

- 4.19 (a) En un material determinado, ¿la energía superficial es mayor, igual o menor que la energía de límite de grano? ¿Por qué? (b) La energía de un límite de grano de ángulo pequeño es menor que la de un límite de grano de ángulo grande. ¿Por qué?
- 4.20 (a) Describir brevemente una macla y un límite de macla. (b) Citar la diferencia entre maclas mecánicas y de recocido.
- 4.21 Citar el tipo de defecto planar que existe en cada una de las siguientes secuencias de apilamiento en metales FCC:  
(a)... ABCABCBCACBA...  
(b)... ABCABCBCABC...
- Copiar las secuencias de apilamiento e indicar las posiciones de los defectos planares mediante asteriscos a lo largo de una línea vertical
- 4.22 Determinar el tamaño medio de grano, en milímetros, de las probetas, cuyas microestructuras se reproducen en la Figura 4.12b. Suponer que está aumentada  $\times 100$  y utilizar al menos siete segmentos de recta.
- 4.23 Determinar el tamaño medio de grano, en milímetros, de las probetas cuyas microestructuras se reproducen en la Figura 9.21a. Emplear al menos siete segmentos de recta.
- 4.24 (a) Para un tamaño de grano ASTM 6, ¿cuántos granos hay aproximadamente en una pulgada cuadrada de una microestructura a 100 aumentos? (b) Determinar el número ASTM para el tamaño de grano de la fotomicrografía de la Figura 4.12b, suponiendo 100 aumentos.
- 4.25 En una fotomicrografía de un metal  $\times 100$  se calculó que el número medio de granos por pulgada cuadrada era 24. Calcular el número ASTM para el tamaño de grano de esta aleación.

# 5

## DIFUSIÓN



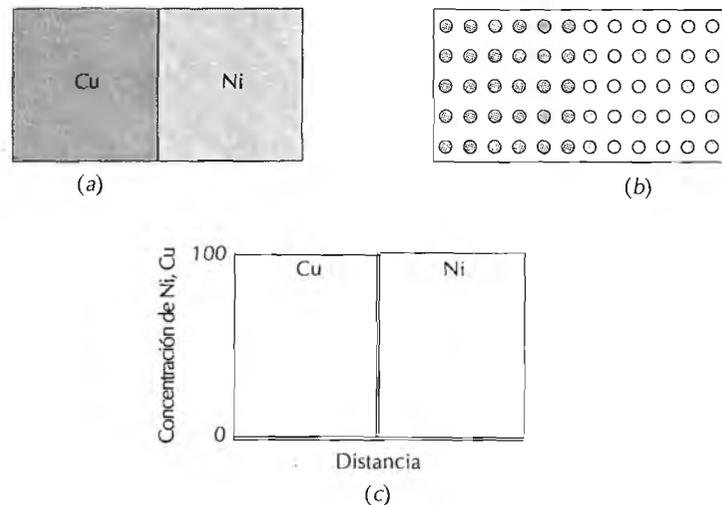
Fotografía de un engranaje de acero que ha sido endurecido superficialmente. La capa exterior de la superficie se ha endurecido selectivamente por un tratamiento térmico de difusión del carbono de la atmósfera a elevada temperatura. La zona endurecida aparece como el margen exterior oscuro del segmento del engranaje seccionado. Tamaño real. (Fotografía cortesía de Surface Division Midland-Ross.)

## 5.1 INTRODUCCIÓN

La mayor parte de los procesos y reacciones más importantes del tratamiento de materiales se basa en la transferencia de masa, bien dentro de un determinado sólido (generalmente a nivel microscópico), o bien desde un líquido, un gas u otro sólido. Esta transferencia va acompañada inseparablemente por la **difusión**, un fenómeno de transporte por movimiento atómico. En este capítulo se discuten los mecanismos atómicos de la difusión, los desarrollos matemáticos de la difusión y la influencia de la temperatura y de la naturaleza de las sustancias difusivas en la velocidad de difusión.

El fenómeno de la difusión se puede demostrar mediante el *par difusor* formado por la unión de dos metales puestos en contacto a través de las dos caras, como está ilustrado para el cobre y el níquel en la Figura 5.1, donde se ha esquematizado la posición de los átomos y la composición a través de la intercara. Este par se calienta a elevada temperatura (por debajo de la temperatura de fusión de ambos metales) durante un largo período de tiempo y luego se enfría a temperatura ambiente. El análisis químico revela una condición parecida a la registrada en la Figura 5.2: cobre y níquel puros en los extremos del par, separados por una región de aleación. La composición de ambos metales varía con la distancia, como ilustra la Figura 5.2c. Este resultado indica que los átomos de cobre han emigrado o difundido dentro del níquel y que el níquel ha difundido dentro del cobre. Este proceso, en que los átomos de un metal difunden en el otro, se denomina **interdifusión** o **difusión de impurezas**.

Desde el punto de vista macroscópico, la interdifusión se interpreta como los cambios de concentración que ocurren con el tiempo, como en el par de difusión Cu-Ni. Existe un claro transporte de átomos desde las regiones de elevada concentración a las de baja concentración. También ocurre difusión en metales puros, donde los átomos del mismo tipo intercambian posiciones y se denomina **autodifusión**. La autodifusión no se puede observar por los cambios de composición, evidentemente.



**Figura 5.1** (a) Un par difusor cobre-níquel antes del tratamiento térmico a elevada temperatura. (b) Representación esquemática de las localizaciones de los átomos de Cu (círculos coloreados) y Ni (círculos grises) dentro del par difusor. (c) Concentraciones de cobre y de níquel en función de la distancia a la intercara del par.

