

# Aproximación gráfica de la interfase de matano

Fecha de recepción: 21/10/2009

Fecha de aceptación: 21/01/2010

Juan Carlos Fallas Chinchilla<sup>1</sup>

*Dado que este concepto es descrito por una formulación matemática, el objetivo de este trabajo es lograr una aproximación gráfica a la Interfase de Matano.*

## Palabras Clave

Interfase de Matano, par de difusión, equilibrio termodinámico, fenómenos de transporte, difusividad.

## Resumen

La adecuada comprensión de los fenómenos de transporte en materiales ofrece múltiples ventajas, especialmente a la hora de razonar su aplicabilidad en distintas áreas de la ciencia e ingeniería. Dentro de los conceptos relevantes en el campo de la difusión, se encuentra la Interfase de Matano, siendo este un paso clave intermedio para la determinación de la difusividad en una serie de datos experimental. Dado que este concepto es descrito por una formulación matemática, el objetivo de este trabajo es lograr una aproximación gráfica a la Interfase de Matano. Para ejemplificar el proceso, un caso real es analizado. Con base en valores de concentración y penetración para determinados solutos y solventes, se genera una curva que se divide en forma aleatoria inicialmente, la cual separa las cantidades de masa difundida.

Posteriormente, se plantea un juego de ecuaciones del área bajo la curva donde la incógnita es el valor de la Interfase de Matano. Al buscarse la equidad en la distribución de masa, las dos áreas deben ser iguales y el juego de ecuaciones se resuelve. Con esto se espera hacer accesible el uso de este concepto en pruebas de campo y de laboratorio.

## Keywords

Matano's Interface, diffusion couple, thermodynamic equilibrium, diffusivity, transport phenomena.

## Abstract

Transport phenomena, its basic theory and definitions, are extremely important topics for today's research in science and engineering. To visualize its multiple applications, a clear conceptual understanding is required. Matano's Interface is among the most relevant topics in diffusion, being an intermediate step to obtain the diffusivity parameter

1. Ingeniero mecánico, egresado del programa de Maestría en Ciencia e Ingeniería de Materiales. Universidad de Nevada, Reno, EE. UU. Correo electrónico: [juancarlosfallas@yahoo.com](mailto:juancarlosfallas@yahoo.com)

in an experimental data series. Since this concept is described by a mathematical formulation, the main objective of this article is to explain a graphical procedure, to approach Matano's Interface location inside a diffusion couple. A concentration and penetration profile in a diffusion couple is randomly divided first, to establish two areas which represent the amount of diffused mass into the system. This two areas are approximated by dividing them in simple geometric figures, referred to Matano's Interface value. Since a mass balance has to be found, the two representative areas has to be equal, and Matano's Interface can be approximated. An example is analyzed to observe how this method can be executed.

*La teoría básica de difusión menciona que una vez que un proceso de difusión inicia en dos materiales (par de difusión), una cantidad de masa de soluto se transferirá al disolvente (también llamado medio o matriz).*

## Introducción

Los fenómenos de transporte y su estudio han sido históricamente una valiosa fuente de información, siendo quizás la principal razón de ello el estar involucrados en prácticamente la totalidad de procesos naturales conocidos. Esta particularidad los hace sumamente trascendentales, especialmente a la hora de evaluar y describir el comportamiento al que se encuentra sujeto un cuerpo en relación con posibles variaciones en cuanto a masa, energía y/o momento. La similitud que guardan los fenómenos de transporte en el plano físico-matemático hace que su análisis sea profundamente similar.

Al hacer un enfoque hacia la transferencia de masa (difusión) y su naturaleza, se puede afirmar que esta obedece a un diferencial de concentración entre dos sustancias que se encuentran en contacto entre sí. La teoría básica de difusión menciona que una vez que un proceso de difusión inicia en dos materiales (par de difusión), una cantidad de masa de soluto se transferirá al disolvente (también llamado medio o matriz). Procesos como difusión intersticial o difusión por vacancias, coadyuvan con el proceso para lograr el equilibrio

termodinámico en el sistema, lo cual reduce consecuentemente la energía libre de Gibbs en el sistema<sup>1</sup>. Las aplicaciones industriales asociadas a la difusión son amplias. El endurecimiento de superficies de acero por carburación y el dopado de semiconductores para componentes electrónicos son casos típicos.

