CAPÍTULO 5

Movimiento de los átomos en los materiales

5-1 Introducción

La **difusión** es el movimiento de los átomos en un material. Los átomos se mueven de una manera predecible, tratando de eliminar diferencias de concentración y de producir una composición homogénea y uniforme. El movimiento de los átomos es necesario para muchos de los tratamientos que llevamos a cabo sobre los materiales. Es necesaria la difusión para el tratamiento térmico de los metales, la manufactura de los cerámicos, la solidificación de los materiales, la fabricación de transistores y celdas solares y la conductividad eléctrica de muchos cerámicos. Si comprendemos cómo se transfiere la masa mediante la difusión, podremos diseñar técnicas de procesamiento de materiales, dispositivos a prueba de fugas, e incluso equipo de purificación.

En este capítulo, nos concentraremos en comprender cómo ocurre la difusión en los materiales sólidos. Además, analizaremos varios ejemplos del uso de la difusión como ayuda en la selección de materiales y en el diseño de procesos de manufactura.

5-2 Estabilidad de los átomos

En el capítulo cuatro se mostró que se pueden introducir imperfecciones en la red de un cristal. Sin embargo, estas imperfecciones, e incluso los átomos que ocupan los puntos de red, no son estables ni están en reposo. En vez de ello, los átomos poseen algo de energía térmica y se moverán. Por ejemplo, un átomo puede trasladarse de un punto normal de la red y ocupar una vacancia cercana. Los átomos pueden moverse de un sitio intersticial a otro y pueden saltar a través de un borde de grano, haciendo que dicho borde se mueva.

La capacidad de los átomos y de las imperfecciones para difundirse aumenta conforme se aumenta la temperatura, o los átomos incrementan su energía térmica. La razón de movimiento está relacionada con la temperatura o energía térmica, mediante la ecuación de *Arrhenius*:

$$\text{Razón de movimiento} = c_0 \exp\left(\frac{-Q}{RT}\right), \tag{5-1}$$

donde c_0 es una constante, R es la constante de los gases (1.987 cal/mol · K), T es la temperatura absoluta (K) y Q la **energía de activación** (cal/mol) requerida para que una imperfección se mueva. Esta ecuación se deduce a partir de un análisis estadístico sobre la probabilidad de

que los átomos tengan la energía adicional Q necesaria para moverse. La razón de movimiento está relacionada con el número de átomos que se mueven.

Podemos volver a escribir la ecuación al aplicar el logaritmo natural en ambos términos:

$$\ln(\text{razón de movimiento}) = \ln(c_0) - \frac{Q}{RT} \tag{5-2}$$

Si trazamos el ln (razón de movimiento) correspondiente a alguna reacción, en función de $1/T$ (figura 5-1), la pendiente de la curva será $-Q/R$ y, en consecuencia, se podrá calcular Q. La constante c_0 es el valor de la intersección de la curva donde $1/T$ es igual a cero.

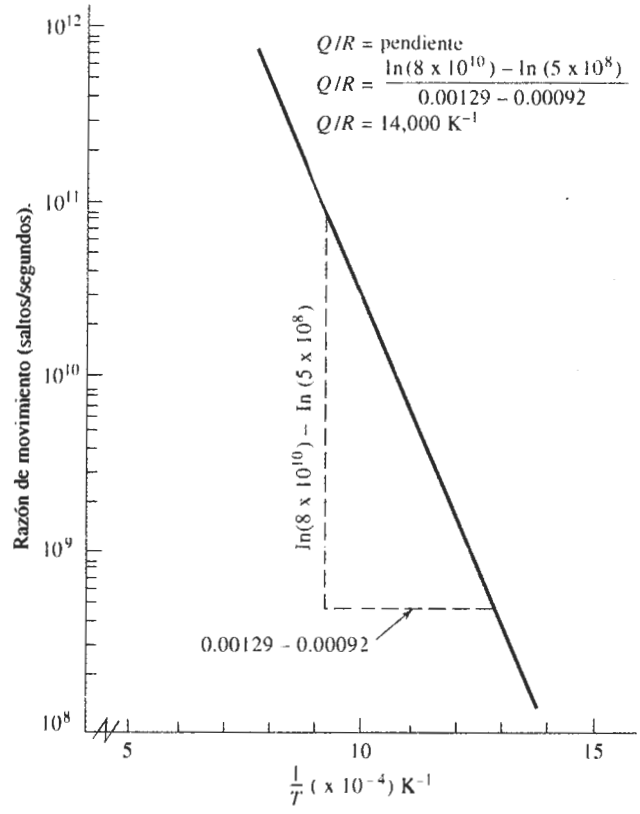


FIGURA 5-1 Gráfica de la ecuación de Arrhenius considerando ln (razón de movimiento) en función de $1/T$, la cual puede ser utilizada para determinar la energía de activación requerida para una reacción.

EJEMPLO 5-1

Suponga que se determina que los átomos intersticiales a 500°C se mueven de un sitio a otro a razón de 5×10^8 saltos/s y a 8×10^{10} saltos/s a 800°C. Calcule la energía de activación Q del proceso.

SOLUCIÓN

La figura 5-1 representa la gráfica de ln (razón de movimiento) en función de $1/T$; como se puede calcular en la figura, la pendiente de esta curva, como se puede calcular en la figura, da $Q/R = 14{,}000\ K^{-1}$, es decir $Q = 27{,}880$ cal/mol. De manera alterna, se pueden resolver las dos ecuaciones simultáneas:

$$5 \times 10^8 = c_0 \exp\left[\frac{-Q}{(1.987)(500 + 273)}\right] = c_0 \exp(-0.000651Q)$$

$$8 \times 10^{10} = c_0 \exp\left[\frac{-Q}{(1.987)(800 + 273)}\right] = c_0 \exp(-0.000469Q)$$

En vista de que

$$c_0 = \frac{5 \times 10^8}{\exp(-0.000651Q)}$$

entonces

$$8 \times 10^{10} = \frac{(5 \times 10^8)\exp(-0.000469Q)}{\exp(-0.000651Q)}$$

$$160 = \exp[(0.000651 - 0.000469)Q] = \exp(0.000182Q)$$

$$\ln(160) = 5.075 = 0.000182Q$$

$$Q = \frac{5.075}{0.000182} = 27{,}880 \text{ cal/mol}$$

■

5-3 Mecanismos de difusión

Incluso en materiales sólidos absolutamente puros, los átomos se mueven de una posición en la red a otra. Este proceso, que se conoce **como autodifusión,** puede detectarse utilizando trazadores radioactivos. Suponga que se introduce un isótopo radioactivo del oro (Au^{198}) en la superficie de oro normal (Au^{197}). Después de un periodo, los átomos radioactivos se habrán movido hacia el interior del oro normal y, finalmente, los átomos radioactivos se habrán distribuido de manera uniforme en toda la muestra de oro. Aunque la autodifusión ocurre de manera continua en todos los materiales, su efecto en el comportamiento del material no es importante.

También ocurre la difusión de átomos distintos en los materiales (figura 5-2). Si se suelda una lámina de níquel a una lámina de cobre, los átomos de níquel gradualmente se difunden en el cobre y los de cobre emigran hacia el níquel. De nuevo, al transcurrir el tiempo los átomos de níquel y cobre quedarán uniformemente distribuidos.

Hay dos mecanismos importantes mediante los cuales se difunden los átomos (figura 5-3).

Difusión por vacancia En la autodifusión y en la difusión de átomos sustitucionales, un átomo abandona su sitio en la red para llenar una vacancia cercana (creando así una nueva vacancia en su lugar original en la red). Conforme continúa la difusión, se tiene un flujo de vacancias y átomos en sentidos opuestos conocido como **difusión por vacancia**. El número de vacancias, que se incrementa al aumentar la temperatura, ayuda a determinar la extensión tanto de la autodifusión como de la difusión de los átomos sustitucionales.

