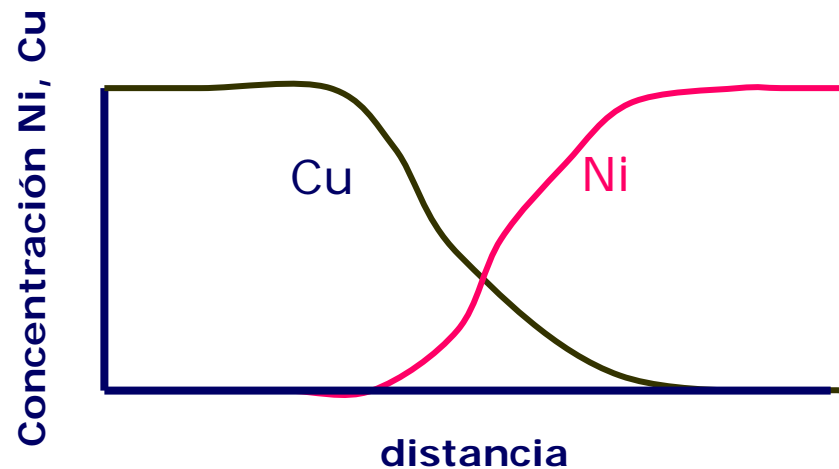
2 metales puros Cu-Ni en contacto por sus caras



Proceso: elevada temperatura  $< T_m$   
Largo periodo de tiempo

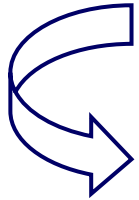


- Extremos: Metales puros (Ni y Cu)
- Intermedio: región ALEACIÓN



Composición variable con la distancia

DIFUSIÓN: mov. de atm de un sitio de la red a otro



¿ocurrirá siempre y cuando:

1. posición reticular próxima vacía
2. atm debe tener suficiente "Eg vibratoria" como para romper enlaces con sus atm vecinos y distorsionar la red durante el desplazamiento

Hay **dos mecanismos principales** de difusión de los átomos en una red cristalina:

I.- Mecanismo sustitucional o por vacantes

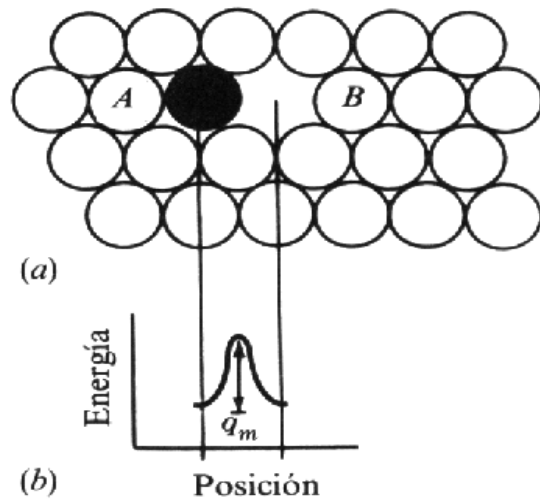
II.- Mecanismo intersticial



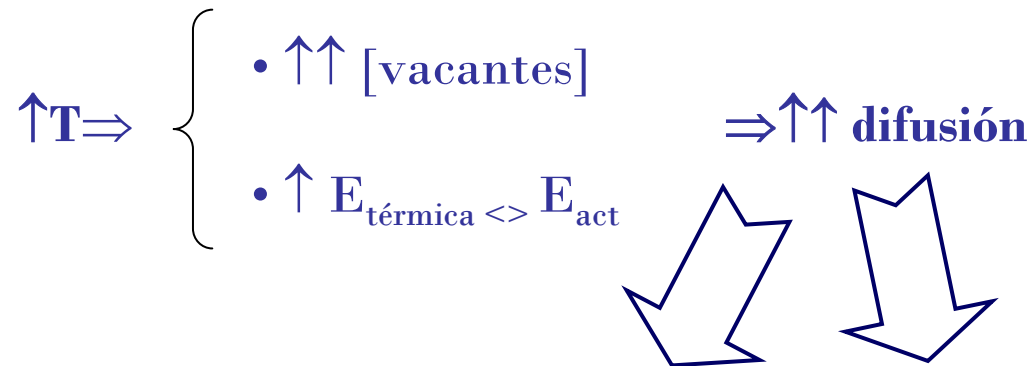
# I.- Mecanismo sustitucional o por vacantes

Habr  Movimiento  tomos  $\Rightarrow$

- $\exists$  vacantes o defectos próximos para movimiento
- $\uparrow E_{\text{térmica}}$  de los atm para vencer  $E_{\text{activación}}$