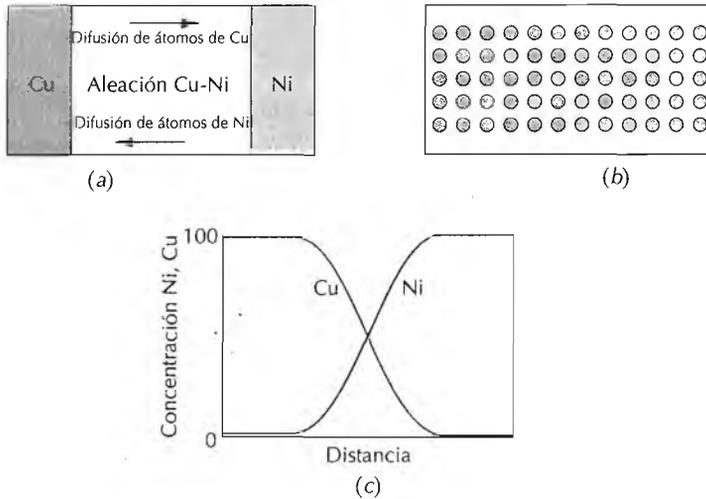


Figura 5.2 (a) Zona de aleación por difusión del par difusivo cobre-níquel después de tratado térmicamente a elevada temperatura. (b) Representación esquemática de las localizaciones de los átomos de Cu (círculos coloreados) y Ni (círculos grises) dentro del par difusor. (c) Concentraciones de cobre y de níquel en función de la distancia en el par.

## 5.2 MECANISMOS DE DIFUSIÓN

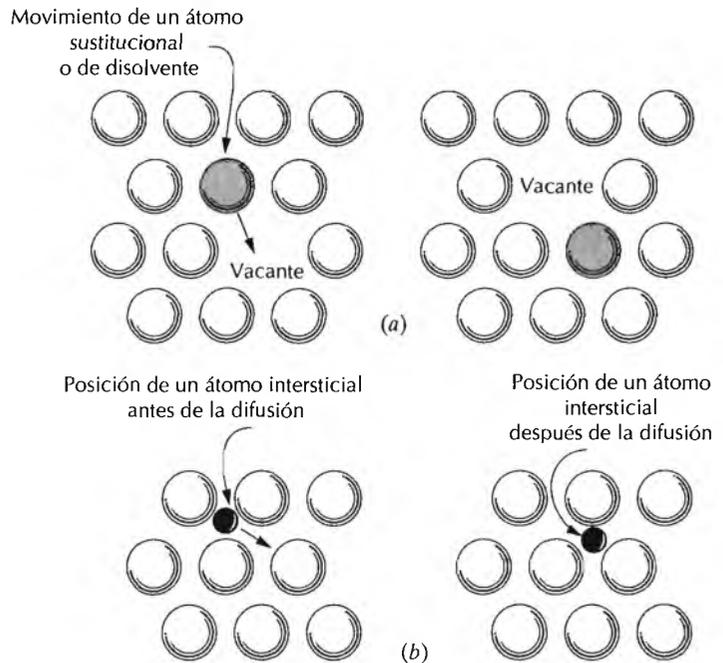
A nivel atómico, la difusión consiste en la emigración de los átomos de un sitio de la red a otro sitio. En los materiales sólidos, los átomos están en continuo movimiento, cambian rápidamente de posición. La movilidad atómica exige dos condiciones: 1) un lugar vecino vacío, y 2) el átomo debe tener suficiente energía como para romper los enlaces con los átomos vecinos y distorsionar la red durante el desplazamiento. Esta energía es de naturaleza vibratoria (Sección 4.7). A una temperatura determinada, alguna pequeña fracción del número total de átomos es capaz de difundir debido a la magnitud de su energía vibratoria. Esta fracción aumenta al ascender la temperatura.

### 5.2.1 Difusión por vacantes

En la Figura 5.3a se ha esquematizado un mecanismo de difusión que implica el cambio de un átomo desde una posición reticular normal a una vacante o lugar reticular vecino vacío. Este mecanismo recibe el nombre de **difusión por vacantes**. Por desgracia que este proceso necesita la presencia de vacantes, y las posibilidades de la difusión de las vacantes es función del número de estos defectos que existan. A elevada temperatura el número de vacantes de un metal es significativo (Sección 4.2). Puesto que en el movimiento difusivo los átomos y las vacantes intercambian posiciones, el movimiento de los átomos en la difusión va en sentido opuesto al de las vacantes. La autodifusión y la interdifusión ocurren mediante este mecanismo; en la interdifusión los átomos de soluto sustituyen a los átomos del disolvente.

### 5.2.2 Difusión intersticial

El segundo tipo de difusión implica a átomos que van desde una posición intersticial a otra vecina desocupada. El mecanismo tiene lugar por interdifusión de solutos tales como hidrógeno, carbono, nitrógeno y oxígeno, que tienen átomos pequeños, idóneos para ocupar posiciones intersticiales. Los



**Figura 5.3** Representación esquemática de la difusión (a) por vacantes y (b) intersticial.

átomos de soluto sustitucionales raramente ocupan posiciones intersticiales y no difunden por este mecanismo. Este fenómeno se denomina **difusión intersticial** (Figura 5.3b).

En la mayoría de las aleaciones, la difusión intersticial ocurre más rápidamente que la difusión por vacantes, ya que los átomos intersticiales son más pequeños que las vacantes y tienen mayor movilidad. Teniendo en cuenta que hay más posiciones intersticiales vacías que vacantes, la probabilidad del movimiento atómico intersticial es mayor que la difusión por vacantes.

### 5.3 DIFUSIÓN EN ESTADO ESTACIONARIO

Desde un punto de vista macroscópico, la difusión es un proceso que depende del tiempo: la cantidad de un elemento transportado dentro de otro es una función del tiempo. Muchas veces es necesario conocer a qué velocidad ocurre la difusión, o la velocidad de la transferencia de masa. Normalmente esta velocidad se expresa como un **flujo de difusión** ( $J$ ), definido como la masa (o número de átomos)  $M$  que difunden perpendicularmente a través de la unidad de área de un sólido por unidad de tiempo. La expresión matemática se puede representar por:

$$J = \frac{M}{At} \quad (5.1a)$$

donde  $A$  es el área a través de la cual ocurre la difusión y  $t$  el tiempo que dura la difusión. La forma diferencial de esta expresión es la siguiente:

$$J = \frac{1}{A} \frac{dM}{dt} \quad (5.1b)$$

El flujo de difusión ( $J$ ) se expresa en kilogramos o átomos por metro cuadrado por segundo ( $\text{kg/m}^2\text{-s}$  o  $\text{átomos/m}^2\text{-s}$ ).