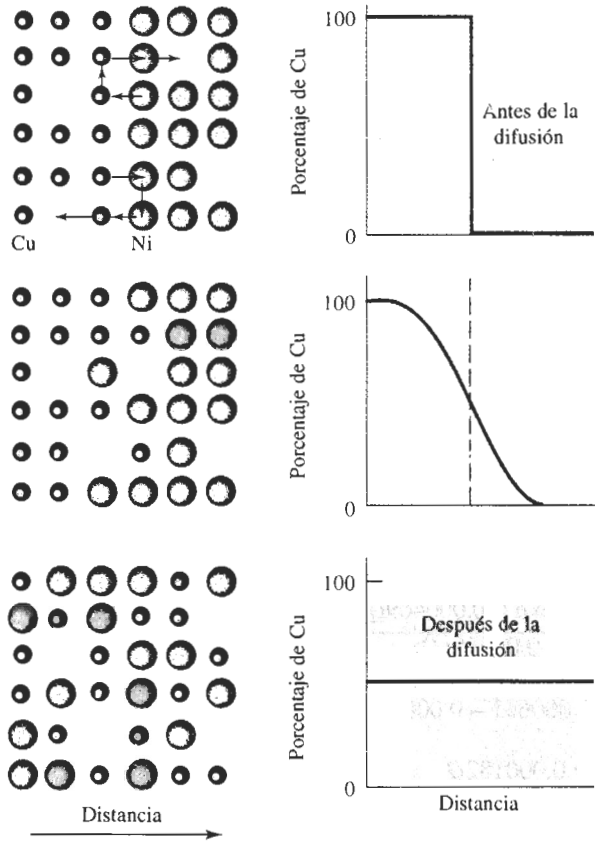


FIGURA 5-2 Difusión de átomos de cobre en el níquel. Finalmente, los átomos de cobre quedarán distribuidos aleatoriamente en todo el níquel.

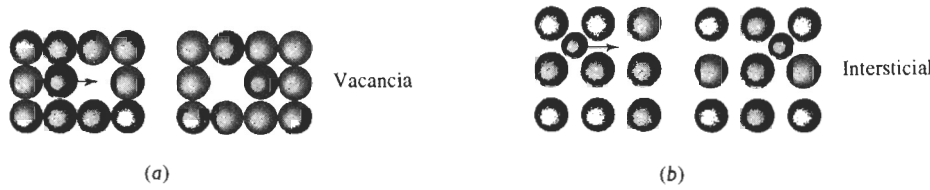


FIGURA 5-3 Mecanismos de difusión en materiales: (a) difusión de átomos por vacancia o por átomos sustitucionales y (b) difusión intersticial.

Difusión intersticial Cuando en la estructura cristalina está presente un pequeño átomo intersticial, este átomo pasará de un sitio intersticial a otro. Para este mecanismo no es necesario que existan vacancias. En parte porque el número de sitios intersticiales es mucho mayor que el de vacancias, por tanto, se espera que la difusión intersticial sea rápida.

5-4 Energía de activación para la difusión

Un átomo que se difunde debe oprimir a los átomos circundantes para llegar a su nuevo sitio. Para que esto ocurra, deberá proporcionársele energía a fin de que llegue a su nueva posición,

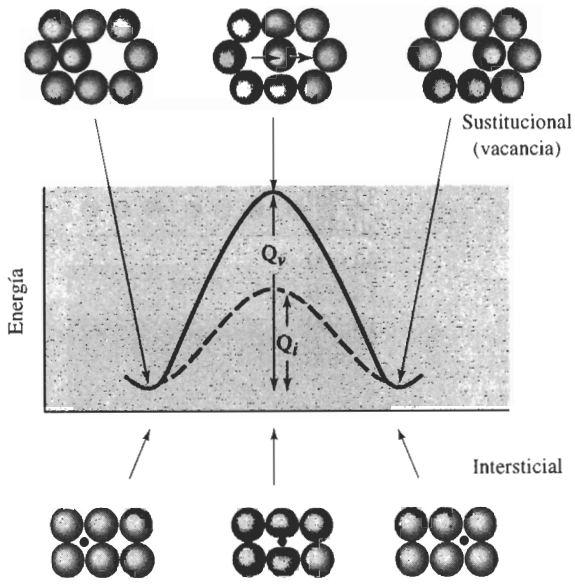


FIGURA 5-4 Se requiere de una energía alta para hacer pasar los átomos entre otros durante la difusión. Esta energía es la energía de activación *Q*. En general, se requiere de más energía en el caso de un átomo sustitucional que en un átomo intersticial.

como se ve de una manera esquemática en la difusión por vacancias e intersticial de la figura 5-4. El átomo originalmente está en una ubicación de baja energía y relativamente estable. A fin de pasar a un nuevo sitio, el átomo debe vencer una barrera energética. La barrera energética es la **energía de activación** *Q*. El calor le proporciona al átomo la energía que requiere para vencer esta barrera.

Normalmente se requiere menos energía para hacer pasar un átomo intersticial entre los átomos circundantes; en consecuencia, en la difusión intersticial las energías de activación son menores que en la difusión por vacancias. En la tabla 5-1 se muestran valores típicos de energías de activación; una cifra baja indica una fácil difusión.

5-5 Velocidad de difusión (primera ley de Fick)

La velocidad a la cual se difunden los átomos en un material se puede medir mediante el **flujo** *J*, que se define como el número de átomos que pasa a través de un plano de superficie unitaria por unidad de tiempo (figura 5-5). La **primera ley de Fick** determina el flujo neto de átomos:

$$J = -D\frac{\Delta c}{\Delta x} \tag{5-3}$$

donde *J* es el flujo (átomos/cm^2 · s), *D* es la **difusividad** o **coeficiente de difusión** (cm^2/s), y $\Delta c/\Delta x$ es el **gradiente de concentración** (átomos/cm^3 · cm). Durante la difusión varios factores afectan el flujo de los átomos.

Gradiente de concentración El gradiente de concentración muestra la forma en que la composición del material varía con la distancia; Δc es la diferencia en concentración a lo largo de una distancia Δx (figura 5-6). El gradiente de concentración puede crearse al poner en

TABLA 5-1 Datos de difusión para materiales seleccionados

Par de difusión	Q (cal/mol)	D_0 (cm^2/s)
Difusión intersticial:		
C en hierro CCC	32,900	0.23
C en hierro CC	20,900	0.011
N en hierro CCC	34,600	0.0034
N en hierro CC	18,300	0.0047
H en hierro CCC	10,300	0.0063
H en hierro CC	3,600	0.0012
Autodifusión (difusión por vacancias):		
Pb en Pb CCC	25,900	1.27
Al en Al CCC	32,200	0.10
Cu en Cu CCC	49,300	0.36
Fe en Fe CCC	66,700	0.65
Zn en Zn HC	21,800	0.1
Mg en Mg HC	32,200	1.0
Fe en Fe CC	58,900	4.1
W en W CC	143,300	1.88
Si en Si (covalente)	110,000	1800.0
C en C (covalente)	163,000	5.0
Difusión heterogénea (difusión por vacancias):		
Ni en Cu	57,900	2.3
Cu en Ni	61,500	0.65
Zn en Cu	43,900	0.78
Ni en hierro CCC	64,000	4.1
Au en Ag	45,500	0.26
Ag en Au	40,200	0.072
Al en Cu	39,500	0.045
Al en Al_2O_3	114,000	28.0
O en Al_2O_3	152,000	1900.0
Mg en MgO	79,000	0.249
O en MgO	82,100	0.000043

De diversas fuentes, incluyendo Y. Adda y J. Philibert, *La Diffusion dans les Solides*, Vol. 2, 1966.

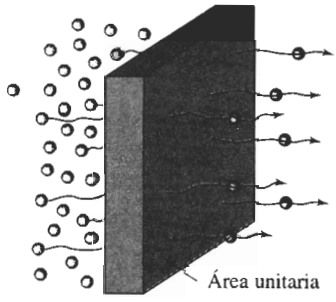


FIGURA 5-5 El flujo durante la difusión queda definido como el número de átomos que pasa a través de un plano de área unitaria por unidad de tiempo.

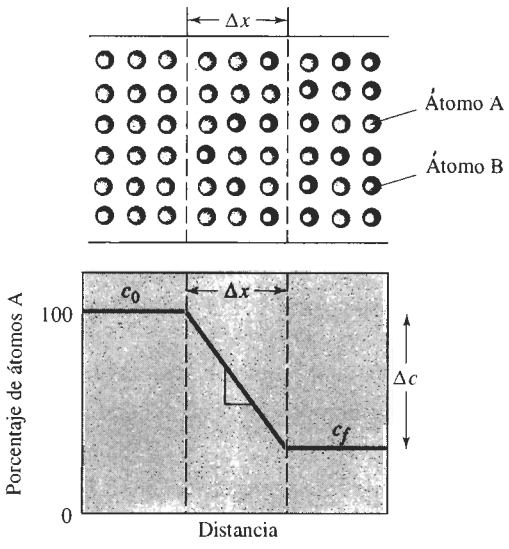


FIGURA 5-6 Ilustración del gradiente de concentración.

contacto dos materiales de composición distinta cuando un gas o un líquido entra en contacto con un material sólido, cuando se producen estructuras fuera de equilibrio en un material debido al procesamiento y por toda una serie de otras causas.

