

PROCESOS TERMICAMENTE ACTIVADOS

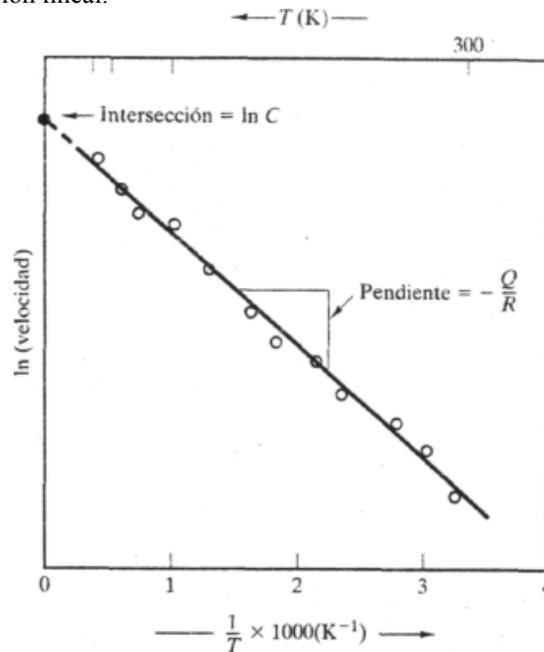
Un gran número de procesos en la ciencia e ingeniería de materiales comparten una característica común: la velocidad del proceso aumenta exponencialmente con la temperatura. La difusividad de los elementos en las aleaciones metálicas, la velocidad de la deformación por fluencia en los materiales estructurales y la conductividad eléctrica en semiconductores son algunos ejemplos aplicados a la ciencia de los materiales metálicos. La ecuación general que describe esos distintos procesos es del tipo

$$\text{Velocidad} = C.e^{-Q/RT},$$

La ecuación anterior generalmente se conoce como **ecuación de Arrhenius**, donde C es una constante preexponencial (independiente de la temperatura); Q, la energía de activación; R, la constante universal de los gases, y T, la temperatura absoluta. La constante universal de los gases es tan importante en el estado sólido como en el estado gaseoso. El término constante del gas proviene del papel que desempeña en la ley de los gases perfectos ($p.V = n.R.T$) y en las ecuaciones relacionadas con la fase gaseosa. De hecho, R es una constante fundamental que aparece frecuentemente en aplicaciones dedicadas al estado sólido. Tomando logaritmos a ambos lados de la mencionada ecuación se tiene,

$$\ln(\text{velocidad}) = \ln C - Q/R \cdot 1/T,$$

Realizando una representación semilogarítmica de $\ln(\text{velocidad})$ en función del inverso de la temperatura absoluta ($1/T$), se obtiene una línea recta para los datos de velocidad, haciendo analogía con una representación de una función lineal.



La pendiente de la representación de Arrhenius resultante es $-Q/R$, y corta al eje de ordenadas en el punto $\ln C$. El gráfico indica, que si se conoce la velocidad del proceso a dos temperaturas cualesquiera, es posible determinar la velocidad a cualquier otra temperatura (en el intervalo lineal de la representación). De forma similar, conociendo la velocidad del proceso a cualquier temperatura y la energía de activación, Q, es posible determinar la velocidad del proceso a cualquier otra temperatura. Frecuentemente la representación de Arrhenius se utiliza para obtener un valor de Q a partir de la medida de la pendiente de la gráfica. Este valor de la energía de activación puede indicar el mecanismo del proceso. En resumen, la ecuación expresada en forma logarítmica contiene dos constantes. Por tanto, sólo es preciso realizar dos observaciones experimentales para determinarlas.

Para comprender por qué los datos de velocidad muestran el comportamiento característico de la representación de Arrhenius debe analizarse el concepto de energía de activación Q. Según se utiliza en la mencionada ecuación, Q tiene unidades de energía por mol. Es posible reescribir esa ecuación dividiendo Q y R por el número de Avogadro (N_{AV}), con lo que se obtiene,

$$\text{Velocidad} = C.e^{-q/k.T},$$

Donde q ($= Q/N_{AV}$) es la energía de activación por unidad de escala atómica (átomo, electrón, ión, etc.) y k ($= R/ N_{AV}$) es la constante de Boltzmann (13.8×10^{-24} J/K). Esta Ecuación permite realizar una interesante comparación con el extremo de alta energía de la **distribución de Maxwell-Boltzmann** de energías moleculares en gases.