La condición para que exista estado estacionario es que el flujo de difusión no cambie con el tiempo. Un ejemplo clásico de la **difusión en estado estacionario** es la difusión de átomos de un gas a través de una lámina metálica cuyas concentraciones (o presiones) de las sustancias que difunden se mantienen constantes a ambos lados de la lámina. En la Figura 5.4a se ha esquematizado esta condición.

Al representar la concentración  $C$  frente a la posición (o distancia) dentro del sólido  $x$ , la gráfica resultante se denomina **perfil de concentración**. La pendiente de esta gráfica en un punto determinado es el **gradiente de concentración**.

$$\text{gradiente de concentración} = \frac{dC}{dx} \quad (5.2a)$$

En este contexto, se supone que el perfil de concentración es lineal, tal como se describe en la Figura 5.4b; así

$$\text{gradiente de concentración} = \frac{\Delta C}{\Delta x} = \frac{C_A - C_B}{x_A - x_B} \quad (5.2b)$$

En los problemas de difusión suele ser más conveniente expresar la concentración en función de la masa de las sustancias que difunden por unidad de volumen del sólido ( $\text{kg/m}^3$  o  $\text{g/cm}^3$ ).

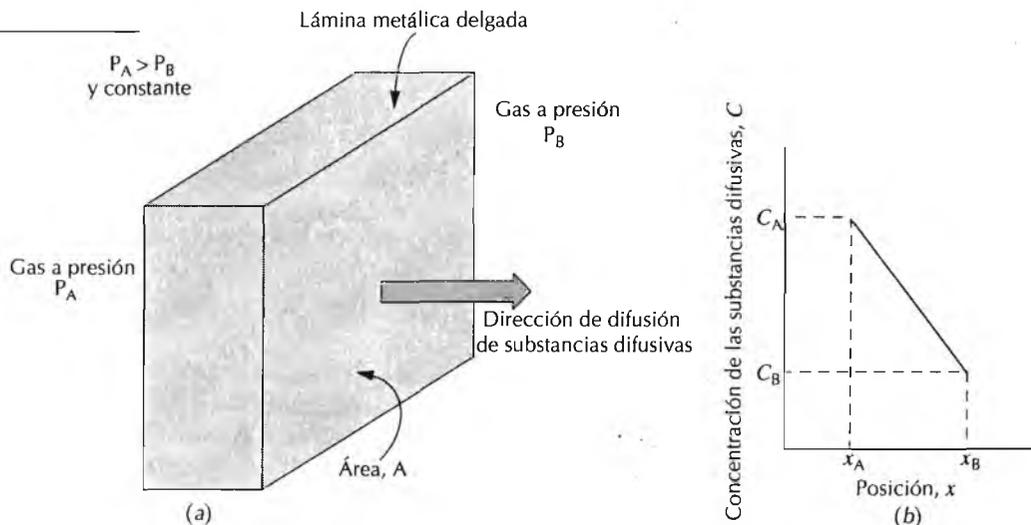
La expresión matemática de la difusión en estado estacionario en una dirección ( $x$ ) es relativamente sencilla. El flujo es proporcional al gradiente de concentración:

$$J = -D \frac{dC}{dx} \quad (5.3)$$

La constante de proporcionalidad  $D$  se denomina **coeficiente de difusión** y se expresa en metros cuadrados por segundo. El signo negativo de esta expresión indica que la dirección de difusión es contraria al gradiente de concentración: va desde elevada concentración a baja concentración. La Ecuación 5.3 también se denomina **primera ley de Fick**.

En este contexto a veces se utiliza el término **fuerza impulsora** para denominar a aquello que obliga a realizar una reacción. En las reacciones de difusión existen varias fuerzas de este tipo, pero si la reacción transcurre de acuerdo con la Ecuación 5.3, el gradiente de concentración es la fuerza impulsora.

Un ejemplo práctico de la difusión en estado estacionario tiene lugar en la purificación del gas hidrógeno. Una cara de una fina lámina de paladio se expone al gas impuro, compuesto por hidrógeno, nitrógeno, oxígeno y vapor de agua, y entonces el hidrógeno difunde selectivamente a través de la lámina hacia el lado opuesto, que se mantiene a una presión de hidrógeno constante y baja.



**Figura 5.4** (a) Difusión en condiciones de estado estacionario a través de una lámina delgada. (b) Perfil lineal de concentración para la situación (a) de difusión.

#### 5.4 DIFUSIÓN EN ESTADO NO ESTACIONARIO

La mayoría de las situaciones prácticas de difusión son en estado no estacionario. En una zona determinada del sólido, el flujo de difusión y el gradiente de difusión varían con el tiempo, generando acumulación o agotamiento de las sustancias que difunden. Esto se ilustra en la Figura 5.5, que muestra perfiles de concentraciones a tres tiempos de difusión diferentes. En condiciones no estacionarias no es conveniente utilizar la Ecuación 5.3, sino la ecuación de derivadas parciales

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left( D \frac{\partial C}{\partial x} \right) \quad (5.4a)$$

Esta ecuación se denomina **segunda ley de Fick**. Si el coeficiente de difusión es independiente de la composición, lo cual deberá comprobarse para cada situación particular de difusión, la Ecuación 5.4a se simplifica a

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2}{\partial x^2} (C) \quad (5.4b)$$

Las soluciones a esta expresión (concentración en función de posición y de tiempo) se consiguen especificando condiciones límites físicamente significativas. Un conjunto de estas condiciones fueron dadas por Crank y Carslew y Jaegar (ver Bibliografía).

En la práctica, una solución importante es la de un sólido semiinfinito<sup>1</sup> cuya concentración superficial se mantiene constante. Frecuentemente, la

<sup>1</sup> Una barra de un sólido se considera semiinfinita si durante el tiempo que dura la difusión de los átomos que difunden alcanza el extremo de la barra. Una barra de longitud  $l$  se considera semiinfinita si cumple la siguiente expresión:  $l > 10 Dt$ .