El flujo a una temperatura en particular es constante sólo si también es constante el gradiente de concentración, esto es, las composiciones a cada lado del plano de la figura 5-5 se conservan sin modificación. En muchos casos prácticos, sin embargo, estas composiciones varían al irse redistribuyendo los átomos, por lo que también el flujo cambia. A menudo encontramos que el flujo es inicialmente alto y después se reduce gradualmente, conforme disminuye el gradiente de concentración por difusión.

EJEMPLO 5-2

Una manera de fabricar transistores, que amplifican señales eléctricas, es la difusión de átomos de impurezas en un material semiconductor como el silicio. Imagine que una oblea de silicio de un espesor de 0.1 cm, que originalmente contiene un átomo de fósforo por cada 10,000,000 de átomos de Si, es tratada de forma que en su superficie existan 400 átomos de P por cada 10,000,000 de Si (figura 5-7). Calcule el gradiente de concentración (a) en porcentaje atómico/cm y (b) en átomos/cm^3 · cm. El parámetro de red del silicio es 5.4307 Å.

SOLUCIÓN

Primero, calculemos las concentraciones iniciales y superficiales en porcentaje atómico:

$$c_i = \frac{\text{átomo de P}}{10{,}000{,}000 \text{ átomos}} \times 100 = 0.00001 \text{ \% atómico de P}$$

$$c_s = \frac{400 \text{ átomos de P}}{10{,}000{,}000 \text{ átomos}} \times 100 = 0.004 \text{ \% atómico de P}$$

$$\frac{\Delta c}{\Delta x} = \frac{0.00001 - 0.004 \text{ \% atómico de P}}{0.1 \text{ cm}} = -0.0399 \text{ \% atómico de P/cm}$$

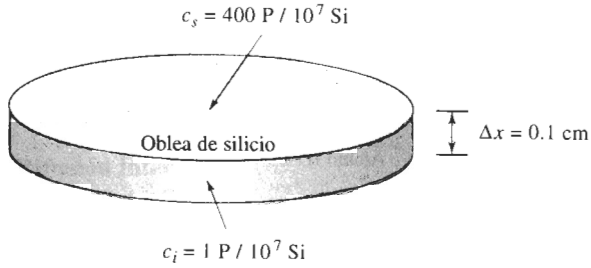


FIGURA 5-7 Oblea de silicio (para ejemplo 5-2).

Para encontrar el gradiente en función de átomos/cm^3 · cm, debemos determinar el volumen de la celda unitaria:

$$V_{\text{celda}} = (5.4307 \times 10^{-8}\ \text{cm})^3 = 1.6 \times 10^{-22}\ \text{cm}^3/\text{celda}$$

El volumen ocupado por 10,000,000 de átomos de Si, que están organizados en una estructura CD, con ocho átomos por celda, es:

$$V = \frac{10{,}000{,}000\ \text{átomos}}{8\ \text{átomos/celda}}(1.6 \times 10^{-22}\text{cm}^3/\text{celda}) = 2 \times 10^{-16}\ \text{cm}^3$$

Las composiciones en átomos/cm^3 son:

$$c_i = \frac{\text{átomo de P}}{2 \times 10^{-16}\ \text{cm}^3} = 0.005 \times 10^{18}\ \text{átomos de P/cm}^3$$

$$c_s = \frac{400\ \text{átomos de P}}{2 \times 10^{-16}\ \text{cm}^3} = 2 \times 10^{18}\ \text{átomos de P/cm}^3$$

$$\frac{\Delta c}{\Delta x} = \frac{0.005 \times 10^{18} - 2 \times 10^{18}\ \text{átomos de P/cm}^3}{0.1\ \text{cm}}$$

$$= -1.995 \times 10^{19}\ \text{átomos de P/cm}^3 \cdot \text{cm}$$

■

EJEMPLO 5-3

Una capa de 0.05 cm de MgO se deposita entre capas de níquel y de tantalio para que funcione como una barrera contra la difusión que impida reacciones entre los dos metales (figura 5-8). A 1400°C se crean iones de níquel que se difunden a través del material cerámico MgO para llegar al tantalio. Determine el número de iones de níquel que pasan a través del MgO por segundo. El coeficiente de difusión del níquel en el MgO es de 9×10^{-12} cm^2/s, y el parámetro de red del níquel a 1400°C es de 3.6×10^{-8} cm.

SOLUCIÓN

La concentración del Ni en la interfase Ni/MgO es 100% Ni, es decir:

$$c_{\text{Ni/MgO}} = \frac{4\ \text{átomos de Ni/celda unitaria}}{(3.6 \times 10^{-8}\text{cm})^3} = 8.57 \times 10^{22}\ \text{átomos/cm}^3$$

La concentración del níquel en la interfase Ta/MgO es 0% Ni. Por lo que el gradiente de concentración es:

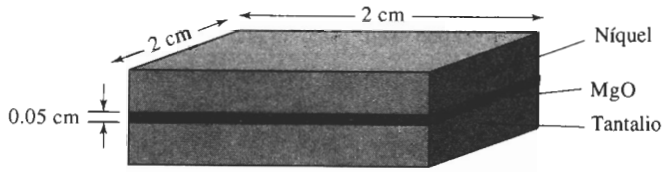


FIGURA 5-8 Par de difusión (para el ejemplo 5-3).

$$\Delta c/\Delta x = \frac{0 - 8.57 \times 10^{22} \text{ átomos/cm}^3}{0.05 \text{ cm}} = -1.71 \times 10^{24} \text{ átomos/cm}^3 \cdot \text{cm}$$

El flujo de átomos de níquel a través de la capa MgO es de:

$$J = -D\frac{\Delta c}{\Delta x} - (9 \times 10^{-12} \text{ cm}^2/\text{s})(-1.71 \times 10^{24} \text{ átomos/cm}^3 \cdot \text{cm})$$

$$J = 1.54 \times 10^{13} \text{ átomos de níquel/cm}^2 \cdot \text{s}$$

El número total de átomos de níquel cruzando la interfase de 2 cm × 2 cm por segundo es:

$$\text{Átomos de Ni totales} = (J)(\text{Área}) = (1.54 \times 10^{13})(2 \text{ cm})(2 \text{ cm})$$
$$= 6.16 \times 10^{13} \text{ átomos de Ni/s}$$

Aunque esto pudiera parecer muy rápido, encontraríamos que en un segundo, el volumen de átomos de níquel eliminados de la interfase Ni/MgO sería de

$$\frac{6.16 \times 10^{13} \text{ átomos de Ni/s}}{8.57 \times 10^{22} \text{ átomos de Ni/cm}^3} = 0.72 \times 10^{-9} \text{cm}^3/\text{s}$$

O bien, el espesor que se reduce en la capa de níquel cada segundo es de

$$\frac{0.72 \times 10^{-9} \text{cm}^3/\text{s}}{4 \text{ cm}^2} = 1.8 \times 10^{-10} \text{ cm/s}$$

Para eliminar el espesor de níquel en una micra (10^{-4} cm), el tratamiento requiere

$$\frac{10^{-4} \text{cm}}{1.8 \times 10^{-10} \text{ cm/s}} = 556{,}000 \text{ s} = 154 \text{ h}$$

■

El coeficiente de difusión y la temperatura El coeficiente de difusión D está relacionado con la temperatura a través de una ecuación de Arrhenius,

$$D = D_0 \exp\left(\frac{-Q}{RT}\right), \tag{5-4}$$

donde Q es la energía de activación (cal/mol), R es la constante de los gases (1.987 cal/mol · K) y T es la temperatura absoluta (K). D_0 es una constante para un sistema de difusión dado. Los valores típicos de D_0 se indican en la tabla 5-1, en tanto que la dependencia de D con la temperatura para varios metales se ilustra en la figura 5-9.

