

eman ta zabal zazu



Universidad del  
País Vasco

Euskal Herriko  
Unibertsitatea

OCW  
OpenCourseWare

2018

# INTRODUCCIÓN A LA CIENCIA DE LOS MATERIALES Y SUS PROPIEDADES (I)

Ane Miren García Romero  
Nuria Monasterio Guisasola

## TEMA 5: DIFUSIÓN EN SÓLIDOS

### OBJETIVOS

- Describir la cinética en los procesos sólidos que implican movimientos de átomos en un estado sólido con base en una relación de Boltzmann. Explicar el concepto de energía de activación,  $E^*$ , y determinar la fracción de átomos o moléculas que tienen una energía mayor a  $E^*$  a una temperatura determinada
- Describir el efecto de la temperatura en las velocidades de reacción con base en la ecuación de velocidad de Arrhenius
- Describir los dos mecanismos principales de la difusión.
- Explicar los distintos aspectos que pueden ser la causa de porqué la difusión sólida es más rápida en unos u otros casos.
- Distinguir entre difusión en estado estacionario y en estado no estacionario y aplicar la primera y segunda leyes de Fick para la solución de problemas relacionados con la difusión.
- Describir las aplicaciones industriales del proceso de difusión.

### ÍNDICE

- 5.1- Introducción. ¿Qué es la difusión?
- 5.2- Mecanismos de difusión
  - 5.2.1- Difusión por vacantes
  - 5.2.3- Difusión intersticial
- 5.3- La energía de activación
- 5.4- Relación entre la velocidad de difusión y la temperatura
- 5.5- Difusión en estado estacionario: la 1ª ley de Fick
- 5.6- El coeficiente de Difusión
- 5.7- Difusión en estado no estacionario: la 2ª ley de Fick
- 5.8- Procesos que tienen lugar por difusión

### RECURSOS ADICIONALES RECOMENDADOS

<http://www.doitpoms.ac.uk/tlplib/diffusion/temperature.php>

[https://www.doitpoms.ac.uk/tlplib/diffusion/diffusion\\_mechanism.php](https://www.doitpoms.ac.uk/tlplib/diffusion/diffusion_mechanism.php)

La autoría de las imágenes que contiene este documento, así como las referencias bibliográficas, se incluyen en la última página.

## 5.1 INTRODUCCIÓN. ¿QUÉ ES LA DIFUSIÓN?

Difusión es el transporte o movimiento de la materia dentro de la materia. La difusión está promovida por la existencia de gradientes composicionales dentro de la materia. Igual que cuando existe un gradiente de T el calor fluye desde la zona más caliente a la más fría hasta que ambas zonas se igualan en la temperatura y el sistema alcanza el equilibrio térmico, lo mismo ocurre con otros parámetros o variables del sistema.

Cuando existe un gradiente composicional, si los átomos tienen suficiente energía para moverse, se moverán con el fin de anular dicho gradiente composicional y alcanzar el equilibrio.

### TODO SISTEMA TIENDE AL EQUILIBRIO

En un sistema en el que haya un **gradiente de concentración** de un elemento dado entre dos zonas, si los átomos pueden moverse, lo harán para igualar la concentración del elemento en todos sus puntos. Para ello, **los átomos se moverán desde donde tienen mayor concentración hacia donde se encuentran en menor concentración**. A este movimiento se le conoce como difusión.

La difusión de moléculas o átomos gaseosos en los gases es un proceso muy rápido, y con poca dependencia de la Temperatura.

La difusión de átomos o moléculas en líquidos es menos rápida que la de los gases, y es dependiente de la temperatura. Cuanto mayor es la temperatura más rápida es la velocidad de difusión.

En el estado sólido también existe difusión. En este estado la Temperatura es determinante para que los átomos puedan moverse dentro del sólido.

CO<sub>2</sub> en Aire  
Vino en Agua  
Cobre en Níquel

↑  
Velocidad  
de  
Difusión

↑  
Difusión de un gas en un gas  
Difusión de un líquido en un líquido  
Difusión de un sólido en un sólido

La velocidad a la que la difusión tiene lugar depende del grado de empaquetamiento atómico del material, por eso en los gases es muy grande y en los sólidos muy pequeña.

**REQUISITOS** para que los átomos se muevan de un lugar a otro dentro del sólido:

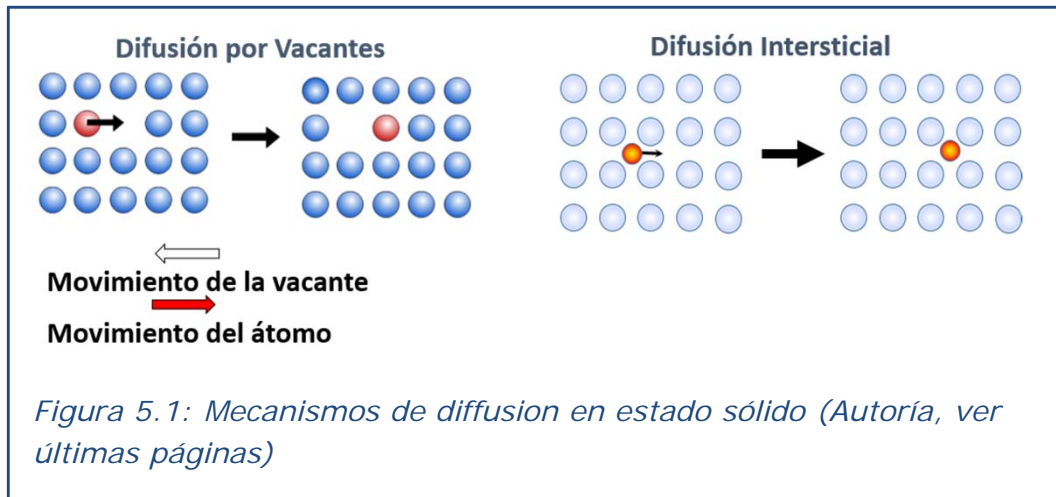
- ❖ Que haya un lugar vecino vacío → es decir, debe haber **VACANTES o HUECOS INTERSTICIALES**
- ❖ Tener la energía suficiente para romper los enlaces y distorsionar la red durante el movimiento. Esta energía básicamente consiste en “energía vibratoria”. La vibración de los átomos se incrementa con energía térmica. Es decir, cuanto mayor es la temperatura mayor es la vibración de los átomos y mayor será la difusión.

**Energía vibratoria → Temperatura**

**Cuanto mayor es la temperatura mayor es la velocidad de difusión**

## 5.2 MECANISMOS DE DIFUSIÓN

El fenómeno de **DIFUSIÓN** de los átomos en el estado **SÓLIDO** puede tener lugar por dos mecanismos básicos: La difusión por vacantes, y la difusión intersticial. Las vacantes son una imperfección de la red cristalina cuya existencia permite que tenga lugar la difusión. Los átomos extremadamente pequeños (C, H, N, O) son capaces de moverse por los intersticios.

