

## UN MODELO PARA ESTUDIAR LA DIFUSION DE HIDROGENO, NITROGENO Y CARBONO EN HIERRO

**Carlos A. Cattaneo**

*Facultad de Agronomía y Agroindustrias, Universidad Nacional de Santiago del Estero,  
Av. Belgrano Sur 1912; G4200ABT Santiago del Estero, <http://faa.unse.edu.ar>*

**Palabras clave:** difusión, autómatas celulares, hierro

**Resumen.** El coeficiente de difusión es uno de los parámetros fundamentales a tener en cuenta en el estudio de los tratamientos térmicos así como durante el procesado de los materiales. Los estudios de laboratorio para estudiar la difusión de átomos en metales y la determinación de los coeficientes de difusión correspondientes, son complicados, laboriosos, costosos e insumen mucho tiempo.

Debido a las razones anteriores es que se trata de elaborar un modelo computacional que permita estudiar y determinar coeficientes de difusión.

Se presenta en este trabajo un modelo para estudiar la difusión de átomos no metálicos en hierro. La especie que difunde se mueve a través de la red cristalina del hierro, utilizando los sitios intersticiales de la misma.

El algoritmo desarrollado se basa en un autómata celular teniendo en cuenta la red tridimensional cristalina del solvente y las propiedades físicas del soluto.

Además se presenta un modelo matemático que permite relacionar los pasos de autómata celular con el tiempo real, el cual permite determinar el coeficiente de difusión del soluto en el solvente.

## 1 INTRODUCCION

La difusión es un proceso físico irreversible, en el que partículas materiales se introducen en un medio en el que inicialmente estaban ausentes, aumentando la entropía del sistema conjunto formado por las partículas difundidas o soluto y el medio donde se difunden o disolvente.

La difusión puede ser definida como el mecanismo por el cual la materia se mueve a través de la materia. Los átomos de gases, líquidos y sólidos están en constante movimiento y se desplazan en el espacio tras un período de tiempo. En los gases, el movimiento de los átomos es relativamente veloz, tal efecto se puede apreciar por el rápido avance de los olores desprendidos al cocinar o el de las partículas de humo. En los líquidos, los átomos poseen un movimiento más lento, esto se pone en evidencia en el movimiento de las tintas que se disuelven en agua líquida. En los sólidos, estos movimientos atómicos quedan restringidos, debido a los enlaces que mantienen los átomos en las posiciones de equilibrio, por lo cual el único mecanismo de transporte de masa es la difusión. Sin embargo las vibraciones térmicas que tienen lugar en sólidos permiten que algunos átomos se muevan. La difusión de éstos en metales y aleaciones es particularmente importante si consideramos el hecho de que la mayor parte de las reacciones en estado sólido llevan consigo movimientos atómicos; como ejemplo se pueden citar la formación de núcleos y crecimiento de nuevos granos en la recristalización de un metal trabajado en frío y la precipitación de una segunda fase a partir de una solución sólida.

Existen dos mecanismos principales de difusión en los átomos en una estructura cristalina, el mecanismo de vacancias o sustitucional, y el mecanismo intersticial.

En el mecanismo de difusión por vacancias o sustitucional, los átomos que difunden pueden moverse en las redes cristalinas desde una posición en la red cristalina a otra si hay presente suficiente energía de activación, proporcionada ésta por la vibración térmica de los átomos, y si hay vacancias en la estructura cristalina, para que ellos las ocupen. Las vacancias en los metales son defectos en equilibrio, y por ello algunos están siempre presentes para facilitar que tenga lugar la difusión sustitucional de los átomos. Según va aumentando la temperatura del metal se producirán más vacancias y habrá más energía térmica disponible, por tanto, el grado de difusión es mayor a temperaturas más altas.

