

# Difusión

## Conceptos iniciales

La difusión es, esencialmente, el fenómeno de transporte de materia por el movimiento atómico y molecular. Se analizará los mecanismos atómicos por los cuales se produce la difusión, los modelos matemáticos de la misma, la influencia de la temperatura y la tasa de difusión de especies.

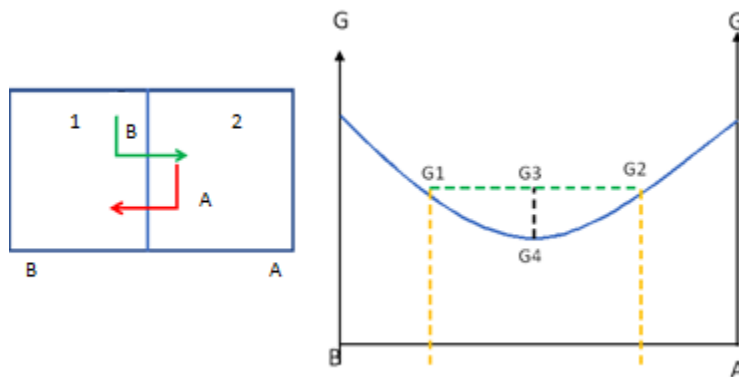


Figura 1. Diagrama de energía libre.

G4 Es la energía libre después de la difusión.

G3 → G4 Disminuyendo el gradiente de difusión.

En el caso de:

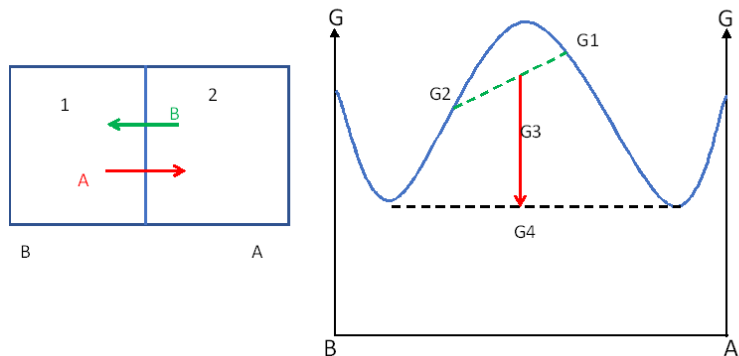


Figura 2. Diagrama de energía libre.

G3 →G4

Aumento del gradiente de concentración.

Se pueden identificar 2 tipos de mecanismos de difusión (Figura 3):

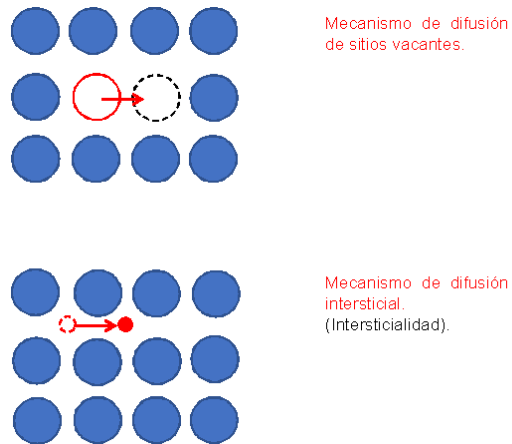


Figura 3. Mecanismos de difusión.

$$E_D \approx 3KT \quad 1$$

Densidad de sitios vacantes.

$$N_v = N \exp\left[\frac{-\Delta H_v}{KT}\right] \quad 2$$

$$R_{ate} = C_0 \exp\left[\frac{-Q}{RT}\right] \quad 3$$

Para Q → Energía de activación.

$$\ln(R_{ate}) = \ln C_0 - \frac{Q}{RT} \quad 4$$

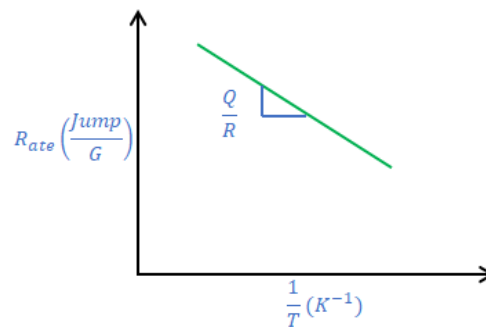


Figura 4. Grafica de la energía de activación.