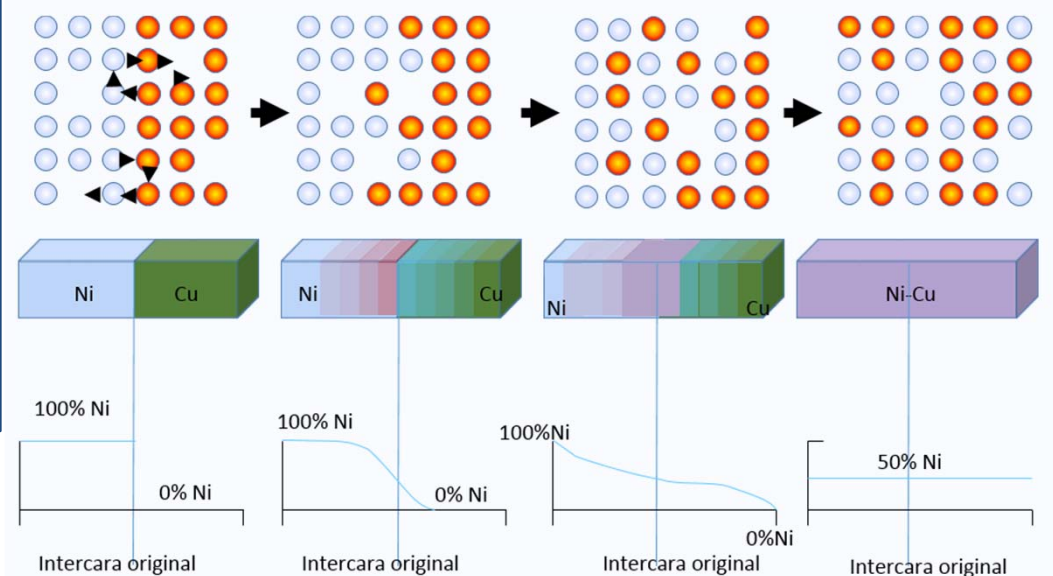


### 5.2.1 DIFUSIÓN POR VACANTES = DIFUSIÓN SUSTITUCIONAL

Las vacantes están presentes en todas las redes cristalinas. El porcentaje de vacantes en una red depende de la temperatura, ya que calentando el material se producen vacantes **POR DIFUSIÓN** → Para producir una vacante se debe desplazar un átomo o ión de su posición en la red.

La mayoría de metales cuando alcanzan **la temperatura de fusión tienen un porcentaje de vacantes ~ 0,01%: es decir, hay una vacante por cada 10.000 posiciones de red ocupadas.**

La difusión por vacantes tiene lugar cuando un átomo pasa de una posición reticular a una posición contigua que estaba vacante. Se le denomina también difusión sustitucional, porque habitualmente conduce a que al finalizar se obtiene una red cristalina en la que átomos de un elemento han sido sustituidos por otro elemento: Se finaliza con una aleación monofásica, como por ejemplo el caso del Cu en Ni que se muestra en la figura 5.2



### LA DIFUSIÓN EN COMPUESTOS IÓNICOS

Se trata de un tipo concreto de difusión por vacantes. Los sólidos iónicos están compuestos de aniones y cationes. Los aniones sólo pueden viajar a través de vacantes aniónicas. Los cationes sólo

## 5.2 MECANISMOS DE DIFUSIÓN

pueden viajar a través de vacantes catiónicas. **Los cationes son más pequeños que los aniones** → Los cationes se difunden más rápido en la red iónica. Cuanto más pequeños sean más rápido viajarán, pero la neutralidad eléctrica debe ser garantizada → Por ello, la velocidad de difusión la determinan los aniones, porque son los más grandes y lentos.

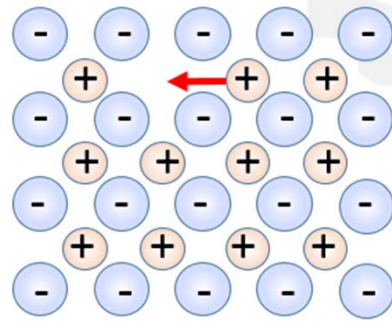


Figura 5.3: Difusión en sólidos iónicos (Autoría, ver últimas páginas)

### 5.2.2 DIFUSIÓN INTERSTICIAL

Se trata del movimiento de átomos de pequeño tamaño, tan pequeños como para caber en los huecos que quedan en las redes cristalinas. Habitualmente se trata de átomos de :

**H, C, N y O.**

Como son átomos muy pequeños y el número de huecos es muy grande, la difusión intersticial es muy rápida.

La difusión intersticial es el mecanismo que se emplea en los procesos de nitruración, carburación etc., para endurecimiento superficial de los **ACEROS**.

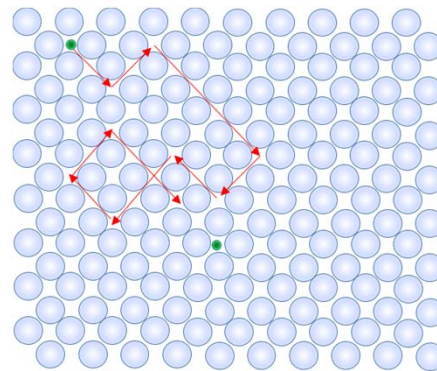


Figura 5.4: Difusión intersticial (Autoría, ver últimas páginas)

## 5.3 LA ENERGÍA DE ACTIVACIÓN, Q

Muchos de los procesos involucrados en la producción y utilización de los materiales de ingeniería tienen relación con la velocidad a que los átomos se mueven en estado sólido. En muchos de estos procesos tienen lugar reacciones en estado sólido que implican reacomodos espontáneos de los átomos a posiciones atómicas nuevas y más estables. Para que estas reacciones tengan lugar desde el estado inicial hasta el estado final, los átomos reaccionantes deben tener suficiente energía para superar una barrera de energía de activación. La energía adicional requerida por encima de la energía media de los átomos se llama **energía de activación Q, y se mide generalmente en julios/mol o en calorías/mol.**

**La energía de activación no se almacena en el material ► el material la usa y luego la devuelve!!. El estado energético del material al inicio y al finalizar el proceso de difusión son en principio iguales**

### Generalmente:

- Cuanto mayor es la energía de activación, más lenta es la difusión.
- La energía de activación es muy superior en el caso de la difusión por vacantes frente a la de la difusión intersticial.
- La energía de activación para movimiento de átomos/iones en redes iónicas y covalentes es muy superior a la necesaria en redes metálicas

