

Diagramas y transformaciones de fase

5. Difusión

M^a Concepción Merino Casals

Departamento de Ciencia de los Materiales e Ingeniería Metalúrgica.
Facultad de Ciencias Químicas. Ciudad Universitaria 28040 Madrid
cmerinoc@quim.ucm.es

Resumen: Se comienza con el estudio de las razones termodinámicas del proceso de difusión, para posteriormente hablar de los mecanismos de difusión atómica. Se deducen las leyes de Fick para la difusión intersticial y se explica el efecto Snoek en la difusión intersticial. Se estudia en detalle la difusión sustitucional así como el efecto Kirkendall que justifica por una parte que la difusión sustitucional es por vacantes y por otro que las dos especies del par difusor tienen diferentes difusividades. Se establecen los Métodos de Grube y Matano para determinar la velocidad de difusión y se determinan las difusividades intrínsecas mediante las ecuaciones de Darken. Se estudian los efectos de diferentes factores en la difusión en estado sólido, se comenta como la velocidad de difusión es mayor de lo que cabría esperar en función de los mecanismos establecidos, por ello se explican los caminos de alta difusividad ya sean por límites de grano, por superficies libres o por dislocaciones. Se termina explicando la difusión en cerámicos y polímeros.

Palabras clave: Difusión intersticial. Difusión sustitucional. Leyes de Fick. Efecto Kirkendall. Determinación de la velocidad de difusión. Efecto Snoek. Caminos de alta difusividad.

INTRODUCCIÓN

El estudio de las transformaciones de fase incluye el de los mecanismos por los cuales un sistema trata de alcanzar el estado de equilibrio y cuanto tarda en ello. Precisamente uno de los procesos más fundamentales que determina la velocidad a que tienen lugar esas transformaciones, es la difusión de los átomos.

Como todo cambio espontáneo, la razón por la cual tiene lugar la difusión es que se produce una disminución de la energía libre de Gibbs en el sistema, véase figura 1. Dos bloques de la misma solución sólida de los componentes A y B, pero de distintas composiciones, se juntan íntimamente (contacto atómico) y se calientan a una temperatura suficientemente elevada para que se produzca difusión de largo alcance. Si el diagrama de energía libre molar-composición para la aleación a esa temperatura fuese el (B), la energía libre molar de cada bloque de aleación estará dada por G_1 y G_2 , e

inicialmente la energía libre del conjunto de ambos bloques será G_3 . Sin embargo, si tiene lugar la difusión, como se indica en la figura 1A, para eliminar la diferencia de concentración, la energía libre del sistema disminuirá a G_4 que es la energía libre de la aleación homogénea.

Así pues, en este caso se produce una disminución de energía libre al difundir átomos de A y de B desde las zonas de mayor concentración a las zonas de menor; es decir, descendiendo los gradientes de concentración. Pero esto no necesita ser siempre así, como se ha expuesto anteriormente. En los sistemas aleados que tienen un margen de inmiscibilidad, las curvas de energía libre pueden tener una curvatura negativa a bajas temperaturas. Si la curva de energía libre composición para la aleación A-B de la figura 1A, fuera como la de la figura 1D, los átomos A y B difundirán hacia sus respectivas regiones con elevada concentración figura 1C. Sin embargo, este sigue siendo el proceso más natural ya que reduce la energía libre desde G_3 a G_4 .

Como puede verse en la figura 1E y F, los átomos de A y de B difunden desde regiones donde su potencial químico es alto a regiones donde es bajo, es decir, descendiendo el gradiente de potencial químico en ambos casos. En la práctica, el primer caso señalado es mucho más frecuente que el segundo, y se supone siempre que la difusión tiene lugar descendiendo (reduciendo) los gradientes de concentración. Sin embargo, puede observarse que esto sólo es cierto en especiales circunstancias y por ello, estrictamente hablando, es mejor decir que la fuerza impulsora de la difusión es el gradiente de potencial químico. La difusión cesa precisamente cuando los potenciales químicos de los componentes se igualan en todo el sistema, cuando el sistema está en equilibrio. Sin embargo, como en la práctica es más fácil medir diferencias de concentración que de potenciales químicos, se suele relacionar la difusión con gradientes de concentración.

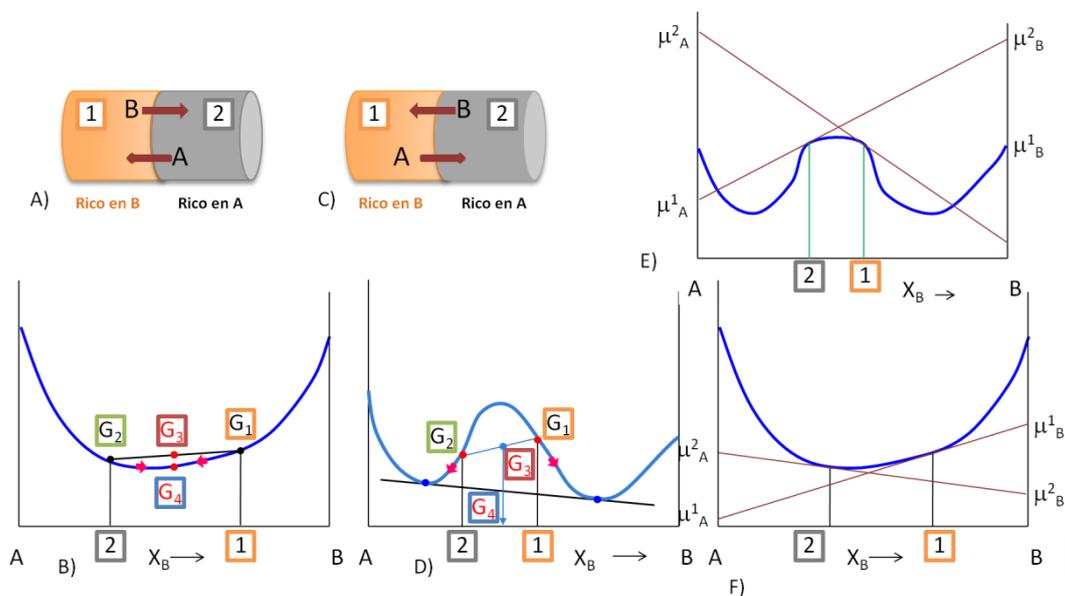


Figura 1. Cambios de energía libre y potencial químico durante la difusión (A) y (B) Difusión “hacia abajo”. (C) y (D) Difusión hacia arriba. (E) $\mu_A^2 > \mu_A^1$ por tanto los átomos de A se mueven desde (2) a (1), $\mu_B^2 > \mu_B^1$ por tanto los átomos de B se mueven desde (1) a (2). (F) Cuando $\mu_A^1 > \mu_A^2$, los átomos de A se mueven desde (1) a (2), cuando $\mu_B^2 > \mu_B^1$ los átomos de B se mueven desde (2) a (1).

El fenómeno de la difusión puede demostrarse mediante un par difusor, el cual está formado por la unión de dos metales de distinta naturaleza, de tal forma que exista un íntimo contacto entre las dos caras, como se ilustra en la figura 2 para el Cu y Ni, además de unas representaciones esquemáticas de las posiciones de los átomos y de la composición a través de la intercara, figura 2 A y C. Este par se calienta durante un largo período de tiempo a elevada temperatura (por debajo del punto de fusión de ambos metales) y enfriado a temperatura ambiente. El resultado de la activación térmica se muestra en la figura 2 B.

La representación de los análisis químicos (figura 3D) con la distancia indica que los átomos de cobre han migrado o difundido dentro de los de níquel, y que el níquel ha difundido dentro del cobre. Este proceso en el que los átomos de un metal difunden dentro de otro se denomina interdifusión o difusión de impurezas.

La interdifusión puede ser descrita desde una perspectiva macroscópica, por los cambios de concentración que se producen con el tiempo, como es el caso del par difusor Cu-Ni donde existe transporte de átomos a través de la red desde las regiones de alta concentración a las de baja concentración. La difusión también se produce en metales puros, pero todos los átomos que cambian sus posiciones son del mismo tipo, y es el denominado autodifusión.

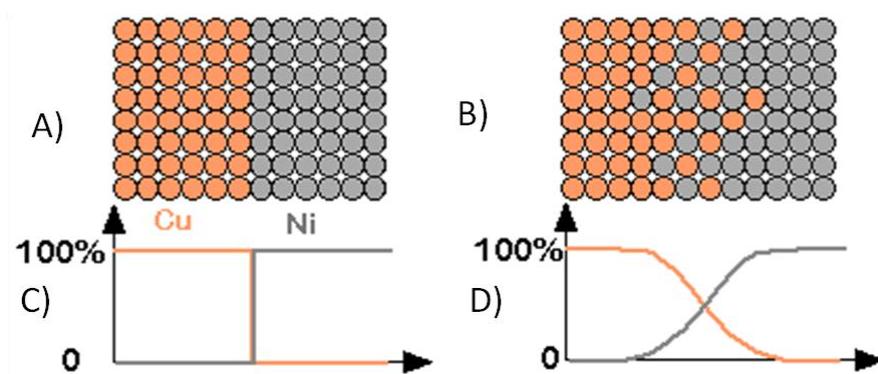


Figura 2. A) par difusor Cu-Ni antes de someterlo a elevada temperatura. B) Representación esquemática de la posición de los átomos de Cu (●) y Ni (●) en el par difusor. C) Concentración de Cu y Ni en función de la posición a través del par antes de someterlo a elevada temperatura. D) Concentración de Cu y Ni en función de la posición a través del par difusor.

El flujo a través de la masa en un metal policristalino o en una aleación se puede producir por varios procesos de difusión diferentes:

- Movimiento de átomos a través de la red.
- Difusión por superficies libres.
- Difusión a lo largo de los límites de grano.
- Difusión a lo largo de dislocaciones y por otros elementos lineales o planares.

Para que un proceso de difusión tenga lugar es necesario, generalmente, la activación térmica. Para obtener una información significativa acerca de algún proceso concreto, es necesario realizar el experimento de difusión, de tal forma que la contribución de los restantes procesos al flujo total sea despreciable. Si utilizamos monocristales bien recocidos o policristales de gran tamaño de grano, es posible reducir la difusión del material por los límites de grano o por las dislocaciones a una fracción muy pequeña del total y podemos suponer que el flujo observado es debido solamente a la difusión por la red.

MECANISMOS DE DIFUSIÓN

Desde una perspectiva atómica, la difusión es la migración de los átomos de un sitio a otro de la red. De hecho, los átomos en materiales sólidos están en constante movimiento, cambiando rápidamente de posiciones. Para que un átomo se mueva se deben de cumplir dos condiciones:

- 1) Debe haber un sitio adyacente vacío.
- 2) El átomo debe tener suficiente energía para romper los enlaces con los átomos vecinos.

Además durante el desplazamiento se produce distorsión en la red. La energía es de naturaleza vibracional. A una temperatura dada una pequeña fracción del número total de átomos son capaces de difundir en virtud de la magnitud de sus energías de vibración, aumentando dicha fracción con el aumento de la temperatura.

Se han propuesto diferentes modelos para el movimiento atómico; de las muchas posibilidades, dos son las dominantes para la difusión metálica.

Difusión intersticial

El primer tipo de difusión se basa en la migración de átomos desde una posición intersticial a otra del mismo tipo que está vacía. Este mecanismo se produce en la interdifusión de impurezas tales como hidrógeno, carbono, nitrógeno y oxígeno, cuyos átomos son lo bastante pequeños para acceder a las posiciones intersticiales. Átomos solventes raramente son intersticiales y normalmente no difunden por este mecanismo. A este mecanismo se le denomina difusión intersticial, figura 3 A.

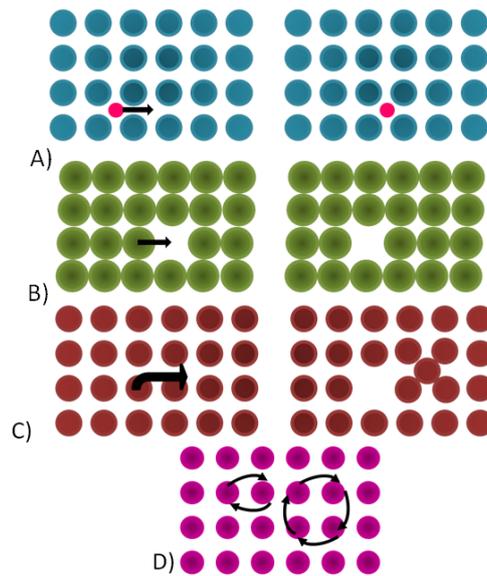


Figura 3. Representación esquemática de A) Difusión intersticial. B) Difusión por vacantes C) Átomo sustitucional que pasa a posición intersticial. D) Difusión de átomos por intercambio directo o por anillo.

Difusión por vacantes

Este mecanismo está basado en el intercambio de un átomo desde su posición normal en la red a un lugar vacante como se representa esquemáticamente en la figura 3 B. Por supuesto, este proceso necesita la presencia de vacantes y la difusión es función del número de estos defectos que están presentes; concentraciones significativas de vacantes pueden existir en metales a elevadas temperaturas. Cuando los átomos difunden, las vacantes cambian de posición, y la difusión de los átomos en una dirección corresponde al movimiento de las vacantes en la dirección opuesta. La autodifusión y la interdifusión se producen por este mecanismo. Una posibilidad sería que un átomo sustitucional ocupe una posición vacante, figura 3 C. Este hecho solo sería posible en metales sometidos a la radiación nuclear donde la elevada energía de esta radiación podría situar un átomo en esa posición.

El movimiento cooperativo de átomos más sencillo correspondería al intercambio directo, como vemos en la figura 3 D. Este movimiento implica el desplazamiento hacia afuera de los átomos que rodean al par durante el periodo de movimiento. No parece muy factible que esto sea así ya que la probabilidad de que dos átomos adyacentes alcancen la energía necesaria para el salto es muy baja y en consecuencia no es un mecanismo probable. Otro mecanismo que podría explicar la difusión atómica es el anillo de Zener. Se supone que las vibraciones térmicas son suficientes para que cuatro átomos que forman un anillo, alcancen simultáneamente la energía necesaria para el salto y que este se produzca simultáneamente y totalmente sincronizado.

En muchos metales y aleaciones la difusión intersticial se produce mucho más rápidamente que la difusión por vacantes puesto que los átomos intersticiales son más pequeños y más móviles. Además, existen más posiciones intersticiales vacías que vacantes, por lo tanto, la probabilidad de movimiento atómico intersticial es mayor que el movimiento por vacantes.

DIFUSIÓN INTERSTICIAL

Supongamos una solución sólida intersticial diluida, en la que los átomos del metal base (disolvente) se hallan dispuestos formando una red cúbica simple y los átomos de soluto (B) encajan perfectamente en los intersticios sin producir distorsión alguna en la red. Se supone también que la solución es tan diluida que todo átomo intersticial está rodeado por seis huecos. Si la concentración de B varía según una dirección (x) a través de la solución, figura 4 los átomos de B pueden difundir a través del sólido hasta igualar la concentración en todo él. El problema se limita, en este caso, a averiguar cómo se relaciona esta difusión con los saltos al azar característicos de los átomos intersticiales.

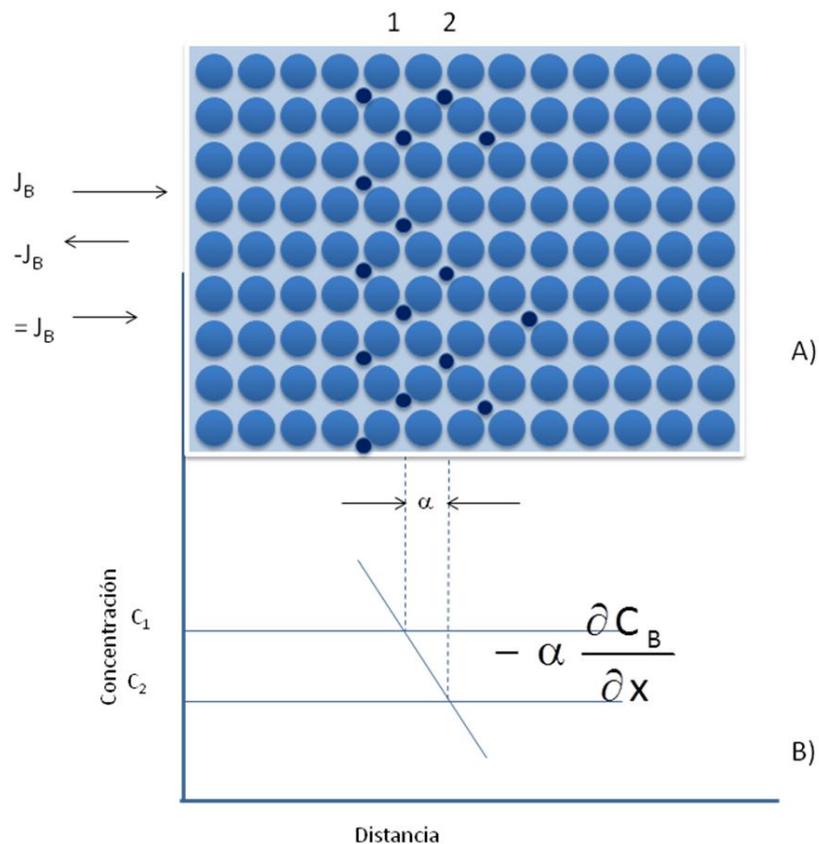


Figura 4. Difusión intersticial por saltos al azar A) posición de los átomos intersticiales en los planos 1 y 2. B) gradiente de concentración en esos planos. La concentración de B en el plano 1 es mayor que en el plano 2.