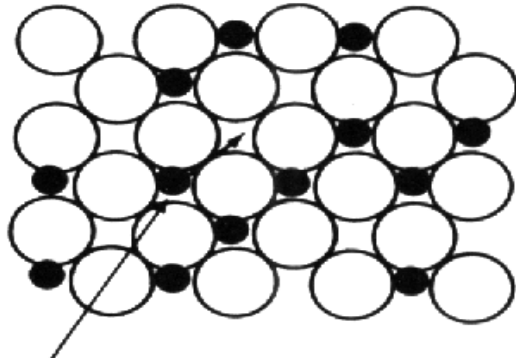
**FIGURA 4.35.** Energía de activación requerida para llevar un átomo hasta una posición vacante. (a) Plano de átomos con una vacante. (b) Energía potencial del átomo sombreado como función de la posición. El átomo puede moverse hacia la posición vacante si es capaz de superar la barrera de energía  $q_m$ , que es la energía de activación para el movimiento hacia la vacante. (Según M. Eisenstadt, «Introduction to Mechanical Properties of Materials», Macmillan, 1971, p. 285.)



Tipo: Autodifusión – difusión de impurezas

## II.- Mecanismo Intersticial

Átomos en posiciones intersticiales se desplazan a otras posiciones intersticiales vacías sin desplazar permanentemente a ningún átomo de la matriz



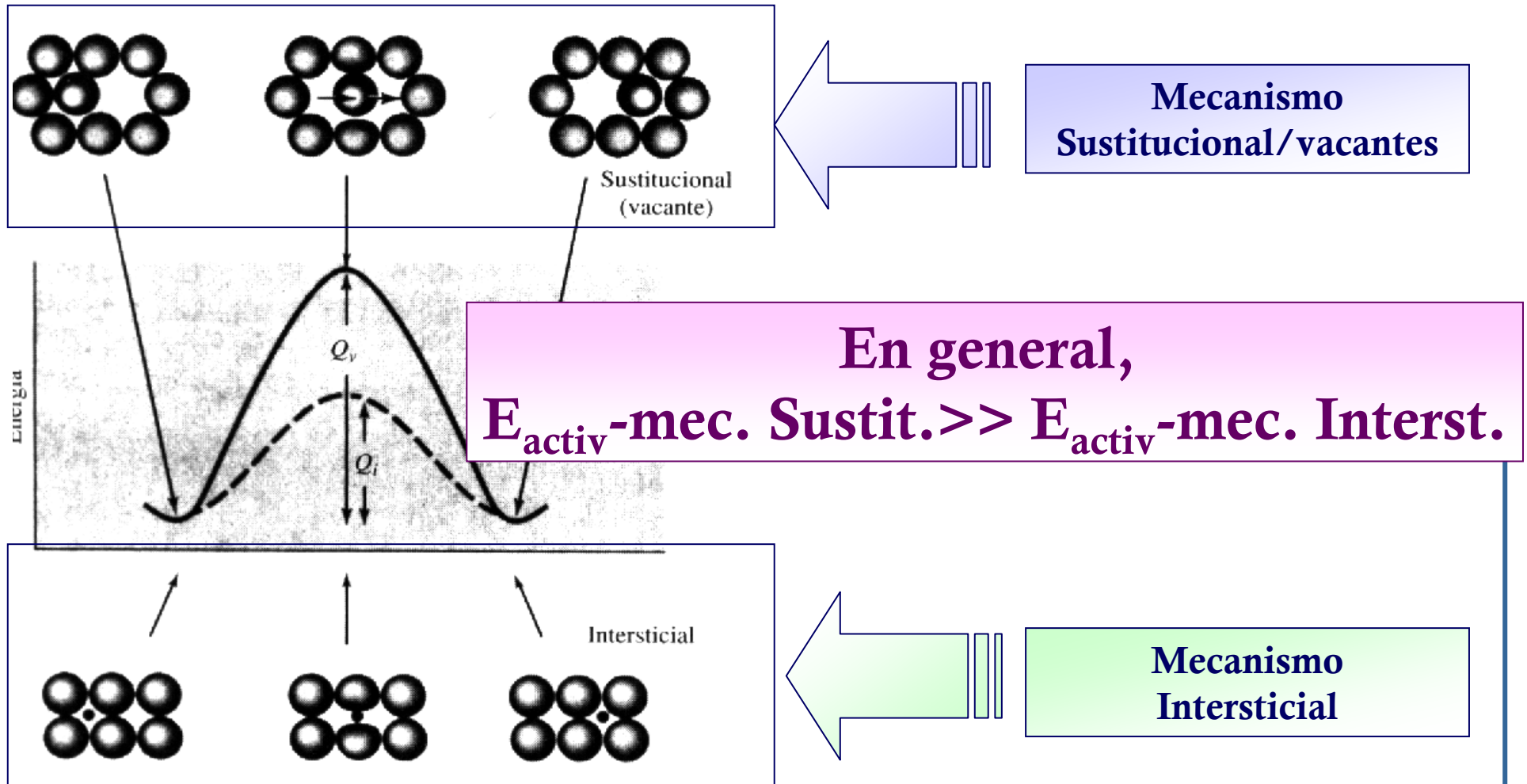
Átomo intersticial que se difunde hacia una vacante intersticial