### 5.3 LA ENERGÍA DE ACTIVACIÓN, Q

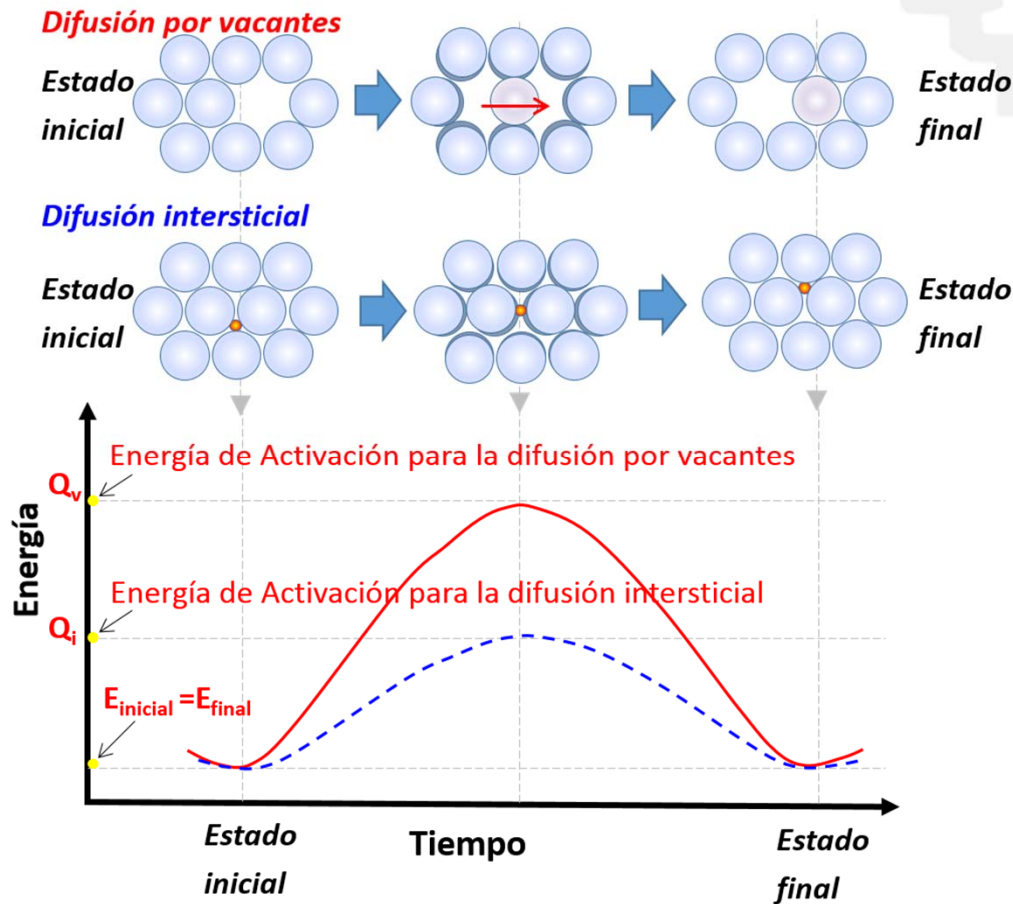


Figura 5.5: La energía de activación para producir difusión por mecanismo intersticial es muy inferior a la necesaria para producir difusión por vacantes. En ambos casos, el estado energético inicial y final del material, tras el proceso de difusión, son el mismo. (Autoría, ver últimas páginas)

Tabla 5.1: La energía de activación para distintos pares soluto/red anfitriona. En rojo, valores correspondientes a difusión en redes con enlaces covalentes. En azul, valores correspondientes a difusión en redes con enlaces iónicos. (Autoría, ver últimas páginas)

Tipo de Difusión	Elemento que se difunde	Red anfitriona en la que se difunde	Energía de activación, Q (cal/mol)
Intersticial	C	Fe (FCC)	32900
	C	Fe (BCC)	20900
	N	Fe (FCC)	34600
	N	Fe (BCC)	18300
	H	Fe (FCC)	10300
	H	Fe (BCC)	3600
Vacantes	Pb	Pb (FCC)	25900
	Al	Al (FCC)	32200
	Cu	Cu (FCC)	49300
	Fe	Fe (FCC)	66700
	Zn	Zn (HCP)	21800
	Mg	Mg (HCP)	32200
	Fe	Fe (BCC)	58900
	W	W (BCC)	143300
	Si	Si (covalente)	110000
	C	C (covalente)	163000
Difusión Sustitucional	Ni	Cu (FCC)	57900
	Cu	Ni (FCC)	61500
	Zn	Cu (FCC)	43900
	Ni	Fe (FCC)	64000
	Au	Ag (FCC)	45500
	Ag	Au (FCC)	40200
	Al	Cu (FCC)	39500
	Al	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (iónica)	114000
	O	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (iónica)	152000
	Mg	MgO (iónica)	79000
	O	MgO (iónica)	82100



## 5.4 RELACIÓN ENTRE LA VELOCIDAD DE DIFUSIÓN Y LA TEMPERATURA

La **Difusión se activa con la Temperatura**: cuanto mayor es la T, mayor es el número de átomos que alcanzan la Energía de Activación y se mueven → la difusión es más rápida.

**Arrhenius**, un químico sueco, encontró que la velocidad de muchas reacciones y procesos químicos aumentaba exponencialmente con la temperatura, y determinó la ecuación que gobernaba esos procesos:

$$V_{\text{difusión}} = \text{cte} * e^{(-Q / R * T)}$$

La difusión, la cantidad de átomos que se difunden por unidad de tiempo y espacio, aumenta exponencialmente con la Temperatura → sigue una ley de Arrhenius. Los procesos que siguen la ley de Arrhenius son procesos controlados por difusión.

**Boltzmann**, un físico austriaco contemporáneo de Arrhenius, llegó a la misma ecuación por un camino distinto.

$$V_{\text{difusión}} = \exp(-Q / K.T)$$

**Q** = energía de activación

**K** = Cte. de Boltzman

**R** = Cte. gases perfectos

**R = K = Cte. de Boltzman = Cte. gases perfectos = (1.38 x 10<sup>-23</sup> J/atom-K ó 8.62x10<sup>-5</sup> eV/atom-K)**

$$R = 0,08205746 \left[ \frac{\text{atm} \cdot \text{L}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \right] = 62,36367 \left[ \frac{\text{mmHg} \cdot \text{L}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \right] = 1,987207 \left[ \frac{\text{cal}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \right] = 8,314472 \left[ \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \right]$$

Como mejor se pueden interpretar estas ecuaciones es mediante su representación gráfica (Fig. 5.6):

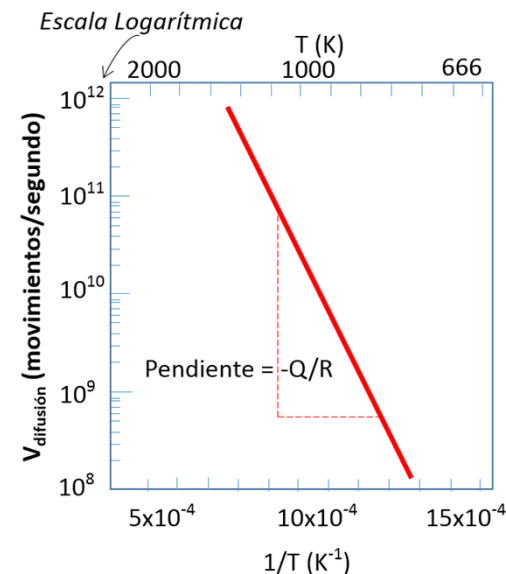
La representación gráfica se realiza tras tomar logaritmos →

$\ln V_{\text{dif}} = (-Q / K) * (1 / T) * \ln e$  → dado que Q / K es una constante para cada par de difusión, se representa  $\ln V_{\text{dif}}$  versus  $(1 / T)$ .

El eje X muestra 1/T, es decir T<sup>-1</sup>.

El eje Y muestra la velocidad de difusión, en escala logarítmica.

Habitualmente la zona superior de la gráfica se suele incluir una escala con los valores netos de T. La Temperatura aumenta hacia la izda. de modo incremental no lineal.



Los datos se ajustan a una línea recta. Esto significa que la velocidad de difusión aumenta exponencialmente con la T.

La pendiente de la recta es la energía de activación Q (dividida por R) = - Q / R = - Q / K

Figura 5.6: Representación gráfica de la ecuación de Arrhenius. (Autoría, ver últimas páginas)

## 5.5 DIFUSIÓN EN ESTADO ESTACIONARIO: 1ª LEY DE FICK

### DIFUSIÓN EN ESTADO ESTACIONARIO

Un elemento dado se difunde de un punto a otro cuando existe una diferencia de concentración del mismo entre ambos puntos.