La respuesta a esta pregunta considera el cambio de átomos entre dos planos atómicos adyacentes tales como (1) y (2) en la figura 4 A. Se considera que el número medio de saltos de átomos intersticiales por segundo es M_B y que cada salto es en una dirección al azar, es decir, hay la misma probabilidad de que un átomo salte a uno de los seis sitios adyacentes, Si el plano (1) contiene n_1 átomos de B por m^2 , el número de átomos que saltarán desde el plano (1) al (2) en 1 segundo (J) vendrá dado por $J_B = 1/6 M_B n_1$ átomos $m^{-2} s^{-1}$

Durante el mismo tiempo el número de átomos que saltan desde el plano (2) al (1), considerando que M_B es independiente de la concentración, estará dado por $J_B = 1/6 M_B n_2$ átomos $m^{-2} s^{-1}$

Ya que el plano 2 tiene menor número de átomos que el plano 1, $n_1 > n_2$ habrá un flujo de neto de átomos desde la izquierda a la derecha dado por $J_B = J_B - J_B = 1/6 M_B (n_1 - n_2)$

Donde n_1 y n_2 están relacionados con la concentración de B en la red. Si la separación de los planos (1) y (2) es α , la concentración de B en la posición del plano (1) es $C_B(1) = n_1/\alpha$ átomos m^{-3} .

De la misma forma $C_B(2) = n_2/\alpha$. Por tanto, $(n_1 - n_2) = \alpha \{C_B(1) - C_B(2)\}$, y a partir de la figura 5 B puede verse que $C_B(1) - C_B(2) = -\alpha (\delta C_B / \delta x)$

Sustituyendo esta ecuación en la ecuación anterior tenemos $J_B = -(1/6 M_B \alpha^2) \delta C_B / \delta x$. átomos $m^{-2} s^{-1}$

La derivada parcial $\delta C_B / \delta x$ se usa para indicar que el gradiente de concentración puede variar con el tiempo. Entonces en presencia de un gradiente de concentración el salto al azar de un átomo individual produce un flujo neto de átomos disminuyendo el gradiente de concentración.

Sustituyendo $D_B = 1/6 M_B \alpha^2$ tenemos que $J_B = -D_B \delta C_B / \delta x$

Esta ecuación es idéntica a la propuesta por Fick en 1855 y se conoce por ello como **Primera Ley de Fick** para la difusión. En esta ecuación D_B es el coeficiente de difusión o difusividad de B que se expresa en $m^2 s^{-1}$, J es la cantidad difundida (átomos, moles, kg....) $m^{-2} s^{-1}$ y $\delta C / \delta x$ átomos m^{-4}

Cuando el salto de átomos de B es verdaderamente al azar con una frecuencia independiente de la concentración, D_B esta dado por la ecuación anterior y es también constante e independiente de la concentración.

Aunque la ecuación se deduce para una red cúbica simple, es igualmente aplicable a cualquier red cúbica y a cualquier átomo, difundiendo siempre que se haga la corrección de la distancia del salto α al valorar D_B . En redes no cúbicas la probabilidad del

salto es diferente según las direcciones cristalográficas y D (difusividad) varía según la dirección. Por ejemplo, los átomos en redes hexagonales difunden a diferente velocidad en direcciones paralelas o perpendiculares a los planos basales.

Aunque realmente, los saltos atómicos no son al azar ni independientes de la concentración, la ley de Fick es aplicable con tal de modificar el coeficiente de difusividad (D) de acuerdo con la composición. Por ejemplo D_1 para el C en Fe γ (ccc) a 1000° es $2.5 \times 10^{-11} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$, cuando la concentración de C es 0.15%. Cuando la concentración de C es 1.4%, el coeficiente D tiene un valor de $7.7 \times 10^{-11} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$.

Este aumento de la difusividad del C con la concentración del mismo (se hace tres veces mayor), se debe probablemente a que la mayor concentración de átomos de C deforman la red del Fe τ haciendo más fácil la difusión al aumentar la deformación. Como un ejemplo de la ecuación podemos usar los datos siguientes para estimar la frecuencia del salto de un átomo de C en Fe τ a 1000°C. El parámetro de red del Fe γ es aproximadamente 0.37 nm entonces la distancia del salto es $\alpha = 0,37\sqrt{2} = 0.26\text{nm}$

Suponiendo que $D = 2.5 \times 10^{-11} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ conduce a que $M_B = 2 \times 10^9$ saltos s^{-1} . Si la frecuencia de vibración de los átomos de C es aproximadamente 10^{13} , tendremos que de cada 10^{14} intentos de salto solo uno es eficaz. Es también interesante considerar el proceso de difusión desde el punto de vista de un único átomo difundiendo. Si la dirección de cada nuevo salto es independiente de la dirección del salto previo hablamos de un salto al azar. Para un salto al azar en tres dimensiones puede demostrarse que después de n saltos de longitud α el átomo se habrá desplazado una distancia neta α/n desde su posición original. Por tanto después de un tiempo t el átomo habrá avanzado una distancia radial r desde el origen $r = \alpha/(M_B t)$

Sustituyendo M_B en la ecuación de D_B , tenemos que $r = 2.4 \sqrt{Dt}$. Veremos que la distancia \sqrt{Dt} es una cantidad importante en problemas de difusión. Por ejemplo el carbono difundiendo en el Fe γ en 1 segundo, cada átomo de carbono se mueve una distancia de aproximadamente 0.5 m pero solo alcanza un desplazamiento neto de aproximadamente 10 μm . Es obvio que muy pocos de los átomos que saltan contribuyen efectivamente a la distancia total difundida.

Efecto de la temperatura. Activación térmica

Como consecuencia de la energía térmica del sólido, todos los átomos estarán vibrando en sus posiciones de equilibrio en reposo; ocasionalmente, bien por oscilación particularmente violenta (amplia) de un átomo de soluto, o bien por afortunada coincidencia de movimientos adecuados de los átomos de soluto y solvente, se producirá un salto (figura 5 A y C). Puesto que el coeficiente de difusión está relacionado con la frecuencia de los saltos M_B , interesa conocer los factores que afectan a esa frecuencia y el efecto sobre ella de la temperatura del sistema.

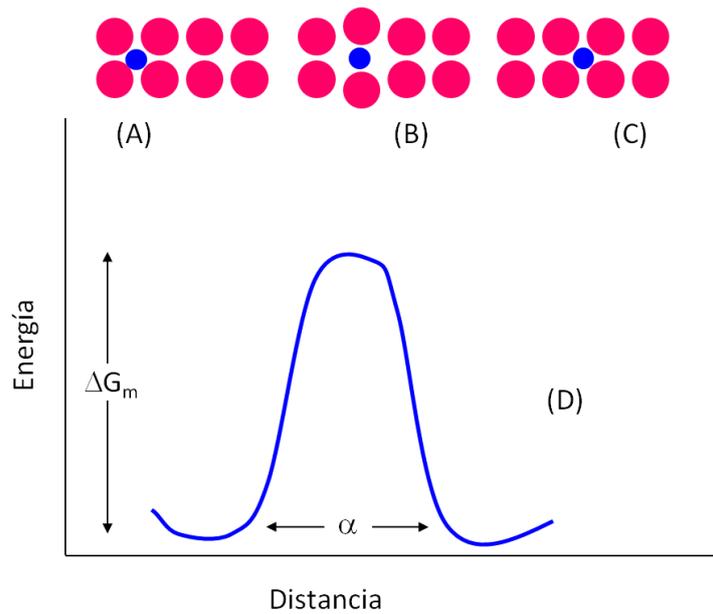


Figura 5. Activación térmica para la difusión intersticial. A) Posición de equilibrio antes de la difusión B) Posición de máxima distorsión. C) Posición de equilibrio después de la difusión D) Variación de la energía libre de la red en función de la posición del intersticial

Las posiciones en reposo de los átomos intersticiales son posiciones de energía potencial mínima. Para desplazar un átomo de soluto a otro intersticio adyacente, los átomos de la red del disolvente deben separarse, ocupando así, posiciones de mayor energía (figura 5 B y D). Para ello habrá que realizar un trabajo lo cual significa un aumento de la energía libre del sistema ΔG_m (energía libre de migración). ΔG_m se conoce como energía de activación para la migración de un átomo intersticial. En cualquier sistema en equilibrio térmico los átomos colisionan entre sí constantemente y cambian su energía de vibración. Por término medio, la fracción de átomos con una energía superior a la media en G o más, viene dada por la expresión $\exp(-G/RT)$.

Si un átomo intersticial en la figura 5 A esta vibrando con una frecuencia en la dirección x hará ν intentos de salto por segundo a un sitio próximo y la fracción de intentos que conseguirá saltar está dada por $\exp(-\Delta G_m/RT)$. El átomo está vibrando al azar en las tres direcciones del espacio, y si está rodeado por z sitios a los cuales puede saltar, la frecuencia del salto vendrá dada por $M_B = z \nu \exp(-\Delta G_m/RT)$

ΔG_m puede considerarse como la suma de una gran entalpía de activación ΔH_m y una pequeña entropía de activación $-T\Delta S_m$. Combinando esta expresión con la ecuación de D_B que daba el coeficiente de difusión tenemos: $D_B = \{1/6\alpha 5z \nu \exp(\Delta S_m)\} \exp(-\Delta H_m/RT)$. Esta ecuación puede simplificarse a una ecuación de tipo Arrhenius $D_B = D_{B0} \exp(-Q_i/RT)$, donde $D_{B0} = 1/6\alpha 5z \nu \exp(\Delta S_m/R)$, y $Q_i = \Delta H_m$

Se ha agrupado en D_0 todos los términos que son virtualmente independientes de la temperatura. La ecuación expresa que D aumenta con la temperatura (y por tanto la

frecuencia de los saltos M_B) a una velocidad determinada por la entalpía de activación, Q_i . En el caso de la difusión intersticial se ha demostrado que la entalpía de activación depende solo de la barrera de energía de activación que se opone al desplazamiento de los átomos intersticiales de un hueco a otro. Experimentalmente se comprueba que la entalpía de activación para la difusión intersticial aumenta con el tamaño del átomo de soluto intersticial (los diámetros atómicos de los solutos C, N, H decrecen en este orden). Esto es aplicable ya que los átomos más pequeños exigirán menos distorsión de la red para poder migrar. Se obtiene una representación gráfica representando D frente al inverso de la temperatura, escribiendo la ecuación en forma logarítmica. Esta representación nos permite obtener la energía de activación y el factor de frecuencia D_0 . $\log D = \log D_0 - Q/2.3R (1/T)$, la representación de $\log D$ en función de $1/T$ dará una línea recta (figura 6), con una pendiente igual a $-Q/2.3R$ y la ordenada en el origen es $\log D_0$.

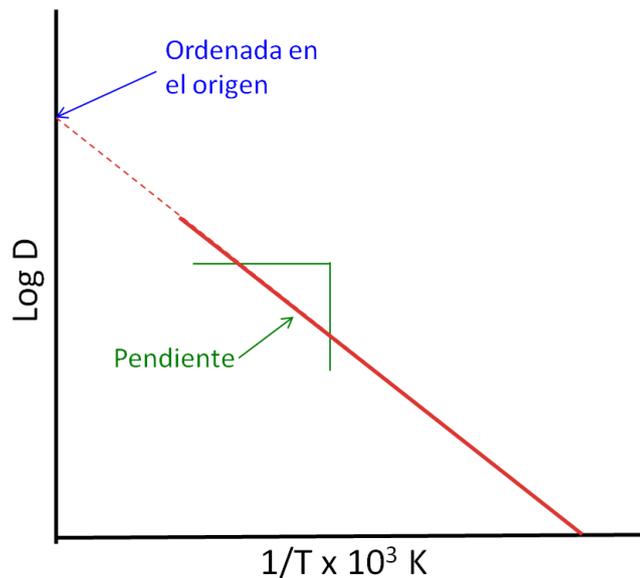


Figura 6. La pendiente de $\log D$ frente a $1/T$ da la energía de activación para la difusión Q y el coeficiente de difusión o difusividad D_0 .

Difusión en estado estacionario

El tipo más simple de difusión es cuando se produce en estado estacionario, que es cuando la concentración de cada punto no cambia con el tiempo., figura 7 A. Por ejemplo, consideremos un recipiente de presión de pared delgada conteniendo hidrógeno. La concentración de H en la superficie interior del recipiente se mantiene en C_H dependiendo de la presión en el recipiente mientras la concentración en la superficie exterior se reduce a cero por escape del H a su alrededor. El estado estacionario se alcanzará cuando la concentración en cada lado alcance un valor constante. Suponiendo que D_H es independiente de la concentración habrá un único gradiente de concentración en la pared dado por $\delta C/\delta x = D - C_H/l$, donde l es el espesor de la pared. El flujo de hidrógeno a través de la pared vendrá dado por $J_H = D_H C_H/l$.

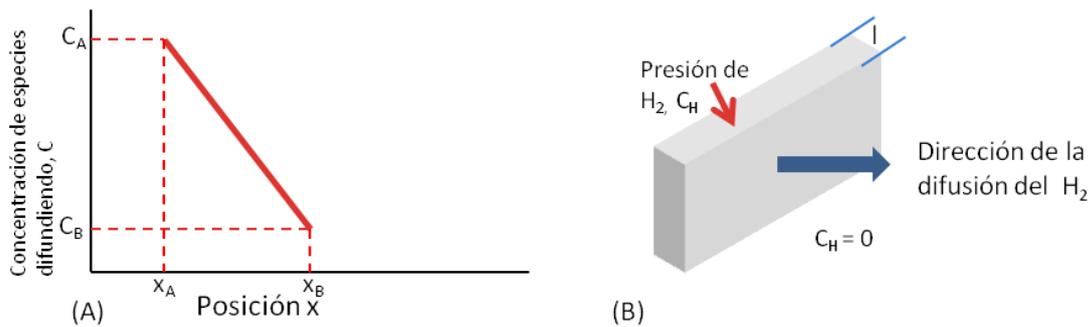


Figura 7. A) Gradiente de concentración constante. B) La presión interior de hidrógeno se mantiene constante mientras que el exterior se hace cero.

Difusión en estado no estacionario

La mayoría de las situaciones prácticas no se producen en condiciones de estado estacionario, es decir, la concentración varía con la distancia y con el tiempo y la primera ley de Fick no puede aplicarse. Por simplicidad vamos a considerar la situación mostrada en la figura 8 A donde existe un perfil de concentración a lo largo de una sola dirección (x). El flujo en cualquier punto a lo largo del eje x dependerá del valor local de D_B y $\delta C_B / \delta x$ como se ve en la figura 8 A. Para poder calcular como la concentración de B en cualquier punto varia con el tiempo consideremos una estrecha capa de material de área A y de espesor dx como se ve en la figura 8 B.

El número de átomos intersticiales B que difunden por la capa a través del plano (1) en un pequeño intervalo de tiempo dt será $J_1 A dt$. El número de átomos que abandonan la capa durante ese tiempo es $J_2 A dt$. Ya que J_2 es menor que J_1 la concentración de B dentro de la capa habrá aumentado en $dC_B = (J_1 - J_2) A dt / A dx$. Como dx es pequeño tenemos que $J_2 = J_1 + \delta J / \delta x dx$ y en el límite como dt tiende a cero, esta ecuación nos da que $\delta C_B / \delta t = -\delta J_B / \delta x$. Sustituyendo en la primera ley de Fick tendremos que $\delta C_B / \delta t = \delta / \delta x (D_B \delta C_B / \delta x)$. A esta ecuación la que llamamos **segunda ley de Fick**.

Si se ignoran las variaciones de D_B con la concentración esta ecuación puede simplificarse como $\delta C_B / \delta t = D_B \delta^2 C_B / \delta x^2$.