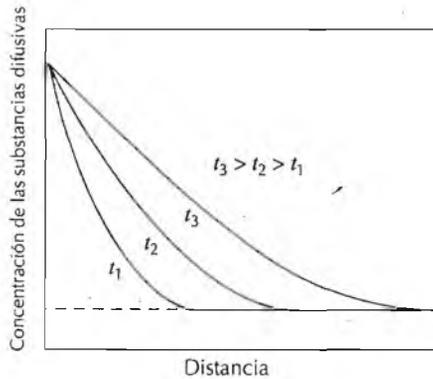


Figura 5.5 Perfiles de concentración para la difusión en estado no estacionario a lo largo de tres diferentes tiempos,  $t_1$ ,  $t_2$  y  $t_3$ .

Tabla 5.1 Tabulación de valores de la función de error

$z$	$f_{err}(z)$	$z$	$f_{err}(z)$	$z$	$f_{err}(z)$
0	0	0,55	0,5633	1,3	0,9340
0,025	0,0282	0,60	0,6039	1,4	0,9523
0,05	0,0564	0,65	0,6420	1,5	0,9661
0,10	0,1125	0,70	0,6778	1,6	0,9763
0,15	0,1680	0,75	0,7112	1,7	0,9838
0,20	0,2227	0,80	0,7421	1,8	0,9891
0,25	0,2763	0,86	0,7707	1,9	0,9928
0,30	0,3286	0,90	0,7970	2,0	0,9953
0,35	0,3794	0,95	0,8209	2,2	0,9981
0,40	0,4284	1,0	0,8427	2,4	0,9993
0,45	0,4755	1,1	0,8802	2,6	0,9998
0,50	0,5205	1,2	0,9103	2,8	0,9999

substancia que difunde es un gas, cuya presión parcial se mantiene constante. Además, se plantean las siguientes hipótesis:

1. Antes de la difusión, todos los átomos de soluto están uniformemente distribuidos en el sólido a concentración  $C_0$ .
2. El valor de  $x$  en la superficie es cero y aumenta con la distancia dentro del sólido.
3. El tiempo se toma igual a cero en el instante inmediatamente antes de empezar la difusión.

Estas condiciones límite son:

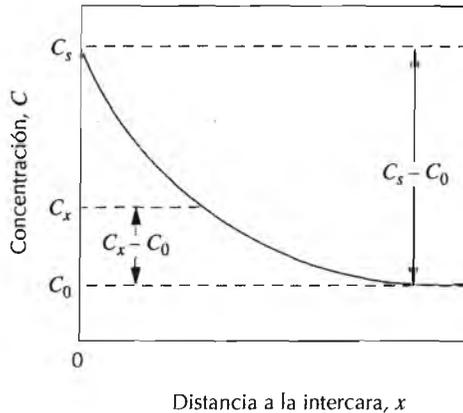
$$\text{Para } t = 0, \quad C = C_0 \text{ a } 0 \leq x \leq \infty$$

$$\text{Para } t > 0, \quad C = C_s \text{ (la concentración superficial constante) } x = 0$$

$$C = C_0 \text{ a } x = \infty$$

Aplicando las condiciones límites a la Ecuación 5.4b, la solución es:

$$\frac{C_x - C_0}{C_s - C_0} = 1 - \text{ferr}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right) \quad (5.5)$$



**Figura 5.6** Perfiles de concentración para la difusión en estado no estacionario. Los parámetros de concentración están relacionados con la Ecuación 5.5.

donde  $C_x$  representa la concentración a la distancia  $x$  después del tiempo  $t$ . La expresión  $\text{ferr}(x/2\sqrt{Dt})$  es la función de error<sup>1</sup> gaussiana. En la Tabla 5.1 se dan los datos para varios valores de  $x/2\sqrt{Dt}$ . Los parámetros de concentración que aparecen en la Ecuación 5.5 están representados en la Figura 5.6, con un perfil de concentración a un tiempo determinado. La Ecuación 5.5 demuestra la relación entre concentración, posición y tiempo, siempre que  $C_x$ , una función del parámetro adimensional  $x/\sqrt{Dt}$ , se pueda determinar en un tiempo y en una posición fijos y sean conocidos los parámetros  $C_0$ ,  $C_s$  y  $D$ .

Cuando se desea conseguir una concentración determinada de soluto,  $C_1$ , el primer miembro de la Ecuación 5.5 se convierte en:

$$\frac{C_1 - C_0}{C_s - C_0} = \text{constante}$$

En esta condición, el segundo miembro de esta misma expresión también es una constante:

$$\frac{x}{2\sqrt{Dt}} = \text{constante} \quad (5.6a)$$

o

$$\frac{x^2}{4Dt} = \text{constante} \quad (5.6b)$$

Mediante estas relaciones se facilitan los cálculos de algunas difusiones, como se demuestra en el Problema Resuelto 5.2.

<sup>1</sup>Esta función de error gaussiana se define por

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

donde  $x/2\sqrt{Dt}$  se ha reemplazado por la variable  $z$ .

Para algunas aplicaciones tecnológicas es más conviene endurecer la superficie del acero (aleación de hierro-carbono) que el interior. Un camino para conseguir este fin consiste en incrementar la concentración de carbono de la superficie en un proceso denominado **carburation**: la muestra de acero se expone, a elevada temperatura, en una atmósfera rica en un hidrocarburo gaseoso, tal como el metano (CH<sub>4</sub>).

Se trata a 450°C (1750°F) una aleación con una concentración inicial uniforme de 0,25% en peso de carbono. Si la concentración del carbono de la superficie se lleva y se mantiene a 1,20%, ¿cuánto tiempo se necesita para conseguir un contenido del 0,80% a 0,5 mm de profundidad? El coeficiente de difusión del carbono en el hierro a esta temperatura es de  $1,6 \times 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$ . Se supone que la muestra es semiinfinita.