## Difusión intersticial.

Este tipo de difusión involucra átomos que migran desde una posición intersticial a un vecino que está vacío. Este mecanismo se encuentra para la interdifusión de impurezas como hidrógeno, carbono, nitrógeno y oxígeno, que tienen átomos que son lo suficientemente pequeños como para caber en las posiciones intersticiales. La impureza sustitutiva los átomos raramente forman intersticiales y normalmente no se difunden a través de este mecanismo. Este fenómeno se denomina apropiadamente difusión intersticial (Figura 5).

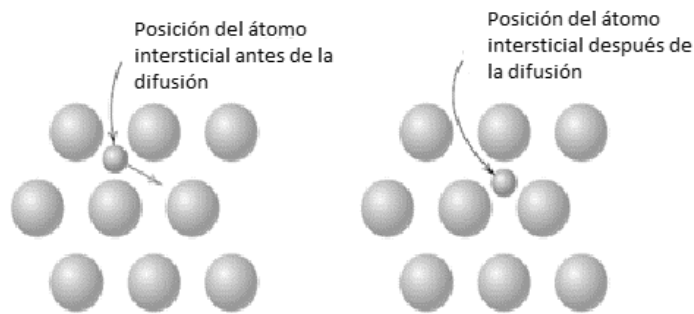


Figura 5. Esquema difusión intersticial

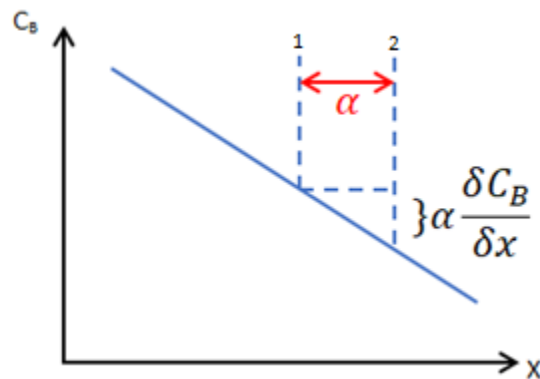


Figura 6. Grafica comportamiento de la difusión intersticial.

$$\vec{J}_B = \frac{1}{6} \Gamma_B n_1 \quad 5$$

$$\vec{J}_B = \frac{1}{6} \Gamma_B n_2 \quad 6$$

$n_1 > n_2$  – Flujo de átomos.

$$J_B = \overrightarrow{J}_B - \overleftarrow{J}_B = \frac{1}{6} \Gamma_B (n_1 - n_2) \quad 7$$

$$C_B(1) = \frac{n_1}{\alpha}, C_B(2) = \frac{n_2}{\alpha} \quad 8$$

$$n_1 - n_2 = \alpha C_B(1) - \alpha C_B(2) \quad 9$$

$$C_B(1) - C_B(2) = -\alpha \frac{\partial C_B}{\partial x} \quad 10$$

$$J_B = -\frac{1}{6} \Gamma_B \alpha^2 \frac{\partial C_B}{\partial x} \quad \text{Ley de Fick (Primera ley)} \quad 11$$

Donde:

$$\frac{\partial C_B}{\partial x} \quad \text{Gradiente de concentración.}$$

$$D_B = \frac{1}{6} \Gamma_B \alpha^2 \quad \text{Flujo de átomos con el gradiente de concentración.} \quad 12$$

$$J_B = -D_B \frac{\partial C_B}{\partial x} \quad \text{Coeficiente de difusión.} \quad 13$$

Las unidades correspondientes son:

$$J_B \left[ \frac{1}{m^2 s} \right], \quad D_B \left[ \frac{m^2}{s} \right], \quad \frac{\partial C_B}{\partial x} \left[ \frac{1}{m^4} \right]$$

### **Difusión sitios vacantes.**

Este mecanismo implica el intercambio de un átomo desde una posición de normal a un sitio de vacante adyacente o vacante, como se representa esquemáticamente en la Figura 7. Este mecanismo se llama apropiadamente difusión de vacantes. Por supuesto, este proceso requiere la presencia de vacantes y la medida en que la difusión de vacantes puede ocurrir es una función del número de estos defectos que están presentes; significativo las concentraciones de vacantes pueden existir en metales a temperaturas elevadas. Como la difusión de átomos y las vacantes

intercambian posiciones, la difusión de átomos en una dirección corresponde al movimiento de las vacantes en la dirección opuesta.