Esta ecuación relaciona la velocidad de cambio de composición con el tiempo para el perfil de concentración $C_B(x)$. La ecuación $\delta C_B / \delta t = D_B \delta^2 C_B / \delta x^2$ tiene una interpretación gráfica simple ya que $\delta^2 C_B / \delta x^2$ es la curvatura de la curva de C_B frente a x. Si el perfil de concentración tiene la forma mostrada en la figura 9 A hay siempre una curvatura positiva y la concentración en todos sus puntos de dicha curva aumentará con el tiempo ($\delta C_B / \delta t$ positiva). Cuando la curvatura sea negativa, C_B disminuye con el tiempo ($\delta C_B / \delta t$ negativo).

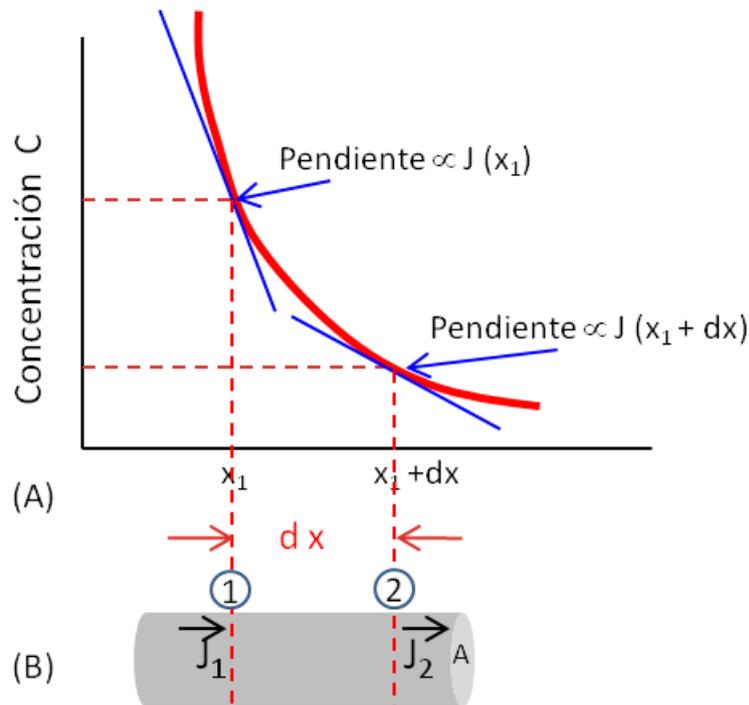


Figura 8. La derivación de la segunda Ley de Fick. A) Difusión en estado no estacionario. B) Sección donde se produce la difusión de área A

Soluciones a la ecuación de difusión

Podemos considerar dos soluciones que tienen gran importancia práctica. Una es la situación que se produce en el tratamiento térmico de homogeneización y la otra la carburación del acero.

Homogeneización

A menudo es interesante poder calcular el tiempo que se necesita para que una aleación, que no es homogénea, alcance la homogeneidad completa, por ejemplo en la eliminación de la segregación producida por el moldeo. La variación más simple de la composición que puede ser resuelta matemáticamente es si C_B varía sinusoidalmente con la distancia en una dimensión como se ve en la figura 9.

En este caso los átomos de B difunden disminuyendo los gradientes de concentración y regiones con curvatura negativa, tales como entre $x = 0$ y $x = l$, disminuyen su concentración mientras que regiones entre $x = l$ y $2l$ aumentan su concentración. La curvatura es cero en $x = 0, l$ y $2l$, y en esos puntos la concentración no cambia con el tiempo. En consecuencia el perfil de concentración después de cierto tiempo se reduce al indicado por la línea de trazos en la figura 10.

\bar{C}

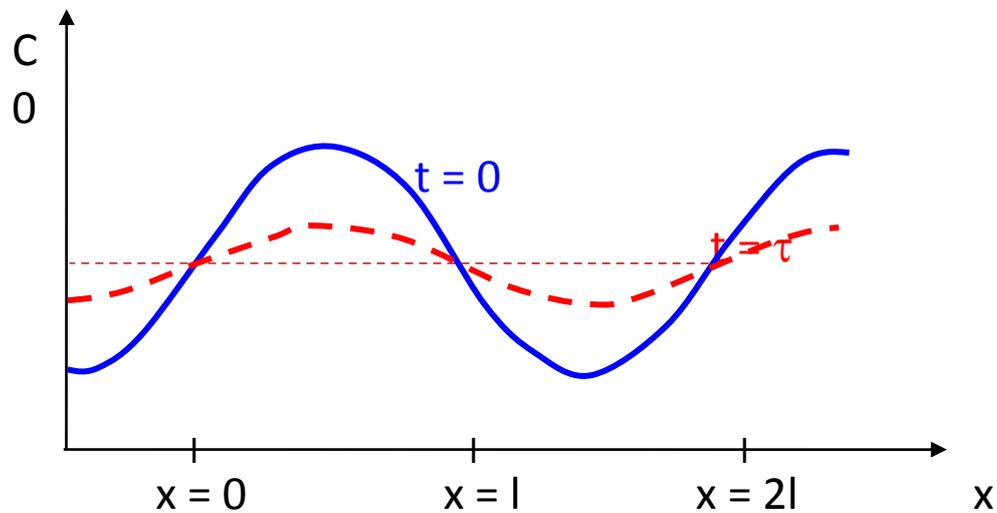


Figura 9. Efecto de la difusión como una variación sinusoidal de la composición.

A tiempo t igual a cero, el perfil de concentración está dado por $C = \bar{C} + \beta_0 \sin \pi x/l$, donde \bar{C} es la composición media y β_0 es la amplitud del perfil de concentración inicial. Suponiendo que D_B es independiente de la concentración, la solución de la ecuación que satisface esta condición inicial es $C = \bar{C} + \beta_0 \sin (\pi x/l) \exp -t/\tau$, donde τ es una constante llamada tiempo de relajación y está dada por $\tau = l^2/\pi^2 D_B$.

El perfil de concentración inicial no suele ser sinusoidal pero en general, cualquier perfil de concentración puede ser considerado como la suma de una serie infinita de ondas sinusoidales variando en longitud de onda y en amplitud, y cada onda desaparece a una velocidad determinada por su tiempo de relajación, τ . Un término con una longitud de onda pequeña desaparecerá rápidamente y la homogeneización se completará cuando determinemos τ para el componente de longitud de onda mayor.

La carburación del acero

La carburación trata de aumentar la concentración de carbono en una capa superficial del acero para producir una superficie endurecible de elevada resistencia. Esto se realiza normalmente colocando al acero en una mezcla gaseosa de CH_4 y/o CO a la temperatura donde el acero es austenítico. Controlando las proporciones relativas de los dos gases, la concentración de C en la superficie del acero en equilibrio con la mezcla gaseosa puede mantenerse en un valor constante, figura 9. Al mismo tiempo el carbono difunde continuamente desde la superficie hacia el centro del acero.



Figura 10. Engranaje cementado- Sección de dicho engranaje donde se aprecia la zona oscura exterior carburada.

Los perfiles de concentración que se obtienen después de diferentes tiempos se muestran en la figura 11. En ella se muestra una barra de acero a la que se somete a un gas cementante para aumentar la concentración de carbono en el exterior, figura 11 A. La concentración a lo largo de la barra cambia con la distancia y con la concentración de carbono del acero, figura 11 B.

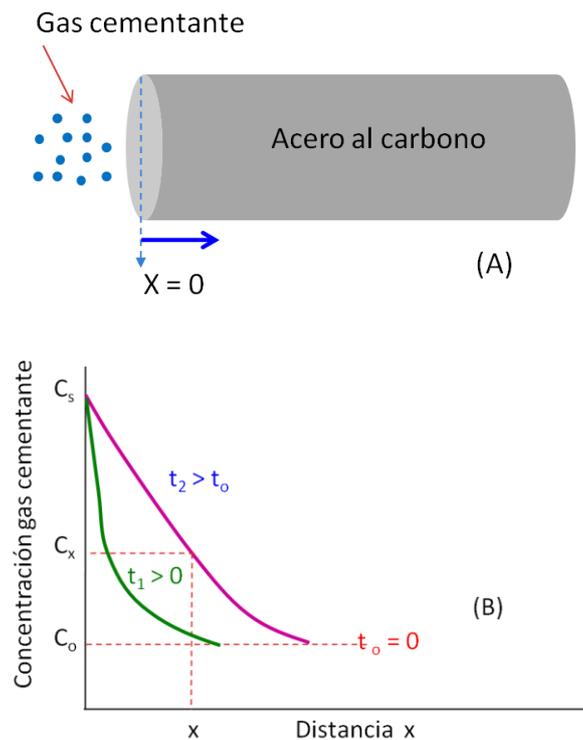


Figura 11. A) Barra de acero semiinfinita donde el gas carburante se incorpora desde el exterior en la posición $x = 0$. B) Perfiles de concentración a tiempos sucesivos ($t_2 > t_1 > t_0$), cuando la concentración en la superficie C_s se mantiene constante.

Cuando el tiempo es cero la concentración en la superficie es C_s , pero no ha penetrado carbono por lo que la composición a lo largo de la barra es C_o . Al aumentar el tiempo se produce un perfil de concentración que aumenta ligeramente respecto a C_o a la distancia x . Cuando el tiempo es mayor, t_2 , la concentración a la distancia x alcanza el valor de C_x .

Una expresión analítica para este perfil de concentración puede obtenerse resolviendo la segunda ley de Fick usando como condiciones que la concentración C_B en la posición $x = 0$ es C_s y la composición C_B a la distancia infinito es C_o , que corresponde a la concentración inicial de carbono en el acero. La probeta se considera de longitud infinita. En realidad el coeficiente de difusión aumenta con la concentración, pero puede obtenerse una solución aproximada tomando un valor medio y obtenemos la ecuación,

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

donde erf es la función de error que está definida por la

ecuación, $\operatorname{erf}(z) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^z \exp(-y^2) dy$, esta función se representa gráficamente en la figura

12 A. Valores más precisos pueden obtenerse de las tablas en los libros de matemáticas. Nótese que como $\operatorname{erf}(0.5) \cong 0,5$ la penetración a la cual la concentración de C es la media

entre C_s y C_o está dada por $\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right) \cong 0,5$ que es $x \cong \sqrt{Dt}$

Entonces el espesor de la capa carburada es aproximadamente igual a \sqrt{Dt} . Nótese también que la distancia desde cualquier línea de isocomposición es directamente proporcional a \sqrt{Dt} es decir, para obtener un aumento doble en la penetración se requiere un aumento de cuatro veces en el tiempo. Como ejemplo podemos ver que en el caso de la difusión de carbono en la austenita a 1000°C , $D \cong 4 \times 10^{-11} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$, lo cual significa que una capa carburada de 0.2 mm de espesor requiere un tiempo de $0.2 \times 10^{-3})^2 / 4 \times 10^{-11}$, es decir 1000 s (17 min.).

Hay otras situaciones en las cuales la solución a la ecuación de difusión es muy similar a la ecuación anterior. Por ejemplo, durante la decarburación del acero, la concentración en la superficie se reduce a un valor muy bajo y el carbono difunde hacia el exterior de la probeta. El perfil de carbono está dado por $C = C_o \operatorname{erf}\{x/2\sqrt{Dt}\}$. Otra situación se alcanza si dos probetas semiinfinitas de diferentes composiciones C_1 y C_2 se sueldan juntas y se recuecen. El perfil en este caso es el de la figura 12 B y la solución es $C = (C_1 + C_2)/2 - (C_1 - C_2)/2 \operatorname{erf}\{x/2\sqrt{Dt}\}$.

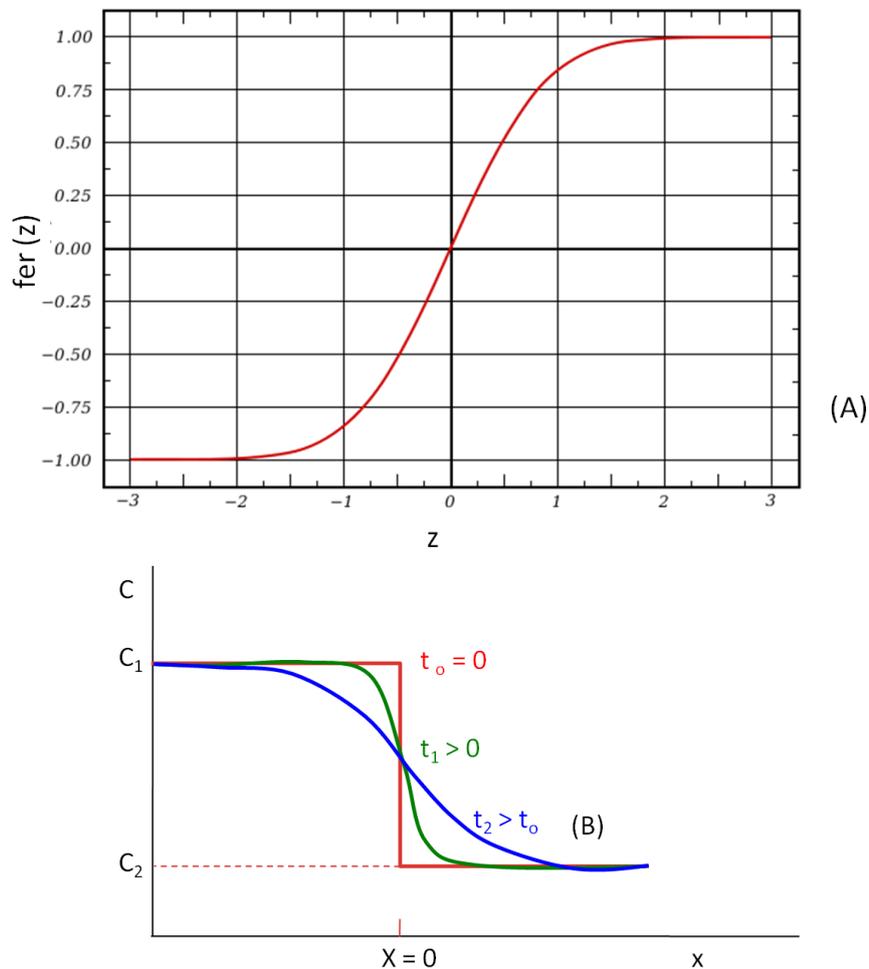


Figura 12. A) Representación de la función de error. B) Perfil de concentración a tiempos sucesivos ($t_2 > t_1 > 0$) cuando dos barras semiinfinitas de diferente composición se recuecen antes de soldar.

Medida de las difusividades intersticiales

Con frecuencia se estudia la difusión intersticial, especialmente cuando ocurre a elevadas temperaturas, con las mismas técnicas experimentales que se emplean para el estudio de la difusión en soluciones sólidas sustitucionales, (que veremos más adelante, Matano, Grube). Sin embargo se ha logrado mucho éxito en la investigación de la difusión intersticial, especialmente para metales cúbicos centrados, con una técnica totalmente diferente. Esta técnica tiene la ventaja de que se puede emplear a temperaturas muy bajas donde los métodos normales de estudiar la difusión son inoperantes debido a las muy bajas velocidades de difusión. Se ha encontrado gran concordancia entre los valores teóricos de ΔH_m y ΔS_m y los valores de Q_{DI} y D_{Bo} determinados experimentalmente. Esta excelente concordancia se debe a dos factores. Primero, los coeficientes de difusión intersticial pueden ser medidos en una zona muy amplia de temperaturas y segundo, la difusión intersticial no depende de la presencia de lugares vacantes, y es más fácil de

interpretar teóricamente, sin embargo, ha de hacerse constar que este tratamiento es válido para soluciones diluidas. Cuando la concentración de soluto es apreciable, los átomos de soluto interactúan, o al menos interfieren con los saltos intermedios.

El efecto Snoek

El estudio de la difusión intersticial por los métodos de fricción interna se hace uso de un efecto explicado primero por Snoek. En un metal cúbico centrado en el cuerpo, tal como el hierro, los átomos intersticiales, tales como el carbono o nitrógeno, toman posiciones, bien en los centros de las aristas del cubo o en los centros de las caras del mismo.

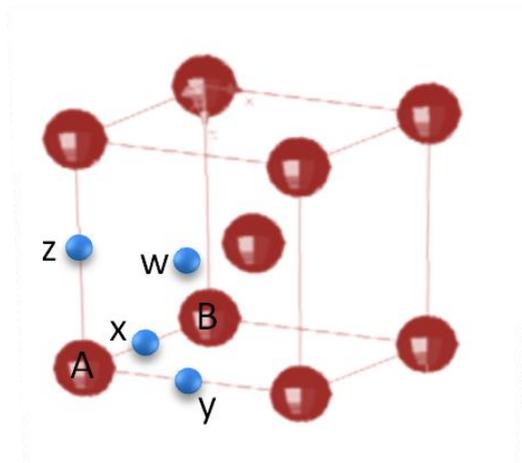


Figura 13. Naturaleza de los lugares que ocupan los átomos de carbono intersticiales en la red del hierro cúbico centrado.