**SOLUCIÓN**

Se trata de un problema de difusión en estado no estacionario, cuya composición superficial se mantiene constante. Se utiliza la Ecuación 5.5. Tenemos los valores de todos los parámetros de esta expresión menos el tiempo *t*:

$$C_0 = 0,25\% \text{ C}$$

$$C_s = 1,20\% \text{ C}$$

$$C_x = 0,80\% \text{ C}$$

$$x = 0,50 \text{ mm} = 5 \times 10^{-4} \text{ m}$$

$$D = 1,6 \times 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$$

Así,

$$\frac{C_x - C_0}{C_s - C_0} = \frac{0,80 - 0,25}{1,20 - 0,25} = 1 - \text{ferr} \left[ \frac{(5 \times 10^{-4} \text{ m})}{2\sqrt{(1,6 \times 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}) (t)}} \right]$$

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

En la Tabla 5.1 se determina el valor de *z*, cuya función de error es 0,4210. Se hace la siguiente interpolación:

<i>z</i>	<i>ferr(z)</i>
0,35	0,3794
<i>z</i>	0,4210
0,40	0,4284

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

$$z = 0,392$$

Por tanto,

$$\frac{62,5 \text{ s}^{1/2}}{\sqrt{t}} = 0,392$$

Despejando  $t$ :

$$t = \left( \frac{62,5 \text{ s}^{1/2}}{0,392} \right)^2 = 25\,400 \text{ s} = 7,1 \text{ h}$$

## PROBLEMA RESUELTO 5.2

Los coeficientes de difusión del cobre y del aluminio a 500 y a 600°C son  $4,8 \times 10^{-14}$  y  $5,3 \times 10^{-13} \text{ m}^2/\text{s}$ , respectivamente. Determinar el tiempo aproximado necesario para conseguir, a 500°C, la misma difusión, del Cu en Al en un punto determinado, que un tratamiento de 10 h a 600°C.

### SOLUCIÓN

Se debe utilizar la Ecuación 5.6b. La composición de ambas difusiones es igual en la misma posición (por ej.  $x$ ). De modo que

$$Dt = \text{constante} \quad (5.7)$$

a ambas temperaturas. Es decir,

$$(Dt)_{500} = (Dt)_{600}$$

o

$$t_{500} = \frac{(Dt)_{600}}{D_{500}} = \frac{(5,3 \times 10^{-13} \text{ m}^2/\text{s}) (10 \text{ h})}{4,8 \times 10^{-14} \text{ m}^2/\text{s}} = 110,4 \text{ h}$$

## 5.5 FACTORES DE LA DIFUSIÓN

### 5.5.1 Substancias que difunden

La magnitud del coeficiente de difusión  $D$  es indicativo de la velocidad de difusión atómica. En la Tabla 5.2 se dan coeficientes de interdifusión y de autodifusión de varios metales. Las sustancias que difunden y los materiales a través de los cuales ocurre la difusión influyen en los coeficientes de difusión. Por ejemplo, existe notable diferencia entre la autodifusión del hierro y la interdifusión del carbono en hierro  $\alpha$  a 500°C. El valor de  $D$  es mayor para la interdifusión del carbono ( $1,1 \times 10^{-20}$  frente a  $2,3 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$ ). Esta comparación también evidencia la diferencia en las velocidades de la difusión vía vacantes y la difusión vía intersticial. La autodifusión ocurre por el mecanismo de vacantes, y la difusión del carbono en hierro por el mecanismo intersticial.

### 5.5.2 Temperatura

La temperatura ejerce gran influencia en los coeficientes y en las velocidades de difusión. Por ejemplo, para la autodifusión del Fe en Fe- $\alpha$  se multi-

**Tabla 5.2 Tabulación de datos de difusión**

Substancias difusivas	Metal disolvente	$D_0$ (m <sup>2</sup> /s)	Energía de activación $Q_d$			Valores calculados	
			kJ/mol	kcal/mol	eV/mol	T(°C)	D(m <sup>2</sup> /s)
Fe	Fe- $\alpha$ (BCC)	$2,0 \times 10^{-4}$	241	57,5	2,49	500	$1,1 \times 10^{-20}$
						900	$3,9 \times 10^{-15}$
Fe	Fe- $\lambda$ (FCC)	$5,0 \times 10^{-5}$	284	67,9	2,94	900	$1,1 \times 10^{-17}$
						1100	$7,8 \times 10^{-16}$
C	Fe- $\alpha$	$6,2 \times 10^{-7}$	80	19,2	0,83	500	$2,3 \times 10^{-12}$
						900	$1,6 \times 10^{-10}$
C	Fe- $\lambda$	$1,0 \times 10^{-5}$	136	32,4	1,40	900	$9,2 \times 10^{-12}$
						1100	$7,0 \times 10^{-11}$
Cu	Cu	$7,8 \times 10^{-5}$	211	50,4	2,18	500	$4,4 \times 10^{-19}$
Zn	Cu	$3,4 \times 10^{-5}$	191	45,6	1,98	500	$4,3 \times 10^{-18}$
Al	Al	$1,7 \times 10^{-4}$	142	34,0	1,47	500	$4,1 \times 10^{-14}$
Cu	Al	$6,5 \times 10^{-5}$	135	32,3	1,40	500	$4,8 \times 10^{-14}$
Mg	Al	$1,2 \times 10^{-4}$	131	31,2	1,35	500	$1,8 \times 10^{-13}$
Cu	Ni	$2,7 \times 10^{-5}$	255	61,0	2,64	500	$1,5 \times 10^{-22}$

Fuente: C. J. Smithells y E. A. Brandes (Editores), *Metals Reference Book*, 5ª edición, Butterworths, Londres, 1976.

plica por cinco (de  $1,1 \times 10^{-20}$  a  $3,9 \times 10^{-15}$  m<sup>2</sup>/s) al aumentar la temperatura desde 500 a 900°C (Tabla 5.2). La dependencia del coeficiente de difusión con la temperatura cumple la siguiente expresión:

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{Q_d}{RT}\right) \quad (5.8)$$

donde

$D_0$  = factor de frecuencia independiente de la temperatura (m<sup>2</sup>/s).

