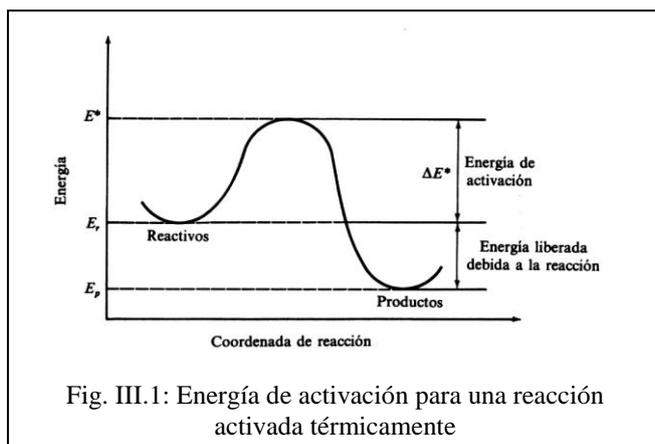


### III. DIFUSION EN SOLIDOS

#### III.1. Velocidad de procesos en sólidos

Muchos procesos de producción y aplicaciones en materiales de ingeniería están relacionados con la velocidad a la cual los átomos se mueven en el sólido. En esos casos ocurren reacciones en estado sólido, lo que implica espontáneos reagrupamientos de átomos en ordenamientos nuevos y más estables. Para que esas reacciones evolucionen de un estado inicial a otro final, los átomos involucrados deben tener suficiente energía para superar una cierta barrera. Esta energía adicional requerida por encima de la media, se denomina energía de activación  $\Delta E^*$ , y normalmente se calcula en jules por mol o calorías por mol. En la Fig. III.1 se representa la energía de activación para una reacción en estado sólido activada térmicamente. Los átomos que poseen un nivel de energía  $E$  (energía de los reactivos) +  $\Delta E^*$  (energía de activación) son capaces de reaccionar espontáneamente y alcanzar el estado  $E_p$ , (energía de los productos). La reacción mostrada es exotérmica, o sea con desprendimiento de energía.



Para cada temperatura sólo una fracción de las moléculas o átomos de un sistema tendrán suficiente energía para alcanzar el nivel de activación,  $E^*$ . A medida que se aumenta la temperatura, más y más moléculas o átomos alcanzarán ese estado. Boltzmann estudió el efecto de la temperatura en el incremento de las energías de las moléculas gaseosas. Basándose en el análisis estadístico, sus resultados mostraron que la probabilidad de encontrar una molécula o átomo en un nivel energético  $E^*$  mayor que la energía media  $E$  de todas las del sistema, para una temperatura  $T$  (en kelvin), es

$$\text{Probabilidad} \propto e^{-\frac{(E^* - E)}{kT}} \quad (3.1)$$

donde  $k$  = constante de Boltzmann =  $1,38 \times 10^{-23}$  J/(átomo. K).

Luego, la fracción de átomos o moléculas de un sistema con energías superiores que  $E^*$ , siendo  $E^*$  mucho mayor que la energía media de cualquier átomo o molécula, puede escribirse como

$$\frac{n}{N_{total}} = C \cdot e^{-\frac{E^*}{kT}} \quad (3.2)$$

donde  $n$  = número de átomos o moléculas con una energía mayor que  $E^*$

$N_{total}$  = número total de átomos o moléculas presentes en el sistema

$k$  = constante de Boltzmann

$T$  = temperatura, K

$C$  = constante

Una expresión análoga se utiliza para determinar el número de vacancias en equilibrio a una temperatura determinada en una red cristalina metálica:

$$\frac{n_v}{N} = C \cdot e^{-\frac{E_v}{kT}} \quad (3.3)$$

donde  $n_v$  = número de vacantes por metro cúbico de metal  
 $N$  = número total de puntos reticulares por metro cúbico de metal  
 $E_v$  = energía de activación para formar un hueco, eV  
 $T$  = temperatura absoluta, K  
 $k$  = constante de Boltzmann =  $8,62 \cdot 10^{-5}$  eV/K  
 $C$  = constante

Aplicando la ecuación 3.3, la concentración de vacancias en equilibrio en el cobre puro a 500° C, considerando que  $C = 1$ , resulta aproximadamente de sólo 1 vacancia por cada millón de átomos.