Ambas posiciones son equivalentes cristalográficamente. Un átomo intersticial tanto en x como en w quedaría entre dos átomos de hierro alineados en una dirección $\langle 100 \rangle$. El hueco que deja la red de hierro es más pequeño que el diámetro del átomo de soluto, de tal forma que el átomo situado en la posición x separa a los dos átomos de solvente A y B, al igual que las posiciones y ó z.

Cuando un cristal cúbico centrado en el cuerpo conteniendo átomos intersticiales se encuentra libre de esfuerzo, habrá un número de átomos de soluto estadísticamente igual en los tres tipos de lugares. Ahora si se aplica una fuerza exterior al cristal como para producir un estado de tensión paralelo al eje $[100]$ tendrá el efecto de deformar la red de tal forma que aquellos lugares con ejes paralelos a $[100]$ tendrán agrandadas sus aberturas, mientras que aquellos con ejes normales a las tensiones $[010]$ y $[001]$ tendrán disminuidas sus aberturas. El efecto del esfuerzo es dar a los átomos de soluto una preferencia mayor para los lugares intersticiales cuyos ejes son paralelos al esfuerzo. Después de la aplicación del esfuerzo tiende a aumentar el número de átomos en estos lugares por lo que ya no hay un reparto igual entre los tres tipos de lugares.

Cuando el esfuerzo aplicado es pequeño, de forma que la deformación sea pequeña, el número de átomos de soluto en exceso que eventualmente se encuentran en posiciones intersticiales n_p , con ejes paralelos al eje de tensión, es directamente proporcional al esfuerzo. Cada uno de los átomos de soluto adicionales, en posiciones preferentes, agrega un pequeño incremento de longitud a la probeta en la dirección del esfuerzo. Por tanto la deformación total del metal consta de dos partes: La deformación elástica normal ε_{el} y la deformación anelástica ε_{an} , la cual se debe al movimiento de los átomos de soluto dentro de los lugares con ejes paralelos al esfuerzo.

Cuando se aplica un esfuerzo, se desarrolla instantáneamente la componente elástica, sin embargo, la deformación anelástica depende del tiempo y no aparece de forma instantánea, llegando a alcanzar un valor máximo el número de átomos en lugares preferentes. El número de átomos adicionales en posiciones intersticiales sigue una ecuación de tipo Arrhenius, $\Delta n_p = \Delta n_{p(max)} \{1 - e^{-t/\tau}\}$, donde Δn_p es el número de átomos de soluto en exceso en cualquier instante, $\Delta n_{p(max)}$ el número máximo que se puede obtener bajo un esfuerzo de tensión. t es el tiempo y τ es una constante conocida como tiempo de relajación.

Podemos expresar también la deformación anelástica por medio de una relación exponencial ya que es directamente proporcional al número de átomos en exceso en lugares preferentes $\varepsilon_{an} = \varepsilon_{an(max)} [1 - e^{-t/\tau}]$. Al retirar el esfuerzo se recupera la deformación elástica instantáneamente, en tanto que la componente anelástica depende del tiempo.

La deformación anelástica sigue una ley de la forma $\varepsilon_{an} = \varepsilon_{an(max)} e^{-t/\tau}$, al retirar el esfuerzo, donde ε_{an} es la deformación anelástica en cualquier instante, $\varepsilon_{an(max)}$ es la deformación anelástica en el momento de eliminar el esfuerzo y t y τ tienen el mismo significado que en la ecuación anterior.

El tiempo de relajación τ es por tanto el tiempo que necesita la deformación anelástica para descender $1/e$ de su valor original. Si τ es grande, la deformación cede con mucha lentitud y si τ es pequeña la deformación cede rápidamente. La velocidad a la que cede la deformación es por tanto función inversa del tiempo de relajación.

El tiempo de relajación τ es también función inversa del tiempo medio en que un átomo permanece en una posición intersticial τ_m . Se puede calcular experimentalmente τ y a partir de él el valor de τ_m . Una vez determinado el valor de τ_m es posible calcular directamente el coeficiente de difusión intersticial D partiendo de la relación $D = \alpha a^2/\tau_m$, donde α es una constante determinada en función de la red y del proceso de difusión, siendo $1/24$ para el caso de la red cc y $1/12$ en ccc y a es el parámetro de red del solvente.

DIFUSIÓN SUSTITUCIONAL

La discusión de la difusión en aleaciones diluidas con soluto intersticial, resulta relativamente sencilla porque los átomos que difunden están siempre rodeados de "huecos" vacantes a los que pueden saltar, siempre que tengan la energía suficiente para superar la barrera energética para la migración. Sin embargo, en la difusión de átomos sustitucionales uno de éstos solo podrá saltar cuando en la red tenga una posición vacante adyacente, figura 3 A. El caso más simple será la autodifusión de átomos del mismo metal base (disolvente), que se puede representar con un modelo atómico sencillo similar al empleado en la difusión intersticial.

La autodifusión se ha estudiado introduciendo átomos radiactivos, químicamente idénticos a los del disolvente. El supuesto hecho para las soluciones intersticiales de que cada salto atómico no estaba relacionado con el salto anterior no es válido para la difusión de sustitucionales. La diferencia está en que una vez que un átomo ha saltado a una vacante, el próximo salto no es igualmente probable en todas las direcciones sino que lo más probable es que vuelva a la misma vacante, lo cual no produce precisamente un flujo de soluto.

Si consideramos un salto atómico como el representado en la figura 3 B, ésta se producirá siempre que el átomo tenga suficiente energía térmica para superar la barrera de energía de activación, ΔG_m . Por tanto, la probabilidad de que un intento de salto tenga éxito estará de nuevo dada por la expresión $\exp(-\Delta G_m/RT)$ como en el caso de la migración intersticial. Sin embargo, la mayor parte del tiempo la posición adyacente no estará vacante y el salto no será posible. La probabilidad de que una posición esté vacante, está relacionada con la fracción molar de vacantes X_v . Combinando estas probabilidades se obtiene la de un salto efectivo y de ahí se llega a formular la ecuación para el coeficiente de autodifusión, $D_A = D_o \exp(-Q_{\text{autodif.}}/RT)$, que es la misma que la obtenida para la difusión intersticial, con la diferencia de que $Q_{\text{autodif.}}$ es igual a la suma de la entalpía de migración de los átomos ΔH_m y la correspondiente a la entalpía de formación de vacantes ΔH_v . Es decir, la energía de activación para la autodifusión tiene un término extra (ΔH_v) porque este tipo de difusión requiere la presencia de vacantes cuya concentración depende de ΔH_v .

De los datos experimentales se deduce que para una determinada estructura cristalina y tipo de enlace, Q/RT_f es aproximadamente constante; es decir, la entalpía de activación para la autodifusión, Q , es aproximadamente proporcional a la temperatura de fusión, T_f . También, dentro de cada fase, la difusividad, a la temperatura de fusión, D_{Tf} y D_o son aproximadamente constantes. (D_o es una constante del metal). Por ejemplo, para la mayoría de los metales que cristalizan en estructuras compactas (ccc y hcp), donde Q/RT_f es aproximadamente 18 y D_{Tf} vale $1\mu\text{m}^2\text{s}^{-1}$ ($10^{-12} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$). Una consecuencia inmediata de estas correlaciones es que los coeficientes de difusión de todos los materiales con una determinada estructura y tipo de enlace sean aproximadamente iguales a la misma fracción de su temperatura de fusión, es decir $D_{(T/Tf)}$ es constante; (al

cociente de T/T_f se conoce como temperatura homologa). Puesto que generalmente al fundir un metal aumenta su volumen, si se aumentase la presión, T_f también aumentaría y por tanto disminuiría la difusividad a una temperatura dada.

No debe sorprender la correlación aproximada que existe entre Q y T_f , al aumentar la fuerza de enlace interatómico, el proceso de fusión se hace más difícil, es decir la temperatura de fusión es más elevada. También se hace más difícil la difusión por ser mayores ΔH_v y ΔH_m .

Si referimos todo esto al caso del cobre se traduce en que a 800°C (1073 K), D_{Cu} tiene un valor de $5 \times 10^{-9} \text{mm}^2 \text{s}^{-1}$. La distancia por salto es 0.25 nm, lo que da 5×10^5 saltos s^{-1} . Extrapolando estos datos a 20°C, se obtiene $D_{Cu} \cdot 1 \times 10^{-34} \text{mm}^2 \text{s}^{-1}$ o sea 1×10^{-20} saltos s^{-1} . Dicho de otra manera, cada átomo saltará una vez cada 12 años.

Efecto Kirkendall

Vamos a discutir un experimento que muestra que, en una solución sólida binaria, cada una de las dos formas atómicas pueden moverse a una velocidad diferente. En el experimento original, según fue realizado por Smigelskas y Kirkendall se estudió la difusión de átomos de Cu y Zn en la zona de composición donde el Zn se disuelve en el Cu y la aleación tiene la estructura cristalina cúbica centrada en las caras característica del Cu (zona de latón alfa). La figura 14 es una representación esquemática de un par difusor Kirkendall, una vista tridimensional de un bloque metálico formado al soldar dos metales de composiciones diferentes. En el plano de soldadura mostrado en el centro de la figura 14 A, se ha incorporado un cierto número de alambres finos (normalmente de algún metal refractario que no se disolverá en el sistema de aleación que se estudia) en el par difusor.

Estos alambres, sirven como señales con las que se estudia el proceso de difusión. Supongamos que los metales separados por el plano de soldadura eran originalmente Cu puro y Zn puro, figura 14 A. Para que se pueda obtener en una probeta de este tipo una cantidad de difusión que sea lo bastante grande para ser medible experimentalmente es necesario calentarla a una temperatura cercana al punto de fusión de los metales que componen la barra, y mantener esa temperatura durante un período de tiempo suficientemente largo, por lo general del orden de días, pues la difusión en los sólidos es mucho más lenta que en los gases o en los líquidos. Después de enfriar la probeta a temperatura ambiente se coloca en un torno y se quitan de la barra capas delgadas paralelas a la intercara de soldadura. Se analiza químicamente cada capa y se representa el resultado en una gráfica que muestra la composición de la barra en función de la distancia a lo largo de la misma. La figura 15 muestra tal curva, de la que se deduce que ha habido un flujo de átomos Zn desde el lado izquierdo de la barra al derecho, y un flujo de átomos de Cu en la otra dirección.

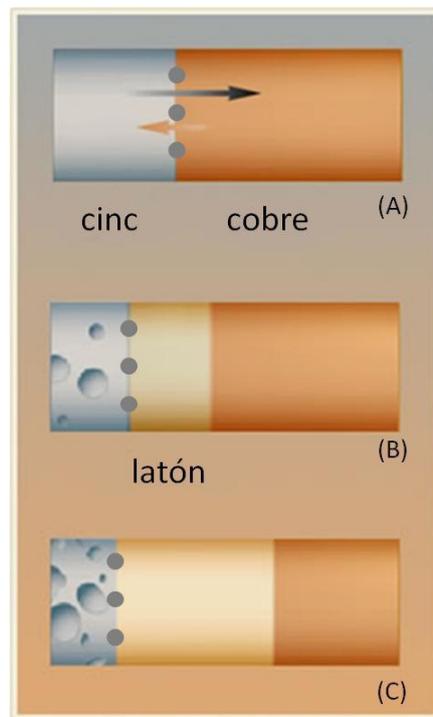


Figura 14. Par difusor Cu-Zn A) Posición de soldadura con los alambres en la intercara. B) Desplazamiento de los marcadores hacia el cobre. C) Mayor desplazamiento de los alambres.

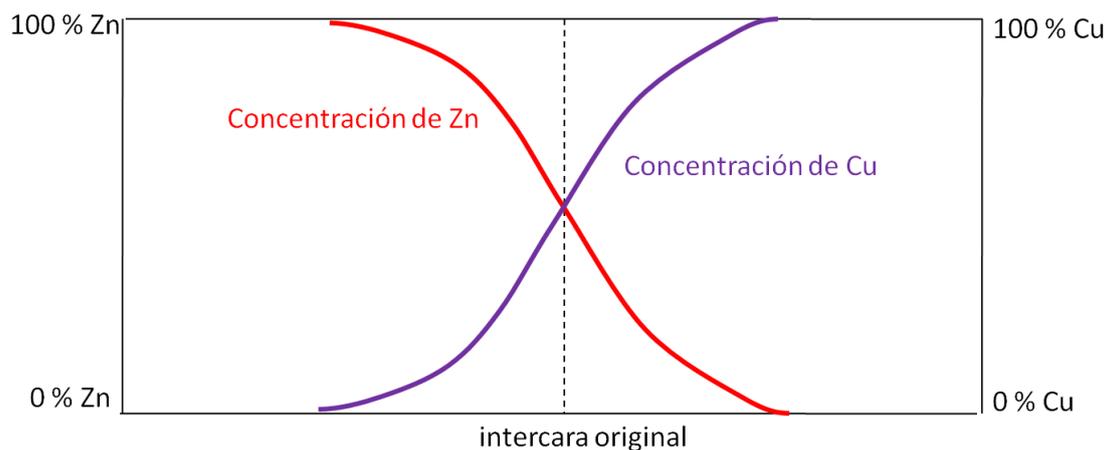


Figura 15. Curvas mostrando la concentración en función de la distancia a lo largo del par difusor. Las curvas de este tipo se denominan curvas de penetración.

Curvas como las mostradas en la figura 15 fueron obtenidas para pares difusores mucho antes de que se hiciese el experimento de Smigelkas y Kirkendall. La característica original de su trabajo fue incorporación de los alambres indicadores en el par difusor. El interés de los resultados fue que se observó en movimiento de los alambres durante el proceso de difusión. En la figura 14 B y C se muestra la naturaleza de este movimiento,

donde la figura 14 B la barra después de producirse la difusión y la 5.14 C cuando el proceso se alarga en el tiempo.

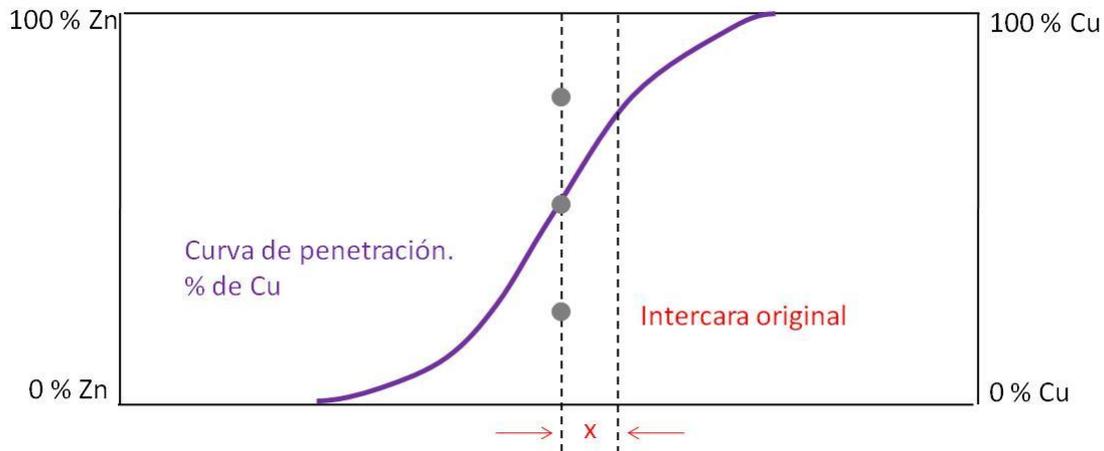


Figura 16. Movimiento del marcador en un par difusor Kirkendall

La figura 16 muestra que los alambres se han movido a la izquierda a través de una distancia x . Esta distancia, aunque pequeña, es perfectamente medible, y para aquellos casos en donde se han colocado los marcadores en la soldadura entre dos metales diferentes, se ha encontrado que la distancia varía según la raíz cuadrada del tiempo durante el cual se mantuvo la probeta a la temperatura de difusión.

La única forma de explicar el movimiento de los alambres durante el proceso de difusión es porque los átomos de Zn difunden con mayor rapidez que los átomos de Cu. De tal forma que a través de la sección transversal (definida por los alambres) pasasen más átomos de Zn que átomos de Cu por unidad de tiempo, provocando un flujo neto de masa a través de la sección de derecha a izquierda. La medida de la posición de los alambres con respecto a un extremo de la barra mostrará el movimiento de estos.

El efecto Kirkendall puede tomarse como una confirmación del mecanismo de difusión por lugares vacantes. Se han propuesto cierto número de mecanismos para explicar el movimiento de los átomos en una red cristalina. Estos mecanismos se pueden agrupar en dos grupos, que como hemos visto o los que implican el movimiento de un solo átomo o bien los que implican el movimiento cooperativo de dos o más átomos.