Dicha distribución determina la probabilidad de encontrar una molécula con una energía ΔE mayor que la energía media característica correspondiente a una temperatura T en particular. Aquí es donde se halla la respuesta acerca de la naturaleza de la energía de activación. Es la barrera energética que debe ser superada mediante la activación térmica. Aunque el desarrollo de la Distribución de Maxwell-Boltzmann se concibió inicialmente para gases, también es aplicable a sólidos. Cuando la temperatura aumenta, hay un mayor número de átomos (o cualquier otra especie involucrada en un proceso dado, por ejemplo electrones o iones) que tienen capacidad para superar una barrera de energía dada, q .

En los muchos procesos descritos en ciencia de los materiales se aplica la ecuación de Arrhenius, se verá que los valores particulares de la energía de activación son característicos de los mecanismos de los procesos. En cada caso, es útil recordar que dentro del material pueden tener lugar varios mecanismos simultáneamente, y que cada mecanismo tiene una energía de activación característica. El hecho de que una energía de activación sea representativa de los datos experimentales significa simplemente que hay un mecanismo dominante. Si el proceso se compone de varias etapas secuenciales, la etapa más lenta será la etapa que limita la velocidad. La energía de activación de la etapa que limita la velocidad del proceso será entonces la energía de activación de todo el proceso.

PRODUCCIÓN TÉRMICA DE DEFECTOS PUNTUALES

Los defectos puntuales se originan como resultado directo de la oscilación periódica o la **vibración térmica** de los átomos en la estructura cristalina. A medida que aumenta la temperatura, la intensidad de esta vibración aumenta, y por tanto también aumenta la probabilidad de que se produzca un desorden estructural y aparezca un defecto puntual. A una temperatura dada, la energía térmica de un material está fija, pero en realidad es sólo un valor medio. La energía térmica de los átomos individuales varía en un rango muy amplio, a una temperatura dada, existe una cierta fracción de átomos en el sólido con la suficiente energía térmica para producir defectos puntuales. Una consecuencia importante de la distribución de Maxwell-Boitzmann es que esa fracción aumenta exponencialmente con la temperatura absoluta. Como resultado, la concentración de defectos puntuales aumenta exponencialmente con la temperatura, es decir:

$$n_{\text{defectos}}/n_{\text{posiciones}} = C.e^{-E_{\text{defectos}}/k.T},$$

Donde $n_{\text{defectos}}/n_{\text{posiciones}}$ es la relación entre los defectos puntuales y las posiciones del retículo cristalino ideal, C es una constante preexponencial, E_{defectos} es la energía necesaria para crear un único defecto puntual en la estructura cristalina, k es la constante de Boltzmann y T es la temperatura absoluta.

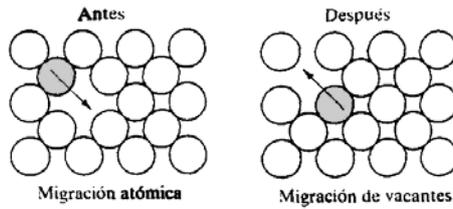
No debe olvidarse que la sensibilidad a la temperatura de la producción de defectos puntuales **depende del tipo de defecto** que se esté considerando: esto es, la E_{defectos} para producir una vacante en una estructura cristalina dada es diferente de la E_{defectos} para producir un átomo intersticial.

DEFECTOS PUNTUALES Y ANALISIS DE LA DIFUSIÓN EN ESTADO SÓLIDO

A temperatura suficiente, los átomos y moléculas pueden tener bastante movilidad tanto en líquidos como en sólidos. Si se observa una gota de tinta al caer en un vaso de agua e ir extendiéndose hasta que toda el agua se haya coloreado por igual, se tiene una demostración sencilla de la **difusión**, proceso en el que los materiales se mezclan a escala molecular. Pero la difusión no está limitada a materiales diferentes. A temperatura ambiente, las moléculas de H_2O en el agua pura están en movimiento continuo, desplazándose a través del líquido, en un ejemplo de **autodifusión**. Este movimiento a escala atómica es bastante rápido en líquidos, y relativamente fácil de visualizar. Es más difícil visualizar la difusión en los sólidos rígidos [1].