**FIGURA 4.36.** Diagrama esquemático de una solución sólida intersticial. Los círculos grandes representan átomos en un plano (100) de una estructura cristalina FCC. Los círculos pequeños y oscuros son átomos que pueden moverse hacia posiciones intersticiales adyacentes que están libres. Existe una energía de activación asociada con la difusión intersticial.

Los átomos que difunden intersticialmente son pequeños respecto de los de la matriz (ej: H, N, O, C, .... en redes cristalinas metálicas ).

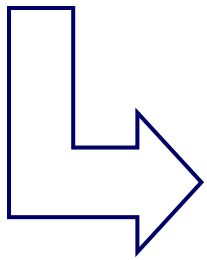
Ej: atm C pueden difundir intersticialmente en Fe- $\alpha$  (BCC) y en Fe- $\gamma$  (FCC)

# Mecanismos de Difusión: Energía de Activación



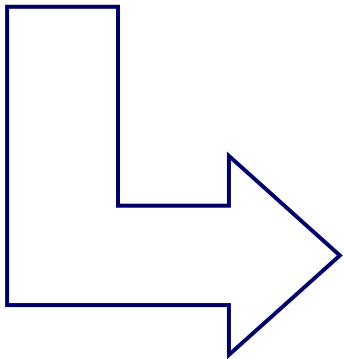
Mayoría de las aleaciones, la difusión<sub>intersticial</sub> es más rápida difusión<sub>vacantes</sub>, ya que los átomos son más pequeños y con más movilidad

Macroscópicamente: **difusión = f (tiempo)**  $\Rightarrow$  conocer "velocidad"



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

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



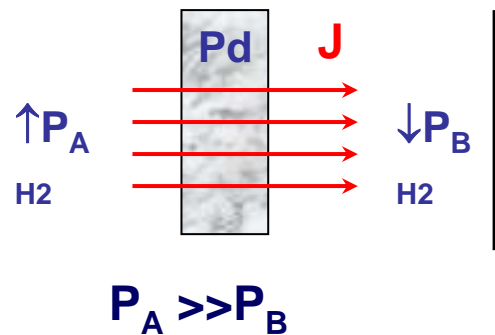
Difusión en estado estacionario ( $J$  cte con tiempo):  
1ª ley Fick

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

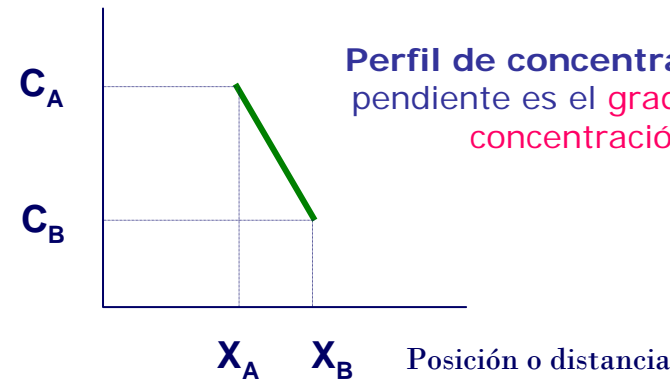
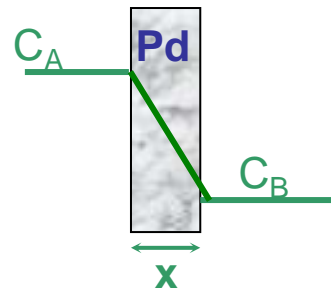
# Difusión en estado estacionario: 1ª Ley de Fick (I)

**Estado Estacionario:**  $J$  es constante ya que No cambia la concentración de átomos de soluto en un punto con el tiempo.