Como ejemplos del primer grupo tenemos la difusión por el mecanismo de lugares vacantes y la difusión de átomos intersticiales (tal como el C en la red del hierro en donde los átomos de C saltan de una posición intersticial a la adyacente).

En tanto que se reconoce que la difusión intersticial es el mecanismo apropiado para explicar el movimiento de átomos intersticiales pequeños a través de una red cristalina, se concede generalmente que no es posible un mecanismo de difusión que implique colocar átomos grandes en posiciones intersticiales. La distorsión de la red

provocada al colocar uno de estos átomos en posición intersticial es muy grande requiriendo una energía de activación considerable. De estas dos posibilidades el mecanismo de lugares vacantes es el que explica la difusión en soluciones sólidas sustitucionales.

Se acepta, generalmente, que el mecanismo de lugares vacantes es el correcto para la difusión de átomos en metales cúbicos centrados en las caras, y cúbicos centrados. En metales hexagonales no está tan claro debido a la asimetría de la red hexagonal, aunque los experimentos de difusión de este tipo de metales están de acuerdo con un mecanismo de lugares vacantes.

El experimento de Kirkendall demuestra que los átomos difunden a diferente velocidad en una solución binaria. Normalmente la velocidad de difusión del elemento de menor punto de fusión difunde más rápidamente. Así en el caso del par Cu-Zn es el cinc el que difunde más rápidamente, pero en el caso de Cu-Ni es el cobre el que difunde más rápidamente. En el caso del Cu-Zn, hay un mayor flujo de átomos de Zn hacia el lado del Cu. El lado izquierdo de la probeta, figura 14 B y C, sufre una pérdida de masa debido a que pierde más átomos de los que gana, mientras que el lado derecho gana masa. Como consecuencia de estas transferencias de masa la parte izquierda y derecha de la probeta sufren contracción y expansión respectivamente.

Se ha observado que cuando las velocidades de difusión de las dos especies son muy diferentes se produce un fenómeno de porosidad, formándose huecos o poros. Este hecho es consecuencia de que cada vez que se produce un salto de un átomo se produce el movimiento de la vacante en dirección opuesta. Hay por tanto mayor cantidad de átomos de cinc que abandonan el área justo a la izquierda de la intercara que átomos de cobre llegando a ocupar su lugar por lo que se forman poros en la zona del Zn.

Soluciones a la segunda ley de Fick

La mayor parte de las probetas metalúrgicas, tales como las mostradas en la figura 14 en la que en ese par difusor solo hay un flujo neto de átomos en una dirección y se supone que la probeta es lo suficientemente larga en la dirección de difusión para que el proceso no cambie la composición en los extremos de la probeta. Hay dos métodos estándar de medir el coeficiente de difusión cuando se utiliza este tipo de probeta. En un caso se supone la difusividad constante, y en el otro se la toma como una función de la composición.

El primer método, conocido como el **método de Grube** es estrictamente aplicable a los casos en los cuales la difusividad varía muy poco con la composición. Sin embargo se puede aplicar a sistemas de aleación en donde la difusividad varíe en forma moderada con la composición si las dos mitades del par se hacen de metales que difieren ligeramente en composición. Así el par de la figura 14 en lugar de estar formado por una barra de Cu puro soldada a otra de Zn puro, podría haber consistido por una aleación 60% Cu y 40% Zn, soldada a otra 55% Cu y 45% Zn. Sobre una zona de composición como esta,

la difusividad es esencialmente constante y su medida da en realidad un valor promedio para el intervalo considerado.

Si la difusividad D se supone constante la segunda ley de Fick se puede escribir $\delta C_x / \delta t = \delta / \delta x \tilde{D} \delta C_x / \delta x = \tilde{D} \delta^2 C_x / \delta x^2$. La solución de esta ecuación para el caso del par difusor que está formado por dos aleaciones de los elementos Cu y Zn una con una composición de C_{A1} (fracción atómica) y el otro C_{A2} al comienzo del proceso de difusión es igual a $C_x = C_{A1} + (C_{A2} - C_{A1})/2 \{1 - \text{fer } x/2\sqrt{(\tilde{D}t)}\}$, para $-\infty < x < \infty$. Donde C_x es la composición o fracción atómica a una distancia x (en cm) desde la intercara de soldadura. t es el tiempo en segundos. \tilde{D} es la difusividad media

El símbolo $\text{fer } x/2\sqrt{(\tilde{D}t)}$ representa la función de error o integral de probabilidad con argumento $y = x/2\sqrt{(\tilde{D}t)}$. Esta función se define por la ecuación

y	$\text{fer}(y)$
0	0
0.2	0.2227
0.4	0.42839
0.447	0.50006
0.6	0.60386
0.8	0.74210
1.0	0.84270
1.4	0.95229
2.0	0.99532
3.0	0.99998

Tabla 1. Valores de la función de error.

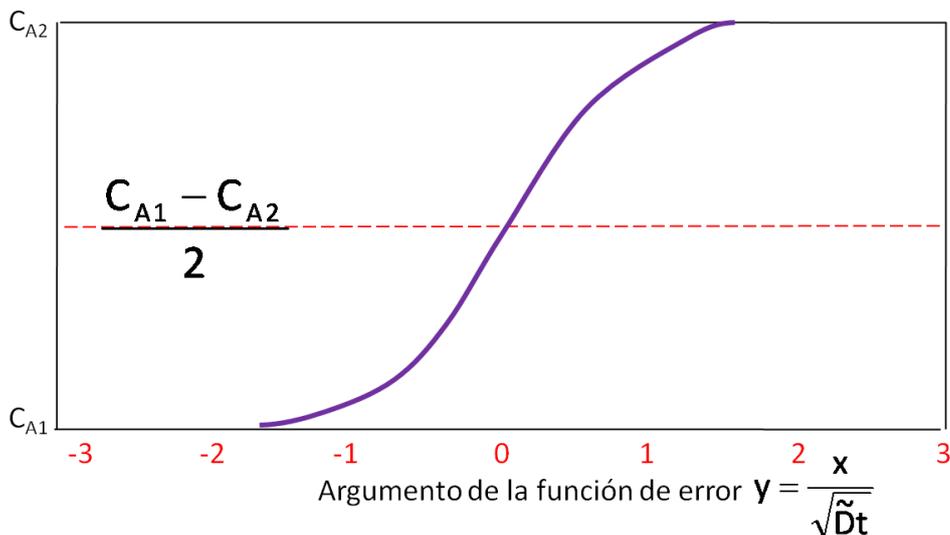


Figura 16. Curva de penetración teórica. Método de Grube.

La figura 16 muestra la curva de penetración teórica (distancia en función de la composición) obtenida cuando se representa la ecuación de Fick como una función de $y = x/2\sqrt{\tilde{D}t}$, utilizando los datos de la tabla 1.

Debe observarse que esta curva se obtiene suponiendo que \tilde{D} es constante, o que varía sólo ligeramente en el intervalo de composición C_{A1} a C_{A2} (composiciones originales de las dos mitades del par difusor).

La curva de la figura 16 muestra que, bajo las condiciones establecidas, la concentración es una función simple de la variable $x/2\sqrt{\tilde{D}t}$. De tal forma que si se ha mantenido un par difusor a una temperatura fija durante un período de tiempo dado (t) de manera que puede producirse la difusión, la determinación de la composición a una distancia arbitraria (x) desde la soldadura, permite la determinación de la difusividad \tilde{D} .

Supóngase que se forma un par difusor soldando juntas dos aleaciones de elementos A y B que tienen las composiciones C_{A1} 40% A y C_{A2} 50% A. Se calienta el par hasta cierta temperatura T_1 y se mantiene a esa temperatura durante 40 h (144000 segundos) y después se enfría hasta temperatura ambiente. El análisis químico muestra que a una distancia de 0,20 cm a la derecha de la soldadura la composición C_x es 42,5% A. Según la ecuación anterior $C_x = C_{A1} + (C_{A2} - C_{A1})/2 \{1 - \text{erf } x/2\sqrt{\tilde{D}t}\}$, que si sustituimos los valores anteriores $0.425 = 0.400 + (0.500 - 0.400)/2 \{1 - \text{erf } x/2\sqrt{\tilde{D}t}\}$. De estos datos tenemos que $\text{erf } x/2\sqrt{\tilde{D}t} = 0.5$. La tabla 5.1 muestra que cuando la función de error es igual a 0.0500 el valor del argumento $y = x/2\sqrt{\tilde{D}t} = 0.477$. sustituyendo tenemos $0.477 = 0.20/2\sqrt{\tilde{D} \cdot 144000}$, por lo que $\tilde{D} = 3.04 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$

El método de Grube está basado en la determinación de la función de error en función de la composición de la probeta de un punto arbitrario y con ayuda de la tabla de la función de error, se halla el argumento y , lo que permite conocer la difusividad.

Suponiendo la difusividad constante \tilde{D} y la misma temperatura de difusión, podemos calcular el tiempo necesario para obtener la misma composición de A (42.5%) a dos veces la distancia desde la intercara de soldadura. Como la composición C_x es la misma el argumento de la integral de probabilidad ha de ser el mismo, es decir $x_1/2\sqrt{\tilde{D}t_1} = x_2/2\sqrt{\tilde{D}t_2}$. A partir de esta ecuación tenemos que $x_1^2/t_1 = x_2^2/t_2$.

Como $x_1 = 0.2 \text{ cm.}$; $x_2 = 0.4 \text{ cm.}$; $t_1 = 40 \text{ h}$; $t_2 =$ tiempo para alcanzar la composición del 42.5% a 0.4 cm de la intercara de soldadura. Sustituyendo estos valores en la ecuación anterior da un valor para $t_2 = 160 \text{ h}$. Con frecuencia se emplea la ecuación $x_1^2/t_1 = x_2^2/t_2$ para indicar la relación entre la distancia y tiempo durante la difusión atómica isotérmica, aun cuando \tilde{D} no sea una constante.

El método de Matano

El segundo y bien conocido método de analizar datos experimentales desde las probetas metalúrgicas de difusión fue ideado por Matano, quien lo propuso primero en 1932. Este método está basado en una solución de la segunda ley de Fick, propuesta originalmente por Boltzman en 1894. En este método, se supone que la difusividad es función de la concentración. La determinación de D es mucho más difícil que cuando D es constante y en consecuencia, el método Matano-Boltzman para la determinación de la difusividad D emplea la integración gráfica. El primer paso en este procedimiento, después del recocido de difusión y del análisis químico de la probeta, es representar una curva de concentración en función de la distancia, a lo largo de la barra medida desde un punto de referencia adecuado, digamos desde un extremo del par. Para simplificar la discusión, se supone que el volumen de átomos por volumen unitario es constante. El segundo paso es determinar la sección transversal de la barra a cuyo través ha habido flujos totales de los dos tipos de átomos (A y B) iguales. Esta sección transversal se conoce como intercara de Matano y queda en la posición donde las áreas M y N son iguales (figura 17).

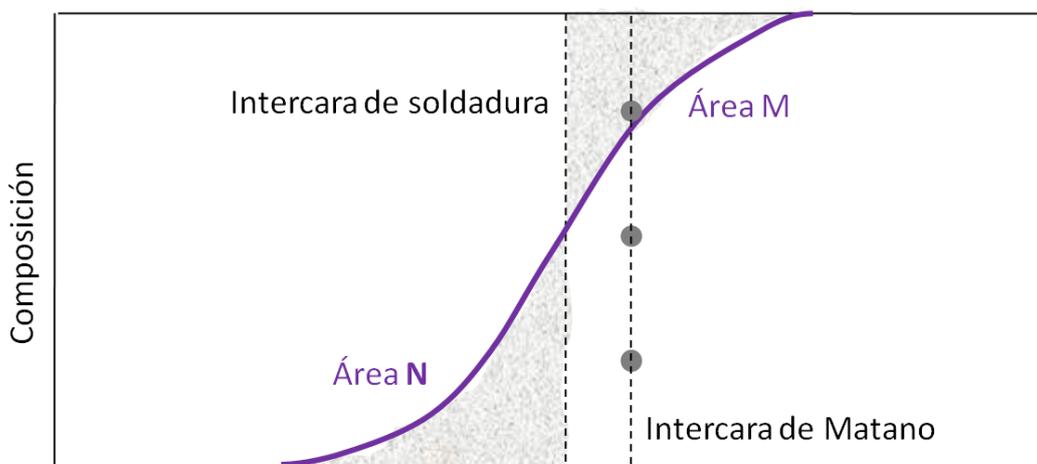


Figura 17. La intercara de Matano queda en la posición donde el área M es igual al área N.

La posición de la intercara de Matano se determinara por integración gráfica, pero, en general, se ha determinado experimentalmente que la intercara de Matano queda en la posición de la soldadura original. Debe recalarse que no es la posición de la soldadura después de que se ha producido la difusión, puesto que, como hemos visto, los marcadores colocados en la soldadura se mueven durante la difusión. Una vez que la intercara de Matano ha sido localizada sirve como origen de coordenadas x . De acuerdo con los signos convencionales normales, las distancias a la derecha de la intercara se consideran positivas, mientras que las de la izquierda de la misma se consideran negativas. Con el sistema de coordenadas definido de esta forma, la solución de Boltzman

para la ecuación de Fick es $\tilde{D}_c = -1/2t(\delta x / \delta C)_c \int_{C_0}^{C_x} x dC$, donde t es el tiempo del ensayo

de difusión, $\delta C / \delta x$ es la pendiente de la curva en cada punto C y $\int_{C_0}^{C_x} x dC$ es el área de la

zona comprendida entre la concentración a la distancia x, C_x y a la distancia donde no se ha modificado la composición inicial, C_0 .

Cuando dicha integral es cero significa que es la intercara de Matano y las áreas de penetración a los dos lados de ella son iguales. De una forma similar a la empleada para explicar el método de Grube, vamos a tomar unos datos de difusión supuestos y los resolveremos por el método de Matano. La tabla 2 representa una serie de datos de difusión en un experimento real. Se supone que el par difusor está formado por A y B puros.

Composición % atómico metal A	Distancia desde la intercara de Matano en cm
100.00	0.508
93.75	0.314
87.50	0.193
81.25	0.103
75.00	0.051
68.75	0.018
62.50	-0.007
56.25	-0.027
50.00	-0.039
43.75	-0.052
37.50	-0.062
31.25	-0.072
25.00	-0.087
18.75	-0.107
12.50	-.0135
6.25	-0.182
0.00	-0.292

Tabla .2 Datos de difusión supuestos para ilustrar el método de Matano.

Supóngase que deseamos conocer la difusividad para una concentración particular, la cual tomaremos arbitrariamente como 37,5%. Esta concentración corresponde al punto marcado como C en la figura 18. Para calcular la difusividad hemos de evaluar dos cantidades. La primera es $\delta x / \delta C$ que es la inversa de la pendiente de la curva de penetración en el punto C.

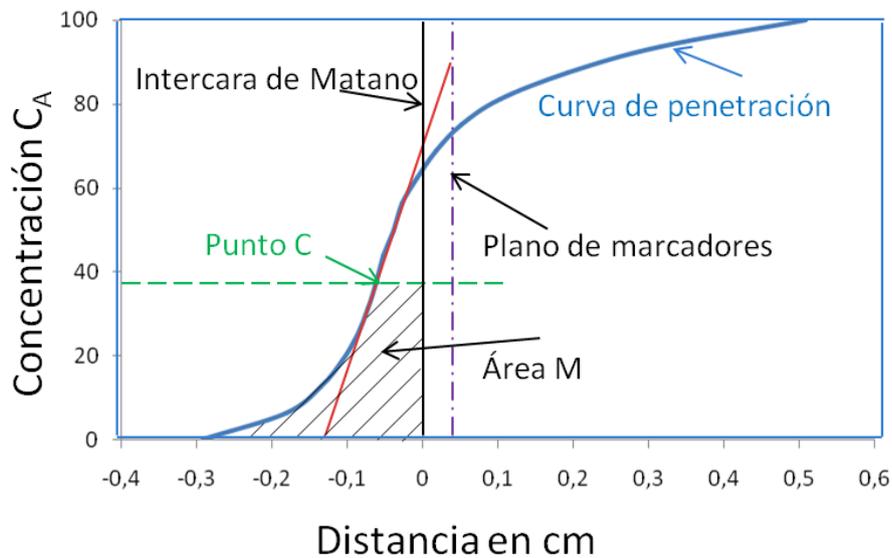


Figura 18. Representación de los datos hipotéticos de difusión reflejados en la tabla 2. Método de Matano.