Cuando se incrementa la temperatura de un material, también se incrementa el coeficiente de difusión y el flujo de átomos. A temperaturas más altas, la energía térmica suministrada a los átomos en difusión permite que éstos venzan la barrera de energía de activación y se muevan con mayor facilidad a nuevos sitios en la red. A bajas temperaturas, frecuentemente por debajo de aproximadamente 0.4 veces la temperatura de fusión absoluta del material, la difusión es muy baja y puede no ser significativa. Por esta razón, el tratamiento térmico de metales y el procesamiento de cerámicos se efectúa a altas temperaturas; así los átomos se mueven rápidamente para completar reacciones o para llegar a condiciones de equilibrio.

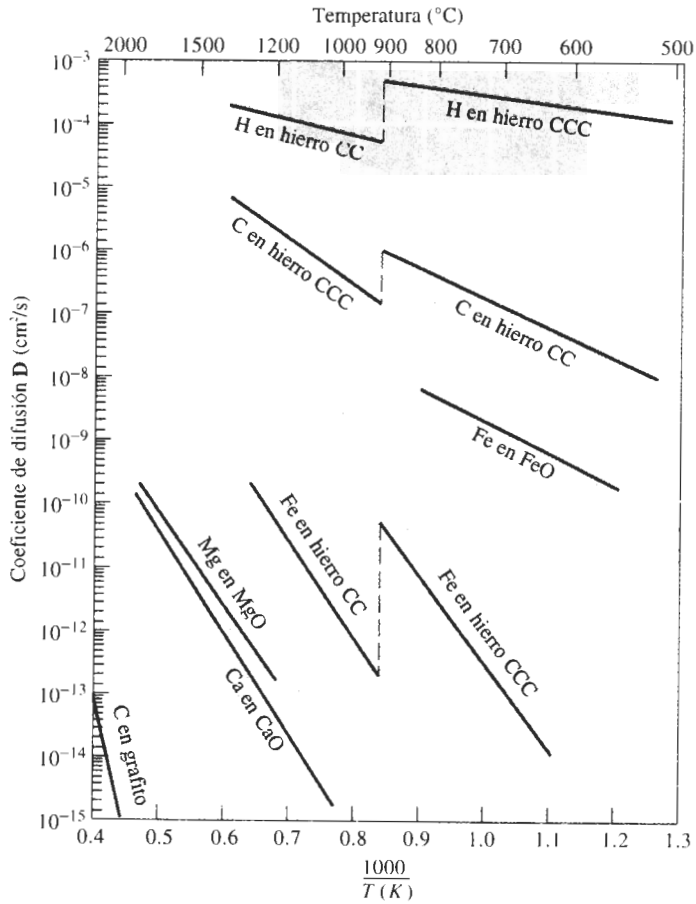


FIGURA 5-9 Coeficiente de difusión *D* en función del recíproco de la temperatura para varios metales y materiales cerámicos. En esta gráfica de Arrhenius, *D* representa la rapidez del proceso de difusión. Una pendiente pronunciada significa una energía de activación elevada.

EJEMPLO 5-4 Diseño de una membrana de hierro

Un tubo grueso, impermeable, de 3 cm de diámetro y de 10 cm de largo contiene un gas que incluye 0.5×10^{20} átomos N por cm^3 y 0.5×10^{20} átomos H por cm^3 en un lado de una membrana de hierro (figura 5-10). A fin de asegurar una concentración constante de nitrógeno e hidrógeno, se introduce gas en el tubo de manera continua. El gas del otro lado de la membrana tiene constantemente 1×10^{18} átomos de N por cm^3 y 1×10^{18} átomos H por cm^3. Todo el sistema debe operar a 700°C, temperatura a la cual el hierro tiene estructura CC. Diseñe una membrana de hierro que impida la pérdida de 1% de nitrógeno cada hora y al mismo tiempo que permita el paso del 90% de hidrógeno por hora a través de ella.

SOLUCIÓN

El número total de átomos de nitrógeno en el recipiente es:

$(0.5 \times 10^{20}$ átomos de $N/cm^3)(\pi/4)(3\text{ cm})^2(10\text{ cm}) = 35.343 \times 10^{20}$ átomos de N

El número máximo de átomos por pérdida no debe exceder el 1% del total, es decir:

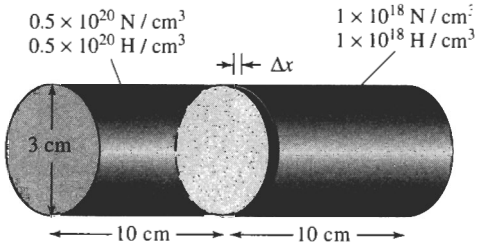


FIGURA 5-10 Membrana de hierro (para el ejemplo 5-4).

Pérdida de átomos de N por h = $(0.01)(5.34 \times 10^{20}) = 35.343 \times 10^{18}$ átomos de N/h
Pérdida de átomos de N por s = (35.343 × 10^{18} átomos de N/h)/(3600 s/h)
= 0.0098×10^{18} átomos de N/s

El flujo es entonces

$$J = \frac{(0.0098 \times 10^{18} \text{ (átomos de N/s)}}{\left(\frac{\pi}{4}\right)(3\text{cm})^2}$$

$= 0.00139 \times 10^{18}$ átomos de N/cm^2 · s

El coeficiente de difusión del nitrógeno en el hierro CC a 700°C = 973 K es:

$D_N = 0.0047 \exp(-18{,}300/RT) = 0.0047 \exp[-18{,}300/(1.987)(973)]$
$= 0.0047 \exp(-9.4654) = (0.0047)(7.749 \times 10^{-5}) = 3.64 \times 10^{-7}$ cm^2/s

De la ecuación 5-3:

$J = -D\Delta c/\Delta x = 0.00139 \times 10^{18}$ átomos de N/cm^2 · s

$$\Delta x = -D\Delta c/J = \frac{(-3.64 \times 10^{-7}\text{cm}^2/\text{s})(1 \text{ y } 10^{18} - 50 \times 10^{18} \text{ N/cm}^3)}{0.00139 \times 10^{18} \text{ N/cm}^2 \cdot \text{s}}$$

$\Delta x = 0.0128$ cm = espesor mínimo de la membrana

De manera similar, el espesor máximo de la membrana, que permitirá que pase el 90% del hidrógeno puede calcularse de la siguiente forma:

Pérdidas de átomos de H por h = $(0.90)(35.343 \times 10^{20}) = 31.80 \times 10^{20}$
Pérdidas de átomos de H por s = 0.0088×10^{20}
$J = 0.125 \times 10^{18}$ átomos de H /cm^2 · s
$D_H = 0.0012 \exp(-3600/RT) = 1.86 \times 10^{-4}$ cm^2/s

$$\Delta x = \frac{(1.86 \times 10^{-4})(49 \times 10^{18})}{0.125 \times 10^{18}} = 0.0729 \text{ cm} = \text{espesor máximo}$$

Será suficiente una membrana de hierro de un espesor entre 0.0128 y 0.0729 cm. ■

Factores que afectan la difusión y la energía de activación Una pequeña cantidad de energía de activación Q incrementa el coeficiente de difusión y el flujo, porque se requiere menos energía térmica para vencer dicha barrera de energía de activación. Varios factores influyen en la energía de activación y, por tanto, en la velocidad de difusión. La **difusión intersticial**, con una energía de activación baja, por lo general ocurre mucho más aprisa que la difusión por vacancias o sustitucional.

Las energías de activación por lo general son menores para átomos difundiéndose a través de estructuras cristalinas abiertas que a través de estructuras cristalinas compactas. Dado que la energía de activación depende de la fuerza del enlace atómico, será mayor para la difusión de átomos en materiales con una alta temperatura de fusión (figura 5-11). Los materiales con enlaces covalentes, como el carbono y el silicio (tabla 5-1) tienen energías de activación extraordinariamente altas, lo que es congruente con la alta resistencia de sus enlaces atómicos.