Las definiciones asociadas a la difusión son numerosas, con el objeto de describir minuciosamente los pormenores de esta importante manifestación física. El concepto de Interfase de Matano es parte esencial en la teoría de difusión molecular. La Interfase de Matano se basa en la definición fundamental de conservación de masa, el cual estipula que en un sistema, la cantidad de masa permanece constante, sin importar el proceso que se ejecute dentro de él<sup>2</sup>.

La Interfase de Matano especifica un plano dentro de un par de difusión, el cual es el límite donde iguales cantidades de masa han sido difundidas del soluto al medio. En otras palabras, la Interfase de Matano divide la región donde la pérdida y la ganancia del material por difundir es igual en la pareja de difusión. En 1993 Matano estableció esta teoría considerando un par de difusión binario, definido por dos barras semiinfinitas en contacto cuando el valor de tiempo es igual a cero<sup>3</sup>. Este artículo explica el cálculo de esta ubicación dentro del par de difusión basado en una aproximación gráfica sencilla, siendo una alternativa al modo clásico de cálculo basado en la descripción matemática del fenómeno.

## Parte experimental

Para plantear una descripción de la Interfase de Matano es necesario definir las siguientes variables<sup>3</sup>:

- $C_L$ : concentración al extremo izquierdo en el par de difusión.

- $C_R$ : concentración en el extremo derecho en el par de difusión.
- $C_M$ : concentración en la Interfase de Matano.
- $C$ : concentración en un punto específico a un determinado instante.
- $X$ : penetración del material por difundir en la matriz.
- $X_M$ : posición de la Interfase de Matano dentro de la pareja de difusión.
- $t$ : tiempo de difusión.
- Las condiciones iniciales en el análisis de Matano son:
  - $C=C_L$  para  $X<0$ ,  $t=0$
  - $C=C_R$  para  $X>0$ ,  $t=0$

La Ecuación 1 despliega la descripción matemática de la Interfase de Matano, mientras que la figura 1 muestra el concepto en un perfil de concentración *versus* posición. Cuando  $A_5=A_3+A_2+A_1$  la condición de balance de masa se satisface<sup>4</sup>.

$$(C_L - C_R)X_M + \int_{C_L}^{C_M} x dC + \int_{C_M}^{C_R} x dC = 0 \quad (1)$$

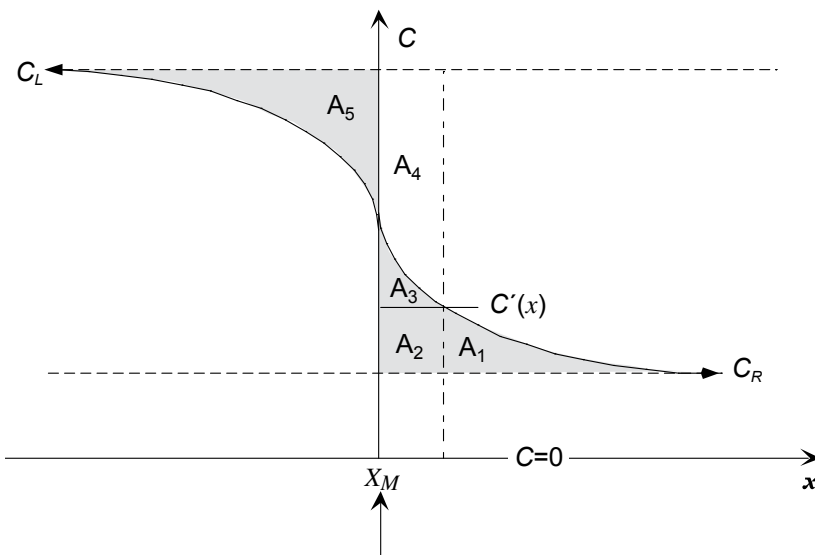


Figura 1. Representación gráfica del concepto de Interfase de Matano<sup>3</sup>

Para extraer el valor de la Interfase de Matano en una serie de datos experimental, un método gráfico es propuesto a modo de aproximación de la Ecuación 1, resolviendo así el valor  $X_M$ . El cuadro 1 presenta una serie de datos del par de difusión Ti-Zr. El par se encuentra a 1400 °C durante una hora<sup>5</sup>.