En el mecanismo de difusión intersticial, es cuando los átomos que difunden se trasladan de un intersticio de la red cristalina a otro contiguo al primero sin desplazar permanentemente a ninguno de los átomos de la matriz de la red cristalina. Para que el mecanismo intersticial sea efectivo, el tamaño de los átomos que se difunde debe ser relativamente pequeño comparado con el de los átomos de la matriz. Los átomos pequeños como los de hidrógeno, carbono, oxígeno y nitrógeno, pueden difundirse intersticialmente en algunas redes cristalinas metálicas.

La difusión de un determinado soluto en un determinado solvente está caracterizada por el coeficiente de difusión  $D$  del soluto en el solvente, el cual depende de la naturaleza del soluto y del solvente.

Las experiencias de laboratorio para estudiar la difusión de átomos en metales y la determinación del coeficiente de difusión correspondiente, son complicadas, laboriosas, costosas e insumen mucho tiempo, es por eso que es interesante el desarrollo de

algoritmos que permitan determinar mediante simulaciones numéricas el coeficiente de difusión.

En los últimos años se han desarrollado varios modelos computacionales con el objeto de comprender los mecanismos de difusión. En el año 2001, Duan *et al.* utilizan hyper dinámica molecular para estudiar la difusión en volumen de una monovacancia en aluminio, para ello emplean una caja cúbica con 500 átomos. Smargiassi (2001) aplica dinámica molecular combinada con cálculos *ab initio* para estudiar la autodifusión de sodio mediante distintos tipos de defectos estructurales, encontrando que el mecanismo de difusión intersticial es dominante a altas temperaturas.

Hung *et al.* (2009) presentan un nuevo método para calcular la constante de difusión en sistemas desordenados basado en la ecuación de Einstein y considerando solamente difusión intersticial.

## 2 EL MODELO

El presente modelo sirve para analizar la difusión de átomos de pequeño tamaño (hidrógeno, carbono y nitrógeno) en hierro, estos átomos difunden en la red cristalina del hierro moviéndose entre los sitios intersticiales de la misma.

Se construyeron las redes cristalinas correspondientes al hierro alfa y al hierro gama. Para temperaturas menores a 1173°K el hierro posee estructura cúbica centrada en el cuerpo (BCC) con parámetro de red de  $a = 0,28664$  nm y radio atómico de radio atómico  $R_{ac}=0,124$  nm (figura 1). A esta estructura se la conoce como hierro alfa.

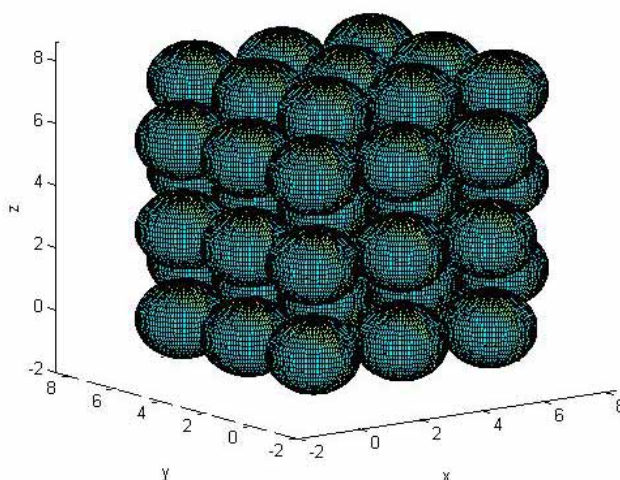


Figura 1. Estructura del hierro alfa

Para temperaturas superiores a 1173°K el hierro posee estructura cúbica centrada en las caras (FCC) con parámetro de red de  $a = 0,408$  nm y radio atómico de  $R_{ac}=144$  nm (figura 2). A esta estructura se la conoce como hierro gama.

Para realizar las simulaciones se utilizaron paralelepípedos rectangulares de base cuadrada de 1,4 nm de base y 2,5 nm de alto para el hierro alfa, de 1,8 nm de base con 3,0 nm de alto para el hierro gama.

