Problemario 3 Procesos térmicamente activados - Difusión

1. ¿Qué es un proceso activado térmicamente? ¿Qué es la energía de activación para un proceso como éste?

2. Escriba la ecuación de Arrhenius para la velocidad en la forma a) exponencial y b) en logaritmos neperianos comunes.

3. Dibuje una gráfica típica de Arrhenius de $\log_{10}$ de la velocidad de reacción versus al recíproco de la temperatura absoluta e indique la pendiente de la gráfica.

4. a) Calcule el número de vacantes en equilibrio por metro cúbico de plata pura a 750°C. Considere que la energía de formación de una vacante en plata pura es de 1.10 eV. b) ¿Cuál es la fracción de vacantes a 700°C?

5. a) Calcule la fracción de sitios de átomos que están vacantes para el cobre (Cu) a su temperatura de fusión de 1084 °C (1357 K). Asumir una energía para la formación de vacantes de 0,90 eV / átomo.
   (b) Repita este cálculo a temperatura ambiente (298 K).
   (c) ¿Cuál es la relación de N_v/N (1357 K) y N_v/N (298 K)?

6. La fracción de puntos de la red ocupada por las vacantes en el aluminio sólido a 660 °C es de 10^{-3}. ¿Cuál es la energía de activación necesaria para crear vacantes en aluminio?

7. La velocidad de un proceso varía con la temperatura. La siguiente tabla proporciona algunos valores determinados experimentalmente:

Temperatura (°C)	175	250	355	500
Velocidad (mm/s)	$1,3 \times 10^{-5}$	$5,93 \times 10^{-5}$	$3,10 \times 10^{-4}$	$1,46 \times 10^{-3}$

   Demuestre en forma gráfica que estos datos son consistentes con la ley de Arrhenius y calcule la energía de activación del proceso. Determine, además, la temperatura a la cual la velocidad del proceso será igual a $1,5 \times 10^{-2}$ mm/s. (Tome R= 8314 J/kmol K)

8. Una reacción activada térmicamente se completa en 5 segundos a 600 °C, pero requiere de 15 minutos para efectuarse a 290 °C. Calcule el tiempo necesario para que la reacción se termine a 50 °C y determine la energía de activación del proceso.

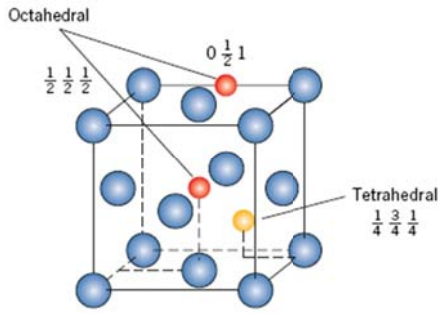
9. Explique brevemente la diferencia entre autodifusión e interdifusión.

10. (a) Comparar los mecanismos de difusión intersticial y vacante atómica.

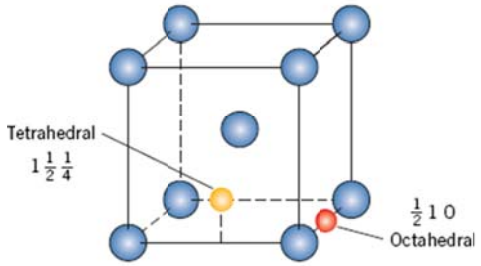
    (b) Cite dos razones por las cuales la difusión intersticial es normalmente más rápida que la difusión de vacancias.

11. Auto-difusión implica el movimiento de los átomos que son todos del mismo tipo; por lo tanto, no pueden medirse cambios de composición, como con la interdifusión. Sugiera una forma en que la autodifusión puede ser monitoreada.

12. El carbono se difunde en hierro FCC a través de un mecanismo intersticial, de un sitio octaédrico a otro adyacente. En el tema de materiales cristalinos (MT2511) estudió que dos de las coordenadas del punto en este sitio son (0, 1, ½) y (½, ½, ½). Especifique la familia de direcciones cristalográficas en el que esta difusión del carbono en el hierro FCC se lleva a cabo.



13. El carbono se difunde en hierro BCC a través de un mecanismo intersticial - para el hierro, de un sitio tetraédrico a uno adyacente. En la Figura se observa que las coordenadas del punto para este sitio son (1, ½, ¼). Especificar la familia de direcciones cristalográficas en la que esta difusión de carbono en hierro BCC tiene lugar.



14. Explique brevemente (a) el concepto de estado estacionario que se aplica a la difusión. (b) el concepto de una fuerza impulsora. (c) ¿Cuál es la fuerza motriz para la difusión en estado estacionario?

15. Una lámina de hierro BCC, de 2 mm de espesor, fue expuesta a una atmósfera de gas carburante de un lado y una atmósfera de descarburación del otro lado, a 675°C. Después de alcanzar el estado de equilibrio, el hierro se enfrió rápidamente a temperatura ambiente. Las concentraciones de carbono en las dos superficies de la lámina se determinaron que eran 0,015 y 0,0068 % en peso, respectivamente. Calcular el coeficiente de difusión si el flujo de difusión es de 7,36 x 10^{-9} kg/m^2·s.