$Q_d$  = **energía de activación** para la difusión (J/mol o eV/átomo).

$R$  = la constante de los gases, 8,31 J/mol-K, 1,987 cal/mol-K o  $8,62 \times 10^{-5}$  eV/átomo.

$T$  = temperatura absoluta (K).

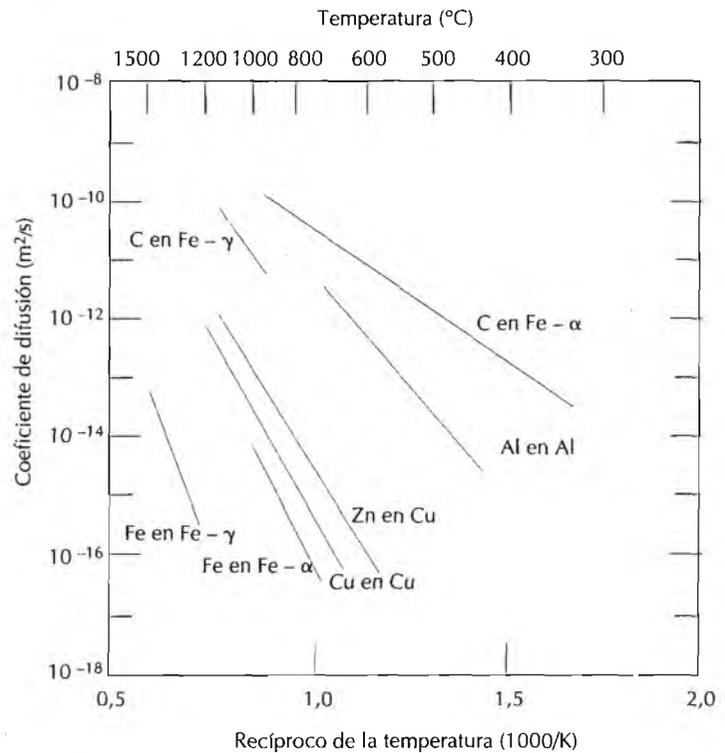
La energía de activación se puede interpretar como la energía requerida para producir el movimiento difusivo de un mol de átomos.

Tomando logaritmos naturales en la Ecuación 5.8, resulta:

$$\ln D = \ln D_0 - \frac{Q_d}{R} \left(\frac{1}{T}\right) \quad (5.9)$$

Ya que  $D_0$ ,  $Q_d$  y  $R$  son constantes, esta expresión adquiere la forma de la ecuación de la recta:

$$y = b + mx$$



**Figura 5.7** Gráficas de los logaritmos de los coeficientes de difusión frente al recíproco de la temperatura absoluta para varios metales. [Datos recogidos de C. J. Smithells y E. A. Brandes (Editores), *Metals Reference Book*, 5ª edición, Butterworths, Londres, 1976.]

donde  $y$  y  $x$  son variables análogas a  $\ln D$  y  $1/T$ , respectivamente. Si se representa gráficamente  $D$  frente a la recíproca de la temperatura absoluta, resulta una recta:  $-Q_d/R$  es la pendiente y  $\ln D_0$  es la ordenada en el origen. De este modo se determinan experimentalmente los valores de  $Q_d$  y  $D_0$ . En la Figura 5.7 están representadas varias gráficas de aleaciones y se aprecia una relación lineal en todos los casos.

### PROBLEMA RESUELTO 5.3

Utilizando la Tabla 5.2, calcular el coeficiente de difusión del magnesio en aluminio a 400°C.

#### SOLUCIÓN

Los coeficientes de difusión se determinan aplicando la Ecuación 5.8. Los valores de  $D_0$  y  $Q_d$  se dan en la Tabla 5.2 y son  $1,2 \times 10^{-4} \text{ m}^2/\text{s}$  y 131 kJ/mol, respectivamente. Sustituyendo:

$$D = (1,2 \times 10^{-4} \text{ m}^2/\text{s}) \exp \left[ \frac{(131\,000 \text{ J/mol})}{(8,31 \text{ J/mol}\cdot\text{K})(400 + 273 \text{ K})} \right]$$

$$= 8,1 \times 10^{-15} \text{ m}^2/\text{s}$$

## 5.6 OTROS TIPOS DE DIFUSIÓN

La emigración atómica tiene lugar, también, a lo largo de dislocaciones, límites de grano y superficies externas. Estos tipos de difusión a veces se denominan *difusión "en cortocircuito"* ya que ocurre a una velocidad mucho mayor que la difusión a través del volumen. Sin embargo, en la mayoría de las situaciones, la contribución de la difusión en cortocircuito es insignificante comparada con el flujo total de difusión porque el área de la sección a cruzar es extraordinariamente pequeña.

## 5.7 DIFUSIÓN Y TRATAMIENTOS DE LOS MATERIALES

Algunas propiedades de los materiales experimentan alteraciones y mejoras como consecuencia de los procesos y transformaciones que implican difusión atómica. Para realizar estos tratamientos en un tiempo razonable (del orden de horas) ordinariamente se trabaja a elevada temperatura, a fin de que la velocidad de difusión sea relativamente rápida. Estos procedimientos a elevada temperatura se denominan *tratamientos térmicos* y se aplican en las últimas etapas de la producción de la mayoría de los metales, cerámicas y polímeros. Por ejemplo, la resistencia de algunos aceros se consigue mediante un tratamiento térmico idóneo (Capítulo 11). Así también se logran las características mecánicas de muchas cerámicas (Sección 14.9).

## RESUMEN

La difusión en estado sólido significa el transporte de materia dentro del material sólido mediante el movimiento atómico por etapas. El término "autodifusión" se refiere al movimiento de los átomos del disolvente; para designar la difusión de los átomos de soluto se utiliza la palabra "interdifusión". Existen dos mecanismos de difusión: por vacantes e intersticial. La difusión intersticial suele ser más rápida.