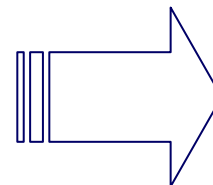
Ej: Difusión de átomos de un gas (H<sub>2</sub>) a través de una fina lámina metálica de paladio cuyas concentraciones (o presiones) en ambos lados de la lámina se mantienen constantes



$J$ : flujo neto de átomos



$$\text{gradiente de concentración} = \frac{\Delta C}{\Delta X} = \frac{C_A - C_B}{X_A - X_B}$$



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

Expresión matemática: Difusión en estado estacionario en una dirección

# Difusión en estado estacionario: 1ª Ley de Fick (II) tema 4.- Solidificación y Difusión

$$J = -D \frac{\delta C}{\delta x}$$

J= flujo de difusión (= nº átomos M que difunden por unidad de superficie y tiempo (at/m<sup>2</sup>s)

$\delta C/\delta x$ = gradiente de concentración en una dirección  
([at/m<sup>3</sup>]/m)

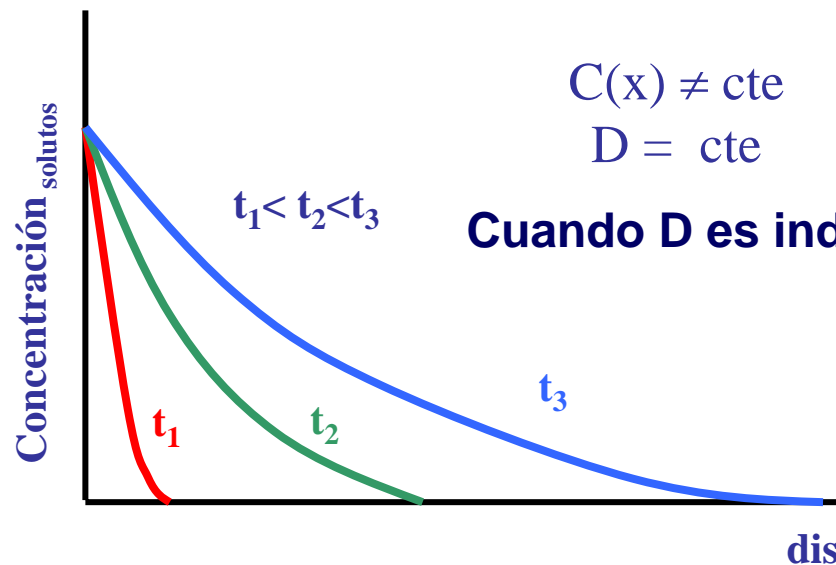
**D = Difusividad o coeficiente de difusión**  
(m<sup>2</sup>/s)

**C: masa de la sustancia o nº de átomos por unidad de volumen del sólido (Kg/m<sup>3</sup>)  
(atm/m<sup>3</sup>)**

**El signo negativo indica que la dirección de difusión es contraria al gradiente de concentración (desde elevada concentración a baja concentración)**

# Difusión estado no estacionario: 2ª Ley de Fick (I) tema 4.- Solidificación y Difusión

Mayoría materiales  $\Rightarrow$  difusión **Estado NO Estacionario**  $\Rightarrow$  la 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.



$$C(x) \neq \text{cte}$$
$$D = \text{cte}$$

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

2ª Ley de Fick

Quando D es independiente de composición:

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

**Ejemplo:** difusión de un gas (cuya concentración superficial se considera constante); en el interior de un sólido semi-infinito ( difusión de carbono en un acero, saturación de un metal con gases atmosféricos, etc...)

# Difusión estado no estacionario: 2ª Ley de Fick (II)

Condiciones límite:  $t=0$ ,  $C=C_0$  para  $0 < x < \infty$ .

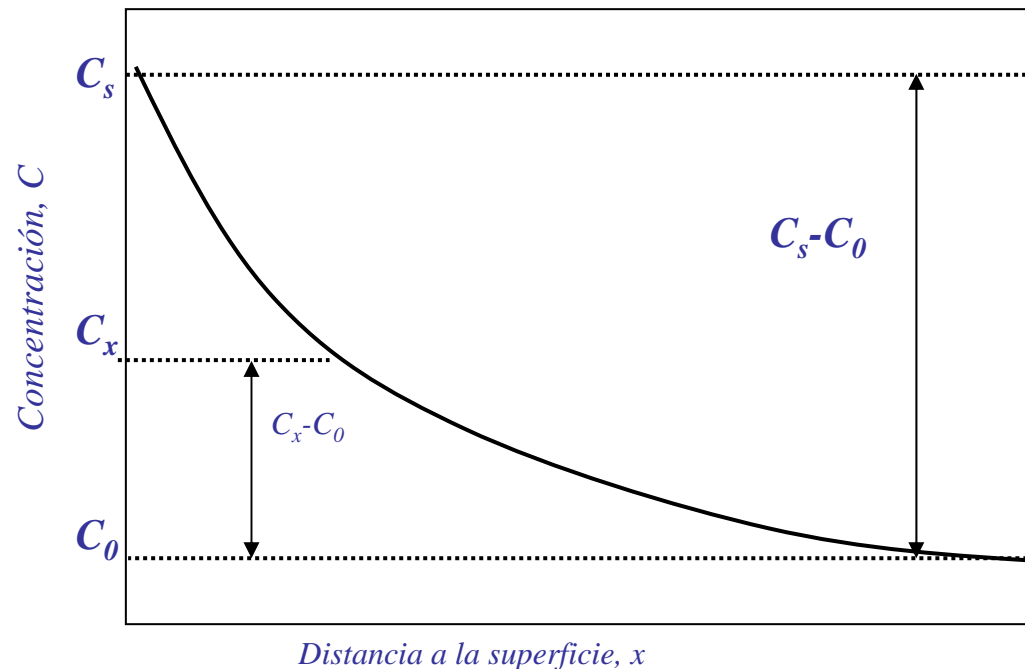
$t > 0$ ,  $C=C_{sup}$  (concentración superficial cte) para  $x=0$