16. Cuando el hierro se somete a una atmósfera de gas nitrógeno, la concentración de nitrógeno en el hierro, C_N (% en peso), es una función de la presión de hidrógeno, p_{N2} (en MPa), y de la temperatura absoluta (T) de acuerdo con la expresión:

$$C_N = 4.90 \times 10^{-3}\sqrt{p_{N_2}}\exp\left(-\frac{37{,}600\ \mathrm{J/mol}}{RT}\right)$$

Además, los valores de D_0 y Q_d de este sistema de difusión son 5,0 x 10^{-7} m^2/s y 77.000 J/mol, respectivamente. Considere una membrana delgada de hierro de 1,5 mm de espesor a 300 °C. Calcule el flujo de difusión a través de esta membrana si la presión de nitrógeno en un lado de la membrana es 0,10

MPa (0,99 atm) y en el otro lado es de 5,0 MPa (49.3 atm) Además, los valores de D_0 y Q_d de este sistema de difusión son 5,0 x 10^{-7} m^2/s y 77.000 J/mol, respectivamente.

17. Demostrar que:

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

también es una solución a la segunda ley de Fick. El parámetro B es una constante, siendo independiente tanto de x como de t.

Sugerencia: en la ecuación $\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x}\left(D\frac{\partial C}{\partial x}\right)$ demostrar que

$$\frac{\partial\left[\frac{B}{\sqrt{Dt}}\exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right)\right]}{\partial t} \quad \text{es igual a} \quad D\left\{\frac{\partial^2\left[\frac{B}{\sqrt{Dt}}\exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right)\right]}{\partial x^2}\right\}$$

18. El nitrógeno de una fase gaseosa se difunde en hierro puro a 675°C. Si la concentración de la superficie se mantiene en 0,2% en peso de N, ¿cuál será la concentración a 2 mm de la superficie después de 25 h? El coeficiente de difusión de nitrógeno en hierro a 675°C es 2.8 x 10-11 m2/ s.

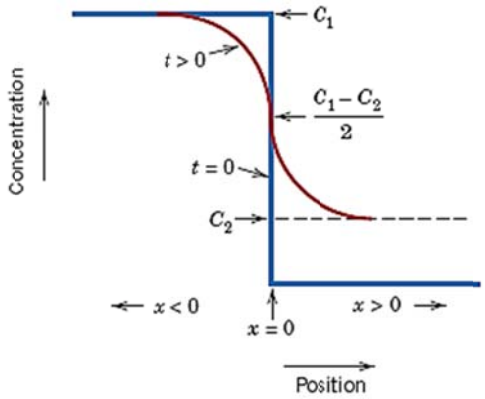
19. Determinar el tiempo necesario de carburación para lograr una concentración de carbono de 0,30 % en peso a una posición de 4 mm en una aleación de hierro-carbono que inicialmente contiene 0,10 % en peso de C. La concentración superficial se debe mantener en 0,90 % en peso de C, y el tratamiento debe ser llevado a cabo a 1100°C. Utilice los datos de difusión para Fe-γ del Callister.

20. Una aleación de hierro y carbono FCC que inicialmente contiene 0,55 % en peso de C se expone a una atmósfera rica en oxígeno y prácticamente libre de carbono a 1325 K (1052 ° C). Bajo estas condiciones, el carbono se difunde a partir de la aleación y reacciona en la superficie con el oxígeno en la atmósfera, es decir, la concentración de carbono en la posición de la superficie se mantiene esencialmente a 0% en peso de C. (Este proceso de agotamiento de carbono se denomina descarburación) ¿En qué posición la concentración de carbono es de 0,25 % en peso después de un tratamiento de 10 h? El valor de D a 1325. K es 3.3 x 10^{-11} m2/s.

21. Considere un par de difusión compuesto de dos sólidos semi infinitos del mismo metal y que cada lado de la dupla de difusión tiene una concentración diferente de impureza del mismo elemento; suponga, además que a lo largo de cada lado de la pareja de difusión el nivel de impureza es constante. Para esta situación, la solución a la segunda ley de Fick (suponiendo que el coeficiente de difusión para la impureza es independiente de la concentración) es:

$$C_x = C_2 + \left(\frac{C_1 - C_2}{2}\right)\left[1 - \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right)\right]$$

En la figura se muestra perfil de difusión en la muestra para estos parámetros de concentración. Tenga en cuenta que en t = 0, la posición x = 0 se toma como la interfaz inicial de la pareja de difusión, mientras que C_1 es la concentración de impurezas para x < 0, y C_2 es el contenido de impurezas para x > 0.



Considere un par de difusión compuesto de níquel puro y una aleación Ni-45 % en peso - Cu 55 % en peso. Determinar el tiempo que esta pareja de difusión debe ser calentada a 1000 °C (1273 K) a fin de lograr una composición de 56,5% en peso de Ni una distancia de 15 µm del lado de la aleación de Ni-Cu, con referencia a la interfaz original. Los valores del pre-exponencial y de la energía la activación de este sistema de difusión son 2.3 x 10^{-4} m^2/s y 252.000 J/mol.