**Si tenemos átomos de un elemento a ambos lados de una superficie:**

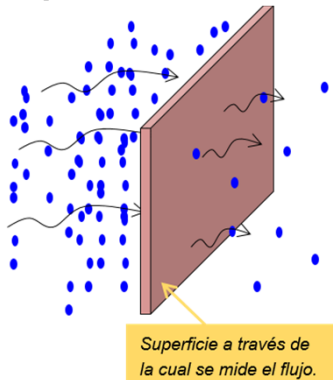


Figura 5.7: Difusión a través de una membrana (Autoría, ver últimas páginas)

¿Como se cuantifica la difusión, la velocidad de difusión?: POR EL FLUJO DE ÁTOMOS, J

$$J = \frac{M}{A * t} = \frac{1}{A} * \frac{dM}{dt}$$

**M**=cantidad de átomos que atraviesan un área dado

**A**= área transversal que atraviesan los átomos

**t**= tiempo de medida

### FLUJO DE DIFUSIÓN

Es el nº átomos que se difunden a través de una unidad de área en un momento dado. En el dibujo expuesto, sería el número de átomos que atraviesan la superficie dibujada en cada segundo.  $J =$  Flujo de difusión = masa (o moles) que se difunden por unidad de tiempo y por unidad de área  $\rightarrow$   $kg/m^2 \cdot s$  ó también  $mol/cm^2 \cdot s$

Al elemento que se difunde se le llama **SOLUTO**.

El flujo de átomos de un elemento dado, J, que se difunden a través de una superficie, A, depende de la diferencia de concentración de dicho elemento a ambos lados de dicha superficie: **Es directamente proporcional al gradiente de concentración**. Esta es la primera ley de Fick

$$\text{LA PRIMERA LEY DE FICK} \rightarrow J = -D * \left( \frac{dC}{dx} \right)$$

### GRADIENTE DE CONCENTRACIÓN

Es la diferencia de concentración de átomos del soluto entre dos puntos separados una distancia  $\Delta x$ . Se mide en (átomos /  $cm^3$ ) / cm ó en %átomos / cm.

El gradiente de concentración =  $\Delta C / \Delta x = dC / dx$ .

□ El gradiente de concentración del soluto es la fuerza impulsora del proceso de difusión: Existe difusión porque hay un gradiente de concentración

❖ **D = cte. de proporcionalidad = COEFICIENTE DE DIFUSIÓN**

❖ **D = Se expresa en  $m^2/s$**

❖ **Cuanto mayor es D, mayor es la velocidad de Difusión**



## 5.6 EL COEFICIENTE DE DIFUSIÓN

Circunscribiéndonos a la difusión en estado sólido, el **Coefficiente de Difusión, D**, es un parámetro que depende de:

- 1- El material que se difunde (soluto)
- 2- La red cristalina anfitriona en la que se difunde
- 3- La temperatura a la que tiene lugar el proceso

Para cada par “soluto - red cristalina anfitriona”, el Coeficiente de Difusión varía con la temperatura siguiendo una ley exponencial.

**D** = Varía con la Temperatura según la ecuación de Arrhenius-Boltzmann  $D = D_0 \cdot \exp(-Q / R \cdot T)$

$R$  = Cte. de los gases perfectos,  $Q$  = Energía de activación

$D_0$  es una constante para cada par soluto-red anfitriona, y generalmente depende únicamente de las características del átomo que se difunde y de los parámetros de la red cristalina en que se difunde.

Es decir, la velocidad de difusión es:

- Directamente proporcional al gradiente de concentración (1ª ley de Fick) →
- Exponencialmente proporcional a la temperatura (que entra en la ley de Fick por medio del coeficiente de difusión)

$$J = -D \cdot \left( \frac{dC}{dx} \right)$$

$$D = D_0 \cdot e^{-\left( \frac{Q}{R \cdot T} \right)}$$

**D** = depende de la **Temperatura**.

**D** = Depende de la naturaleza del **soluto** y de la **red** en que se difunde (a través de la energía de activación **Q** y de un parámetro constante para cada par soluto/red, denominado factor de frecuencia, **D<sub>0</sub>**)

**D** = Generalmente **no depende** de la **concentración** del soluto

**D** = Se expresa en m<sup>2</sup>/s, en cm<sup>2</sup>/s, en cm<sup>2</sup>/min...

Los coeficientes de difusión de diversos procesos habituales han sido determinados y suelen representarse gráficamente en función de la T, tomando la forma que se ha visto en páginas precedentes, y que se muestra nuevamente en la figura 5.8. Mediante la representación gráfica es fácil comparar la velocidad de difusión relativa entre ellos a distintas temperaturas, y se puede conocer cuales serán importantes a un T dada, y cuales no. Hay un número grande de procesos industriales que se basan en la difusión.

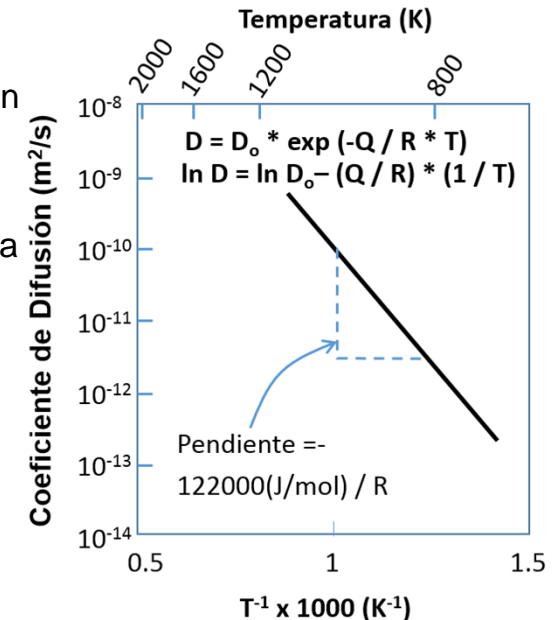


Figura 5.8: Representación gráfica de la variación de un coeficiente de difusión con la temperatura (Autoría, ver últimas páginas)

## 5.6 EL COEFICIENTE DE DIFUSIÓN

Tabla 5.2: Datos para cálculo del Coeficiente de Difusión de algunos pares no metálicos importantes. (Autoría, ver últimas páginas)

Coeficiente de Difusión $D = D_0 \exp(-Q/RT)$				
Soluto	Red anfitriona	$D_0$ (m <sup>2</sup> /s)	Q (kJ/mol)	Q (kcal/mol)
Al	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,8x10 <sup>-3</sup>	477	114
O	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,19	636	152
Mg	MgO	24,9x10 <sup>-6</sup>	330	79
O	MgO	4,3x10 <sup>-9</sup>	344	82,1
Ni	MgO	1,8x10 <sup>-9</sup>	202	48,3
Si	Si	0,18	460	110
Ge	Ge	1,08x10 <sup>-3</sup>	291	69,6
B	Ge	1,1x10 <sup>3</sup>	439	105