Ambos, la auto-difusión y la inter-difusión, ocurren por este mecanismo; para este último, la impureza los átomos deben sustituir a los átomos del anfitrión.

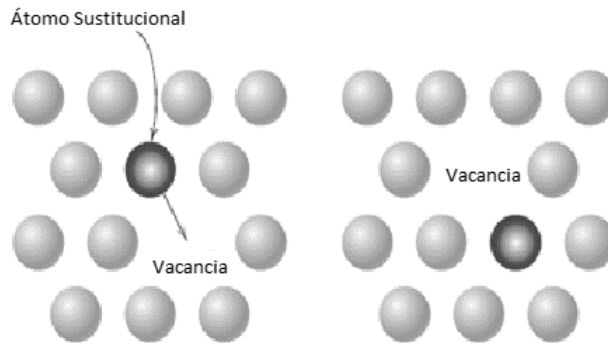


Figura 7. Esquema difusión de sitios vacantes. [Serrano, C, García, E, Orozco, J, Calispa, M, *Introducción a los materiales utilizados en la ingeniería mecánica y eléctrica*, 1ªed., p 115-116]

- Espacios intersticiales octaédricos: Se suelen ocupar en los aceros
- Espacios intersticiales tetraédricos: Se suelen utilizar en el caso del diamante.

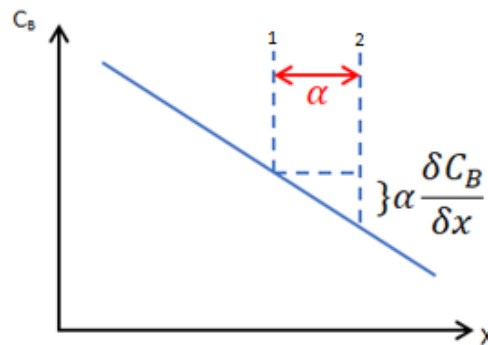


Figura 8. Grafica comportamiento sitios vacantes.

Donde el comportamiento está dado por:

$$J_B = -\frac{1}{6} \Gamma_B \alpha^2 \frac{\partial C_B}{\partial x} \quad 15$$

$$D_B = \frac{1}{6} \Gamma_B \alpha^2 \quad 16$$

$$J_B = -D_B \frac{\partial C_B}{\partial x} \quad 17$$

## Ejemplo

$Fe-\alpha$ ,  $1000^{\circ}C \rightarrow$  concentración de  $0.15wt\%C$ ,  $D_B \approx 25 \times 10^{-11} m^2/s$

$Fe-\alpha$ ,  $1000^{\circ}C$   $14wt\%C$

$D_B = 7.7 \times 10^{-11} m^2/s$

La difusión está relacionada con vibración. Aumentar la concentración del aislante provoca un aumento en la difusión distorsiona más la red cristalina lo que amplía el sitio y permite que el átomo de el brinco.

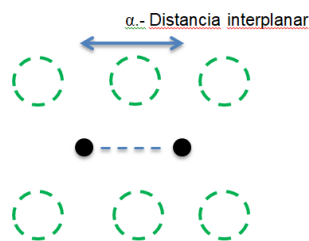


Figura 9. Esquema distancia interplanar.

La red cristalina que tiende a deformarse tiene una cantidad mayor de energía libre

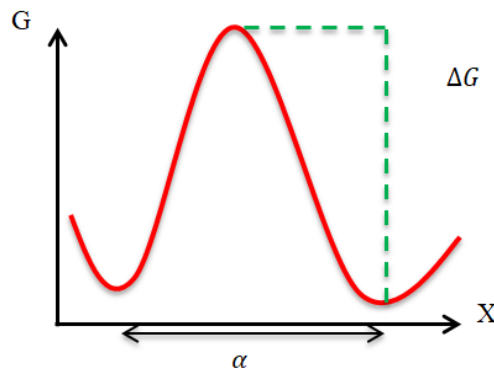


Figura 10. Gráfica distancia interplanar.