En los materiales de enlace iónico, como los materiales cerámicos, un ion que se difunda sólo ocupará un sitio que tenga su misma carga. A fin de llegar a dicho sitio, el ion físicamen-

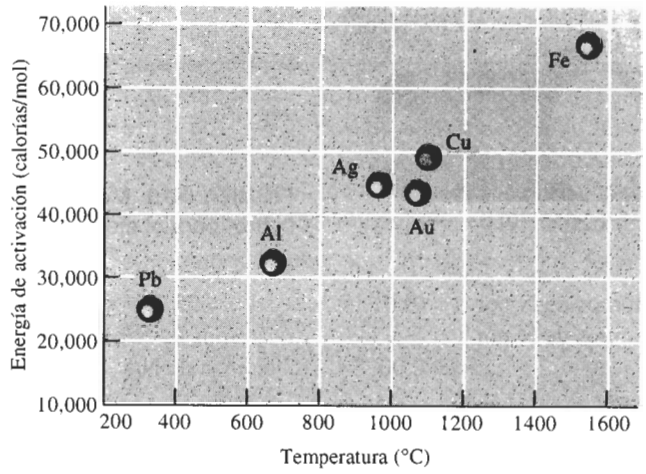


FIGURA 5-11 La energía de activación para la autodifusión es mayor conforme aumenta el punto de fusión del metal.

te deberá abrirse paso entre los iones adyacentes, pasar por una región de carga opuesta y moverse una distancia relativamente larga (figura 5-12). En consecuencia, las energías de activación son mayores y las velocidades de difusión menores para materiales iónicos que para los metales.

También encontramos que, debido a su menor tamaño, los cationes (con carga positiva) a menudo tienen coeficientes de difusión más altos que los aniones (con carga negativa). En el cloruro de sodio, por ejemplo, la energía de activación para la difusión de los iones de cloro es de aproximadamente el doble que la correspondiente a la difusión de los iones sodio.

La difusión de los iones también significa una transferencia de cargas eléctricas; de hecho, la conductividad eléctrica de los materiales cerámicos de enlace iónico está relacionada con la temperatura a través de una ecuación de Arrhenius. Conforme la temperatura se incrementa, los iones se difunden con mayor rapidez, la carga eléctrica se transfiere más rápido y la conductividad eléctrica aumenta.

En los polímeros nos encontramos con la difusión de átomos o de pequeñas moléculas entre largas cadenas poliméricas. Por ejemplo, generalmente se usan películas de polímeros como material de empaque para almacenar alimentos. Si se difunde el aire a través de la película, los alimentos se deterioran. Si el aire se difunde a través de la cámara de hule de una llanta de automóvil, ésta perderá su presión. La difusión de algunas moléculas en un polímero podría causar problemas de hinchazón. Por otra parte, se requiere la difusión para permitir que los tintes se introduzcan de manera uniforme en muchos de los tejidos sintéticos de polímeros. La difusión selectiva a través de membranas de polímeros se utiliza para obtener la desalinización del agua: en tanto que las moléculas de agua pasarán a través de la membrana, los iones de la sal quedarán atrapados.

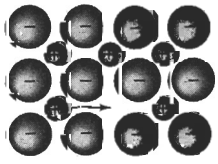


FIGURA 5-12 Difusión en compuestos de enlace iónicos. Los aniones solamente pueden ocupar otros sitios de anión.

TABLA 5-2 Efecto del tipo de difusión para el torio en tungsteno y para la autodifusión en la plata

Tipo de difusión	Coeficiente de difusión	
	Torio en tungsteno	Plata en plata
En superficie	0.47 exp (–66,400/*RT*)	0.068 exp (–8,900/*RT*)
En borde de grano	0.74 exp (–90,000/*RT*)	0.24 exp (–22,750/*RT*)
En volumen	1.00 exp (–120,000/*RT*)	0.99 exp (–45,700/*RT*)

En cada uno de estos ejemplos, los átomos, iones o moléculas en difusión penetran entre las cadenas de polímeros en vez de moverse de un sitio a otro dentro de la estructura de la cadena. La difusión será más rápida a través de esta estructura mientras más pequeño sea el elemento en difusión o si entre cadenas hay grandes huecos. La difusión a través de polímeros cristalinos, por ejemplo, es más lenta que a través de los amorfos, ya que estos últimos no tienen orden de largo alcance y en consecuencia tienen menor densidad.

Tipos de difusión En la **difusión volumétrica**, los átomos se mueven a través del cristal de un sitio de red, o de un sitio intersticial, a otro. Debido a la presencia de los átomos adyacentes, la energía de activación es grande y la velocidad de difusión relativamente lenta.

Sin embargo, los átomos también se pueden difundir a lo largo de fronteras o bordes, interfaces y superficies del material. Los átomos se difunden fácilmente mediante **difusión en los bordes de grano** ya que en éstos la compactación atómica no es buena. Debido a que los átomos pueden pasar con mayor facilidad a través del borde de grano mal organizado, la energía de activación es baja (tabla 5-2). La **difusión en superficies** es aún más fácil, porque en las superficies existen incluso menos restricciones para los átomos a difundir.

Tiempo La difusión requiere tiempo; las unidades para el flujo son átomos/cm^2 · s. Si un gran número de átomos debe difundir para producir una estructura uniforme, pudieran requerirse extensos periodos, incluso a temperaturas altas. Puede reducirse el tiempo para los tratamientos térmicos mediante temperaturas más altas o haciendo que las **distancias de difusión** (relacionadas con Δx) sean lo más pequeñas posible.

Encontramos que si evitamos la difusión obtendremos algunas estructuras y propiedades bastante notables. Los aceros rápidamente enfriados desde altas temperaturas, a fin de evitar la difusión, forman estructuras fuera de equilibrio que son la base de tratamientos térmicos sofisticados.

EJEMPLO 5-5

Considere un par de difusión establecido entre el tungsteno puro y una aleación de tungsteno con 1% atómico de torio. Después de varios minutos de exposición a 2000°C, se establece una zona de transición con 0.01 cm de espesor. ¿Cuál es el flujo de los átomos de torio en ese momento, si la difusión se debe a (a) difusión volumétrica, (b) difusión por bordes de grano y (c) difusión en superficies? (tabla 5-2).

SOLUCIÓN

El parámetro de red del tungsteno CC es de aproximadamente 3.165 Å. Por lo que el número de átomos de tungsteno/cm^3 es:

$$\frac{\text{átomos de W}}{\text{cm}^3} = \frac{2 \text{ átomos/celda}}{(3.165 \times 10^{-8})^3 \text{ cm}^3/\text{celda}} = 6.3 \times 10^{22}$$

En la aleación de tungsteno con 1% at de torio el número de átomos de torio es:

$$c_{Th} = (0.01)(6.3 \times 10^{22}) = 6.3 \times 10^{20} \text{ átomos Th/cm}^3$$

En el tungsteno puro, el número de átomos de torio es cero. Por lo que el gradiente de concentración es:

$$\frac{\Delta c}{\Delta x} = \frac{0 - 6.3 \times 10^{20}}{0.01 \text{ cm}} = -6.3 \times 10^{22} \text{ átomos de Th/cm}^3 \cdot \text{cm}$$

1. Difusión volumétrica:

$$D = 1.0 \exp\left(\frac{-120{,}000}{(1.987)(2273)}\right) = 2.89 \times 10^{-12} \text{ cm}^2/\text{s}$$

$$J = -D\frac{\Delta c}{\Delta x} = -(2.89 \times 10^{-12})(-6.3 \times 10^{22})$$

$$= 18.2 \times 10^{10} \text{ átomos de Th/cm}^2 \cdot \text{s}$$

2. Difusión en bordes de grano:

$$D = 0.74 \exp\left(\frac{-90{,}000}{(1.987)(2273)}\right) = 1.64 \times 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s}$$

$$J = -(1.64 \times 10^{-9})(-6.3 \times 10^{22}) = 10.3 \times 10^{13} \text{ átomos de Th/cm}^2 \cdot \text{s}$$

3. Difusión en superficies:

$$D = 0.47 \exp\left(\frac{-66{,}400}{(1.987)(2273)}\right) = 1.94 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$$

$$J = -(1.94 \times 10^{-7})(-6.3 \times 10^{22}) = 12.2 \times 10^{15} \text{ átomos de Th/cm}^2 \cdot \text{s}$$

5-6 Perfil de composición (segunda ley de Fick)

La **segunda ley de Fick**, que describe el estado dinámico de la difusión de los átomos, es la ecuación diferencial $dc/dt = D(d^2c/dx^2)$, cuya solución depende de las condiciones a la frontera para una situación en particular. Una solución de esta ecuación es:

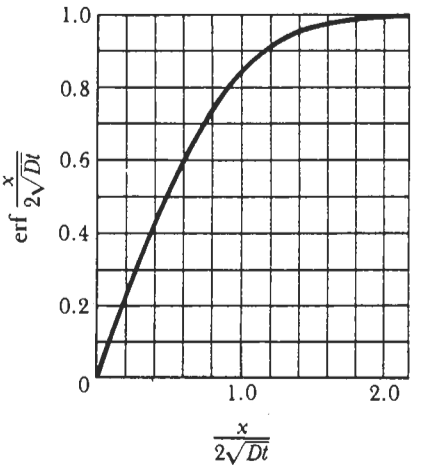
$$\frac{c_s - c_x}{c_s - c_0} = \text{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right), \tag{5-5}$$

donde c_s es la concentración constante de los átomos a difundir en la superficie del material, c_0 es la concentración inicial en el material de los átomos a difundir y c_x es la concentración del átomo en difusión en una posición x por debajo de la superficie después de un tiempo t. Estas concentraciones se ilustran en la figura 5-13. A la función erf se le conoce como la función error y se puede evaluar a partir de la tabla 5-3.