22. Para un acero, se ha determinado que un tratamiento térmico de cementación de 15 h de duración aumentará la concentración de carbono a 0,35% en peso en un punto 2,0 mm desde la superficie. Estimar el tiempo necesario para alcanzar la misma concentración en una posición a 6,0 mm de la superficie para un acero idéntico y a la misma temperatura de cementación.

23. Se difunde arsénico en una oblea gruesa de silicio sin contenido previo de arsénico a la temperatura de 1100°C. Si la concentración en superficie es de 5.0 × 10^{18} átomos/cm^3 y su concentración a 1,2 µm de la superficie es de 1.5 × 1016 átomos/cm3, ¿cuánto tiempo ha durado la difusión? (D = 3.0 × 10−14 cm2/s para la difusión del As en Si a 1100°C.)

24. Sin referirse a los cálculos, ¿puede predecir si la energía de activación para la difusión del carbono en el hierro FCC será mayor o menor que en hierro BCC? Explique su razonamiento.

25. Busque los valores de los coeficientes de difusión para la interdifusión de carbono tanto en un hierro (BCC) y un-hierro (FCC) a 900 °C. ¿Cuál es mayor? Explique por qué este es el caso.

26. (a) El coeficiente de difusión para Cr^{+3} en Cr_2O_3 es de 6 x 10^{-15} cm^2/s a 727 °C y 1 x 10^{-9} cm^2/s a 1400 °C. Calcule para la energía de activación de Cr^{+3} en Cr_2O_3.

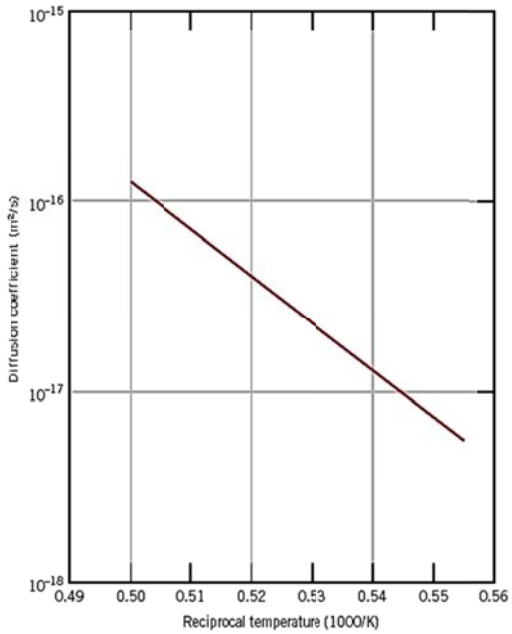
    (b) El coeficiente de difusión de es 4 x 10^{-15} cm^2/s a 1150 °C y 6 x 10^{-11} cm^2/s a 1715 °C. Calcule la energía de activación para la difusión de O^{-2} en Cr_2O_3

    (c) Compare sus resultados y explique la diferencia entre las magnitudes de la energía de activación de las especies en el Cr_2O_3

27. Compare los coeficientes de difusión de hidrógeno y nitrógeno en hierro FCC a 1000 ° C y explique la diferencia.

28. ¿A qué temperatura el coeficiente de difusión para la difusión del zinc en el cobre tiene un valor de 2,6 x 10^{-16} m^2/s? Utilice los datos de difusión del Callister.

29. La siguiente figura muestra un gráfico del logaritmo (en base 10) del coeficiente de difusión frente al recíproco de la temperatura absoluta para la difusión de vanadio en molibdeno. Determine los valores de la energía de activación y del pre-exponencial.



30. Para controlar la profundidad de unión en los transistores, se introducen cantidades precisas de impurezas a profundidades relativamente poco profundas por implantación de iones que se difunden en el sustrato de silicio en un tratamiento térmico posterior. Este tratamiento se puede abordar como un problema de difusión con fuente finita. La solución para la segunda ley de Fick con las condiciones de borde apropiadas para este tratamiento, es

$$c(x, t) = \frac{Q}{\sqrt{\pi D t}} \exp\left(\frac{x^2}{4Dt}\right)$$

donde Q es la concentración inicial de la superficie con unidades de átomos/cm^2. Suponga que implantamos 10^{14} átomos/cm^2 de fósforo en la superficie de una oblea de silicio con una concentración de fondo de boro de 10^{16} átomos/cm^3 y esta oblea es recocida posteriormente a 1100 °C. El coeficiente de difusión (D) de fósforo en el silicio a 1100 °C es 6,5 x 10^{-13} cm^2/s.

(a) Trazar la curva de la concentración c (átomos/cm^3) versus x (cm) para tiempos de recocido de 5 minutos, 10 minutos y 15 minutos.

(b) ¿Cuál es el tiempo de recocido requerido para que la concentración de fósforo iguale la concentración de boro a una profundidad de 1 µm?