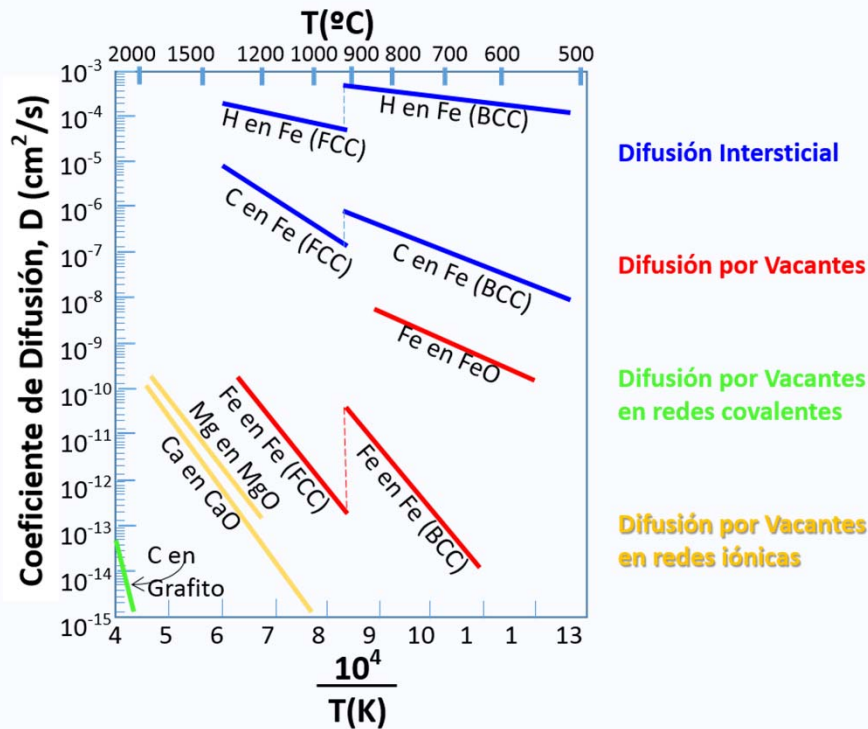
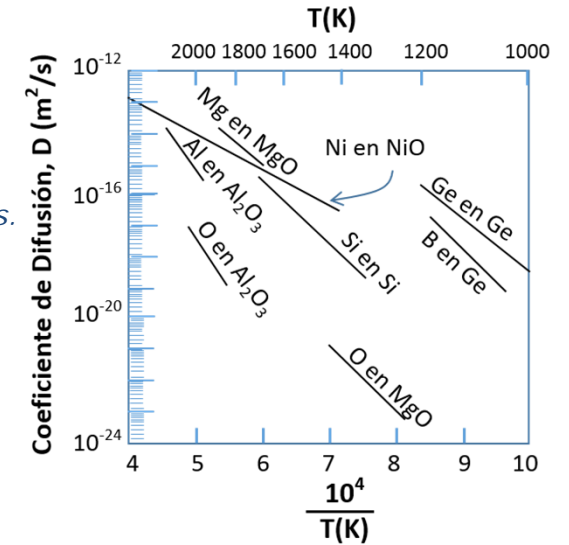


Figura 5.9: Coeficiente de difusión versus temperature de algunos pares soluto-red anfitriona habituales en procesos industriales. (Autoría, ver últimas páginas)

Figura 5.10: Variación del coeficiente de difusión con la temperature de diversos pares soluto-red anfitriona en compuestos iónicos y covalentes. (Autoría, ver últimas páginas)



Los átomos que se encuentran en la superficie de un grano se mueven rápidamente a través de las vacantes en los límites de grano, mientras que si lo hacen en el interior de la red cristalina, la difusión es mucho más lenta.

- La difusión a través de **una superficie** es muy rápida.
- A través de **los límites de grano** la difusión es también bastante rápida.
- La difusión a través de **la red cristalina** sólida es muy lenta y requiere una elevada temperatura.

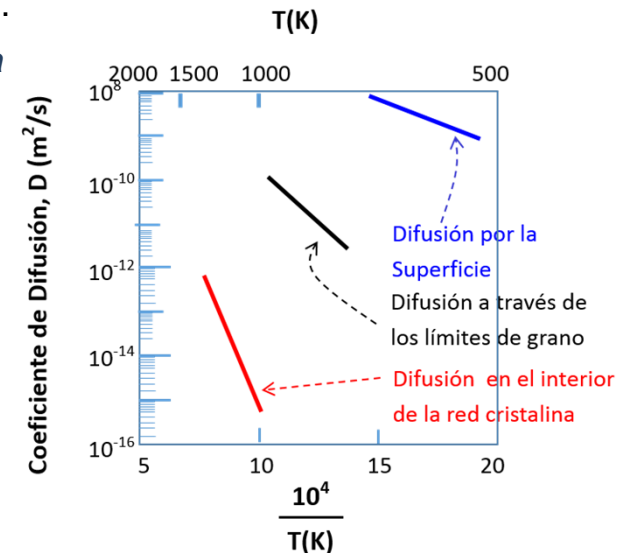


Figura 5.11: Variación genérica del coeficiente de difusión a través de distintos aspectos microestructurales con la temperature (Autoría, ver últimas páginas)

## 5.7 DIFUSIÓN EN ESTADO NO ESTACIONARIO: LA 2ª LEY DE FICK

La mayoría de procesos industriales y naturales no son estacionarios: El gradiente de concentración disminuye según avanza el tiempo. Tomando como ejemplo un bloque de Ni y uno de Cu, puestos en contacto a elevada temperatura, el proceso de difusión que tendrá lugar se esquematiza en la figura 5.12.

Se define una intercara dentro del bloque de Ni en la cual monitorizar la variación de la concentración de Cobre a lo largo del tiempo de proceso. Por ejemplo, la intercara transversal marcada con la línea punteada en azul. En un momento dado,  $t_1$ , la difusión transcurrida ha producido una concentración de cobre del 30% en dicha intercara.

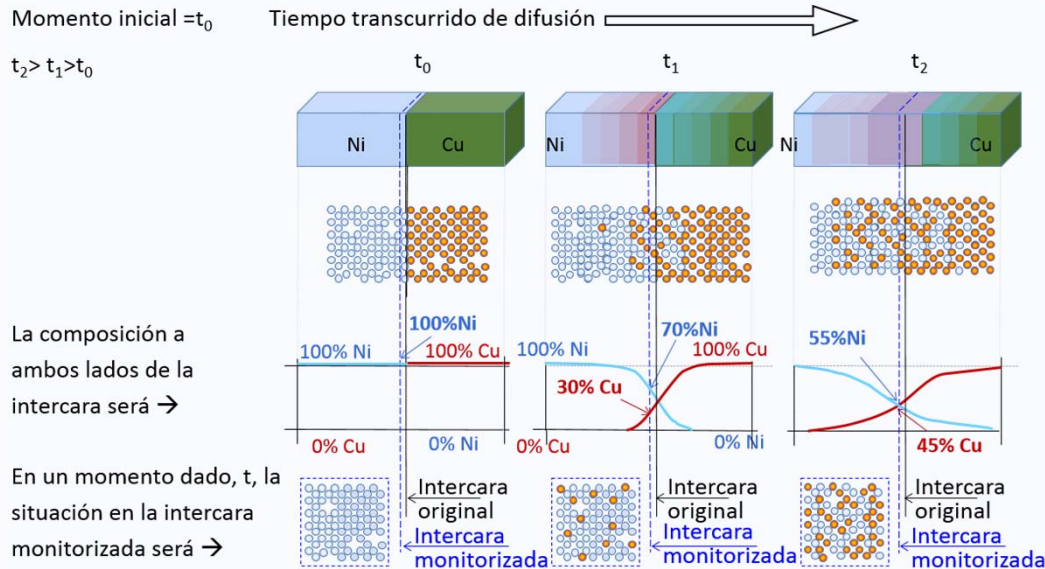


Figura 5.12: Esquema del proceso de difusión entre un bloque de Cu y uno de Ni puestos en contacto a alta temperatura. (Autoría, ver últimas páginas)

Tras un tiempo  $t_2$  ( $>t_1>t_0$ ), la concentración de cobre en la intercara monitorizada es del 45%.