$C=C_0$  para  $x=\infty$

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

$C_x$  = concentración a una distancia  $x$  tras un tiempo  $t$

Erf = función de error gaussiana



$z$	$\operatorname{erf}(z)$	$z$	$\operatorname{erf}(z)$
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
0.20	0.2227	1.20	0.9103
0.25	0.2763	1.30	0.9340
0.30	0.3286	1.40	0.9523
0.35	0.3794	1.50	0.9661
0.40	0.4284	1.60	0.9763
0.45	0.4755	1.70	0.9838
0.50	0.5205	1.80	0.9891
0.55	0.5633	1.90	0.9928
0.60	0.6039	2.00	0.9953
0.65	0.6420		

J.F. SHACKELFORD. "Introducción a la ciencia de materiales para ingenieros". Ed. Prentice Hall



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

- a) Tipo de mecanismo:
  - a) Intersticial
  - b) Sustitucional/por vacantes
- b) Tipo de red de la matriz anfitrión
- c) Existencia de defectos
  - a) Tipo de defecto
- d) Tipo de soluto y concentración de soluto
- e) Temperatura

# Factores del Coeficiente de Difusión (I)

## a) Mecanismo de difusión

C (Ratm. Pequeño) difunde intersticialmente en Fe- $\gamma$  (FCC) y en el Fe- $\alpha$  (BCC)  
Cu (Ratm  $\approx$ ) difunde sustitucionalmente en una red metálica de Al

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

\* El paréntesis indica que la fase es metaestable.

† M-Calculado, aunque la temperatura esté por encima del punto de fusión.

Fuente: L. H. Van Vlack, «Elements of Materials Science and Engineering», 5.ª ed., Addison-Wesley, 1985.

W.F. SMITH “Fundamentos de la ciencia e ingeniería de materiales”. Ed. McGraw-Hill

# Factores del Coeficiente de Difusión (II)

## b) Tipo de estructura cristalina de la red cristalina anfitriona/matriz

$D$  (C en Fe- $\gamma$ , FCC) =  $5 \cdot 10^{-15}$  m<sup>2</sup>/s <  $D$  (C en Fe- $\alpha$ , BCC) =  $10^{-12}$  m<sup>2</sup>/s

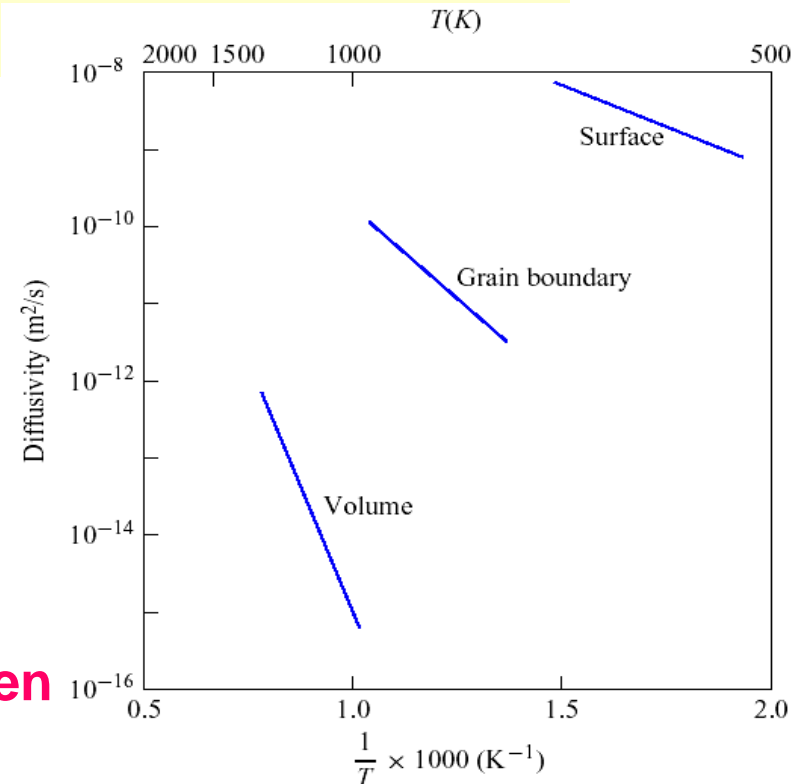
$f(\text{BCC}) = 0.68 < f(\text{FCC}) = 0.74$