La solución a la segunda ley de Fick nos permite calcular la concentración de una de las especies en difusión cerca de la superficie del material en función del tiempo y la distancia, siempre y cuando el coeficiente de difusión D permanezca constante y las concentraciones del átomo en difusión en la superficie c_s y dentro del material c_0 se mantengan sin modificación. La segunda ley de Fick también puede ayudarnos a diseñar una diversidad de técnicas de procesamiento de materiales, incluyendo el tratamiento térmico del acero descrito en el ejemplo 5-6.

TABLA 5-3 Función error correspondiente a la segunda ley de Fick

$\frac{x}{2\sqrt{Dt}}$	$\text{erf}\,\frac{x}{2\sqrt{Dt}}$
0	0
0.10	0.1125
0.20	0.2227
0.30	0.3286
0.40	0.4284
0.50	0.5205
0.60	0.6039
0.70	0.6778
0.80	0.7421
0.90	0.7970
1.00	0.8427
1.50	0.9661
2.00	0.9953



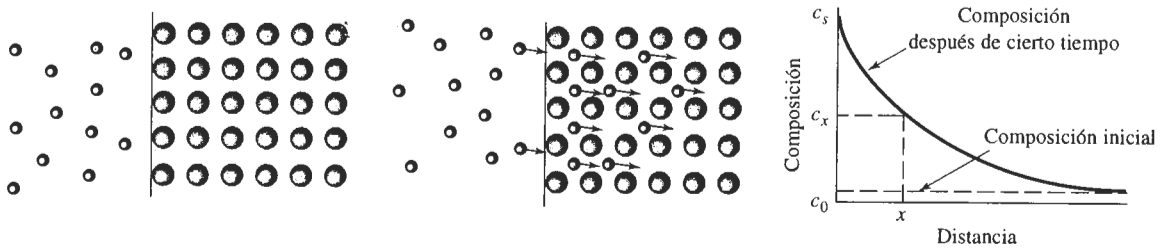


FIGURA 5-13 Difusión de átomos en la superficie de un material, ilustrando el uso de la segunda ley de Fick.

EJEMPLO 5-6 Diseño de un tratamiento de carburización

La superficie de un acero que contiene 0.1% de carbono debe endurecerse por carburización. En la carburización, el acero se coloca en una atmósfera que le proporcionará 1.2% de C en la superficie a temperatura elevada. El carbón se difunde desde la superficie hacia el interior del acero. Para conseguir propiedades óptimas, el acero debe contener 0.45% de C a una profundidad de 0.2 cm por debajo de la superficie. Diseñe el tratamiento térmico de carburización para producir estas propiedades. Suponga que la temperatura es lo suficientemente alta (por lo menos 900°C) de manera que el hierro tenga una estructura CCC.

SOLUCIÓN

Sabemos que $c_s = 1.2\%$ C, $c_0 = 0.1\%$ C, $c_x = 0.45\%$ C y $x = 0.2$ cm. Partiendo de la segunda ley de Fick:

$$\frac{c_s - c_x}{c_s - c_0} = \frac{1.2 - 0.45}{1.2 - 0.1} = 0.68 = \text{erf}\left(\frac{0.2}{2\sqrt{Dt}}\right) = \text{erf}\left(\frac{0.1}{\sqrt{Dt}}\right)$$

De la tabla 5-3, encontramos que:

$$\frac{0.1}{\sqrt{Dt}} = 0.71 \quad \text{de} \quad Dt = \left(\frac{0.1}{0.71}\right)^2 = 0.0198$$

Cualquier combinación de D y t cuyo producto sea 0.0198 funcionará. En el caso de difusión de carbono en hierro CCC, el coeficiente de difusión está relacionado con la temperatura según:

$$D = 0.23 \exp\left(\frac{-32{,}900}{1.987T}\right) = 0.23 \exp\left(\frac{-16{,}558}{T}\right)$$

Por tanto, la temperatura y el tiempo del tratamiento térmico están relacionados mediante:

$$t = \frac{0.0198}{D} = \frac{0.0198}{0.23 \exp(-16{,}558/T)} = \frac{0.0861}{\exp(-16{,}558/T)}$$

Algunas combinaciones típicas de temperatura y tiempo son:

Si T = 900°C = 1173 K, entonces t = 116,174 s = 32.3 h
Si T = 1000°C = 1273 K, entonces t = 36,360 s = 10.7 h
Si T = 1100°C = 1373 K, entonces t = 14,880 s = 4.13 h
Si T = 1200°C = 1473 K, entonces t = 6,560 s = 1.82 h

La combinación exacta de tiempo y temperatura dependerá de la temperatura máxima que pueda alcanzar el horno de tratamiento térmico, la velocidad a la cual deben producirse los componentes, y la relación costo-beneficio entre las temperaturas altas en comparación con tiempos más largos.

■

El ejemplo 5-6 muestra que una de las consecuencias de la segunda ley de Fick es que se puede obtener el mismo perfil de concentración mediante condiciones distintas, siempre y cuando el término Dt sea constante. Esto nos permite determinar el efecto que tiene la temperatura sobre el tiempo requerido para que se lleve a cabo un tratamiento térmico en particular.

EJEMPLO 5-7 Diseño de un tratamiento térmico más económico

Encontramos que se necesitan 10 horas a 900°C para carburizar con éxito un lote de 500 engranes de acero, en estas circunstancias el hierro tiene una estructura CCC. Se sabe que operar el horno de carburización a 900°C cuesta $1000 por hora. ¿Es económico incrementar la temperatura de carburización a 1000°C?

SOLUCIÓN

Las temperaturas de interés son 900°C = 1173 K y 1000°C = 1273 K. Para la difusión del carbono en hierro CCC, la energía de activación es 32,900 cal/mol. Para conseguir el mismo tratamiento de carburización a 1000°C que el que se consigue a 900°C:

$$D_{1273}t_{1273} = D_{1173}t_{1173}$$

$$t_{1273} = \frac{D_{1173}t_{1173}}{D_{1273}} = \frac{(10 \text{ h}) \exp[-32{,}900/(1.987)(1173)]}{\exp[-32{,}900/(1.987)(1273)]}$$

$$t_{1273} = \frac{(10) \exp(-14.11562)}{\exp(-13.00677)} = (10) \exp(-1.10885) = (10)(0.3299)$$

$$t_{1273} = 3.299 \text{ h}$$

A 900°C, el costo por pieza es ($1000/h)(10 h)/500 partes = $20 por pieza.
A 1000°C, el costo por componente es ($1500/h)(3.299 h)/500 componentes = $9.90 por pieza.

Tomando en consideración sólo el costo de operación del horno, el incrementar la temperatura reduce el costo de tratamiento térmico de los engranes y aumenta la velocidad de producción. ■

La ecuación 5-5 exige que exista una composición constante c^0 en la interfase; esto es cierto en un proceso como la carburización del acero (ejemplo 5-6), en el cual continuamente se suministra carbono a la superficie del metal. En muchos casos, sin embargo, la concentración en la superficie cambia gradualmente durante el proceso. En estos casos, ocurre la **interdifusión** de los átomos, según se observa en la figura 5-2 y la ecuación 5-5 ya no es válida.