Cuadro 1. Penetración y concentración del par de difusión Ti-Zr a 1400 °C para un periodo de difusión de una hora<sup>5</sup>

Penetración (micrómetros)	Concentración (at% Zr)
0	0,6
50	0,8
100	0,9
150	1,2
200	1,8
250	2,5
300	3,5
350	6
400	8,4
450	12,2
500	17,1
550	20,6
600	25,7
650	32,3
700	38
750	46
800	53,3
850	62
900	68,5
950	76,3
1000	84,4
1050	91,1
1100	96
1150	97,3
1200	98,4
1250	98,8

Concentración vs. penetración (par de difusión Ti-Zr)

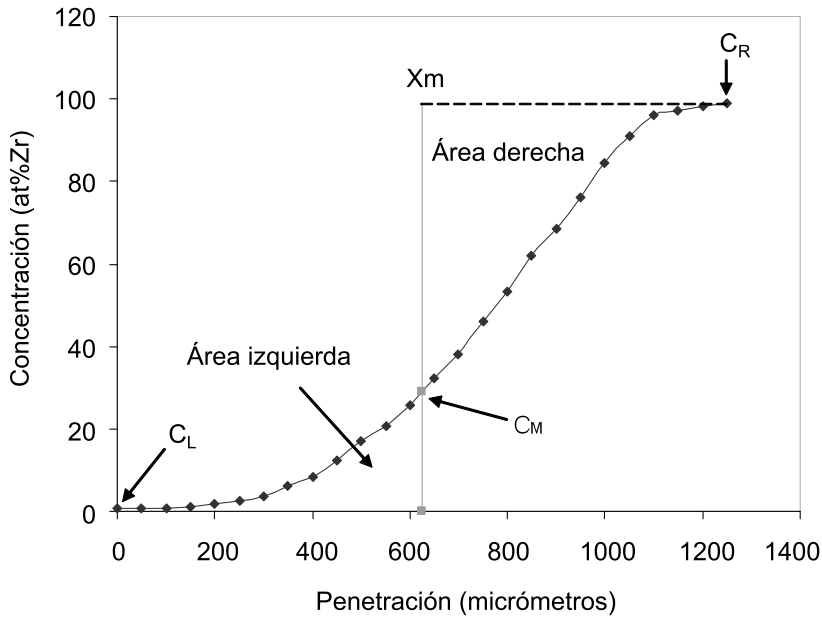


Figura 2. Gráfico de concentración contra penetración y primera estimación de la Interfase de Matano.

Concentración vs. Penetración (par de difusión Ti-Zr)

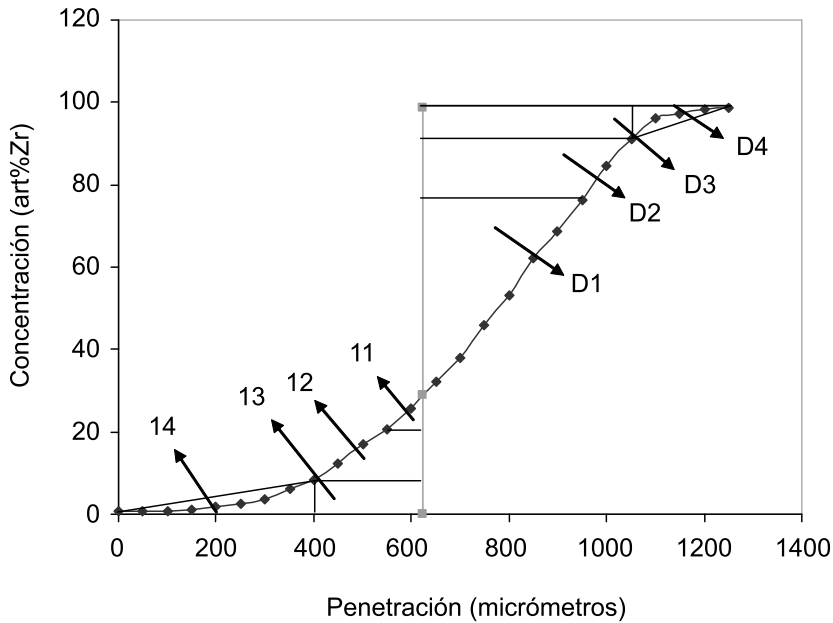


Figura 3. Áreas de interés.

En la ecuación 1 ambas integrales indican que es necesario encontrar el área bajo la curva descrita en el gráfico de concentración *versus* penetración, desde  $C_L$  hasta  $C_M$  y  $C_M$  a  $C_R$ . En otras palabras, la ecuación 1 puede interpretarse como el balance entre dos áreas presentes en el gráfico. Debido a que el valor de la Interfase de Matano no se conoce aún, es necesario hacer una primera estimación de su ubicación en el par de difusión. Un buen punto de inicio es el considerar la penetración promedio, y obtener la respectiva concentración, en la serie de datos experimental. La figura 2 muestra la curva de concentración contra penetración en el par de difusión Ti-Zr. El promedio de penetración es de 625 micrómetros, para una concentración de 29 at% de Zr. Estos valores son considerados para la línea divisoria del gráfico.