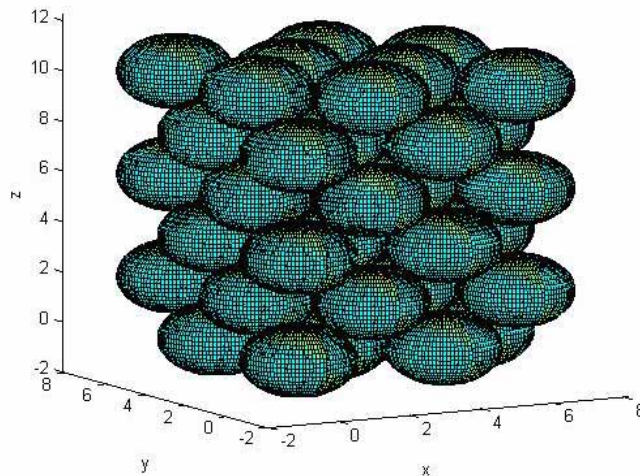


Figura 2. Estructura del hierro gama

Posteriormente se colocan  $m$  átomos de la especie que difunde en los sitios intersticiales de la base del paralelepípedo, cada especie tiene su radio atómico  $R_{ad}$ .

Luego se realizan  $n$  micro ensayos para cada uno de los  $m$  átomos; en cada uno el átomo que difunde trata de moverse a través de la red cristalina.

El micro ensayo consiste de un salto aleatorio, dentro de una esfera cuyo radio varía de 0 a dos radios atómicos del elemento que forma el cristal ( $R_{ac}$ ). Para que la nueva posición del átomo que saltó se pueda considerar como una posición posible, debe cumplir con las siguientes reglas:

- Caer dentro del paralelepípedo del cristal
- No caer sobre un átomo del cristal (la distancia entre la posición a considerar y el centro de cada átomo de la red debe ser mayor al radio atómico del elemento que forma el cristal  $R_{ac}$ )
- No caer sobre otro átomo de su misma especie (la distancia entre la posición a considerar y el centro de uno de los otros átomo que difunden debe ser mayor a 2 veces el radio atómico del elemento ( $2R_{ad}$ ))

Si la nueva posición del átomo no cumple con estas reglas, se realizará un nuevo micro ensayo de salto; en caso de cumplirlas, se analiza la probabilidad de que ésta sea la nueva posición del átomo que difunde que se calcula utilizando la probabilidad de Metrópolis (ecuación 1)

$$p = \begin{cases} \exp(-\Delta U / kT) & \text{si } \Delta U > 0 \\ 1 & \text{si } \Delta U \leq 0 \end{cases} \quad (1)$$

donde  $\Delta U$  es la diferencia entre la energía del átomo entre la nueva posición y la energía en la posición original,  $k$  es la constante de Boltzmann y  $T$  es la temperatura absoluta a la que se realiza el ensayo.

Si  $p$  es igual a 1 el átomo queda en la nueva posición, si no se genera un número aleatorio  $\xi$  en el intervalo  $0 \leq \xi < 1$ . Si  $\xi$  es menor o igual que  $p$  el átomo queda en la nueva posición, en caso que esto no ocurra se realiza un nuevo micro ensayo de salto.

Para evaluar la energía del átomo en una determinada posición se consideran:

- La energía de interacción entre el átomo que difunde y los átomos de cristal del tipo de Lennard-Jones para átomos con simetría esférica (Somorjai, 1975) (ecuación 2):

$$U_{LJ} = -\frac{C}{r^3} \quad \text{donde} \quad C = \frac{m_e \cdot c^2 \cdot X}{N_A} \quad (2)$$

siendo  $r$  la distancia entre los átomos,  $m_e$  la masa del electrón,  $c$  la velocidad de la luz,  $X$  la susceptibilidad diamagnética de átomo que difunde y  $N_A$  el número de Avogadro.