Según el proceso transcurre, la diferencia de concentración en Cu entre la intercara original y la zona más alejada de la probeta es gradualmente menor → la velocidad de difusión se va haciendo más lenta de manera continua y gradual.

**La velocidad a la que cambia la composición es directamente proporcional a la diferencia de concentración en cada momento**

- Al inicio el gradiente de concentración es muy grande y la velocidad de difusión también.
- Al cabo de un tiempo, cuando ya hemos tenido una importante difusión de átomos, el gradiente disminuye, y con ello la velocidad de difusión.
- El grado de variación de la velocidad viene definido por:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \partial [ D * (\frac{\partial C}{\partial x}) ] / \partial x$$

Que en el caso de que D no sea función de la concentración (es lo habitual), se queda reducido a:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D * \frac{\partial^2 (C)}{\partial x^2}$$

## 5.7 DIFUSIÓN EN ESTADO NO ESTACIONARIO: LA 2ª LEY DE FICK

### LA SEGUNDA LEY DE FICK

Si el coeficiente de difusión es independiente de la composición  
→ **El flujo de difusión** en un instante dado será:

$$J = D * \partial^2 (C) / \partial x^2$$

La resolución de la 2ª ley de Fick es muy compleja y no es útil resolverla de forma genérica. Normalmente se resuelve con condiciones de contorno definidas, y realizando varias asunciones y simplificaciones. Se pueden ver excelentes animaciones y las ecuaciones que resultan en distintos casos en:

<http://www.doitpoms.ac.uk/tlplib/diffusion/fick2.php>

#### ASUNCIONES Y SIMPLIFICACIONES HABITUALES PARA LA RESOLUCIÓN DE LA 2ª LEY DE FICK EN MUCHAS APLICACIONES INDUSTRIALES:

1. Antes de iniciarse la difusión, la concentración de soluto en el material anfitrión ( $C_0$ ) es uniforme en todo el volumen
2. La superficie del sólido se considera el punto cero para el proceso de difusión. La distancia desde este hacia el interior del sólido se considera positiva
3. El instante en que el proceso de difusión comienza se considera tiempo=0.

4. Una barra sólida se considera semi-infinita si ningún átomo del soluto alcanza el final de la misma durante el tiempo que dure el proceso de difusión.
5. Una barra sólida de longitud  $\ell$  se considera semi-infinita si se cumple que  $\ell > (D.t)^{1/2}$  donde  $D$ =coeficiente de difusión,  $t$ =duración del proceso.

La resolución de la ecuación con estas condiciones de contorno conduce a una ecuación en la cual participa una función matemática conocida como función de error Gaussiana, genéricamente simbolizada como **erf (z)**.

$$\partial C / \partial t = D \cdot \partial^2 (C) / \partial x^2$$



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

**Erf ( z )** es la función Gaussiana de error. Es una función matemática conocida.

**t** es el tiempo de proceso.

**C<sub>s</sub>** es la concentración del soluto en la intercara, donde mas elemento a difundir tenemos.

**C<sub>0</sub>** es la concentración inicial del soluto en un punto situado a una distancia  $x$  de la intercara

**C<sub>x</sub>** es la concentración del soluto a una distancia  $x$  de la intercara después de transcurrido un tiempo  $t$

**D** es el coeficiente de difusión del proceso a la temperatura de trabajo

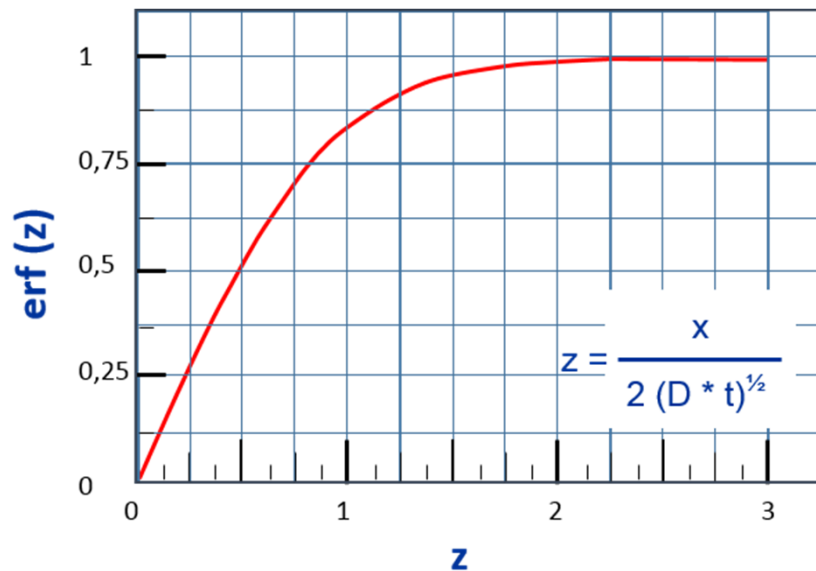
**x** es la distancia entre la superficie del sólido y el punto en que se monitoriza el proceso de difusión

## 5.7 DIFUSIÓN EN ESTADO NO ESTACIONARIO: LA 2ª LEY DE FICK

**erf(z)** es un “artefacto matemático”. En el proceso de difusión, la variable **z** equivale a:

$$z = \frac{x}{2\sqrt{D \cdot t}}$$

Esta función **erf(z)** se encuentra resuelta matemáticamente y se conoce el valor que reporta para cada posible valor de **z**. El resultado de **erf(z)** para cada valor de **z** se encuentra tabulado y graficado, pudiendo obtenerse de distintas fuentes bibliográficas, así como de internet. La figura 5.13 es la resolución gráfica de los datos tabulados en la Tabla 5.3.



Resolución de erf(z) versus z para valores de Z>0

Figura 5.13: Representación gráfica de la función gaussiana de error erf(z) versus z para valores de z>0 (Autoría, ver últimas páginas)

Tabla 5.3: Valores de la función de error gaussiana erf(z) versus z. (Autoría, ver últimas páginas)

Table 5.1 Tabulation of Error Function Values

z	erf(z)	z	erf(z)	z	erf(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	0.85	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

Con este tipo de soluciones matemáticas se pueden calcular las condiciones de tratamiento térmico y puesta a punto de diversos procesos metalúrgicos o industriales basados en difusión. Un ejemplo tradicional es la carburación y/o la carbonitruración de los aceros. La carburación consiste en conseguir que una zona superficial de un componente de acero se enriquezca con Carbono infiltrado en los huecos intersticiales. La gran cantidad de átomos de carbono en huecos intersticiales endurece mucho la superficie, la torna más rígida y resistente, aunque la fragiliza. Por esta razón no interesa que todo el componente tenga gran cantidad de carbono infiltrado. Normalmente los aceros se emplean con cantidades muy controladas de Carbono para tener buen comportamiento mecánico.