Estudiando el efecto de la temperatura sobre las velocidades de las reacciones químicas, Arrhenius encontró experimentalmente una expresión similar a la de Boltzmann para las energías de moléculas en un gas. La velocidad de muchas reacciones químicas en función de la temperatura puede expresarse como:

$$\text{Velocidad de reacción} = C \cdot e^{-\frac{Q}{RT}} \quad (3.4)$$

donde  $Q$  = energía de activación, J/mol o cal/mol  
 $R$  = constante molar de los gases = 8,314 J/(mol.K) ó 1,987 cal/(mol.K)  
 $T$  = temperatura, K  
 $C$  = constante de velocidad, independiente de la temperatura

Las ecuaciones de Boltzmann (3.2) y de Arrhenius (3.4) expresan que la velocidad de reacción entre átomos o moléculas depende, en muchos casos, del número de átomos o moléculas reaccionantes que tienen energías de activación  $E^*$  o mayores. También las velocidades de muchas reacciones en estado sólido de particular interés en ingeniería, obedecen a la ley de velocidad de Arrhenius, la que se utiliza para analizar experimentalmente los datos de velocidad en estado sólido.

## III.2. Difusión atómica en sólidos

### III.2.1. Consideraciones generales sobre la difusión en sólidos

La difusión puede ser definida como el mecanismo por el cual la materia es transportada a través de ella misma. Los átomos de gases, líquidos y sólidos están en constante movimiento y se desplazan en el espacio con el transcurso del tiempo. En los gases, este movimiento es relativamente veloz, como puede apreciarse por el rápido avance de los olores desprendidos al cocinar o el de las partículas de humo. Los movimientos de los átomos de los líquidos son, en general, más lentos que los de los gases, como se pone en evidencia en el movimiento de las tintas que se disuelven en agua líquida. En los sólidos, estos movimientos están restringidos, debido a los enlaces que mantienen los átomos en las posiciones de equilibrio. Sin embargo, las vibraciones térmicas permiten que algunos de ellos se muevan. La difusión atómica en metales y aleaciones es particularmente importante considerando el hecho de que la mayor parte de las reacciones en estado sólido llevan consigo movimientos atómicos. Algunos ejemplos son la precipitación de una segunda fase a partir de una solución sólida, y la formación de núcleos y crecimiento de nuevos granos en la recristalización de un metal trabajado en frío.

**III.2.2. Mecanismos de difusión.** Existen dos mecanismos principales de difusión atómica en una estructura cristalina: (1) *el mecanismo de vacancias o sustitucional*, y (2) *el mecanismo intersticial*.

**Mecanismo de difusión por vacantes o sustitucional.** Los átomos pueden moverse en las redes cristalinas desde una posición a otra si hay suficiente energía de activación proporcionada por la vibración térmica de los átomos, y si hay vacancias u otros defectos cristalinos en la estructura para que ellos los ocupen. Las vacancias en metales y aleaciones son defectos en equilibrio, y como se dice más arriba, siempre existe una cierta cantidad, lo que facilita la difusión sustitucional de los átomos. A medida que aumenta la temperatura del metal, se producen más vacancias y habrá más energía térmica disponible, por tanto, la velocidad de

difusión es mayor a temperaturas elevadas. En la Fig. III.2 se ilustra el ejemplo de difusión por vacancias del cobre en un plano compacto en la estructura cristalina del mismo metal. Si un átomo cercano a la vacancia posee suficiente energía de activación, podrá moverse hacia esa posición, y contribuirá a la difusión propia de los átomos de cobre en la estructura. Esa energía de activación para la *autodifusión* es igual a la suma de la energía de activación necesaria para formar la vacancia y la necesaria para moverla. Sus valores se encuentran en la Tabla 2. En general, al incrementarse el punto de fusión del metal, la energía de activación también aumenta debido a que son mayores las energías de enlace entre sus átomos.

La difusión por vacancias también puede darse en soluciones sólidas. En este caso, la velocidad de difusión depende de las diferencias en los tamaños de los átomos y de las energías de enlace.