## c) Tipo de imperfecciones o defectos en el cristal:

- Estructuras abiertas (  $\exists$  canales, planos,  $\Rightarrow$  )  $\uparrow D$
- $D_{\text{superficie}} > D_{\text{borde grano}} > D_{\text{interior}}$

## d) Concentración especies que difunden

1. Variación de las fuerzas de cohesión entre átomos.
2. Direcciones preferenciales de migración para disminuir la  $e_g$  interna de la red



J.F. SHACKELFORD. "Introducción a la ciencia de materiales para ingenieros". Ed. Prentice Hall

# Factores del Coeficiente de Difusión (III)

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 ( $m^2/s$ )

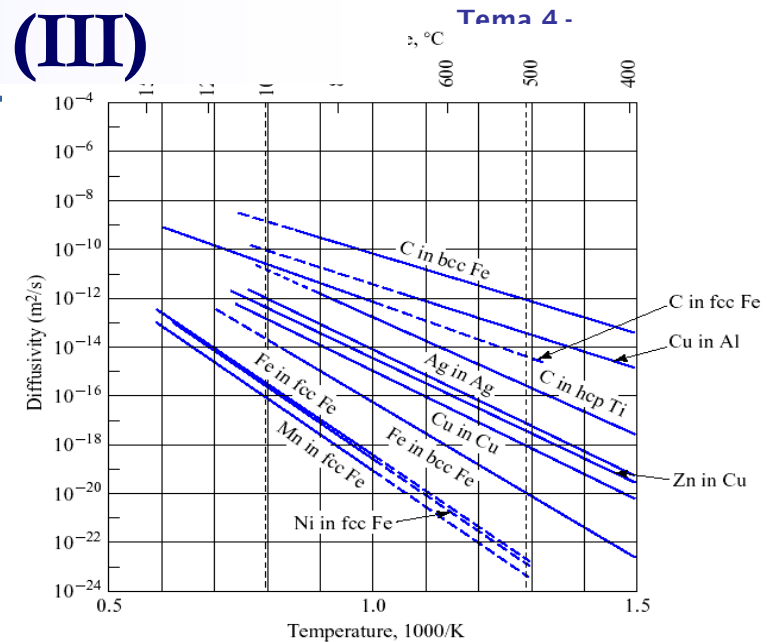
$D_0$  = cte proporcionalidad (factor de frecuencia)

$E_{act}$  =  $E$  activación necesaria para producir el movimiento difusivo de 1 mol de átomos

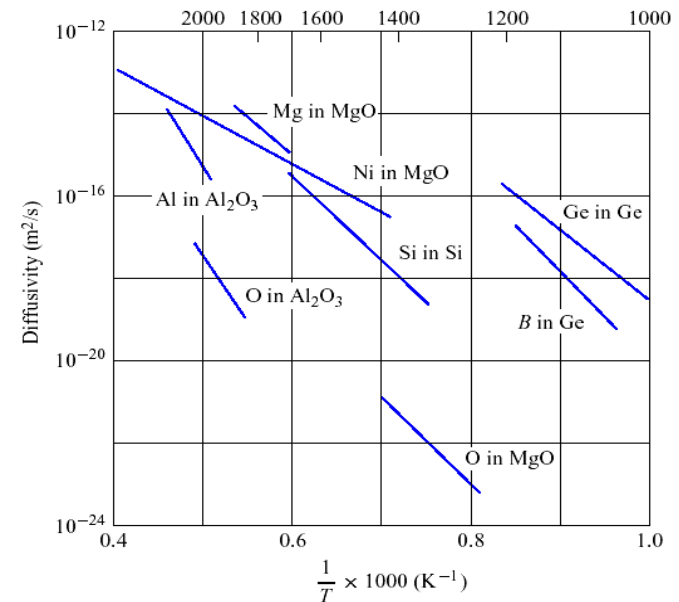
$R$  = cte. gases

$T$  = Temperatura (K)

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



J.F. SHACKELFORD. "Introducción a la ciencia de materiales para ingenieros". Ed. Prentice Hall  
 T(K)



**BUSCAR EJEMPLOS DE APLICACIONES INDUSTRIALES  
DONDE SE PRODUZCA EL FENÓMENO DE LA DIFUSIÓN**

1. Endurecimiento superficial del acero (engranajes o ejes):  
procesos de Carburación o Cementación ( $\text{CH}_4\text{-N}_2$ ):  
↑↑ contenido en C
2. Fabricación de circuitos electrónicos integrados con obleas de Si dopados con impurezas para modificar las características de la conductividad térmica.
3. Nitruración de polvo de Si:  $\text{Si}_3\text{N}_4$