En el estado estacionario, el perfil de concentración de las substancias que difunden es independiente del tiempo, y el flujo o velocidad es proporcional al valor negativo del gradiente de concentración de acuerdo con la primera ley de Fick. La segunda ley de Fick, una ecuación con derivadas parciales, es la expresión matemática del estado no estacionario. La solución para la condición límite de composición superficial constante implica la función de error gaussiano.

La magnitud del coeficiente de difusión indica la velocidad del movimiento atómico y se incrementa exponencialmente al aumentar la temperatura.

## TÉRMINOS Y CONCEPTOS IMPORTANTES

Autodifusión	Difusión en estado no estacionario	Gradiente de concentración
Carburación	Difusión intersticial	Interdifusión (difusión del soluto)
Coefficiente de difusión	Difusión por vacantes	Leyes de Fick (primera y segunda)
Difusión	Energía de activación	Perfil de concentración
Difusión en estado estacionario	Flujo de difusión	
	Fuerza impulsora	

## BIBLIOGRAFÍA

- BORG, R. J. and G. J. DIENES (Editors), *An Introduction to Solid State Diffusion*, Academic Press, San Diego, 1988.
- CARSLAW, H. S. and J. C. JAEGER, *Conduction of Heat in Solids*, Clarendon Press, Oxford, 1959.
- CRANK, J., *The Mathematics of Diffusion*, 2nd edition, Clarendon Press, Oxford, 1975.
- GIRIFALCO, L. A., *Atomic Migration in Crystals*, Blaisdell Publishing Co., New York, 1964.
- SHEWMON, P. G., *Diffusion in Solids*, McGraw-Hill Book Co., New York, 1963.  
Reprinted by The Minerals, Metals and Materials Society, Warrendale, PA, 1989.

## PROBLEMAS Y CUESTIONES

- 5.1 Explicar brevemente la diferencia entre autodifusión e interdifusión.
- 5.2 La autodifusión implica el movimiento de átomos del mismo tipo; por tanto no hay cambios en la composición química, como en el caso de la interdifusión. Sugerir una forma de monitorizar la autodifusión.
- 5.3 (a) Comparar los mecanismos de difusión intersticial y por vacantes. (b) Citar dos razones para explicar la mayor velocidad de la difusión intersticial que la difusión por vacante.
- 5.4 Explicar brevemente el concepto de estado estacionario aplicado a la difusión.
- 5.5 (a) Explicar brevemente el concepto de fuerza impulsora. (b) ¿Cuál es la fuerza impulsora de la difusión en el estado estacionario?
- 5.6 En la Sección 5.3 se discutió la purificación del gas hidrógeno pasando a través de una lámina de paladio. Calcular el número de kilogramos de hidrógeno que pasa en una hora a través de una lámina de  $0,25 \text{ m}^2$  de área y 6 mm de espesor a  $600^\circ\text{C}$ . Suponer un coeficiente de difusión de  $1,7 \times 10^{-8} \text{ m}^2/\text{s}$ , que las concentraciones de hidrógeno en los lados de alta y baja presión son de 2,0 y 0,4 kg de hidrógeno por metro cúbico de paladio y que se ha alcanzado el estado estacionario.
- 5.7 Una lámina de acero de 2,5 mm de espesor está dentro de una atmósfera de nitrógeno a  $900^\circ\text{C}$  y se ha alcanzado la condición del estado estacionario de la difusión. El coeficiente de difusión del nitrógeno en acero a esta temperatura es de  $1,2 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$  y el flujo de difusión es  $1,0 \times 10^{-7} \text{ kg}/\text{m}^2\text{-s}$ . También se sabe que la concentración de nitrógeno en la cara del acero de mayor presión es de  $2 \text{ kg}/\text{m}^3$ . ¿A qué distancia de esta superficie, que está a elevada presión, es la concentración de  $0,5 \text{ kg}/\text{m}^3$ ? Suponer un perfil de concentración lineal.
- 5.8 La cara de una lámina de hierro BCC de 2 mm de espesor se expuso a una atmósfera gaseosa carburante y la otra cara a una atmósfera descarburante a  $675^\circ\text{C}$ . Después de alcanzar la condición de estado estacionario, el hierro se enfrió a temperatura ambiente. Se determinaron las concentraciones de carbono en las dos caras y resultaron 0,015 y 0,0068 % en peso. Calcular el coeficiente de difusión si el flujo de difusión es  $7,36 \times 10^{-9} \text{ kg}/\text{m}^2\text{-s}$ . Convertir las concentraciones del porcentaje en peso a kilogramos de carbono por metro cúbico de hierro.
- 5.9 Demostrar que la segunda ley de Fick (Ecuación 5.4b) adquiere la forma de la primera ley de Fick (Ecuación 5.3) si la condición del estado estacionario es

$$\frac{\partial C}{\partial t} = 0$$

5.10 Demostrar que

$$C_x = \frac{B}{\sqrt{Dt}} \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right)$$

es también una solución de la Ecuación 5.4b. El parámetro  $B$  es una constante y es independiente de  $x$  y de  $t$ .