- Y la energía interacción entre los átomos que difunden del tipo electrostático (ecuación 3):

$$U_{elec} = \frac{qq}{4 \cdot \pi \cdot \epsilon_0 \cdot r} \quad (3)$$

Donde  $q$  es la carga eléctrica del elemento que difunde, y  $r$  es la distancia entre las cargas  $q$ .

La energía total es  $U = U_{LJ} + U_{elec}$ .

Para las simulaciones, cada uno de los  $m$  átomos realiza un microensayo y se toma su nueva posición, repitiendo este proceso  $n$  veces, de tal forma que cada átomo realice  $n$  micro ensayos. Luego se determina el cuadrado de la distancia recorrida por cada uno de los átomos que difunden  $d^2$  calculando el cuadrado del módulo de la distancia entre la posición final y la posición inicial, por último se determina el promedio de las mismas  $\overline{d^2}$ .

### 3 DETERMINACION DEL COEFICIENTE DE DIFUSIÓN

Para determinar el coeficiente de difusión en base a los resultados obtenidos por las simulaciones se propone un modelo teórico que tiene en cuenta los saltos que realiza el átomo para producir un desplazamiento de su posición en un tiempo determinado. Este tiempo está relacionado con los  $n$  ciclos de actualización del autómata celular.

Consideremos la difusión de átomos en una red cristalina tridimensional, el coeficiente de difusión es proporcional al desplazamiento cuadrático medio del átomo  $\overline{d^2}$  e inversamente proporcional al tiempo  $t$  empleado para realizar este desplazamiento (Bokshtein, 1980) (ecuación 4)

$$D \propto \frac{\overline{d^2}}{t} \quad (4)$$

como el átomo que difunde puede hacerlo en cualquier dirección la constante de proporcionalidad es  $\frac{1}{4\pi}$ , luego el coeficiente de difusión queda (ecuación 5)

$$D = \frac{1}{4\pi} \frac{\overline{d^2}}{t} \quad (5)$$

Si tenemos en cuenta que el átomo que difunde posee una energía debido a la temperatura  $T$  del sistema, la misma toma el valor  $kT$ , la que es utilizada para que el átomo salte.

El átomo salta con una frecuencia  $\nu$ . Considerando que la energía del salto es  $h\nu$  donde  $h$  es la constante de Planck, y que esta energía de salto es igual a la energía térmica  $h\nu = kT$ , el tiempo para cada salto es (ecuación 6)

$$\tau = \frac{1}{\nu} = \frac{h}{kT} \quad (6)$$

Cuando el átomo difunde en la red cristalina, el tiempo transcurrido para realizar  $n$  saltos es (ecuación 7)

$$t = n\tau \quad (7)$$

Teniendo en cuenta las ecuaciones 5, 6 y 7 obtenemos la expresión para el coeficiente de difusión expresado por la ecuación 8:

$$D = \frac{1}{4\pi} \frac{kT}{h} \frac{\overline{d^2}}{n} \quad (8)$$

#### 4 RESULTADOS

Se analizó la difusión de hidrógeno, carbono y nitrógeno en hierro alfa y hierro gama. Los datos de tabla utilizados fueron:

- Hierro alfa parámetro de red de  $a = 0,28664$  nm, radio atómico de radio atómico  $R_{ac}=0,124$  nm, paralelepípedos para la simulación de 14 nm de lado de base y 25 nm de alto.
- Hierro alfa parámetro de red de  $a = 0,408$  nm, radio atómico de radio atómico  $R_{ac}=144$  nm, paralelepípedos para la simulación de 18 nm de lado de base y 35 nm de alto.
- Hidrogeno radio atómico  $R_{ad} = 0,046$  nm,  $X = -3,98$  (unidades cgs), con carga eléctrica  $q = 1,6 \times 10^{-19}$  C (carga del protón)
- Carbono radio atómico  $R_{ad} = 0,077$  nm,  $X = -6,0$  (unidades cgs), sin carga eléctrica
- Nitrógeno radio atómico  $R_{ad} = 0,071$  nm,  $X = -10,0$  (unidades cgs), sin carga eléctrica

Con los cuales se formaron los sistemas hidrógeno en hierro alfa, carbono en hierro alfa, nitrógeno en hierro alfa, y los mismos elementos en hierro gama.