La energía de activación es la energía que se necesita para que el átomo se pueda mover (migración de átomos).

$$F = N_I \exp \left[ -\frac{\Delta G_m}{RT} \right] \quad 18$$

$$D_B = \frac{1}{6} \Gamma_B \alpha^2 \quad 19$$

$$D_B = \frac{1}{6} \alpha^2 Z v \exp p \left[ -\frac{\Delta G_m}{RT} \right] \quad 20$$

$D_B$ : Se toma en cuenta el número de sitios donde se pueden difundir.

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S \quad 21$$

$$D_B = \frac{1}{6} \alpha^2 Z v \exp p \left[ \frac{\Delta S_m}{R} \right] \exp \left[ \frac{-\Delta H_m}{RT} \right] \quad 22$$

$$D_{B0} = \frac{1}{6} \alpha^2 Z v \exp p \left[ \frac{\Delta S_m}{R} \right] \quad 23$$

Con  $D_{B0}$  independiente a la temperatura.

Por lo tanto:

$$D_B = D_{B0} \exp \left[ \frac{-\Delta H_m}{RT} \right] \quad 24$$

$$\Delta H_m = Q_{iD} \quad 25$$

$$D_B = D_{B0} \exp \left[ -\frac{Q_{iD}}{RT} \right] \quad 26$$

$$\ln D_B = \ln D_{B0} - \frac{Q_{iD}}{RT} \quad 27$$

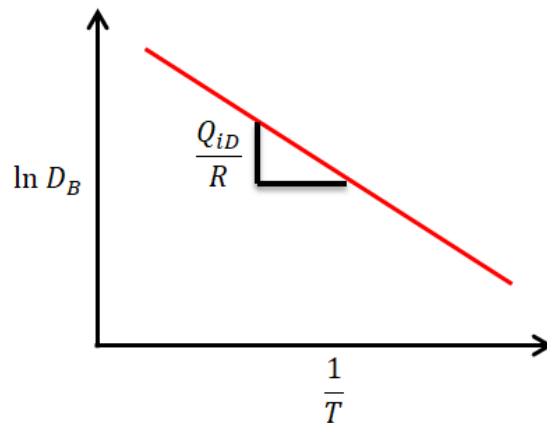


Figura 11. Gráfica coeficiente de difusión.

Coeficiente de difusión es independiente de la concentración.

El número de brincos depende:

- Temperatura.
- Concentración

### **Difusión estacionaria.**

La difusión es un proceso dependiente del tiempo, es decir, en un sentido macroscópico, la cantidad de un elemento que se transporta dentro de otro es una función del tiempo. A menudo es necesario cuantificar la difusión, o la velocidad de transferencia de masa.

$$J_H = -D_H \frac{\partial C_H}{\partial x} \quad 28$$

$$J_H = \frac{D_H C_H}{l} \quad 29$$

### **Difusión no estacionaria**

La mayoría de las situaciones prácticas de difusión son de estado no estacionario. Es decir, la difusión flujo y el gradiente de concentración en algún punto particular en un sólido varían con tiempo, con una acumulación neta o agotamiento de la especie difusa resultante.



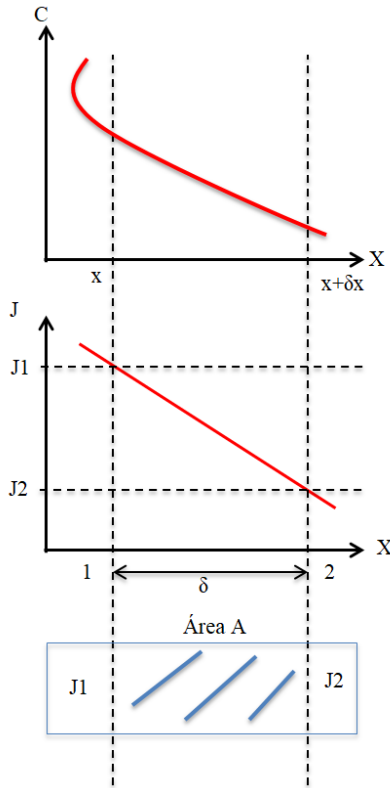


Figura 12. Comportamiento difusión no estacionaria.