## 5.7 DIFUSIÓN EN ESTADO NO ESTACIONARIO: LA 2ª LEY DE FICK

Por ejemplo, un engranaje que se fabrique de un acero bajo en carbono, con una composición de 0,25% en peso de carbono, tendrá un buen comportamiento mecánico pero baja resistencia al desgaste superficial. Puede mejorarse este aspecto carburándolo. Para ello se debe introducir en un horno a una temperatura elevada y con una atmósfera rica en carbono.

Si el engranaje se carbura hasta tener un contenido de carbono de 0,8% a una profundidad de 0,5 mm se garantizará una buena resistencia al desgaste a la vez que se mantiene la buena ductilidad y tenacidad del engranaje. Si el proceso se lleva a cabo en un horno a 450°C con una atmósfera enriquecida en hidrocarburos, que rinde una concentración gaseosa de 1,2% de carbono, el tiempo necesario para obtener esa carburación se calcula de acuerdo a la 2ª ley de Fick, resolución de la función de error gaussiana:

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

→ El Coeficiente de Difusión del C en el Fe a la T de trabajo es de  $1,6 \times 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$ .

$$\begin{aligned} C_0 &= 0,25\% \text{ C} & C_x &= 0,8\% \text{ C} & D &= 1,6 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s} \\ C_s &= 1,2\% \text{ C} & x &= 5 \cdot 10^{-4} \text{ m} \end{aligned}$$

$$z = \frac{x}{2\sqrt{D \cdot t}} \quad \operatorname{erf}(z) = 1 - \frac{C_x - C_0}{C_s - C_0} = \frac{C_s - C_x}{C_s - C_0}$$

Sustituyendo por los valores correspondientes de  $C_0$ ,  $C_s$ ,  $C_x$  se obtiene que  $\operatorname{erf}(z) = 0.421$ . Se busca en la tabla 5.3 (los datos resueltos de la función gaussiana de error, R. Sadoway), o bien se puede obtener en la figura 5.13.

En la tabla 5.3 no se encuentra este valor. Tomando los valores directamente anterior y posterior →→→

Como se trata de un tramo muy pequeño se puede asumir una relación lineal en

ese pequeño tramo, tal como se puede apreciar observando la gráfica 5.13. De este modo, se puede extrapolar el valor de  $z$  que corresponde a un  $\operatorname{erf}(z) = 0,421$  (matemáticas básicas): →

$$(z - 0,35) / (0,4 - 0,35) = (0,421 - 0,3794) / (0,4284 - 0,3794) \rightarrow$$

$$z = 0,3920 \quad \text{Como: } z = \frac{x}{2\sqrt{D \cdot t}} = 0,3920$$

$$0,3920 = \frac{5 \cdot 10^{-4}}{2(1,6 \cdot 10^{-11} \cdot t)^{1/2}}$$

Sustituyendo en la ecuación el valor de  $D$  y de  $x$ , se calcula el tiempo,  $t$ .

El resultado en este caso es:  $t = 25400 \text{ s} = 7,1 \text{ h}$ .

La resolución podría haber realizado usando el gráfico de la figura 5.13, si bien la precisión será inferior a menos que se produzca el gráfico en unas dimensiones grandes.

Es necesario fijarse en las unidades de cada variable, y homogenizarlas cuando se inserten los valores en la fórmula, ya que el coeficiente de difusión se mide en ocasiones en  $\text{m}^2/\text{s}$ , mientras que en otras ocasiones se hace en  $\text{cm}^2/\text{min}$ , etc.

erf(z)	z
0,3794	0,35
<b>0,421</b>	<b>z?</b>
0,4284	0,40

## 5.8 PROCESOS QUE TIENEN LUGAR POR DIFUSIÓN

Entre los procesos industriales importantes basados en difusión se pueden citar los siguientes:

- ⇒ **Tratamientos térmicos**
- ⇒ **Soldadura por difusión**
- ⇒ **Sinterización**
- ⇒ **Producción de recubrimientos superficiales**

Además varios importantes procesos “naturales” y/o indeseados, también se basan en la difusión:

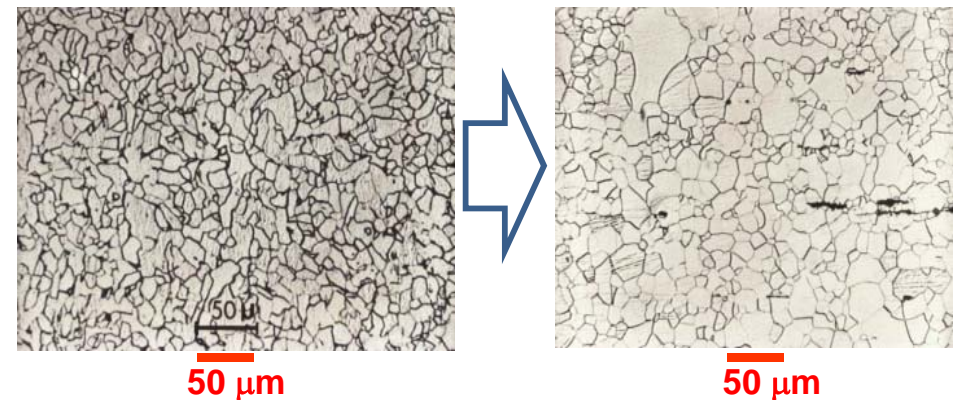
- ⇒ **Crecimiento de grano**
- ⇒ **Oxidación y Corrosión a alta temperatura**
- ⇒ .....

### CRECIMIENTO DE GRANO

Los límites de grano son zonas activadas energéticamente, ya que por un lado hay átomos que no tienen formados todos los enlaces posibles, y por otro lado, todos los elementos insolubles en la red cristalina se encuentran concentrados en los límites de grano.

Cuanta mayor superficie de límites de grano tengamos, mayor activación energética.

Si los granos crecen la superficie de límites de grano decrece, y por tanto el material se hace más estable. Pero para que este proceso ocurra, las vacantes, las dislocaciones, y los átomos insolubles deben moverse a través de los granos, para lo cual se necesita una gran energía de activación. La energía de activación necesaria se consigue con calor: Los tratamientos térmicos a elevada temperatura proporcionan la suficiente energía para que los límites de grano se muevan con el fin de disminuir la energía total del material. Cada material requiere un tiempo y temperatura diferentes, dependiendo de los parámetros de las leyes de Fick.



Microestructura Inicial

Microestructura tras el crecimiento de grano

*Figura 5.14: Todo material cristalino (aleaciones, cerámicas) sometido a una elevada temperatura sufre un engrosamiento del tamaño de grano (Autoría, ver últimas páginas)*

## 5.8 PROCESOS QUE TIENEN LUGAR POR DIFUSIÓN

### SINTERIZACIÓN

La sinterización es un proceso en cual partículas de material se prensan y compactan, elevando después (o a la vez) la temperatura lo suficiente para promover una unión de las partículas mediante mecanismos de difusión. Es **uno de los métodos mas habituales de producir cerámicas**. Es también un método habitual de producir algunos materiales/productos metálicos:

- Sinterizados de Cu para cojinetes y rodamientos.
- Sinterizados de metal duro (WC-Cr.....) para plaquitas de herramientas de corte

El proceso comienza por la difusión entre granos adyacentes, lo cual conduce a que unos granos crezcan mientras que otros disminuyen o incluso desaparecen. El aire atrapado va siendo gradualmente expulsado, por lo cual el tamaño final del componente es inferior al inicial. El proceso conlleva inexorablemente el crecimiento del tamaño de grano.