Luego se analizó como influía la cantidad  $n$  de átomos a difundir y la cantidad  $m$  de micro ensayos realizados por estos átomos en el coeficiente de difusión. Además, para cada conjunto de  $n$  y  $m$  se realizaron 20 simulaciones para determinar el valor medio del coeficiente de difusión. Los resultados se muestran en la figura 3 para el hierro alfa a la temperatura de 1073°K, y en la figura 4 para el hierro gama a la temperatura de 1273°K.

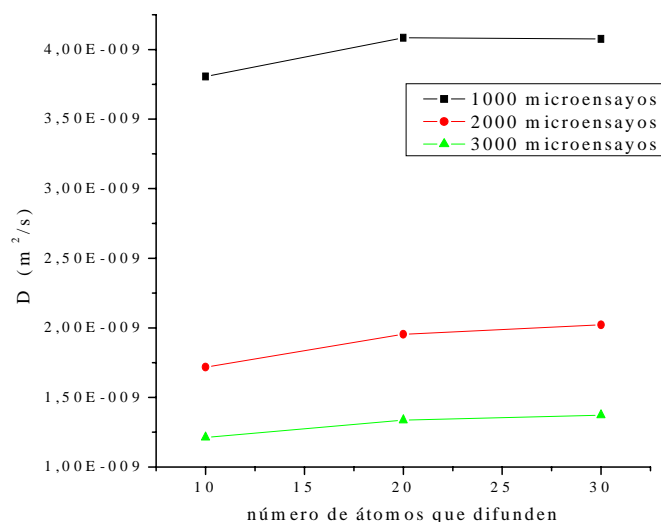


Figura 3. Coeficiente de difusión en función del número de átomos que difunden ( $m$ ) para distintas cantidades de micro ensayos ( $n$ ), para hidrógeno, carbono y nitrógeno en hierro alfa a  $T = 1073^{\circ}\text{K}$

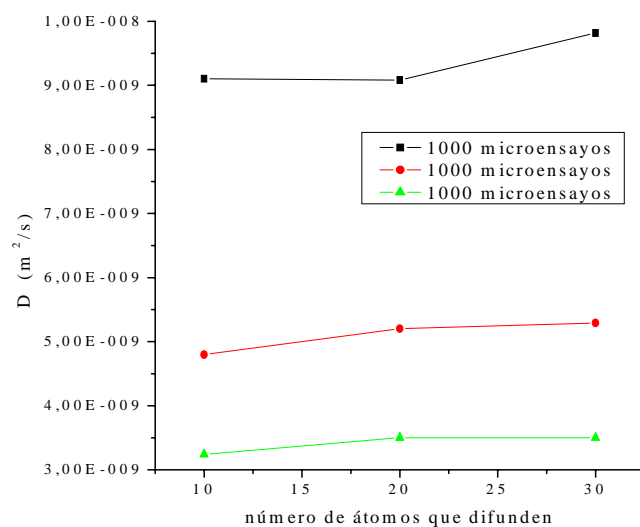


Figura 4. Coeficiente de difusión en función del número de átomos que difunden ( $m$ ) para distintas cantidades de micro ensayos ( $n$ ), para hidrógeno, carbono y nitrógeno en hierro alfa  $T = 1273^{\circ}\text{K}$

En las figuras 5 y 6 se muestran la distribución inicial y la final de átomos de hidrógeno que difunden en hierro alfa a  $1073^{\circ}\text{K}$ , con 30 átomos de hidrógeno y 1000 micro ensayos para cada uno.