Metal	Puntos de fusión, °C	Estructura cristalina	Rango de temperatura estudiado, °C	Energía de activación	
				kJ/mol	kcal/mol
Cinc	419	HCP	240-418	91,6	21,9
Aluminio	660	FCC	400-610	165	39,5
Cobre	1083	FCC	700-990	196	46,9
Níquel	1452	FCC	900-1200	293	70,1
Hierro $\alpha$	1530	BCC	808-884	240	57,5
Molibdeno	2600	BCC	2155-2540	460	110

**Tabla 2:** Energía de activación de autodifusión para algunos metales puros

**Mecanismos de difusión intersticial.** La difusión intersticial de los átomos en las redes cristalinas tiene lugar cuando éstos se trasladan de un intersticio a otro contiguo sin desplazar permanentemente a ninguno de los átomos de la matriz de la red cristalina (Fig. III.3). Para que el mecanismo intersticial sea efectivo, el tamaño de los átomos que se difunden debe ser relativamente pequeño comparado con los de la red; por ejemplo hidrógeno, oxígeno, nitrógeno, boro y carbono pueden difundirse intersticialmente en la mayoría de las redes cristalinas metálicas.

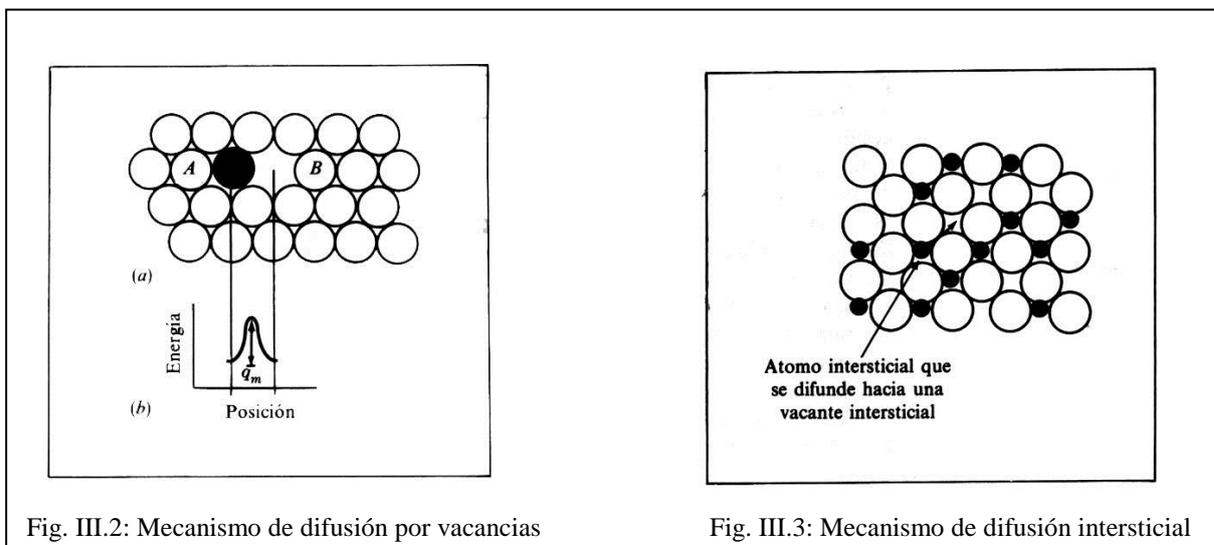


Fig. III.2: Mecanismo de difusión por vacancias

Fig. III.3: Mecanismo de difusión intersticial

### III.2.3. Difusión en estado estacionario

Consideremos la difusión de soluto en la dirección del eje  $x$  entre dos planos atómicos perpendiculares al plano del papel, separados una distancia  $x$  como se muestra en la Fig. III.4. Supongamos que tras un periodo de tiempo, la concentración de los átomos en el plano 1 es  $C_1$  y en el plano 2 es  $C_2$ . Esto significa que no se producen cambios en la concentración de soluto con el tiempo, en esos planos. Estas condiciones de difusión se conocen como *estado estacionario* y tienen lugar cuando un gas no reactivo se difunde a

través de una lámina metálica. Por ejemplo, las condiciones de difusión de estado estacionario se alcanzan cuando el gas hidrógeno se difunde a través de una lámina de paladio si el hidrógeno se encuentra a una presión alta en un lado y a una presión baja en el otro.