La tangente a la curva en este punto se muestra en la figura 18 como la línea roja y su pendiente es de 6.10 cm^{-1} . La otra cantidad es la integral, cuyos límites de integración son $C = 0$ y $C = 37,5$. Esta integral corresponde al área transversal sombreada M que calculada según el método gráfico da el valor de 0.0466 cm^2 . En consecuencia, la difusividad para la composición 37,5 es $\tilde{D}_{(37,5)} = (1/2t) (1/\text{pendiente en } 37,5)$ (área desde $C = 0$ a $C' = a$ 37,5). Si el tiempo de difusión es de 50 h. (180000 s.) la difusividad es $\tilde{D}_{(37,5)} = 1/2(180000) \times 1/6.10 \times 0.466 = 2.1 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{seg}$.

Para determinar la difusividad \tilde{D} para cualquier otra concentración C , se hacen cálculos similares a los anteriores. Sin embargo, como el área que se ha de calcular se acerca a cero según se acerca la composición a una de las composiciones terminales ($C = 0$ y $C = 1$) la exactitud de la determinación disminuye según C se acerca a 0 ó a 1.

Difusividades intrínsecas

El efecto Kirkendall muestra que en un par difusor compuesto de dos metales, los átomos de los dos componentes se mueven a velocidades diferentes y el flujo de átomos a través de una sección transversal definida por marcadores no es el mismo para ambas formas atómicas. Es más lógico pensar en términos de dos difusividades D_A y D_B correspondientes al movimiento de átomos A y B respectivamente.

Estas cantidades se pueden definir por la relación siguiente $J_A = -D_A (A\delta n_A/\delta x)$ y $J_B = -D_B (A\delta n_B/\delta x)$, donde J_A y J_B son los flujos (número de átomos por segundo que pasan a través de una sección transversal dada de área A) de los átomos A y B respectivamente, D_A y D_B las difusividades de los átomos A y B y n_A y n_B los números de átomos A y B por unidad de volumen.

Las difusividades D_A y D_B se conocen como difusividades intrínsecas y son funciones de la composición y , por tanto, de la posición a lo largo de un par difusor. Podemos establecer **las ecuaciones de Darken** que hacen posible determinar experimentalmente las difusividades intrínsecas. Vamos a hacer una serie de suposiciones importantes.

Primero se supone que toda la expansión y contracción volumétrica durante la difusión, debido a un flujo de masa desigual, se produce solamente en una dirección perpendicular a la intercara de soldadura (el área transversal A no cambia durante la difusión). Esto se consigue cuando el par difusor es de un tamaño grande comparado con la zona de difusión. Se supone también que el número total de átomos por volumen unitario es constante $n_A + n_B = \text{cte.}$, es decir, que el volumen por átomo es independiente de la concentración. También suponemos que no se produce porosidad.

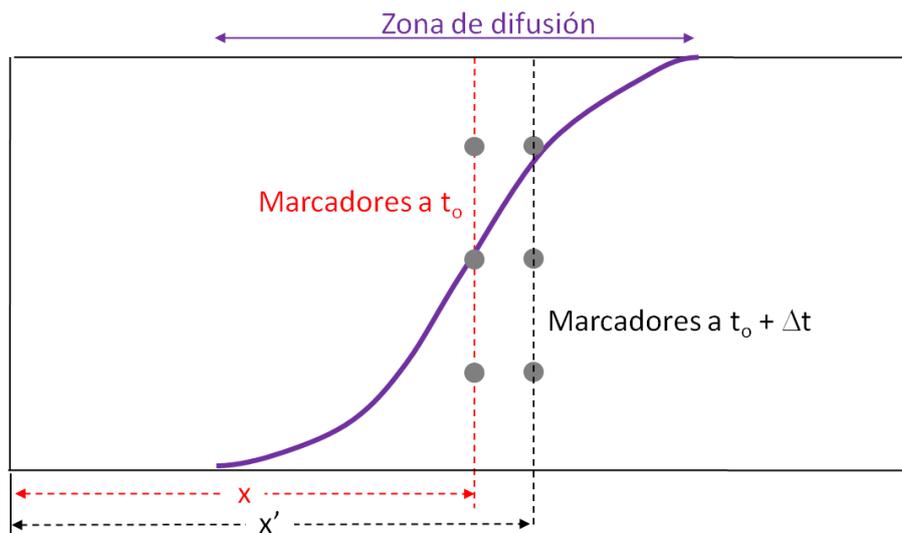


Figura 19. El movimiento del marcador se mide desde un punto fuera de la zona de difusión (extremo de la barra).

Vamos a considerar la velocidad de los marcadores Kirkendall. En la figura 19 la sección transversal a la distancia x desde el extremo izquierdo de la barra representa la posición de los marcadores en el tiempo t , mientras que la sección transversal a la distancia x' representa su posición después de un intervalo de tiempo dt .

Debe observarse que el origen de coordenadas (extremo izquierdo de la barra) se supone que está lo suficientemente lejos de la soldadura de forma que su composición no sea afectada por la difusión. La velocidad v de los marcadores de Kirkendall se puede escribir $v = (x - x')/dt$. La velocidad del marcador es también igual en magnitud, pero opuesta en dirección al volumen de materia que fluye pasando a los marcadores, por segundo, dividido por el área transversal A de la barra en los marcadores. Podemos entonces sustituir y la velocidad de los marcadores es $v = -(\text{volumen/segundos}) (1/\text{Área})$.

El volumen de materia que fluye a través de los marcadores por segundo es igual al flujo neto de átomos (numero neto de átomos por segundo) que pasan a los alambres por el volumen por átomo por lo que , volumen/segundo = $J_{\text{neto}}/(n_A + n_B)$, donde $1/(n_A + n_B)$ es el volumen por átomo por la definición de n_A y n_B . El flujo neto es la suma de los flujos de los átomos A y B y es $J_{\text{neto}} = J_A + J_B = -D_A A \delta n_A / \delta x - D_B A \delta n_A / \delta x$. Sustituyendo en la ecuación anterior que nos da la velocidad de los marcadores $v = -(\text{volumen/segundo}) (1/\text{Área}) = (D_A \delta n_A / \delta x + D_B \delta n_B / \delta x) A / (n_A + n_B) A = (D_A \delta n_A / \delta x + D_B \delta n_B / \delta x) / (n_A + n_B)$. Como $n_A + n_B = \text{cte.}$ y que por definición $N_A = n_A / (n_A + n_B)$, $N_B = n_B / (n_A + n_B)$ y $N_B = 1 - N_A$ y $\delta N_B / \delta x = -\delta N_A / \delta x$, donde N_A y N_B son las fracciones atómicas de los átomos A y B; podemos escribir $v = (D_A - D_B) \delta N_A / \delta x$. Siendo esta ecuación la **primera ecuación de Darken**

Tenemos pues una ecuación que relaciona las difusividades intrínsecas con la velocidad de los marcadores y el gradiente de la concentración ($\delta N_A / \delta x$), dos cantidades que se pueden determinar experimentalmente. Sin embargo necesitamos otra ecuación para poder calcular los valores de D_A y D_B . Esta ecuación se puede obtener considerando la velocidad a la cual el número de una de las dos formas atómicas A o B, cambian dentro de un elemento de pequeño tamaño.

En este caso la sección transversal a una distancia x del extremo de la barra representa una sección transversal fija en el espacio, es decir fija con respecto al extremo de la barra, el cual se supone fuera de la zona de difusión. La sección transversal en x' es una sección transversal de la barra cuya distancia desde el extremo de la barra es $x + dx$. Las dos secciones transversales definen un elemento volumétrico $A(dx)$.

Consideremos la velocidad a la cual cambia el número de átomos de A dentro de este volumen. Esta cantidad es igual a la diferencia en el número de átomos de A que se mueven hacia adentro y hacia fuera del volumen por segundo, o a la diferencia en el flujo de átomos A a través de la superficie en x y en $x + dx$. Debido a que una sección transversal fija en la red (tal como una definida por un juego de marcadores) se mueve con respecto a nuestra sección transversal fija en el espacio (en x y en $x + dx$), el flujo de átomos A a través de uno de estos límites fijos, se debe a dos efectos: uno debido a que el metal se mueve a una velocidad v , cierto número de átomos A ($n_A \cdot V$) es llevado cada segundo a través de la sección transversal en x , en donde n_A es el numero de átomos A por volumen unitario, y V es el volumen de metal que fluye pasada la sección transversal en x en un segundo. A este flujo debe añadirse el flujo de difusión normal, de manera, que el número total de átomos por segundo que cruza el límite en x es $(J_A)_x = -A D_A \delta n_A / \delta x + n_A V$. Por otra parte el flujo de átomos A a través de la sección transversal en $x + dx$ es $(J_A)_{x+dx} = (J_A)_x + \{\delta(J_A)_x / \delta x\} dx$. La velocidad a que el numero de átomos dentro del volumen $A dx$ cambia es, por tanto $(J_A)_x - (J_A)_{x+dx} = \delta / \delta x \{D_A \delta n_A / \delta x - n_A v\} A dx$ y la velocidad a la cual cambia el numero de átomos A por volumen unitario es $\{(J_A)_x - (J_A)_{x+dx}\} / A dx = \delta n_A / \delta t = \delta / \delta x \{D_A \delta n_A / \delta x - n_A v\}$. Esta ecuación puede escribirse también como $\delta N_A / \delta t = \delta / \delta x \{D_A \delta N_A / \delta x - N_A v\}$, ya que $n_A + n_B = \text{cte.}$ y podemos dividir cada termino de la ecuación anterior por esa cantidad, y esto hace posible pasar las concentraciones de números de átomos A por volumen unitario en fracciones atómicas. La expresión $v = (D_A - D_B) \delta N_A / \delta x$ podemos sustituirla en la ecuación anterior, y como $N_A = 1 - N_B$ obtenemos $\delta N_A / \delta t =$

$\delta/\delta x\{N_B D_A + N_A D_B\} \delta N_A/\delta x$. Esta ecuación tiene la forma de la segunda ley de Fick, que se escribía $\delta N_A/\delta t = \delta/\delta x D \delta N_A/\delta x$ y en la cual vemos que $D = N_B D_A + N_A D_B$, siendo esta la **segunda ecuación de Darken** que buscábamos ya que D podemos calcularla experimentalmente así como las fracciones atómicas N_A y N_B .

FACTORES QUE INFLUYEN EN LA DIFUSIÓN

Dependencia de la temperatura

Hemos visto ya que el coeficiente de difusión es función de la composición. Es también una función de la temperatura. Los estudios de autodifusión se basan en estudiar la difusión de un soluto que es un isótopo radiactivo en un solvente que es un isótopo no radiactivo del mismo metal. En tal sistema ambas formas atómicas son idénticas excepto por la pequeña diferencia de masa entre los isótopos. El efecto principal de esta diferencia de masa provoca que el isótopo de soluto vibre sobre su punto de apoyo en la red con una frecuencia ligeramente distinta de la del isótopo solvente, dando a los dos isótopos una frecuencia de salto ligeramente diferente. Se calculó la difusividad para este caso de autodifusión de metales puros como vimos en un apartado anterior siendo igual a $D_0 \exp - Q_{\text{autodif.}}/RT$.

La cantidad $Q_{\text{autodif.}}$ es la energía de activación de la difusión y D_0 se conoce como el factor de frecuencia. De esta forma la ecuación puede ser aplicada directamente al estudio de datos experimentales. Tomando logaritmos tenemos $\log D = -Q/2.3RT + \log D_0$. Esta ecuación es de la forma $y = mx + b$. La representación logarítmica es una recta cuya pendiente se determina experimentalmente y define la energía de activación del proceso $m = -Q/2.3R$ ó $Q = -2.3 R \cdot m$. La ordenada en el origen nos da el factor de frecuencia D_0 ya que $b = \log D_0$ ó $D_0 = 10^b$.

En esta discusión nos hemos ocupado solo de la dependencia de la temperatura de los coeficientes de autodifusión. Sin embargo por datos experimentales se ve que tanto el coeficiente de interdifusión \tilde{D} como las difusividades intrínsecas D_A y D_B tienen también la misma forma de dependencia sobre la temperatura.

$$D_{\text{autodif.}} = D_{\text{autodif.o}} e^{-Q/RT}$$

$$\tilde{D} = \tilde{D}_0 e^{-Q/RT}$$

$$D_A = D_{A0} e^{-Q/RT}$$

$$D_B = D_{B0} e^{-Q/RT}$$

Influencia de la concentración de soluto

El coeficiente de interdifusión química adquiere una forma más simple cuando la concentración de soluto se vuelve muy pequeña, como se puede ver examinando de nuevo la ecuación de Darken. El coeficiente de difusión es $D = N_A D_B + N_B D_A$, podemos suponer que B es el soluto. Si la concentración de B es muy baja en todos los puntos del par difusor, $N_A \cong 1$, $N_B \cong 0$, $\tilde{D} \cong D_B$

Es decir, cuando la concentración de soluto es muy baja, el coeficiente de interdifusión se acerca a la difusividad intrínseca del soluto.

Si la concentración del soluto es mucho más pequeña que el límite de solubilidad, se puede considerar que los átomos del soluto están distribuidos uniforme y ampliamente a través de la red del solvente. Pueden desestimarse las consideraciones sobre las interacciones entre átomos de soluto individuales y se supone que todos los vecinos de cada átomo de soluto serán átomos solventes. Bajo estas condiciones, es posible dar una interpretación teórica del factor de frecuencia D_{B0} y a la energía de activación Q_B .

Influencia de la estructura cristalina

Debido a la importancia de la difusión en el hierro, se ha estudiado en este metal la influencia que la transformación alotrópica del hierro tiene en la difusión y el efecto que el cambio de estructura cúbica centrada a cúbica centrada en caras a altas temperaturas tiene sobre la velocidad a la cual difunden los átomos de soluto. A una temperatura dada estos procesos de difusión y autodifusión se producen 100 veces más rápidamente en la ferrita (cc) que en la austenita (ccc).

Otro efecto importante de la estructura cristalina es la variación del coeficiente de difusión con la dirección del cristal en un monocristal de metal solvente. Dicha anisotropía no se manifiesta en los metales cúbicos, pero hay otros metales como el bismuto que presenta un factor de aproximadamente 1000 en las constantes de autodifusión medidas paralela y perpendicularmente al eje c. Si una estructura cristalina esta desordenada debido a deformaciones elásticas o por deformación plástica, la velocidad de difusión normalmente aumenta.

Influencia de los límites de grano y de las superficies libres

El movimiento de los sólidos no está limitado al interior de los cristales, sino que la frecuencia de los saltos de los átomos migrantes por estos defectos es mayor que cuando difunden por la red. Medidas experimentales han demostrado que las formas de difusión por superficies libres y límites de grano obedecen a la activación, es decir leyes de tipo Arrhenius, luego su dependencia con la temperatura sea de la forma $D_S = D_{S0} e^{-Q_S/RT}$ y $D_L = D_{L0} e^{-Q_L/RT}$, donde D_S y D_L son las difusividades de superficie y de límite de grano, D_{S0} y D_{L0} son los factores de frecuencia y Q_S y Q_L son las energías de activación.

En general a cualquier temperatura las difusividades por "defectos" con relación a la red son mayores $D_S > D_L > D_{red}$. La difusión por la superficie es importante en muchos fenómenos metalúrgicos, pero en una pieza metálica corriente es mucho mayor el área de límite de grano que de él de superficie libre, por ello la difusión por límite de grano es más importante.

La difusión por límite de grano puede representarse por la figura 20. Átomos de A difunden por el límite de grano penetrarán mucho más que los átomos que sólo difunden por la red. Además la concentración del soluto que se acumula en los límites y difunde por la red de los granos que limitan aumenta.

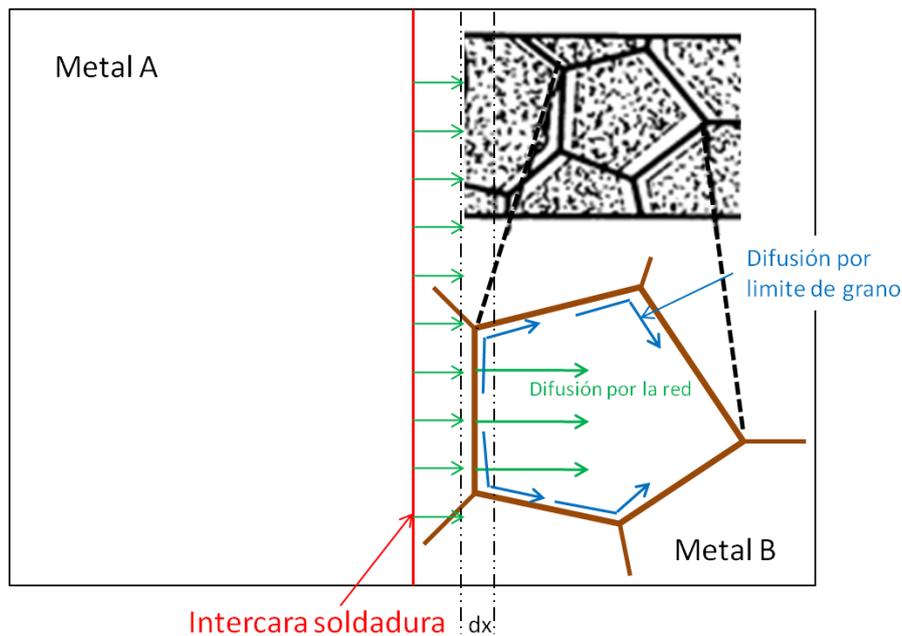


Figura 20. Efecto combinado de difusiones de límite de grano y volumétricas.