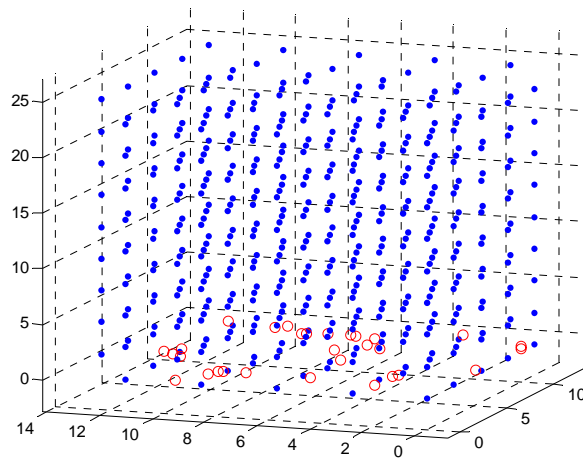


Figura 5. Distribución inicial de átomos de hidrógeno que difunden en hierro alfa a 1073°K, los puntos azules representan la posición cristalina de los átomos de hierro y los círculos rojos los átomos de hidrógeno.

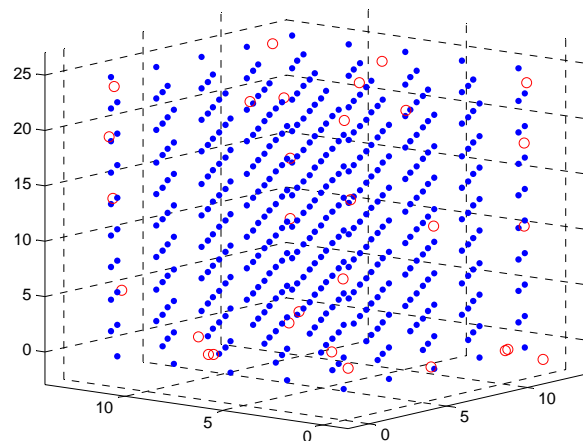


Figura 6. Distribución final de átomos de hidrógeno que difundieron en hierro alfa a 1073°K, luego de 1000 micro ensayos. Los puntos azules representan la posición cristalina de los átomos de hierro y los círculos rojos los átomos de hidrógeno.

De los resultados obtenidos se observó que, los que mejor se correspondían con los resultados experimentales reportados, son los obtenidos para las cantidades de 30 átomos que difunden ( $m$ ) con 1000 micro ensayos ( $n$ ) por cada átomo. Con estas cantidades se realizaron una serie de simulaciones a distintas temperaturas para verificar si el coeficiente de difusión obtenido aumenta con la temperatura y si esta variación está de acuerdo con la ecuación de Arrhenius (Bokshtein, 1980).

En las siguientes tablas se muestran los resultados obtenidos mediante las simulaciones para los distintos sistemas, en la tercera columna se indican los valores calculados según datos de tablas (datos experimentales) correspondientes a las referencias citadas



#### 4.1 Sistema hidrógeno en hierro

Temperatura °K	Coefficiente de Difusión $D$ por simulación ( $m^2/s$ )	Coefficiente de Difusión $D$ (Askeland) ( $m^2/s$ )
873	3.3618e-009	1.5266e-008
973	3.6848e-009	1.8869e-008
1073	4.0768e-009	2.2420e-008
1173	4.3285e-009	2.5867e-008

Tabla 1. Hierro alfa

Temperatura °K	Coefficiente de Difusión $D$ por simulación ( $m^2/s$ )	Coefficiente de Difusión $D$ (Askeland) ( $m^2/s$ )
1173	9.3761e-009	7.8089e-009
1273	9.8176e-009	1.1025e-008
1373	1.1169e-008	1.4803e-008
1473	1.1745e-008	1.9096e-008