Si en el sistema mostrado en la Fig. III.4 no hay interacción química entre los átomos de soluto y los del solvente, debido a la diferencia de concentración entre los planos 1 y 2, se producirá un flujo neto de átomos del lado de concentración más alta al de concentración más baja. La densidad de flujo o corriente se representa en este tipo de sistemas mediante la ecuación

$$J = -D \frac{dC}{dx} \tag{3.5}$$

donde  $J$  = flujo o corriente neta de átomos  
 $D$  = coeficiente de difusión o de difusividad  
 $\frac{dC}{dx}$  = gradiente de la concentración  
 $dx$

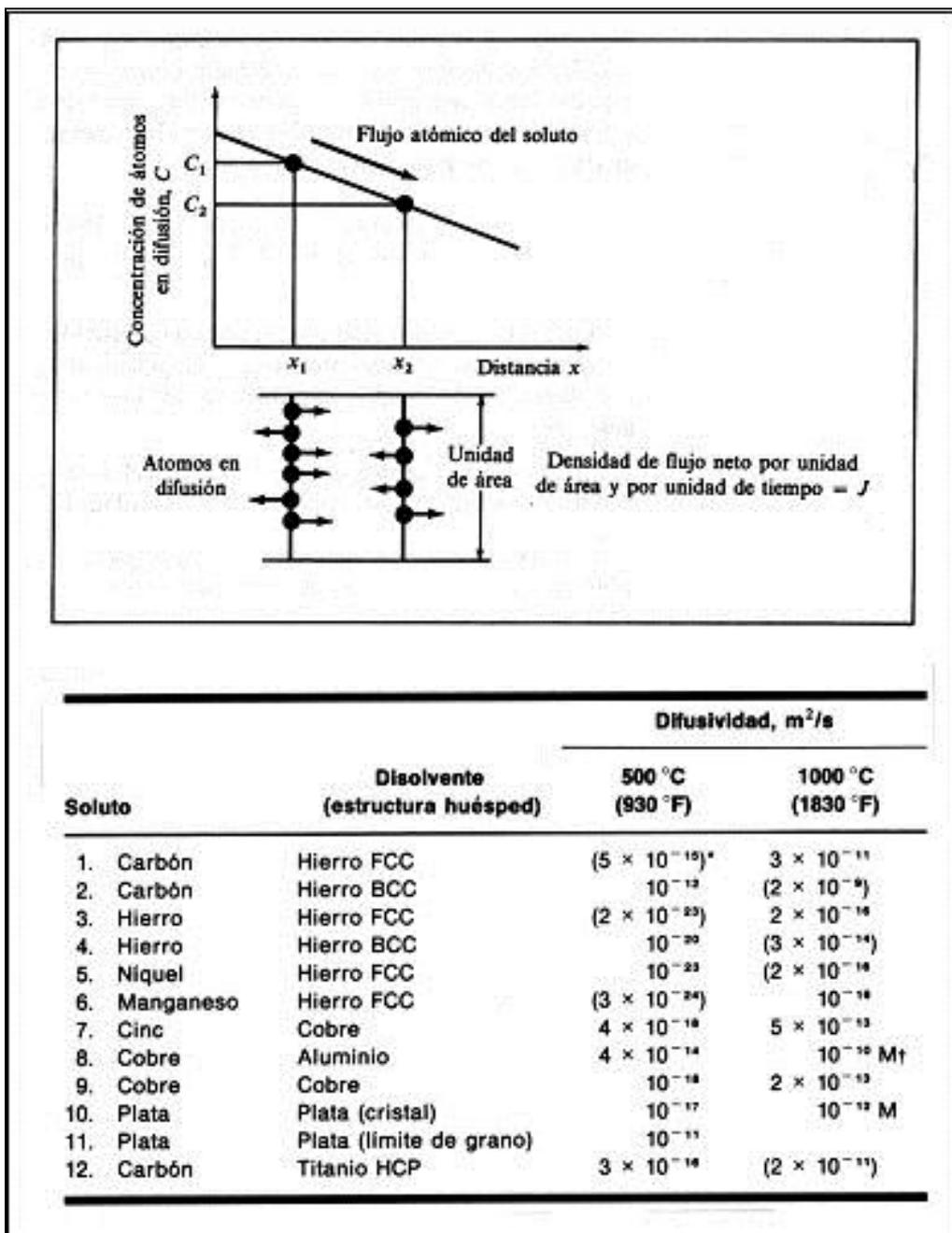


Fig. III.4: Difusión en estado estacionario mostrando el gradiente de concentración.