$\delta t$ : Intervalo de tiempo.

$J_1 A \delta t$ : Átomos que pasan por 1

$J_2 A \delta t$ : Átomos que pasan por 2

$J_2 - J_1$

$$\delta C_B = \frac{(J_1 - J_2) A \delta t}{A \delta x} \quad \text{cambio de concentración} \quad 30$$

$\delta t \rightarrow 0$

$$\frac{\partial C_B}{\partial t} = \frac{J_1 - J_2}{\delta x} \quad 31$$

$$J_2 = J_1 + \frac{\partial J}{\partial x} \delta x \quad 32$$

$$J_2 - J_1 = \frac{\partial J}{\partial x} \delta x \quad 33$$

$$\frac{\partial C_B}{\partial t} = -\frac{\partial J_B}{\partial x} \quad 34$$

$$\frac{J_2 - J_1}{\partial x} = \frac{\partial J}{\partial x} \quad 35$$

$$\frac{\partial C_B}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial x} \left( -D_B \frac{\partial C_B}{\partial x} \right) \quad 36$$

$$\frac{\partial C_B}{\partial t} = D_B \frac{\partial^2 C_B}{\partial x^2} \quad \text{Segunda ley de Fick} \quad 37$$

El incremento y la disminución tienen el siguiente comportamiento:

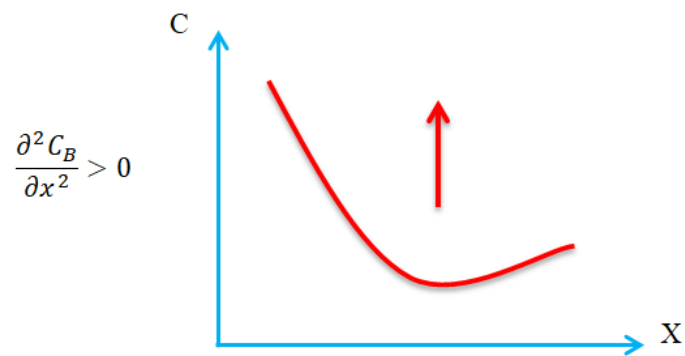


Figura 13. Gráfica del incremento de la concentración.

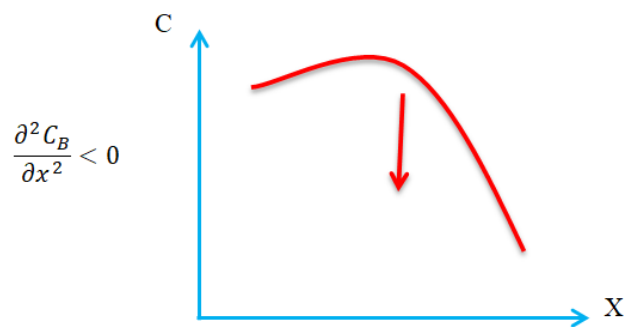


Figura 14. Gráfica de la disminución de la concentración.

Para un proceso de homogenización:

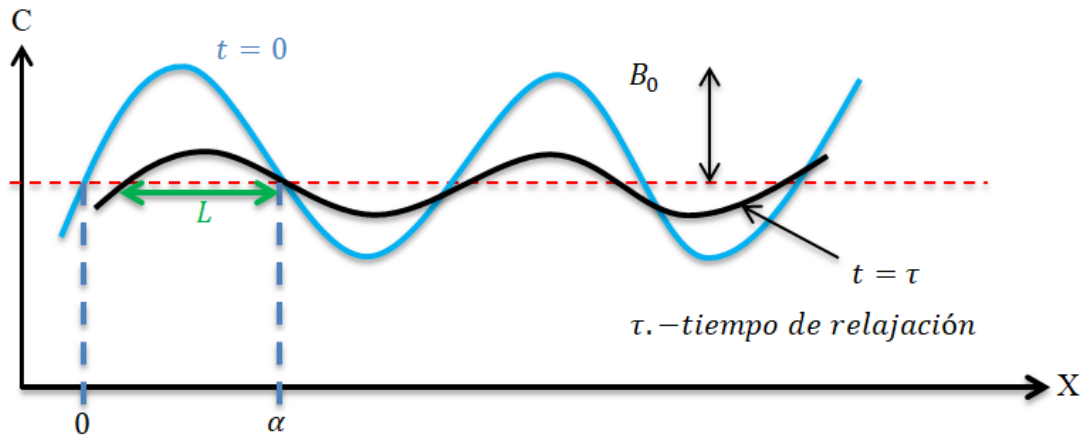


Figura 15. Homogenización.