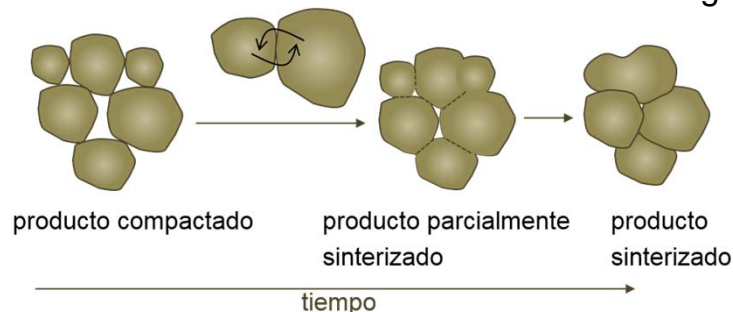


Figura 5.15: Proceso de sinterización. (Autoría, ver últimas páginas)

### RECUBRIMIENTOS SUPERFICIALES

Hay muchos tipos y procesos para producir recubrimientos superficiales sobre metales y aleaciones. Los recubrimientos pueden tener diferentes finalidades: mejorar la resistencia al desgaste, disminuir la corrosión, mejorar el aspecto,...etc.

Algunos de los recubrimientos mas empleados son producidos por difusión de un elemento en una aleación hasta una profundidad dada bajo la superficie. Entre los mas conocidos y empleados de los recubrimientos por difusión se encuentran las carburaciones, nitruraciones, y carbonitruraciones de los aceros. El objetivo en ellas es endurecer localmente los componentes en una zona superficial con el fin de mejorar su resistencia al desgaste y su rigidez superficial.

Otros importantes y habituales recubrimientos por difusión son las denominadas barreras térmicas sobre los álabes de turbina de los motores de avión: Se deposita y difunde una capa de aluminio y/o otros metales combinados, sobre los álabes de aleaciones base Níquel. La capa de difusión que se forma presenta gran compacidad y estabilidad a altas temperaturas, no oxidándose o corroyéndose en las extremas condiciones de vuelo.



## 5.8 PROCESOS QUE TIENEN LUGAR POR DIFUSIÓN

### SOLDADURA POR DIFUSIÓN

Se ponen en contacto dos superficies. (a) Inicialmente el área de contacto es pequeño; (b) la aplicación de presión aumenta el área de contacto; (c) La difusión de los límites de grano hace que los huecos se hagan lo mas pequeños y esféricos posible; y (d) la eliminación total de los huecos requiere el movimiento de las mismas a través del volumen

## REFERENCIAS Y AUTORÍA DE IMÁGENES

*Figura 5.1: Mecanismos de diffusion en estado sólido*

Imagen de la izda. de

[https://www.doitpoms.ac.uk/tlplib/diffusion/diffusion\\_mechanism.php](https://www.doitpoms.ac.uk/tlplib/diffusion/diffusion_mechanism.php) © 2004-2015 University of Cambridge. Content licensed under a [Creative Commons Attribution-NonCommercial-ShareAlike 2.0 UK: England & Wales License](https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/2.0/).

Imagen de la dcha. De Ane Miren García Romero

*Figura 5.2: Difusión por vacantes de Cu en Ni*

Imagen de Ane Miren García Romero

*Figura 5.3: Difusión en sólidos iónicos*

Imagen de Ane Miren García Romero

*Figura 5.4: Difusión intersticial*

Imagen de Ane Miren García Romero

*Figura 5.5: La energía de activación para producir diffusion por mecanismo intersticial es muy inferior a la necesaria para producir diffusion por vacantes. En ambos casos, el estado energético inicial y final del material, tras el proceso de diffusion, son el mismo.*

Imagen de Ane Miren García Romero

*Figura 5.6: Representación gráfica de la ecuación de Arrhenius. (Autoría, ver últimas páginas)*

Imagen de Ane Miren García Romero

*Figura 5.7: Difusión a través de una membrana*

Imagen de Ane Miren García Romero

*Figura 5.8: Representación gráfica de la variación de un coeficiente de diffusion con la temperature*

Imagen de Ane Miren García Romero

*Figura 5.9: Coeficiente de diffusion versus temperature de algunos pares soluto-red anfitriona habituales en procesos industriales.*

Imagen de Ane Miren García Romero basada en datos extraídos de diversas fuentes bibliográficas y de internet

*Figura 5.10: Variación del coeficiente de diffusion con la temperature de diversos pares soluto-red anfitriona en compuestos iónicos y covalentes*

Imagen de Ane Miren García Romero basada en datos extraídos de diversas fuentes bibliográficas y de internet

*Figura 5.11: Variación genérica del coeficiente de diffusion a través de distintos aspectos microestructurales con la temperature*

Imagen de Ane Miren García Romero derivada de la imagen contenida en pag. 6 del documento <http://nptel.ac.in/courses/113108052/module3/lecture17.pdf>.

Licencia CC-BY-SA

*Figura 5.12: Esquema del proceso de diffusion entre un bloque de Cu y uno de Ni puestos en contacto a alta temperature.*

Imagen de Ane Miren García Romero

*Figura 5.13: Representación gráfica de la función gaussiana de error erf(z) versus z para valores de z > 0*

Imagen de Ane Miren García Romero

*Figura 5.14: Todo material cristalino (aleaciones, cerámicas) sometido a una elevada temperature sufre un engrosamiento del tamaño de grano*

Imagen derivada de las Micrografías de C. Dasarathy, February 2012.

[https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Examples\\_of\\_microstructures\\_in\\_metallic\\_materials.pdf](https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Examples_of_microstructures_in_metallic_materials.pdf)

## REFERENCIAS Y AUTORÍA DE IMÁGENES

*Tabla 5.1: : La energía de activación para distintos pares soluto/red anfitriona (. En rojo, valores correspondientes a difusión en redes con enlaces covalentes. En azul, valores correspondientes a difusión en redes con enlaces iónicos.)*

Autoría: Ane Miren García Romero. Datos provenientes de diversas fuentes

*Tabla 5.2: Datos para cálculo del Coeficiente de Difusión de algunos pares no metálicos importantes.*

Autoría: Ane Miren García Romero. Datos provenientes de diversas fuentes

*Tabla 5.3: Valores de la función de error gaussiana  $\text{erf}(z)$  /  $z$ .*

Autoría: [Donald R. Sadoway](#), Center for Future Civic Media . [Massachusetts Institute of Technology, MIT](#) . published: Feb. 10, 2009, released under terms of: [Creative Commons Attribution Non-Commercial Share Alike \(CC-BY-NC-SA\)](#). [mit3091f04\\_sadoway\\_lec24\\_01.pdf](#) (484.0 KB).

# ESCUELA DE INGENIERÍA DE BILBAO

## BILBOKO INGENIERITZA ESKOLA



Esta obra está bajo una licencia Reconocimiento-No comercial-Compartir bajo la misma licencia 4.0 Internacional de Creative Commons. Para ver una copia de esta licencia, visite: [https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/deed.es\\_ES](https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/deed.es_ES).

Imagen de la Portada y contraportada: Detalle de una fachada de composite de fibra de vidrio con resina polimérica degradada por exposición a la intemperie cercano al mar (Hondarribia, España, 2014). Propiedad de Ane Miren García Romero.