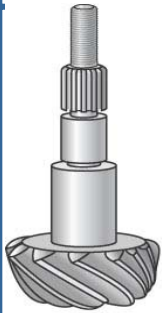
## DIFUSIÓN Y EL PROCESADO DE MATERIALES



1. **Endurecimiento superficial del acero** (engranajes o ejes): procesos de **Carburación o Cementación**:  $\uparrow\uparrow$  contenido en C superf. y **Nitruración**  $\uparrow\uparrow$  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**



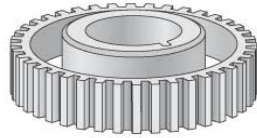
# Cementación



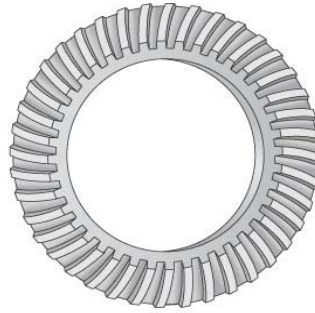
Part 1  
3.0 in. long



Part 2  
2.6 in. diam



Part 3  
4.5 in. diam

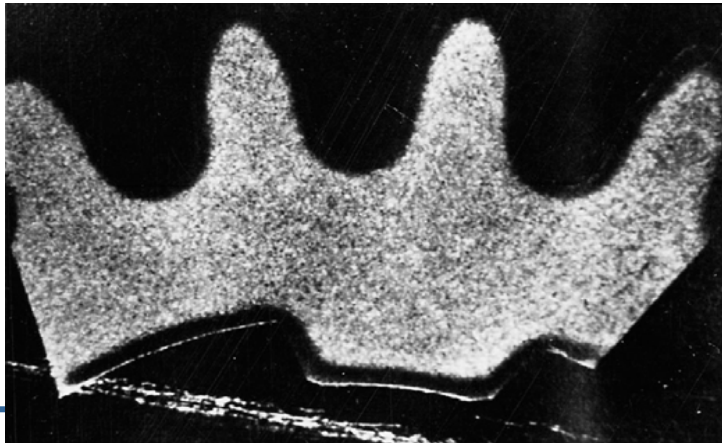
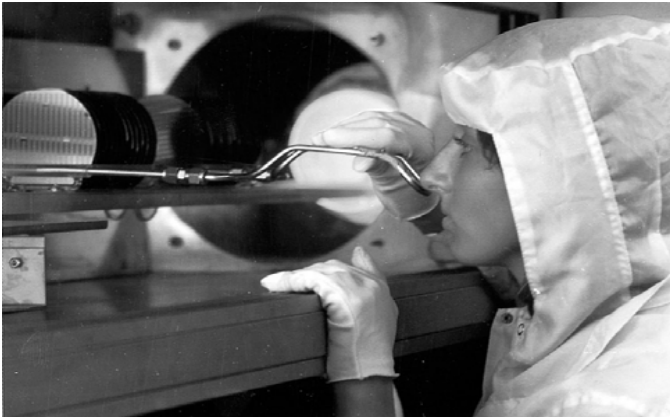


Part 4  
7.75 in. diam

## Endurecimiento Superficial:

Superficie: fase martensítica (muy dura)

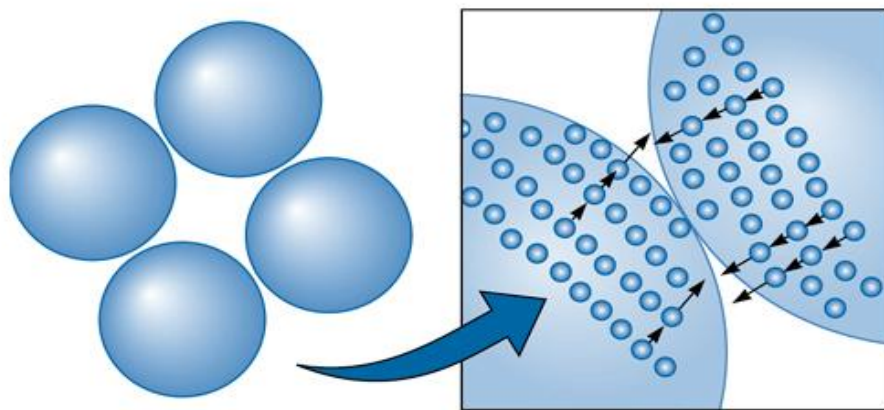
Interior: estruct. bainítica y perlítica (muy dúctiles y tenaces)