Entre 0 y L → La concentración disminuye

$$\frac{\partial^2 C_B}{\partial x^2} < 0 \quad 38$$

Entre L y  $\partial l$  → La concentración aumenta

$$\frac{\partial^2 C_B}{\partial x^2} > 0 \quad 39$$

0, l,  $\partial l$ , ... → La concentración no cambia

$$\frac{\partial^2 C_B}{\partial x^2} = 0 \quad 40$$

$$t = 0 \quad 41$$

$$C = \tau + \beta_0 \sin \frac{\pi x}{l} \quad 42$$

$$C = \bar{C} + \beta_0 \sin \frac{\pi x}{l} \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \quad 43$$

$$\tau = \frac{l^2}{\pi^2 D} \quad 44$$

Para  $t(\beta)$

$$\beta = \beta_0 \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right)$$

45

La concentración inicial es la concentración en el volumen.

Para el sobre envejecimiento se tiene que:

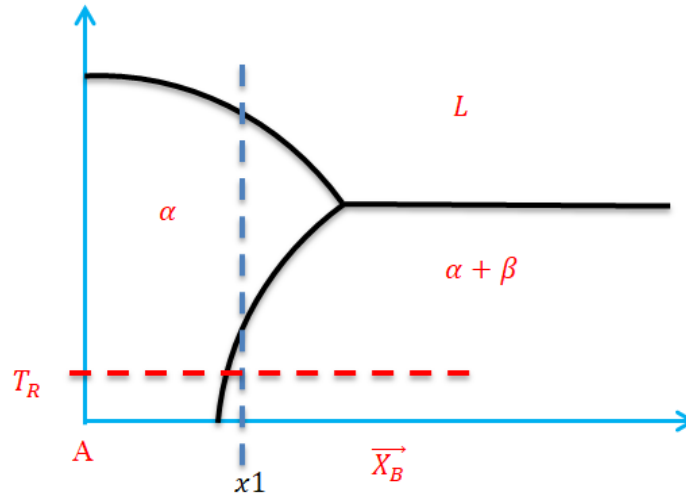


Figura 16. Sobre envejecimiento

Los átomos de una zona se van a mover a otra zona de la que se esperaba a causa del sobrecalentamiento.

### Martensita

La fase martensítica no es un proceso difusivo. Esta es una fase metaestable que se obtiene incrementando la temperatura y enfriando súbitamente. La martensita es frágil por lo mismo que es una fase metaestable (no está en equilibrio).

### Función error

$$\frac{\partial C_B}{\partial t} = D_B \frac{\partial^2 C_B}{\partial x^2}$$

46

$$C_B(x = 0) = C_s$$

$C_s$ : Concentración en la superficie.

$$C_B(x = \infty) = C_o \quad C_o: \text{Concentración original.}$$

Solución para las condiciones de frontera. (Función error (*erf*)).

$$C = C_s - (C_s - C_o) \operatorname{erf} \left( \frac{x}{2\sqrt{D_t}} \right) \quad 47$$

$$\operatorname{erf}(z) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^z \exp(-y^2) dy \quad 48$$