El proceso se compara con la conducción de calor por un material plástico, en el que se hubieran embebido un entramado de láminas de aluminio. La temperatura en cualquier punto de este sólido sería equivalente a la concentración de soluto en el par difusor. Los puntos de la red próximos a los límites de grano recibirán más soluto desde el límite (por donde difunde más) que si estuvieran alejados de un límite. La rápida difusión por límite de grano aumenta la concentración media en un valor definido por dx , lo que significa una aparente mayor difusividad del material como un todo. Se puede demostrar que la difusividad aparente $D_{aparente}/D_{red} = 1 + (D_L \cdot \delta / D_{red} \cdot d)$. Siendo δ espesor efectivo del límite de grano y d tamaño del grano.

Por tanto la importancia relativa de la difusión por la red o por el límite de grano depende de la relación del segundo miembro. Cuando el producto $D_L \cdot \delta$ es mucho mayor que $D_{red} \cdot d$ puede despreciarse la difusión por la red frente a la difusión por límite de grano. La difusividad por límite de grano es muy importante con relación al flujo total

cuando $D_L \cdot \delta$ es mayor que $D_{red} \cdot d$. Se estima que la anchura de límite de grano es aproximadamente 0.5 mm y que el tamaño del grano puede variar entre 1 y 1000 μm y con ello la efectividad del límite del grano. Los valores relativos en importancia, de $D_L \cdot \delta$ y $D_{red} \cdot d$ son sensibles a la temperatura. En la figura 21 vemos como D_L y D_{red} disminuyen al disminuir la temperatura pero con distinta pendiente.

Obsérvese que, aunque la difusión por límite de grano D_L es mayor que por la red, D_{red} a cualquier temperatura la diferencia aumenta al disminuir la temperatura, ello se debe a que el calor de activación para la difusión por límites de grano, Q_L es menor que el energía de activación por la red, Q_{red} .

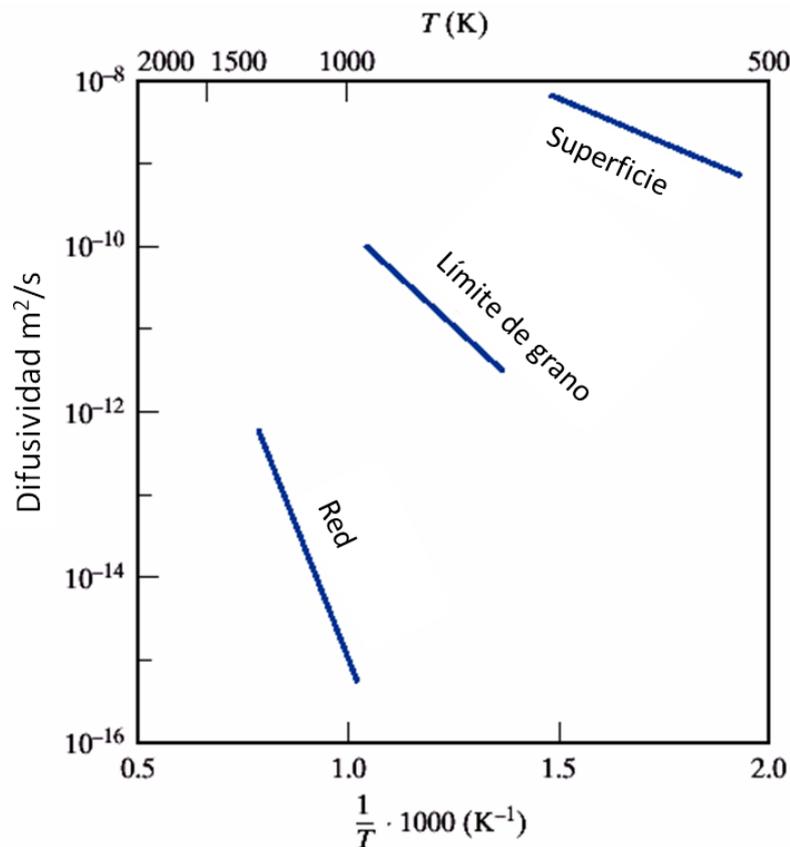


Figura 21. Coeficiente de autodifusión de la plata por la red, límite de grano y superficie libre.

La contribución de los límites de grano al coeficiente de difusión total o aparente es despreciable frente a la difusión por la red a elevadas temperaturas, pero es dominante a bajas temperaturas. En general la difusión por límite de grano se hace importante a temperaturas inferiores a 0.75-0.8 del punto de fusión en Kelvin. La velocidad a la que se difunden los átomos por diferentes límites no es la misma ya que depende de la estructura de los límites que, a su vez, depende de la orientación relativa de los cristales adyacentes.

Difusión por dislocaciones

Análoga comparación con la conductividad de calor podemos utilizar para entender la difusión por dislocaciones sustituyendo las láminas por hilos de aluminio en una matriz de plástico.

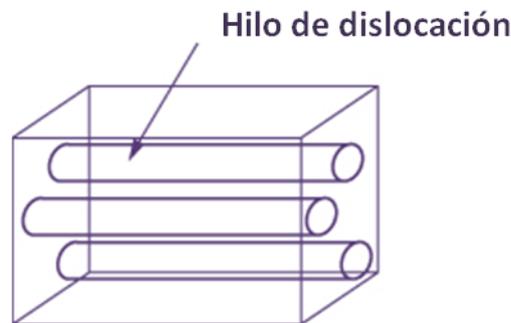


Figura 22. Dislocaciones como un camino de alta difusividad en la red.

Las dislocaciones actúan como tuberías por las que difunden átomos con un coeficiente de difusión definido por D_{dis} . La contribución de las dislocaciones al flujo de difusión total en un metal dependerá de la sección relativa (transversal) de las áreas de dislocación y matriz. Puede apreciarse en la figura 22 que la difusividad aparente a través de un monocristal que contenga dislocaciones está relacionada con el coeficiente de difusión por la red por la ecuación $D_{aparente}/D_{red} = 1 + (g \cdot D_{dis}/D_{red})$, siendo g el área de la sección transversal de conductor (dislocación) por unidad de área de la matriz.

En un material recocido hay aproximadamente 10^5 dislocaciones/ mm^2 , suponiendo que la sección transversal de un solo conductor afecta a unos 10 átomos, en tanto que la matriz contiene 10^{13} átomos/ mm^2 tenemos que la sección de la dislocación g es aproximadamente $10^{-7}mm^2$. A elevada temperatura la difusividad por la red es muy rápida y el producto $g \cdot D_{dis}/D_{red}$ es muy pequeño, es decir el flujo atribuible a dislocaciones es despreciable con respecto al flujo total. Sin embargo, puesto que la energía de activación para la difusión por la tubería (dislocación) es menor que la necesaria para difundir por la red, D_{red} disminuye con más rapidez que D_{dis} al disminuir la temperatura y a bajas temperaturas el cociente $g \cdot D_{dis}/D_{red}$ puede llegar a ser tan grande que la difusividad aparente sea sólo debida a la difusión por dislocaciones. En general el efecto de las dislocaciones se hace significativo a temperaturas menores de $0.5 T_f$ en Kelvin, siendo T_f la temperatura del fusión.

DIFUSIÓN EN COMPUESTOS

Si en un material no existe orden, cualquier átomo puede moverse a un sitio vecino de la red. En los compuestos existe un orden casi perfecto caso NiO como

vemos en la figura 23. Las dos vacantes de un defecto de Schottky en NiO no pueden aceptar sus vecinos más próximos ya que habría un “error” de carga. En este caso la difusión requiere movimiento de iones desde posiciones de segundos vecinos atravesando una relativamente alta barrera de energía.

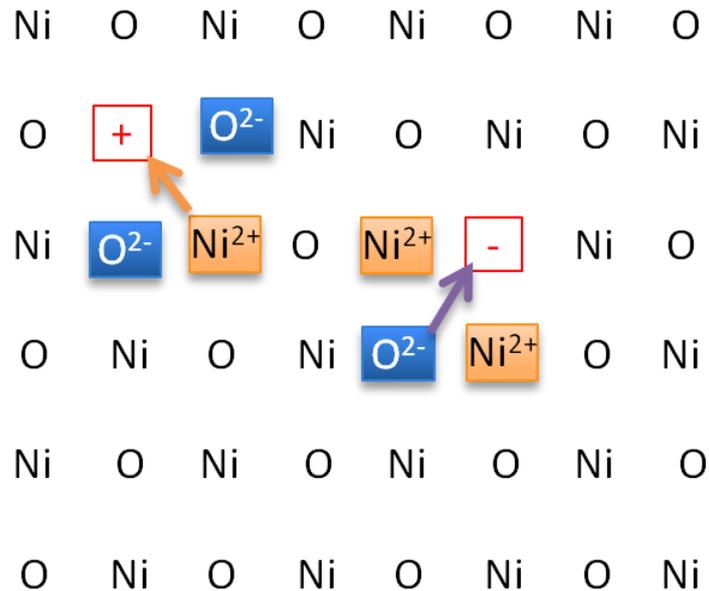


Figura 23. Difusión en compuestos iónicos (NiO). Distinta a la difusión en metales, ya que implica el movimiento de los segundos vecinos. Como las barreras de activación son altas los coeficientes de difusión son bajos al no haber vacantes

Los coeficientes de difusión de dos o más componentes de un compuesto iónico no son casi nunca comparables ya que tienen diferente tamaño, carga o estructura. A 1000K, el coeficiente de difusión de un ion Na^+ en NaCl es aproximadamente 5 veces mayor que un ion Cl^- . A 825K ese factor es aproximadamente de 50. Esta diferencia es debida al tamaño (los radios son de 10nm para el Na^+ y 1,8nm para el Cl^-). Otro ejemplo es el caso del UO_2 . Si se extrapolan las curvas para los iones U^{4+} y O^{2-} a 1000°C, figura 24, $[1000/T \text{ (K)} \cong 0,8]$, sus coeficientes de difusión difieren aproximadamente en 10^7 .

Esta diferencia se debe en parte a la carga ya que se necesita más energía para activar el ion U^{4+} que el O^{2-} . Esto hace que el óxido de uranio UO_2 no sea estequiométrico, teniendo algunos iones U^{3+} dando como resultado UO_{2-x} . Las vacantes aniónicas contribuyen mucho a aumentar la movilidad del ion O^{2-} .

Las soluciones sólidas entre compuestos conducen a diferentes situaciones de difusión interesantes. El coeficiente de difusión del Mg^{2+} en MgO es bajo excepto para muy altas temperaturas. Si se disuelve Fe_{1-x}O en MgO en condiciones reductoras, el coeficiente de difusión del Mg^{2+} en MgO solo se altera ligeramente. Sin embargo, bajo condiciones oxidantes, el coeficiente de difusión del Mg^{2+} aumenta ya que aparece una

vacante por cada dos iones Fe^{3+} formado, figura 25. Por otra parte si MgF_2 se disuelve en LiF , el coeficiente de difusión del ion Li^+ aumenta ya que cada ion Mg^{2+} requiere la omisión de dos iones Li^+ pero reemplaza solo uno de estos en la estructura produciendo una vacante.

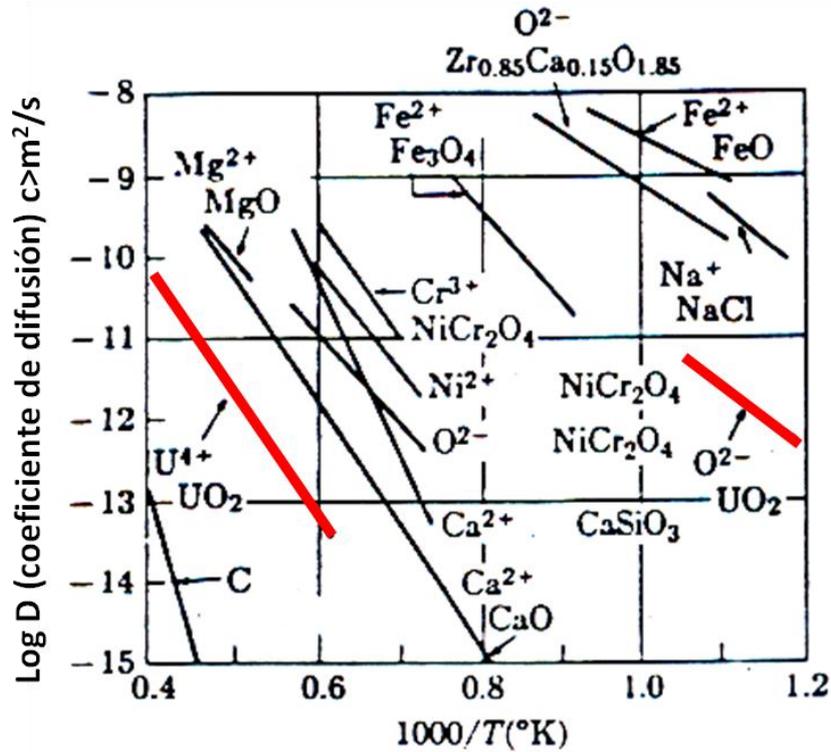


Figura 24 Coeficientes de difusión de materiales cerámicos.

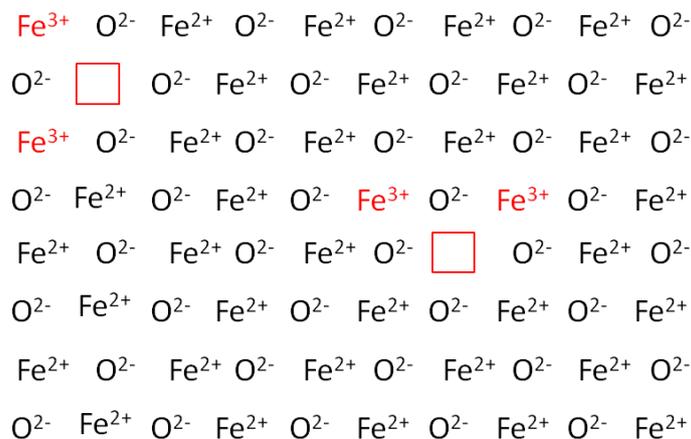


Figura 25. Compuesto no estequiométrico (Fe_{1-x}O). Una vacante (\square) tiene que estar presente por cada dos iones Fe^{3+} . Por tanto el número de vacantes aumenta bajo condiciones más oxidantes.

Conductividad iónica

En sales fundidas y en electrólitos acuosos se puede conducir carga cuando se les coloca en un campo eléctrico. Esto también se produce, a mucha menor velocidad, en sólidos. Cada ion posee una carga la cual es el producto de la valencia, Z, y la carga del electrón q ($1,6 \times 10^{-19}$ A.s).

Los movimientos de los iones introducen movimientos de carga y da lugar a la conductividad iónica. La conductividad σ , se expresaba como el flujo de carga por unidad de gradiente de voltaje, pero se puede expresar también como el producto del número de portadores de carga, n, la carga que lleva cada uno Zq y su movilidad μ , de forma que $\sigma = n Z q \mu$; siendo la movilidad, la velocidad del portador por unidad de gradiente de voltaje. Las unidades de esta ecuación son

$$\frac{1}{\text{ohmcm}} = \left(\frac{\text{portadores}}{\text{cm}^3} \right) \left(\frac{\text{A.s}}{\text{portador}} \right) \left(\frac{\text{cm}^2}{\text{s.volt}} \right)$$

El termino movilidad μ está relacionado con el coeficiente de difusión D a través de la ecuación $\mu = \frac{ZqD}{kt} = \frac{Zq}{kT} \cdot D$

Vamos a presentar un ejemplo de cómo se puede calcular una conductividad iónica. ¿Qué conductividad tendría el ion Ca^{2+} moviéndose en CaO a 1727 °C? El CaO tiene la estructura del NaCl con un parámetro de red de 48,1nm.