Algunas veces la interdifusión puede causar dificultades. Por ejemplo, cuando se une el aluminio al oro a una temperatura elevada, los átomos de aluminio se difunden más aprisa en el oro que los de oro en el aluminio. En consecuencia, finalmente habrá más átomos totales en el lado del oro que en el lado del aluminio. Esto hace que la posición física de la interfase original se desplace hacia el lado del aluminio. Cualquier materia extraña originalmente atrapada en la interfase también se deplazará con ésta. Este movimiento, debido a las velocidades de difusión distintas, se conoce como **efecto Kirkendall**.

En algunos casos, como resultado del efecto Kirkendall se formarán poros en la interfase. En circuitos integrados de pequeñas dimensiones, el alambre de oro es soldado al aluminio para obtener una terminal externa del circuito. Durante la operación del circuito, pueden formarse poros al irse uniendo las vacancias involucradas en el proceso de difusión; conforme estos poros crecen, la conexión Au-Al se va debilitando y finalmente puede fallar. Como el área alrededor de la conexión cambia de color, esta falla prematura se conoce como **plaga púrpura**. Una técnica para evitar este problema es exponiendo la junta soldada al hidrógeno, el cual se disuelve en el aluminio, llena las vacancias e impide la autodifusión de los átomos de aluminio en el oro y que se fragilice la soldadura.

5-7 Difusión y el procesamiento de los materiales

Los procesos a base de difusión son muy importantes cuando se utilizan o procesan materiales a temperaturas elevadas (en capítulos posteriores se analizarán muchos ejemplos de importancia). En esta sección se verán tres casos en los cuales la difusión es importante.

Crecimiento de grano Un material compuesto por gran número de granos tiene muchos bordes de grano, que representan áreas de alta energía, debido a una ineficiente compactación de los átomos. Si se reduce el área total de bordes de grano mediante el crecimiento de los mismos, se tendrá en el material una energía general inferior.

El **crecimiento de los granos** implica el desplazamiento de los bordes de grano, permitiendo que algunos granos crezcan a costa de otros. En este caso los átomos se difunden a través de los bordes de grano (figura 5-14) y, en consecuencia, el crecimiento de los granos está relacionado con la energía de activación necesaria para que un átomo salte a través del borde de grano. Altas temperaturas o bajas energías de activación incrementarán el tamaño de los granos. Muchos tratamientos térmicos de los metales, que implican mantener el metal a una temperatura alta, deben controlarse cuidadosamente, a fin de evitar un crecimiento excesivo de los granos.

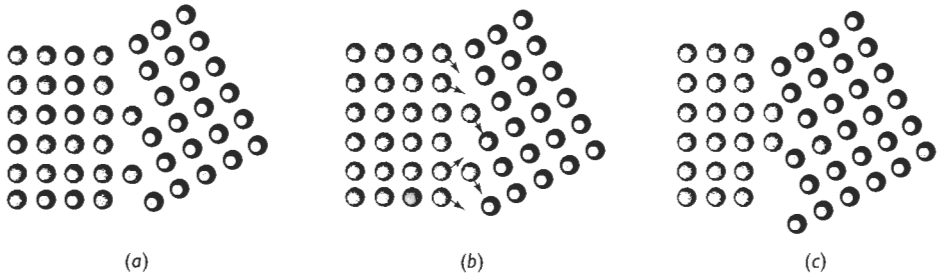


FIGURA 5-14 El crecimiento de grano ocurrirá cuando los átomos se difundan a través del borde de grano de un grano a otro.

Soldadura por difusión La **soldadura por difusión**, método utilizado para unir materiales, se efectúa en tres pasos (figura 5-15). El primero se realiza mediante presión, deformándolas, obligando a las dos superficies a unirse, fragmentando impurezas, y produciendo una gran área de contacto átomo-átomo. Mientras las superficies se mantienen en compresión y a temperatura elevada, los átomos se difunden a lo largo de los bordes de grano hacia las vacancias restantes; los átomos se concentran y se reduce el tamaño de las vacancias en la interfase. Dado que la difusión en los bordes de grano sucede rápidamente, el segundo paso se da en corto tiempo. Finalmente, el crecimiento de grano aleja los huecos remanentes de las fronteras de grano. Para el tercer paso, es decir para la eliminación completa de los huecos, deberá ocurrir la difusión volumétrica, misma que es relativamente lenta.

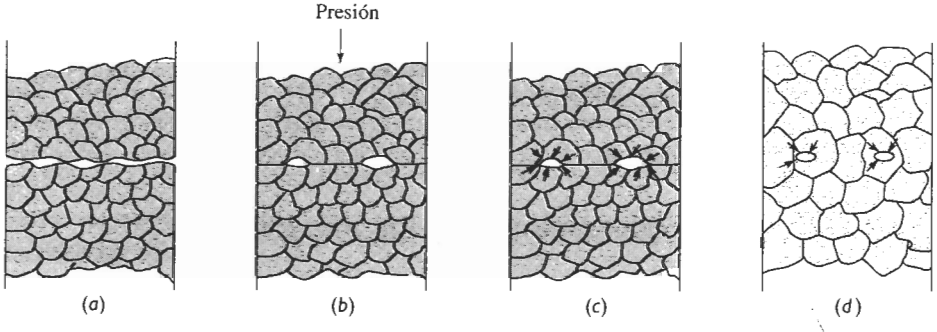


FIGURA 5-15 Pasos en la soldadura por difusión: (a) inicialmente el área de contacto es pequeña; (b) la aplicación de presión deforma la superficie, incrementando el área de unión; (c) la difusión por bordes de grano da como resultado la contracción de los huecos y (d) la eliminación final de los huecos requiere de la difusión volumétrica.

A menudo el proceso de soldadura por difusión es utilizado para unir metales reactivos como el titanio, para unir metales y materiales distintos y para unir cerámicos.

Sinterización Un cierto número de materiales se manufacturan en formas útiles mediante un proceso que requiere la consolidación de pequeñas partículas en una masa sólida. La **sinterización** es un tratamiento a alta temperatura, que hace que las partículas se unan y de manera gradual se reduzca el volumen del espacio de los poros entre las mismas. La sinterización es un paso frecuente en la fabricación de componentes cerámicos, así como en la producción de componentes metálicos mediante la **metalurgia de polvos**. Una diversidad de materiales compuestos se producen utilizando esta misma técnica.

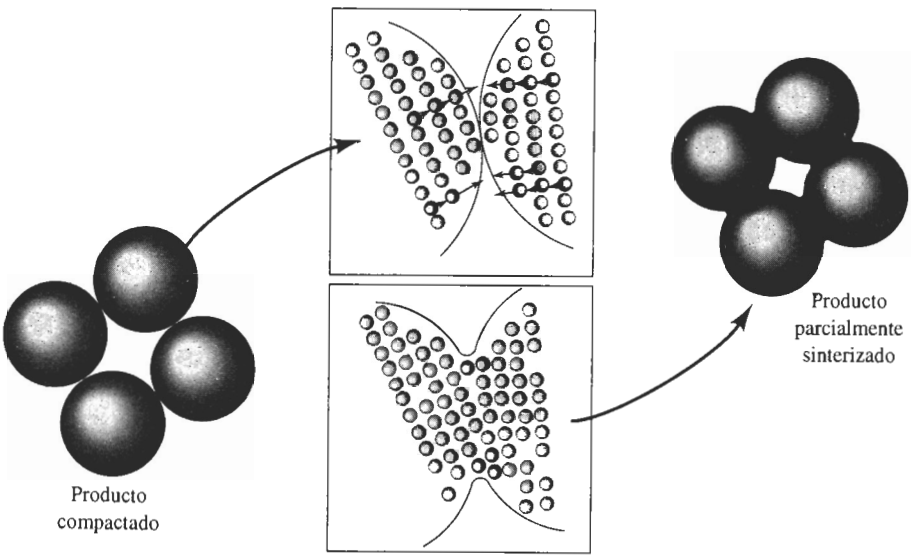


FIGURA 5-16 Procesos de difusión durante el sinterizado y la metalurgia de polvos. Los átomos se difunden hacia los puntos de contacto, creando puentes y reduciendo el tamaño de los poros.