Tabla 2. Hierro gama

#### 4.2 Sistema carbono en hierro

Temperatura °K	Coefficiente de Difusión $D$ por simulación ( $m^2/s$ )	Coefficiente de Difusión $D$ (Smithells) ( $m^2/s$ )
873	2.8383e-010	2.2363e-011
973	3.3788e-010	8.3251e-011
1073	4.1556e-010	2.4442e-010
1173	4.9238e-010	6.0033e-010

Tabla 3. Hierro alfa

Temperatura °K	Coefficiente de Difusión $D$ por simulación ( $m^2/s$ )	Coefficiente de Difusión $D$ (Shakelfort) ( $m^2/s$ )
1173	3.0053e-011	1.0501e-011
1273	4.0137e-011	3.2700e-011
1373	4.2526e-011	8.6296e-011
1473	5.4406e-011	1.9963e-010

Tabla 4. Hierro gama

#### 4.3 Sistema nitrógeno en hierro

Temperatura °K	Coefficiente de Difusión $D$ por simulación ( $m^2/s$ )	Coefficiente de Difusión $D$ (Smithells)( $m^2/s$ )
873	2.1666e-010	1.4699e-011
973	2.5259e-010	4.5915e-011
1073	2.6224e-010	1.1632e-010
1173	3.3734e-010	2.5199e-010

Tabla 5. Hierro alfa

Temperatura °K	Coefficiente de Difusión <b>D</b> por simulación (m <sup>2</sup> /s)	Coefficiente de Difusión <b>D</b> (Smithells) (m <sup>2</sup> /s)
1173	6.5793e-010	3.1964e-012
1273	8.1377e-010	1.2309e-011
1373	8.9542e-010	3.8951e-011
1473	1.0161e-009	1.0541e-010

Tabla 6. Hierro gama

En las tablas 1, 2, 3, 4, 5 y 6 se observa que el coeficiente de difusión obtenido aumenta a medida que aumenta la temperatura del ensayo, tendencia que está de acuerdo con los resultados de tablas, aunque los valores difieren.

Dado que el coeficiente de difusión se corresponde con la ecuación de Arrhenius (Bokshtein, 1980) podemos expresarlo como indica la ecuación 9

$$D = D_0 e^{-\frac{Q}{kT}} \quad (9)$$

Donde  $Q$  es la energía de activación para la difusión.

En las figuras 7 y 8 se grafica el logaritmo natural del coeficiente de difusión en función del inverso de la temperatura, para los sistemas del hierro alfa y del hierro gama. En los mismos se puede observar que la variación del coeficiente de difusión varía con la temperatura según la ecuación de Arrhenius. En las mismas se puede observar que el algoritmo permite diferenciar a las distintas especies que difunde, ya que para los distintos sistemas estudiados el hidrógeno tiene mayor coeficiente de difusión, siguiéndole el carbono y el nitrógeno, relación que está de acuerdo con los resultados de experimentales (columna 3 de las tablas 1 a 6).

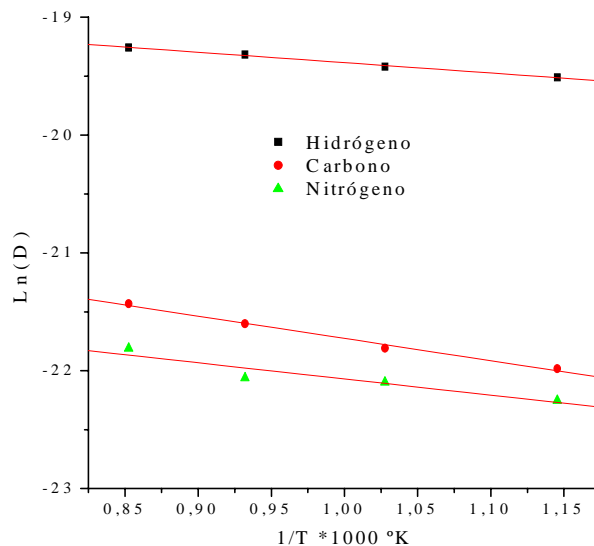


Figura 7. Logaritmo natural del coeficiente de difusión en función del inverso de la temperatura, para el sistema de Hierro alfa