Tabla 3: Coeficientes de difusión a 500 y 1000° C para algunos sistemas soluto-solvente

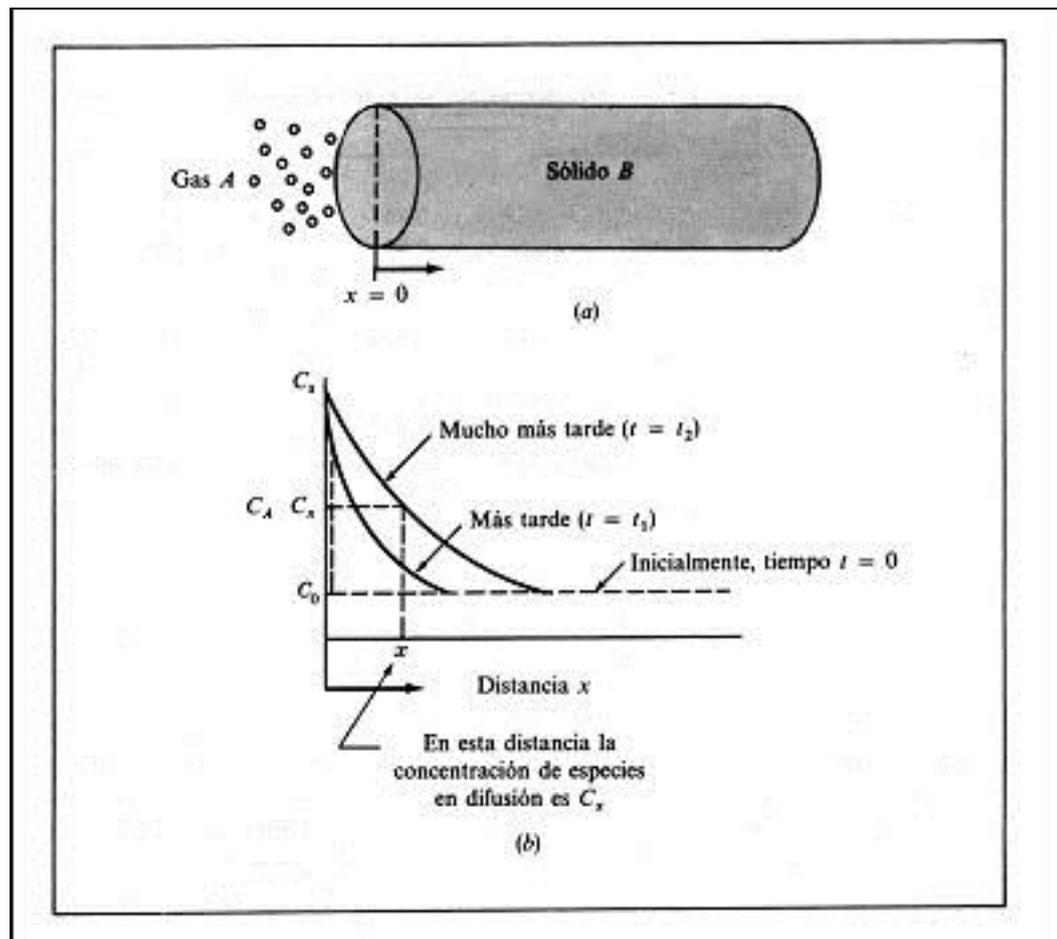


Fig. III.5: Difusión de un gas en un sólido

Se utiliza un signo negativo porque la difusión tiene lugar desde una concentración mayor a otra menor, es decir, existe un gradiente negativo. Esta ecuación se llama *primera ley de difusión de Fick* y corresponde a aquellas situaciones en que no hay cambios en el transcurso del tiempo. Las unidades del SI para esta ecuación son:

$$J \left( \frac{\text{Átomos}}{\text{m}^2 \cdot \text{s}} \right) = D \left( \frac{\text{m}^2}{\text{s}} \right) \cdot \frac{dC}{dx} \left( \frac{\text{Átomos}}{\text{m}^3} \cdot \frac{1}{\text{m}} \right)$$