De la figura 24 podemos obtener el coeficiente de difusión $D \cong 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{s}$ a 2000K. De las dos ecuaciones anteriores $\sigma = n Z q \mu$ y $\mu = \frac{ZqD}{kT} = \frac{Zq}{kT} \cdot D$ podemos calcular la conductividad como una función del coeficiente de difusión. $\sigma = \frac{nZ^2q^2D}{kT}$. El número de portadores de carga, es $n_{\text{Ca}^{2+}} = (4/\text{celda unidad})(48,1 \times 10^{-9} \text{ cm}^3) / \text{celda unidad} = 3,6 \times 10^{22} / \text{cm}^3$

$$\sigma = \frac{(3,6 \times 10^{22} / \text{cm}^3)(2 \times 1,6 \times 10^{-19} \text{ A.s})^2 (10^{-10} \text{ cm}^2 / \text{s})}{1,38 \times 10^{-16} \text{ erg/K}(2000\text{K})(10^{-7} \text{ voltA.s/erg})} \cong 1,3 \times 10^{-5} \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$$

Por tanto la conductividad buscada es $1,3 \times 10^{-5} \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$

Cómo el coeficiente de difusión D es función de la temperatura, la conductividad iónica σ_i puede expresarse como sigue $\sigma_1 = \frac{nZ^2q^2D_0}{kT} e^{-\frac{Q}{RT}}$. Como el factor $(n Z^2 q^2 D_0/kT)$ tiene una variación pequeña comparada con el factor exponencial, el logaritmo de la conductividad, $\log \sigma_i$ es aproximadamente constante e igual a $-Q/(2,3 RT)$. Podremos entonces representar σ_i frente a la temperatura para un óxido como el NiO,

la pendiente es la $Q/2,3R$, como vemos en la figura 26.

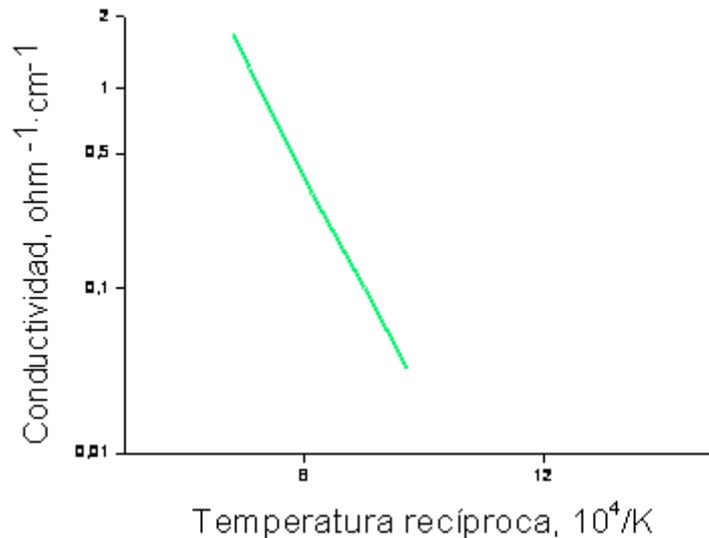


Figura 26. Conductividad iónica frente a la temperatura para el NiO. Como la conductividad se produce por el mismo mecanismo que la difusión, se aplican las mismas leyes en ambos casos.

En la práctica, la conductividad eléctrica proporciona un método fiable para determinar los datos de difusión en sólidos iónicos.

Números de transporte

Los iones positivos y negativos pueden tener coeficientes de difusión muy diferentes, uno u otro es el que lleva (transporta) la mayoría de la carga en un material iónico. Usamos el término “numero de transporte” t_+ o t_- para indicar la fracción de corriente transportada por los iones positivos y negativos respectivamente. Así, la fracción de corriente transportada por el catión es t_+ y la transportada por el anión es t_- . El objeto de evaluar esta fracción de corriente es la determinación de las conductividades iónicas equivalentes, lo cual conducirá a la cuantificación de la contribución a la conductividad por parte de cada ión. Una vez conocido este valor numérico se puede calcular fácilmente la movilidad iónica, que es la responsable de la conducción de electricidad por parte de los electrolitos. Valores normales de t_+ son 0,98 y 0,80 para la conductividad del Na^+ en NaCl a 550 y 727°C respectivamente.

Impurezas en conductores iónicos

Conductividad intrínseca σ_{in} , del NiO es una función de la temperatura como vemos en la figura 26, es decir, la conductividad que se alcanza con los movimientos de los iones Ni^{2+} y O^{2-} . Siempre están presentes algunas impurezas en solución sólida y añaden una conductividad extrínseca, σ_{ex} , a la conductividad total, de tal forma que σ

= $\sigma_{in} + \sigma_{ex}$. Si el solvente y el soluto tienen diferentes valores de los términos que definen las ecuaciones de σ_i y $\log \sigma_i$ cada una tendrá su propia representación de $\log \sigma$ frente a $1/T$ como vemos para el NaCl en la figura 27 A.

La conductividad total será la suma aritmética de las dos como se muestra en las figuras como la curva resultante.

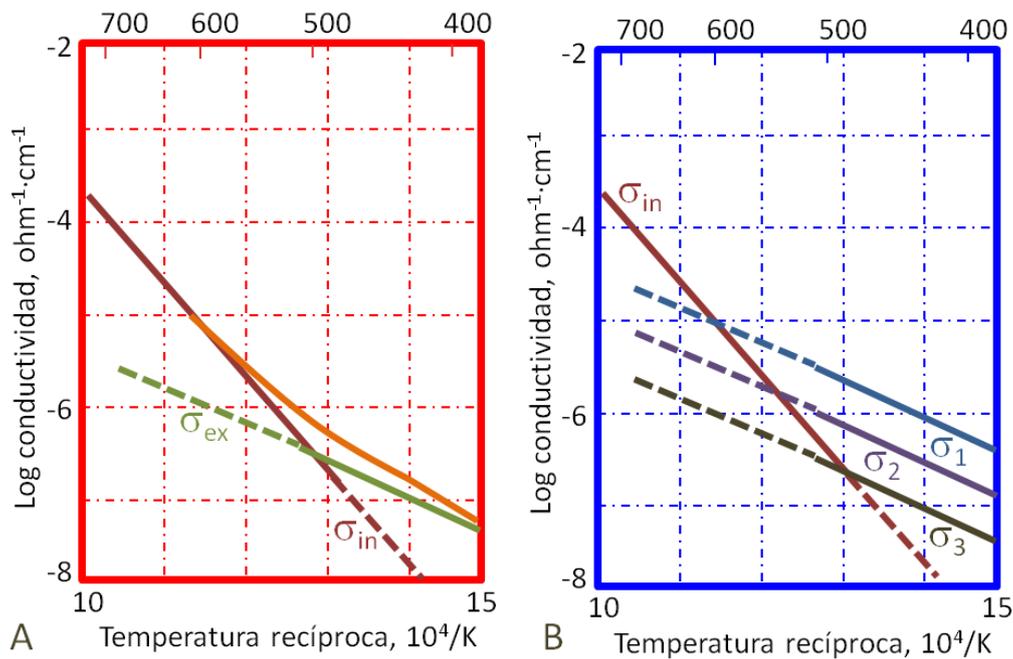


Figura 27. Conductividad intrínseca y extrínseca (NaCl) A) $\sigma = \sigma_{in} + \sigma_{ex}$ B) Los valores de σ_1 , σ_2 y σ_3 son para aumentos progresivos de niveles de impureza.

La cantidad de soluto expresada en portadores/cm³, n, incluida en la constante de la ecuación σ_i , está representada por la serie de curvas para diferentes grados de pureza σ_1 , σ_2 y σ_3 .

Vamos a considerar un ejemplo de cómo se calcula datos de difusión para los compuestos iónicos

A partir de los datos de la figura 27 calcular la energía de activación del ion Na⁺ difundiendo en NaCl (como indicamos anteriormente, el número de transporte para el Na⁺ es 0,98 y 0,8 a 550 y 725° C respectivamente). En primer lugar calculamos la conductividad a 550°C, que es (823K).

$$\sigma = (2 \times 10^{-6} \text{ ohm}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}) (0,98) = 1,96 \times 10^{-6} \text{ ohm}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1} = 10^{-5,708} \text{ ohm}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$$

a 727° C (1000K) la conductividad es $\sigma = (2,5 \times 10^{-4} \text{ ohm}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}) (0,80) = 2 \times 10^{-4} \text{ ohm}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1} = 10^{-3,699} \text{ ohm}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$

$$\text{La pendiente de la curva} = -Q/2,3R = \frac{\log \sigma_1 - \log \sigma_2}{1/T_1 - 1/T_2}$$

$$Q_{\text{Na}^+} = -\left(19.12 \cdot \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}\right) \left(\frac{-5,708 + 3,699}{0,001214 - 0,001000} \right) = 179495,7 \text{ J/mol}$$

DIFUSIÓN EN POLÍMEROS

La difusión en moléculas poliméricas difiere de los átomos o iones al menos de dos formas; la primera de ellas es porque las macromoléculas son grandes y pesadas. Como pueden enrollarse y entrelazarse su entrecruzamiento inhibe los movimientos hacia otras moléculas y en segundo lugar porque el uso de sólidos poliméricos está restringido a temperaturas relativamente bajas, entre 10^2 y 10^3 K, lo que implica que la energía térmica necesaria para la difusión; hace que esta no tenga lugar.

Un modelo sencillo para el proceso se puede representar el movimiento de una cadena polimérica que esta constreñido por un tubo doblado.

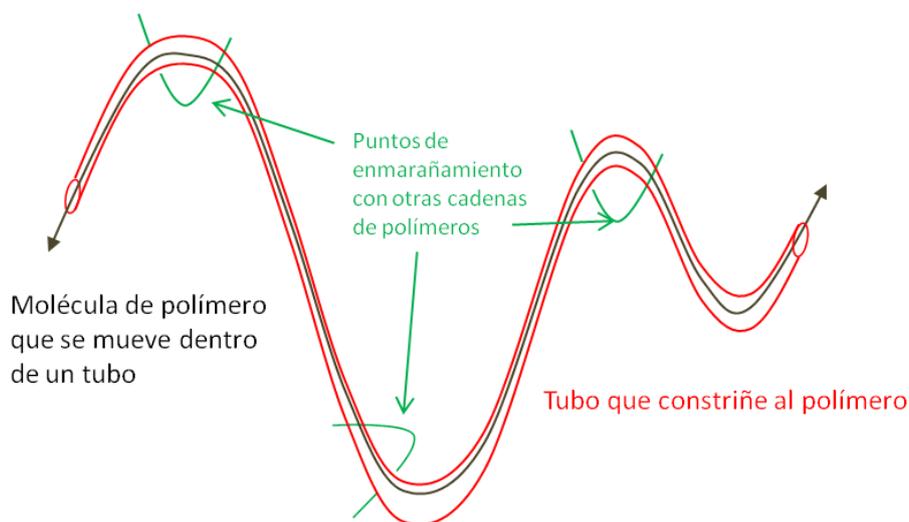


Figura 28. Enmarañamiento de largas cadenas de polímeros que limitan la autodifusión. La molécula está constreñida a moverse dentro del “tubo” como se muestra esquemáticamente.

Sin embargo, pequeñas moléculas de soluto pueden difundir a través de sólidos poliméricos ya que la energía de activación para la distorsión molecular es pequeña, especialmente en moléculas lineales con enlaces intermoleculares débiles

Muchos polímeros se usan como películas o productos fibrosos donde una o dos dimensiones son muy pequeñas. Como ejemplo de este hecho es la película de plástico

para empaquetar alimentos tiene solo una fracción de milímetro de espesor. Un bajo coeficiente de difusión puede permitir que excesivas cantidades de O₂ pasen hacia dentro o CO₂ pasen hacia afuera. Otro ejemplo es la difusión gradual de moléculas de O₂ y N₂ a través de la cámara de un neumático, reducirá la presión interna. En el caso de las fibras textiles, se utiliza la difusión como el medio para hacer penetrar a los colorantes y por último la difusión selectiva a través de membranas es una función biológica que tiene interés en las prácticas industriales como la desalinización del agua.

Vamos a calcular en un ejemplo de cómo se puede evaluar el flujo de difusión en un polímero. En la cámara de un neumático (6.400 cm² de superficie y 33.000 cm³ de volumen pierde presión desde 2,97 atm hasta 3,04 atm en 100 días. ¿Cuál es el flujo de difusión?

Si asumimos que la Tª es 20°C (298K) y que de acuerdo con la ecuación de los gases perfectos $PV = nRT$, donde $R = 8,205743 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3 \text{ atm K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$, tenemos que $\Delta n = n_2 - n_1 = (P_2 - P_1)V / RT = (2,97 - 3,04) \text{ atm} \times 33.000 \text{ cm}^3 / (82,06 \text{ cm}^3 \text{ atm/mol}\cdot\text{K}) \cdot 293\text{K} = -0,093$ moles. Valor negativo que indica que las moléculas dejan la cámara

Factores que afectan a la difusión en polímeros

Como es de esperar, los átomos y las moléculas pequeñas difunden más rápidamente a través de polímeros que lo hacen las moléculas grandes. Además los polímeros amorfos con bajas densidades permiten una difusión más rápida que los polímeros de alta cristalinidad. El ramificado y las estructuras atácticas facilitan la difusión. La difusión a través de polímeros amorfos varía drásticamente, dependiendo de si la temperatura está por encima o por debajo del punto de vitrificación. Cuando está por encima, hay oportunidad para que se abran caminos de difusión por movimientos de soluto. Cuando la temperatura está por debajo del punto de vitrificación, la estructura es rígida, requiriendo una elevada energía de activación para la difusión. Desgraciadamente, los datos sistemáticos para la difusión de polímeros son escasos porque es difícil caracterizar su estructura. En la tabla 3 se dan datos de coeficientes de difusión de algunos sistemas

Material	D_0 (m/s)	Q (kJ/mol)
Coefficientes de autodifusión		
Ni	1.30×10^{-4}	279
Cu	2.00×10^{-5}	197
Ag	4.00×10^{-5}	184
Au	9.10×10^{-6}	174
Fe	1.18×10^{-2}	281
Si	1.80×10^{-1}	460
PE en líquido	1.20×10^{-11}	28
Coefficientes de difusión de impurezas		
Cu en Ag	1.20×10^{-4}	193
Cu en Al	1.50×10^{-5}	126
Zn en Ag	5.40×10^{-5}	174
Zn en Cu	3.40×10^{-5}	191
Ni en Cu	2.70×10^{-4}	236
Ni en Fe	7.70×10^{-5}	280
C en Fe cc	2.00×10^{-6}	84
C en Fe ccc	2.00×10^{-5}	142
N en Fe	3.00×10^{-7}	76
Al en Al_2O_3	2.8×10^{-3}	477
O en Al_2O_3	1.9×10^{-1}	636
Mg en MgO	2.49×10^{-5}	330
O en MgO	4.3×10^{-9}	344
Ni en MgO	1.8×10^{-9}	202
O en SiO_2	2.7×10^{-8}	111
CO ₂ en poliéster (PET)	6.0×10^{-5}	51
CO ₂ en PE	2.0×10^{-4}	38
CO ₂ en PVC	4.2×10^{-2}	64
O ₂ en PET	5.2×10^{-5}	47
O ₂ en PE	6.2×10^{-4}	41
O ₂ en PVC	4.1×10^{-3}	54

Tabla 3 Coeficientes de autodifusión y energías de activación de algunas sustancias

Hinchamiento (solvatación)

Una consecuencia obvia de la difusión es el hinchamiento o absorción que puede producirse en polímeros lineales no cristalinos. Se requiere un volumen adicional cuando las micromoléculas se incorporan a una estructura polimérica. A cambio estos aumentos de volumen “plastifican” el sólido polimérico hasta una temperatura de transición vítrea más baja y alteran sus propiedades mecánicas.

Una gran adición de micromoléculas pueden, eventualmente disolver el polímero. Existen aplicaciones comerciales, de este hinchamiento, cuando se consideran materiales tales como las mangueras para gasolinas u otros líquidos orgánicos. Los factores estructurales que favorecen la difusión también favorecen el

hinchamiento. Por esta razón se debe emplear polímeros cristalinos o entrecruzados cuando es necesario mantener un volumen estable.

BIBLIOGRAFÍA DE CONSULTA

Bokshtein, B.S. 1978. Difusión en metals. Ed Mir Moscú

Cahn R. W., Haasen P. 1996. Physical metallurgy. Editors, Volume I, II and III; 4th Edition North-Holland.

Porter D. A., Easterling K. E. 1992. Phase transformations in metals and alloys 2nd edition. Ed. Chapman-Hall

Reed Hill, R. E. 1979. Principios de metalurgia física, México, CECSA.

Schaffer J.P., Saxena A., Antolovich S.D. Sanders, Jr T.H. Warner S.B. 1999. The science and design of engineering materials. 2nd edition. McGraw Hill Companies. Inc.

Shewmon P. 1998. Diffusion in solids. Minerals, Metals, & Materials Society; 2nd edition

Recibido: 5 mayo 2011.

Aceptado: 25 febrero 2012.