Cuando polvo de un material se compacta para obtener una preforma, las partículas de polvo entran en contacto en muchos puntos aunque con una cantidad significativa de poros entre ellas. A fin de reducir la energía superficial existente en las partículas, los átomos se difunden hacia los puntos de contacto, permitiendo que las partículas queden unidas y finalmente haciendo que los poros se contraigan. Si el sinterizado se efectúa durante un tiempo prolongado, pueden eliminarse los poros y el material se hace denso (figura 5-16). La velocidad de la sinterización depende de la temperatura, de la energía de activación y del coeficiente de difusión para la difusión, así como del tamaño original de las partículas.

RESUMEN

Los átomos se mueven mediante mecanismos de difusión a través de un material sólido, particularmente a temperaturas elevadas y estando presente un gradiente de concentración. Algunas relaciones clave que implican difusión son las siguientes:

- Dos mecanismos de importancia para el movimiento de los átomos son la difusión por vacancias y la difusión intersticial. Los átomos sustitucionales se mueven en la red gracias al mecanismo de difusión por vacancias.
- La velocidad de difusión se rige por la relación de Arrhenius, esto es, la difusión aumenta de manera exponencial al incrementarse la temperatura. La difusión es importante a temperaturas superiores a 0.4 veces la temperatura de fusión del material (en grados Kelvin).
- La energía de activación Q representa la facilidad con la cual los átomos se difunden, ocurriendo una difusión rápida si la energía de activación es reducida. Se tiene una baja energía de activación y una rápida velocidad de difusión en el caso de (1) difusión intersticial en comparación con la difusión por vacancias, (2) estructuras cristalinas con bajo factor de empaquetamiento, (3) materiales de baja temperatura de fusión o con enlaces atómicos débiles, y (4) difusión a lo largo de bordes o superficies de grano.
- El flujo total de átomos, aumenta cuando se incrementan el gradiente de concentración y el coeficiente de difusión.

- Para un sistema particular, la cantidad de difusión está relacionada con el valor de la expresión Dt, la cual nos permite determinar el efecto de la temperatura en el tiempo requerido para un proceso controlado por difusión.

La difusión atómica es de importancia primordial para muchas de las técnicas de procesamiento de materiales, como la sinterización, la metalurgia de polvos y la soldadura por difusión. Adicionalmente, muchos de los tratamientos térmicos y de los mecanismos de endurecimiento utilizados para controlar la estructura y las propiedades de los materiales son procesos controlados por difusión. La estabilidad estructural y las propiedades de los materiales durante su uso a altas temperaturas dependen de la difusión. Finalmente, se producen muchos materiales importantes al evitar de manera deliberada la difusión, formando así estructuras fuera del equilibrio. Los capítulos siguientes describen muchos ejemplos en los cuales la difusión juega un papel significativo.

GLOSARIO

Autodifusión Movimiento aleatorio de los átomos dentro de un material puro, esto es, incluso cuando no exista un gradiente de concentración.

Coeficiente de difusión Coeficiente dependiente de la temperatura, relacionado con la rapidez a la cual se difunden los átomos. El coeficiente de difusión depende de la temperatura y de la energía de activación.

Crecimiento de los granos Movimiento de los bordes de grano mediante la difusión, a fin de reducir el área superficial de bordes de grano. Como resultado, los granos pequeños se encogen y desaparecen, y los restantes se hacen más grandes.

Difusión Movimiento de los átomos dentro de un material.

Difusión en borde de grano Movimiento de los átomos a lo largo de los bordes de grano. Es más rápida que la difusión volumétrica, ya que los átomos están menos compactos en los bordes de grano.

Difusión en superficies Movimiento de los átomos a lo largo de superficies, como grietas o superficie de partículas.

Difusión intersticial Movimiento de átomos pequeños, de una posición intersticial a otra, dentro de la estructura cristalina.

Difusión por vacancias Movimiento de los átomos cuando un átomo deja una posición normal en la red, para llenar una vacancia en el cristal. Esto crea una vacancia y el proceso continúa.

Difusión volumétrica Movimiento de los átomos en el interior de los granos.

Difusividad Otro término para el coeficiente de difusión.

Distancia de difusión Distancia máxima o deseada que deberán recorrer los átomos; a menudo, distancia existente entre los puntos de concentraciones máxima y mínima del átomo en difusión.

Efecto Kirkendall Movimiento físico de una interfase, debido a distintas velocidades de difusión de los átomos dentro del material.

Energía de activación Energía requerida para que ocurra una reacción en particular. En la difusión, la energía de activación está relacionada con la energía requerida para mover un átomo de un sitio a otro en la red.

Flujo Número de átomos que pasan a través de un plano de área unitaria por unidad de tiempo. Esto se relaciona con la rapidez a la cual se transporta masa por difusión dentro de un sólido.

Gradiente de concentración Razón de cambio de la composición en función de la distancia, en un material no uniforme, expresado en átomos/cm^3 · cm o % de átomos/cm.

Interdifusión Movimiento de átomos distintos en direcciones opuestas. La interdifusión pudiera finalmente llegar a producir una concentración de equilibrio de átomos dentro del material.

Metalurgia de polvos Método para la producción de componentes metálicos; los polvos metálicos se compactan en un molde, mismo que a continuación es calentado para permitir que la difusión y el sinterizado una los polvos, formando una masa sólida.

Plaga púrpura Formación de huecos en soldaduras de oro y aluminio debido a las distintas velocidades de difusión de ambos átomos; finalmente puede ocurrir la falla de la soldadura.

Primera ley de Fick Ecuación que relaciona el flujo de átomos por difusión con el coeficiente de difusión y con el gradiente de concentración.

Segunda ley de Fick Ecuación diferencial parcial que describe la rapidez a la cual se redistribuyen los átomos en un material por difusión.

Sinterización Tratamiento a temperatura elevada, que se utiliza para unir partículas pequeñas. La difusión de los átomos hacia los puntos de contacto genera puentes entre partículas. Una difusión adicional finalmente llenará los huecos restantes.

Soldadura por difusión Técnica de unión en la cual se juntan a presión dos superficies a temperatura y presión elevadas. La difusión de los átomos en la interfase llena los huecos y produce una fuerte unión.

PROBLEMAS

5-1 Se ha encontrado que los átomos se mueven de una posición a otra en la red a una velocidad de 5×10^5 saltos por segundo a 400°C, cuando su energía de activación para el movimiento es de 30,000 cal/mol. Calcule la velocidad de saltos a 750°C.

5-2 El número de vacancias en un material está relacionado con la temperatura mediante una ecuación de Arrhenius. Si a 600°C la fracción de puntos de red que son vacancias es de 8×10^{-5}, determine la fracción de puntos de red a 1000°C.

5-3 El coeficiente de difusión del Cr en el Cr_2O_3 es 6×10^{-15} cm^2/s a 727°C, y de 1×10^{-9} cm^2/s a 1400°C. Calcule

(a) la energía de activación y

(b) la constante D_0.

5-4 El coeficiente de difusión para el O en el Cr_2O_3 es de 4×10^{-15} cm^2/s a 1150°C, y de 6×10^{-11} cm^2/s a 1715°C. Calcule

(a) la energía de activación y

(b) la constante D_0.

5-5 Una oblea de silicio de 0.2 mm de espesor es tratada de manera que se produzca un gradiente de concentración uniforme de antimonio. Una de las superficies contiene 1 átomo de Sb por cada 10^8 átomos de Si y la otra superficie contiene 500 átomos de Sb por cada 10^8 átomos de Si. El parámetro de red del Si aparece en el Apéndice A. Calcule el gradiente de concentración en

(a) porcentaje atómico de Sb por centímetro, y

(b) átomos de Sb/cm^3 · cm.

5-6 Cuando una aleación Cu-Zn solidifica, una parte de la estructura contiene 25 por ciento atómico de zinc y otra porción a 0.025 mm de distancia contiene 20 por ciento atómico de zinc. El parámetro de red para la aleación CCC es aproximadamente 3.63×10^{-8} cm. Determine el gradiente de concentración en

(a) porcentaje atómico Zn por cm,

(b) porcentaje en peso Zn por cm, y

(c) átomos de Zn/cm^3 · cm.

5-7 Se utiliza una hoja de hierro CC de 0.001 in para separar un gas con alto contenido de hidrógeno de un gas con bajo contenido de hidrógeno a 650°C. De un lado de la hoja están en equilibrio 5×10^8 átomos de H/cm^3 y en el otro lado están 2×10^3 átomos de H/cm^3. Determine

(a) el gradiente de concentración del hidrógeno y