La Tabla 3 muestra los valores del coeficiente de difusión para algunos casos de difusión intersticial y sustitucional. Esos valores dependen de muchas variables, las más importantes son:

1. *El mecanismo de difusión.* Los átomos pequeños pueden difundir intersticialmente en la red cristalina de solventes de mayor tamaño atómico, por ejemplo, el carbono en el hierro BCC o FCC. Los átomos de cobre pueden difundir sustitucionalmente en una red solvente de aluminio ya que son aproximadamente del mismo tamaño.
2. *La temperatura a la cual tiene lugar la difusión* afecta en gran manera al valor de la difusividad. Según aumenta la temperatura, ésta se ve también incrementada, como lo muestra la Tabla 3, comparando los valores a 500° C y 1000° C.
3. *El tipo de estructura cristalina del disolvente* es importante. Por ejemplo, la difusividad del carbono en hierro  $\alpha$  es  $10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$  a 500 °C, valor mucho mayor que  $5 \cdot 10^{-15} \text{ m}^2/\text{s}$ , correspondiente al carbono en hierro  $\gamma$  a la misma temperatura. La razón para esta diferencia es que la estructura cristalina BCC tiene un factor de empaquetamiento atómico de 0,68, menor que el exhibido por la estructura FCC, que es de 0,74. También los espacios interatómicos en el hierro son mayores en la estructura BCC que en la FCC; por ello, los átomos de carbono pueden difundir entre los átomos de hierro BCC más fácilmente que en FCC.

4. Las *imperfecciones cristalinas* presentes en la región: la mayoría de las estructuras abiertas permiten una difusión más rápida de los átomos, por ejemplo, los límites del grano. Las vacancias en exceso incrementan las velocidades de difusión en metales y aleaciones.
5. Otro aspecto muy complejo es la influencia de *la concentración de los elementos que se difunden*, ya que altas concentraciones de átomos de soluto afectarán la difusión en estado sólido.

#### III.2.4. Difusión en estado no estacionario

El estado estacionario, en el cual las condiciones permanecen invariables con el tiempo, no es un problema de ingeniería común. En la mayoría de los casos, la difusión no es estacionaria, ya que la concentración de los átomos de soluto en cualquier punto del material cambia con el tiempo. Por ejemplo, si se difunde carbono en la superficie de un árbol de levas de acero para endurecer su superficie, la concentración de carbono bajo la superficie de cualquier punto cambiará con el tiempo a medida que el proceso de difusión progresa. Para casos de difusión en estado no estacionario, en el cual la difusividad es independiente del tiempo, se aplica la segunda ley de Fick:

$$\frac{dC_x}{dt} = \frac{d}{dx} \left( D \cdot \frac{dC_x}{dx} \right) \quad (3.6)$$

Esta ley establece que la velocidad de cambio de la composición de la muestra es igual a la difusividad por la velocidad de cambio del gradiente de concentración. La derivación y resolución de esta ecuación diferencial excede los objetivos de este curso, aún sabiendo que su solución particular, en el caso de un gas que difunde en un sólido, es de gran importancia para algunos procesos industriales.

Consideremos el caso de un gas A difundiéndose en un sólido B, como se ilustra en la Fig. III.5a. A medida que el tiempo progresa, la concentración de átomos de soluto en cualquier punto del sólido en la dirección  $x$  aumentará, como se indica con los tiempos  $t_1$  y  $t_2$  en la Fig. III.5b. Si la difusividad del gas A en el sólido B es independiente de la posición, entonces la solución a la segunda ley de Fick, ecuación (3.6), es:

$$\frac{C_s - C_x}{C_s - C_0} = \text{erf} \left( \frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right) \quad (3.7)$$

donde  $C_s$  = concentración superficial del elemento en el gas que difunde hacia dentro de la superficie  
 $C_0$  = concentración inicial uniforme del elemento en el sólido  
 $C_x$  = concentración del elemento a la distancia  $x$  de la superficie en un tiempo  $t$   
 $x$  = distancia desde la superficie  
 $D$  = coeficiente de difusión  
 $t$  = tiempo

La función error es una función matemática que existe por definición acordada y se usa en algunas soluciones de la 2ª ley de Fick; puede hallársela en tablas standard.