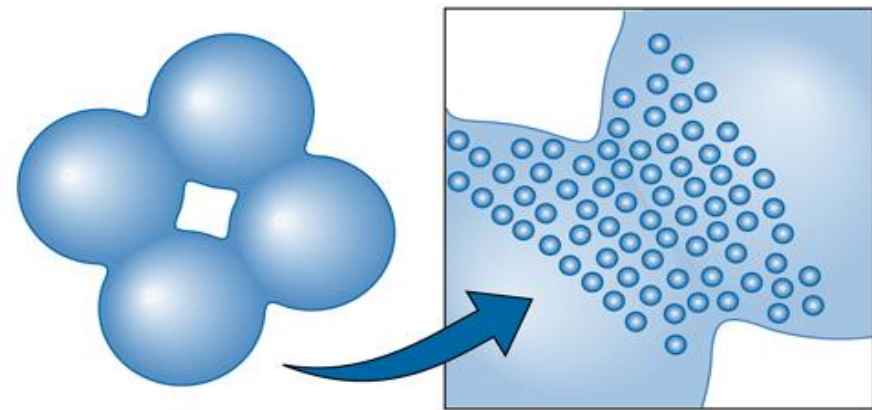


# Sinterización

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



Compacted product

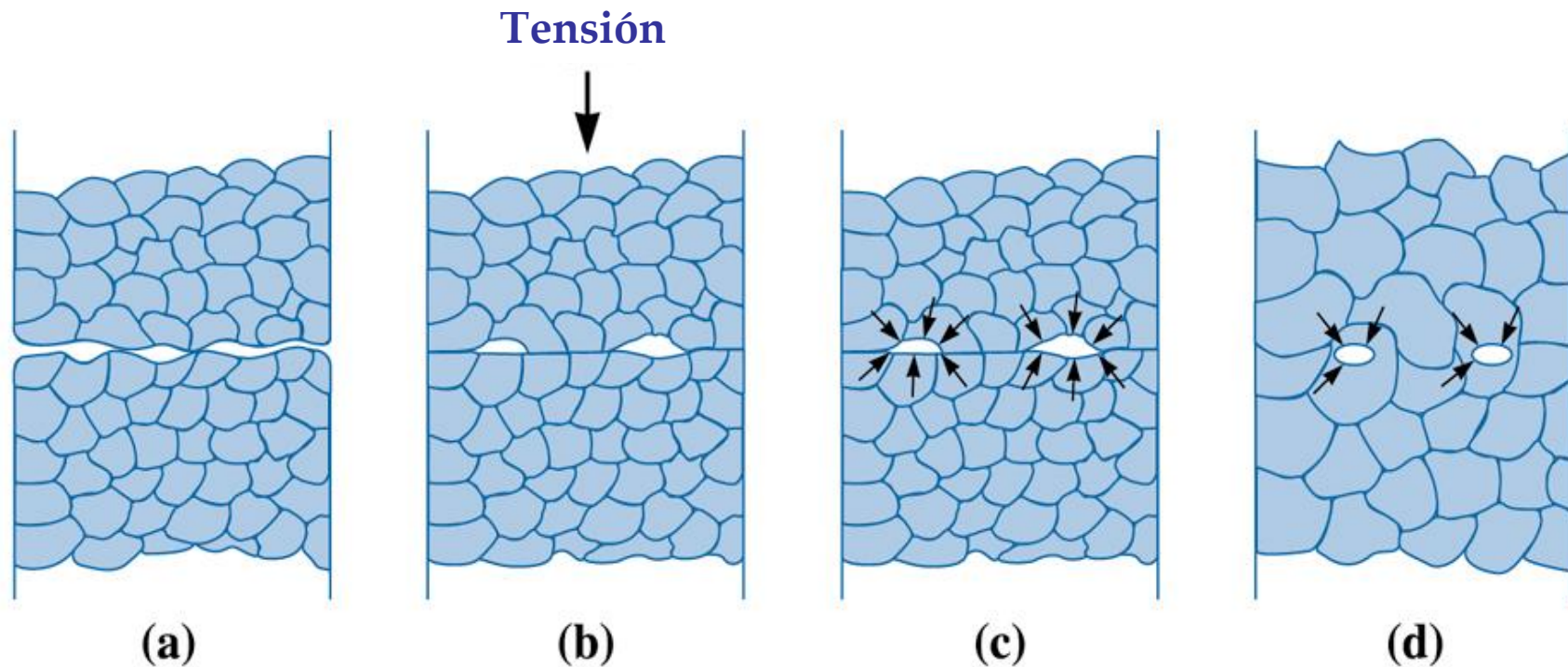


Partly sintered product

**Importante: conformado/fabricación de materiales cerámicos**

# Soldadura por difusión

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



©2003 Brooks/Cole, a division of Thomson Learning, Inc. Thomson Learning, is a trademark used herein under license.