### Difusión sustitucional

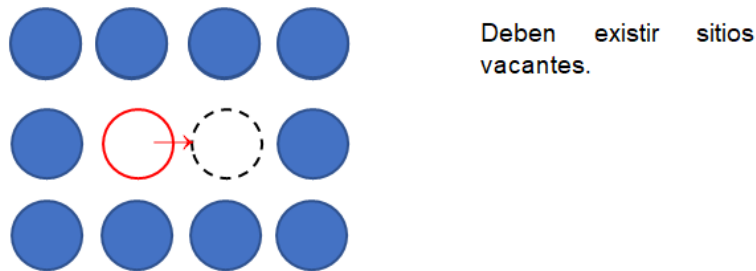


Figura 17. Esquema difusión sustitucional

$$D_A'' = fD_A = fx^2\Gamma\frac{1}{6} \quad f: \text{Factor de correlación, } 0 < f < 1 \text{ (muy cercano a 1)}$$

$$N_v = N \exp \left[ \frac{-\Delta H_v}{KT} \right] \quad 49$$

La probabilidad de tener un brinco satisfactorio es:

$$\Gamma_t = \nu \exp \left[ \frac{-\Delta G_m}{RT} \right] \quad 50$$

Donde:

$\Delta G_m \rightarrow$  Energía de activación para la migración.

$Z \rightarrow$  Número total de sitios vecinos.

$x_v \rightarrow$  Probabilidad de tener un sitio vacante.

$$\Gamma_s = Z \nu x_v \exp \left[ \frac{-\Delta G_m}{RT} \right] \quad 51$$

$$x_v^2 = \exp \left[ \frac{-\Delta G_v}{RT} \right] \quad 52$$

$$D_A = \frac{1}{6} \alpha^2 Z v \exp \left[ \frac{-(\Delta G_m + \Delta G_v)}{RT} \right] \quad 53$$

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S \quad 54$$

$$D_A = \frac{1}{6} \alpha^2 Z v \exp \left[ \frac{(\Delta G_m + \Delta G_v)}{R} \right] \exp \left[ \frac{-(\Delta H_m + \Delta H_v)}{RT} \right] \quad 55$$

$$D_0 = \frac{1}{6} \alpha^2 Z v \exp \left[ \frac{(\Delta G_m + \Delta G_v)}{R} \right] \quad 56$$

$$D_A = D_0 \exp \left[ \frac{-Q_{SD}}{RT} \right] \rightarrow Q_{SD} = \Delta H_m + \Delta H_v \quad 57$$

$Q_{SD}$ .-Energía de activación.

$$J = -D \frac{\partial C}{\partial x} \quad 58$$

Se tienen átomos de la red y átomos sustitucionales

$$J_A = -D \frac{\partial C_A}{\partial x} \quad J_B = -D \frac{\partial C_B}{\partial x} \quad 59$$

$$C_o = C_A + C_B \quad 60$$

Donde:

$C_o$ : Concentración total.

$C_A$ : Concentración en A.

$C_B$ : Concentración en B.

$$\frac{\partial C_A}{\partial x} = - \frac{\partial C_B}{\partial x} \quad 61$$

Por lo que se tiene:

$$J_A = -D_A \frac{\partial C_A}{\partial x} \quad 62$$

$$J_B = D_A \frac{\partial C_A}{\partial x} \quad 63$$

Primera ley de Fick para difusión sustitucional.

Esto es:  $D_A > D_B$

$|J_A| > |J_B|$ , los brincos se dan del sitio A al sitio B.

$$J_v = -J_A - J_B \quad 64$$

$$J_v = (D_A - D_B) \frac{\partial C_A}{\partial x} \quad \text{Movilidad de los sitios vacantes.} \quad 65$$

## Resumen

Se ha visto que los defectos puntuales, desempeñan un papel fundamental en el movimiento de los átomos durante la difusión en estado sólido. La formulación matemática de la difusión permite una descripción relativamente precisa de los perfiles de concentración química de las especies que se difunden. En el caso de unas geometrías sencillas, el perfil de concentración se aproxima a una forma lineal tras un tiempo relativamente largo. Esta difusión estacionaria está bien representada por el transporte de masa a través de membranas delgadas.

En el caso de materiales policristalinos de grano fino o de polvos, el transporte de materia puede estar dominado por la difusión a través del borde de grano o por la difusión superficial, respectivamente.

## Referencias

- Serrano, C, García, E, Orozco, J, Calispa, M, *Introducción a los materiales utilizados en la ingeniería mecánica y eléctrica*, 1ª ed., p 115-116]
- Haasen, P. (2003). *Physical metallurgy*. Cambridge: Cambridge University Press.