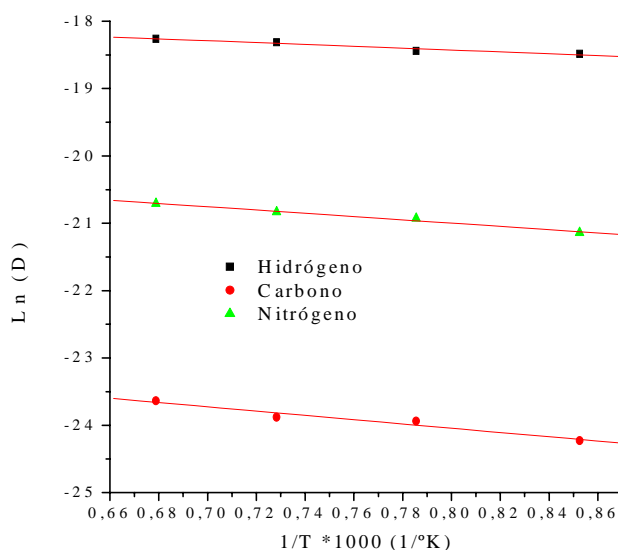


Figura 8. Logaritmo natural del coeficiente de difusión en función del inverso de la temperatura, para el sistema de Hierro gama

## 5 CONCLUSIONES

Se presenta un algoritmo que permite simular la difusión intersticial en sólidos con estructura cristalina, ya que permite que la especie que difunde se mueva a través de los sitios intersticiales de la estructura por medio de micro ensayos. Se tiene en cuenta el tamaño de átomo que difunde, la temperatura a la que se realiza el ensayo, la energía de interacción entre la especie que difunde y la red cristalina, y la energía de interacción entre los átomos que difunden.

Se propone un modelo teórico que permite el coeficiente de difusión en función de la distancia cuadrática media recorrida por los átomos que difunden y el número de micro ensayos realizados.

El algoritmo presentado permite diferenciar distintas especies que difunden en una red cristalina, como se observa en las figuras 7 y 8.

Los coeficientes de difusión obtenidos a distintas temperatura de ensayo se ajustan mediante la ecuación de Arrhenius, como se puede observar en las figuras 7 y 8.

Los resultados obtenidos para los distintos sistemas analizados muestran la misma tendencia que la de los resultados experimentales, teniendo el hidrógeno mayor coeficiente de difusión en hierro que el carbono, y coeficiente de difusión de este último mayor que el de nitrógeno.

## REFERENCIAS

- Askeland, D. R. *Ciencia e Ingeniería de los Materiales*, 3<sup>a</sup> edición. Editorial International Thomsom, 1998
- Bokshtein, B. S. *Difusión en Metales*. Editorial Mir, 1980
- Duan, X.M.; Sun, D.Y. and Gong, X.G. Hypermolecular dynamics simulations of monovacancy diffusion. *Computational Materials Science* 20 : 151-156, 2001
- Hung, P.K.; Mung, T.V. and Vinh L.T. Computer simulation of interstitial diffusion in

- disordered systems. *Physics Letters A* 373 : 2077-2081, 2009.
- Shackelford, J. F. *Introducción a la Ciencia de los Materiales para Ingenieros*, 4ª edición. Editorial Prentice Hall, 1998
- Smargiassi, E. Defect properties and diffusion in sodium using ab initio molecular dynamics. *Computational Materials Science* 20 : 416-422, 2001
- Smithells. *Metals Reference Book* 7ª Edition. Editorial Butterworth Heinemann, 1992
- Somorjai, G. A. *Fundamentos de química de superficies*, Editorial Alhambra, Primera Edición, 1975.