Si bien se aprecia en la figura 2 que el área no es igual, como se mencionó previamente, se trata de una primera estimación al valor  $X_M$ . El área de la derecha e izquierda del gráfico puede ser determinada mediante la subdivisión de estas en figuras geométricas simples (triángulos, trapezoides y rectángulos), referenciados a las variables  $X_M$  y  $Y_M$ , como se observa en la figura 3. Se puede notar que la configuración de geometrías para la aproximación posee pequeñas variaciones en cuanto a la definición de la figura geométrica como tal, así como tramos de área adicional en las subáreas D4 e I4. Estas variaciones en cierta medida son aceptadas al tratarse de una aproximación, donde las ecuaciones que describen las distintas subáreas de la derecha e izquierda son igualadas, equiparando estas diferencias y dando un valor confiable de la Interfase de Matano<sup>6</sup>.

Para la parte izquierda del gráfico, el siguiente juego de ecuaciones describe el cálculo de las subáreas:

$$\frac{(X_M - 550)(Y_M - 20,6)}{2} \quad (\text{Subárea I1})$$

$$\frac{[(X_M - 400) + (X_M - 550)](20,6 - 8,4)}{2} \quad (\text{Subárea I2})$$

$$(X_M - 400)(8,4) \quad (\text{Subárea I3})$$

$$\frac{400 \cdot 8,4}{2} = 1680 \quad (\text{Subárea I4})$$

De modo similar, la siguiente secuencia de ecuaciones se refiere a la parte derecha del área del gráfico en cuestión.

$$\frac{[(950 - X_M)(76,3 - Y_M)]}{2} \quad (\text{Subárea D1})$$

$$\frac{[(1050 - X_M) + (950 - X_M)](91,1 - 76,3)}{2} \quad (\text{Subárea D2})$$

$$[(1050 - X_M)(98,8 - 91,1)] \quad (\text{Subárea D3})$$

$$\frac{[(1250 - 1050)(98,8 - 91,1)]}{2} \quad (\text{Subárea D4})$$

## Resultados y discusión

Al sumar las subáreas tanto del lado izquierdo como el derecho del gráfico es posible obtener una expresión general del valor total de cada área referenciado siempre a los valores de  $X_M$  y  $Y_M$ . Las ecuaciones 2 y 3 presentan el resultado de esta adición para el área izquierda y derecha respectivamente.

$$X_M(0,25Y_M + 15,45) - 112,5Y_M - 5157,5 \quad (2)$$

$$X_M(0,25Y_M - 41,575) - 237,5Y_M + 41776,25 \quad (3)$$

Dado que las áreas deben ser similares, las ecuaciones 2 y 3 son igualadas y simplificadas con el objeto de realizar un proceso iterativo junto con los datos experimentales del cuadro 1. La expresión presente en la Ecuación 4 es el resultado de este paso.

$$57,025X_M + 125Y_M - 46933,75 = 0 \quad (4)$$

Con los valores de concentración y penetración del cuadro 1 se evalúa la ecuación 4 con el objetivo de visualizar cuál par ordenado iguala la expresión a cero, esto corresponde al valor de  $X_M$ . El uso de una hoja de cálculo electrónica facilita esta operación. Algunos datos fueron interpolados para encontrar la solución.

Como se aprecia en el cuadro 2, el valor de penetración de 729,4223 micrómetros, con una concentración respectiva de 42,71 at% da como resultado en la ecuación 4 la condición de igualdad a cero buscada. Por lo tanto, el valor aproximado de la Interfase de Matano ( $X_M$ ) es de 729,4223 micrómetros.