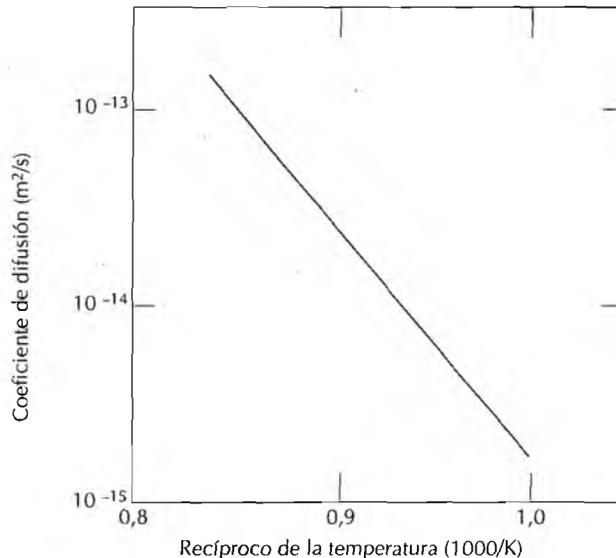
- 5.11 Determinar el tiempo necesario para alcanzar una concentración del 0,30% de carbono a 4 mm de la superficie de una aleación hierro-carbono que inicialmente contenía 0,10% C. La concentración de la superficie se mantiene a 0,90% C y la probeta se calienta a 1100°C. Utilizar los datos de difusión del Fe- $\gamma$  de la Tabla 5.2.
- 5.12 Una aleación hierro-carbono FCC que inicialmente contenía 0,55% C en peso está expuesta a una atmósfera rica en oxígeno y virtualmente libre de carbono a 1325 K (1052°C). En estas condiciones el carbono difunde desde el interior de la aleación y reacciona en la superficie con el oxígeno de la atmósfera, manteniendo la concentración del carbono a 0% C en las posiciones superficiales. (Este proceso de eliminación de carbono se denomina *descarburación*.) ¿A qué distancia de la superficie la concentración del carbono será de 0,25% después de 10 h de tratamiento? El valor de  $D$  a 1325 K es  $4,3 \times 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$ .
- 5.13 El nitrógeno difunde en hierro puro a 675°C. Si la concentración superficial se mantiene en 0,2% N en peso, ¿cuál será la concentración a 2 mm de la superficie después de 25 h? El coeficiente de difusión del nitrógeno en hierro es  $1,9 \times 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$  a 675°C.
- 5.14 Simplificar la Ecuación 5.5 cuando  $C_x$  está en medio de  $C_s$  y  $C_0$ .
- 5.15 Mediante tratamiento térmico carburante aplicado durante 15 h se ha conseguido una concentración de carbono de 0,35% a 2,0 mm de la superficie. Calcular el tiempo necesario para conseguir esta concentración a 6,0 mm de profundidad para el mismo acero y el mismo tratamiento térmico.
- 5.16 Anotar los valores del coeficiente de difusión para la interdifusión del carbono en hierro  $\alpha$  (BCC) y hierro  $\gamma$  (FCC) a 900°C. ¿Cuál es mayor? Justifícalo.
- 5.17 Utilizando los datos de la Tabla 5.2, calcular el valor de  $D$  para la difusión del magnesio en aluminio a 400°C.
- 5.18 Utilizando los datos de la Tabla 5.2, calcular a qué temperatura el coeficiente del zinc en cobre vale  $2,6 \times 10^{-16} \text{ m}^2/\text{s}$ .
- 5.19 El factor de frecuencia y la energía de activación para la difusión del cromo en níquel son  $1,1 \times 10^{-4} \text{ m}^2/\text{s}$  y 272 000 J/mol, respectivamente. ¿A qué temperatura el coeficiente de difusión vale  $1,2 \times 10^{-4} \text{ m}^2/\text{s}$ ?
- 5.20 La energía de activación para la difusión del cobre en plata es 193 000 J/mol. Calcular el coeficiente de difusión a 1200 K (927°C), sabiendo que  $D$  a 1000 K (727°C) es  $1,0 \times 10^{-14} \text{ m}^2/\text{s}$ .
- 5.21 Los coeficientes de difusión del níquel en hierro a dos temperaturas son los siguientes:

$T$ (K)	$D$ ( $\text{m}^2/\text{s}$ )
1473	$2,2 \times 10^{-15}$
1673	$4,8 \times 10^{-14}$

- (a) Determinar el valor de  $D_0$  y la energía de activación  $Q_d$ .  
 (b) ¿Cuál es la magnitud de  $D$  a  $1300^\circ\text{C}$  ( $1573\text{ K}$ )?
- 5.22 Los coeficientes de difusión del carbono en níquel a dos temperaturas son los siguientes:

$T$ ( $^\circ\text{C}$ )	$D$ ( $\text{m}^2/\text{s}$ )
600	$5,5 \times 10^{-15}$
700	$3,9 \times 10^{-13}$

- (a) Determinar el valor de  $D_0$  y la energía de activación  $Q_d$ .  
 (b) ¿Cuál es la magnitud de  $D$  a  $850^\circ\text{C}$ ?
- 5.23 El gráfico adjunto muestra el logaritmo decimal del coeficiente de difusión frente al recíproco de la temperatura absoluta, para la difusión del oro en plata. Determinar los valores de la energía de activación y el factor de frecuencia.



- 5.24 El carbono difunde a través de una lámina de acero de  $10\text{ mm}$  de espesor. Las concentraciones de carbono en las dos caras son  $0,85$  y  $0,40\text{ kg C/cm}^3\text{ Fe}$ , que se mantienen constantes. Si el factor de frecuencia y la energía de activación son  $6,2 \times 10^{-7}\text{ m}^2/\text{s}$  y  $80\,000\text{ J/mol}$ , respectivamente, calcular la temperatura a la cual el flujo de difusión es  $6,3 \times 10^{-10}\text{ kg/m}^2\text{-s}$ .
- 5.25 A  $1200^\circ\text{C}$  ( $1473\text{ K}$ ), el flujo de difusión en estado estacionario a través de una lámina metálica es  $7,8 \times 10^{-8}\text{ kg/m}^2\text{-s}$  y el gradiente de concentración es  $-500\text{ kg/m}^4$ . Calcular el flujo de difusión a  $1000^\circ\text{C}$  ( $1273\text{ K}$ ) para el mismo gradiente de concentración y suponiendo una energía de activación de la difusión de  $145\,000\text{ J/mol}$ .
- 5.26 ¿A qué temperatura aproximada la carburación superficial del hierro y durante  $4\text{ h}$  produce el mismo efecto que la carburación a  $1000^\circ\text{C}$  durante  $12\text{ h}$ ?
- 5.27 (a) Calcular el coeficiente de difusión del magnesio en aluminio a  $450^\circ\text{C}$ .  
 (b) ¿Qué tiempo se necesita para producir a  $550^\circ\text{C}$  el mismo efecto difusivo (en términos de la concentración en un punto determinado) que  $15\text{ h}$  a  $450^\circ\text{C}$ ?