La practicidad de esta aproximación queda plasmada en el trabajo de Suárez, quien utiliza un proceso muy similar (aproximación trapezoidal) para resolver numéricamente el valor de la Interfase de Matano para los pares de difusión de Cu-Ni y Sb-Bi<sup>7</sup>. Hier-Majumder utiliza un proceso iterativo para la localización de la interfase de Matano para la pareja de materiales Fe-Mg<sup>8</sup>. La Interface de Matano juega un papel de gran relevancia en el cálculo de la difusividad cuando se posee una serie de datos de concentración *versus* penetración, tal y como se vio en este artículo. El método de Boltzmann-Matano y el de Sauer, Freise, y Den Broeder sobresalen en esta determinación<sup>9</sup>. El primero es utilizado por Ernst *et ál.* en su estudio respecto de la difusión del Carbono en acero inoxidable austenítico a bajas

Cuadro 2. Determinación de la Interfase de Matano

Penetración (micrómetros)	Concentración (at% Zr)	Ecuación 4
0,00	0,60	-46858,75
50,00	0,80	-43982,50
100,00	0,90	-41118,75
150,00	1,20	-38230,00
200,00	1,80	-35303,75
250,00	2,50	-32365,00
300,00	3,50	-29388,75
350,00	6,00	-26225,00
400,00	8,40	-23073,75
450,00	12,20	-19747,50
500,00	17,10	-16283,75
550,00	20,60	-12995,00
600,00	25,70	-9506,25
650,00	32,30	-5830,00
700,00	38,00	-2266,25
720,00	41,20	-725,75
729,00	42,64	-32,53
729,40	42,70	-1,72
729,41	42,71	-0,94
729,42	42,71	-0,17
729,4220	42,71	-0,02
729,4222	42,71	-0,01
<b>729,4223</b>	<b>42,71</b>	<b>0,00</b>
729,4224	42,71	0,01
729,42	42,71	0,02
729,42	42,71	0,06
729,42	42,71	0,13
729,43	42,71	0,21
729,50	42,72	5,99
750,00	46,00	1585,00
800,00	53,30	5348,75
850,00	62,00	9287,50
900,00	68,50	12951,25
950,00	76,30	16777,50
1000,00	84,40	20641,25
1050,00	91,10	24330,00
1100,00	96,00	27793,75
1150,00	97,30m	30807,50
1200,00	98,40	33796,25
1250	98,8	36697,50

temperaturas<sup>10</sup>. Mientras tanto, la segunda técnica puede verse aplicada por *Zhao et ál.* en la determinación de la difusividad en el par de difusión experimental Cu-Ni, el cual fue intensificado y direccionado a base de temperatura y electricidad<sup>11</sup>.

## Conclusión

Las técnicas experimentales modernas exigen el uso de herramientas prácticas, para lograr estimaciones confiables de primera mano. El proceder con un razonamiento creativo fomenta no solo la claridad en el fenómeno que se estudia, sino que también facilita el análisis experimental, dando otra disposición a la ejecución de las pruebas y a la hora de analizar y tener resultados preliminares. Se debe comprender la definición de la Interfase de Matano, como el plano donde se da un balance de masa del material difundido en la matriz. Extrapolar este concepto en una representación de áreas para su respectiva equiparación, combina en buena forma la definición física y su expresión matemática. La asociación entre el concepto de Interfase de Matano y el método gráfico propuesto para su obtención aproximada es fundamental para un conveniente análisis de datos experimentales relacionados con distintas opciones de pares de difusión.

## Bibliografía

1. Porter A, Easterling K. *Phase transformations in metals and alloys*. Cheltenham (Inglaterra): CRC Press, 2001, 60.
2. Burbano S, Burbano E, Gracia C. *Física general*. Madrid (España): Editorial Tebar Flores, 2003, 159.
3. Glicksman M. *Diffusion in Solids: Field Theory, Solid-State Principles, and Applications*. New Jersey (EE UU): Wiley, John & Sons, 1999, Cap. 11.
4. Mehrer, H. *Diffusion in solids: fundamentals, methods, materials, diffusion-controlled processes*. New York (EE UU): Springer, 2007, 164.

5. Thibon I, Ansel D, Gloriant T. *Journal of Alloys and Compounds*, 470, 127, (2008).
6. Karunaratne M, Carter P, Reed R. *Acta materialia* 49, 861, (2001).
7. Suarez O, *Journal of Materials Education*, 23 (4-6), 193, (2001).
8. Hier-Majumder S, Anderson I, Kohlstedt D, *Journal of Geophysical Research*, 110 (B02202), 1, (2005).
9. Philibert J, Rothman S. *Atom movements: diffusion and mass transport in solids*. Les Ulis Cedex (Francia): Les Editions de Physique, 1991, 236.
10. Ernst F, Avishai A, Kahn H, Gu X, Michal G, Heuer A. *Metallurgical and materials transactions A-Physical metallurgy and materials science*, 40A (8), 1768, (2009).
11. Zhao J, Garay J, Anselmi-Tamburini U, Munir Z. *Journal of Applied Physics* 102, 114902, (2007).