El fenómeno de autodifusión en estado sólido, se limita a un corto movimiento con distancia de algunas fracciones de la constante reticular, pero puede extenderse a varias o muchas distancias atómicas, cuando se cree se realizan por movimientos para ocupar las vacantes existentes [2].

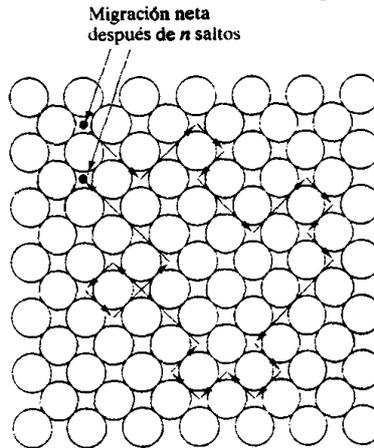
No obstante, también se produce la difusión en el estado sólido. Una diferencia básica entre la difusión en estado líquido y la difusión en estado sólido es la baja velocidad de difusión en los sólidos. Volviendo a las estructuras cristalinas, puede apreciarse que es difícil la difusión de átomos e iones a través de esas estructuras generalmente cerradas. De hecho, la energía que se requiere para mover la mayor parte de los átomos o iones a través de estructuras cristalinas perfectas es tan alta como para hacer prácticamente imposible la difusión. Para que pueda producirse la difusión en estado sólido, generalmente se requiere la existencia de defectos puntuales.



La migración atómica se produce por un mecanismo de migración de vacantes. Obsérvese que la dirección del flujo global del material (el átomo) es opuesta a la dirección del flujo de vacantes.

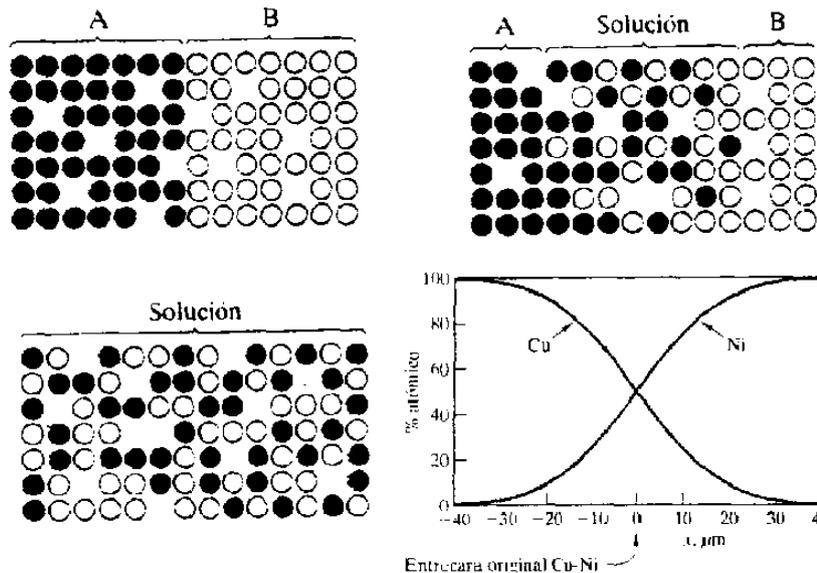
En la figura puede verse cómo es posible la migración atómica sin producir una mayor distorsión de la estructura cristalina gracias a un mecanismo de **migración de vacantes**. Es importante destacar que la dirección general del flujo de material es opuesta a la dirección del flujo de vacantes.

En cambio, puede observarse la difusión mediante un mecanismo intersticial, y se puede ver efectivamente la **naturaleza aleatoria del movimiento** en la migración atómica.



Difusión por un mecanismo intersticial, donde se ve la naturaleza aleatoria del movimiento de migración atómico.

Esta aleatoriedad no impide el flujo neto de material cuando hay una variación general de composición química. En las siguientes figuras puede observarse este caso, que tiene lugar frecuentemente. Aunque cada átomo del sólido A tiene la misma probabilidad de «moverse» aleatoriamente en cualquier dirección, la alta concentración inicial de A en el lado izquierdo del sistema será la causa de que ese movimiento aleatorio produzca *interdifusión*, un flujo neto de átomos de A hacia el interior del sólido B. De forma similar, el sólido B se difunde hacia el interior del sólido A.

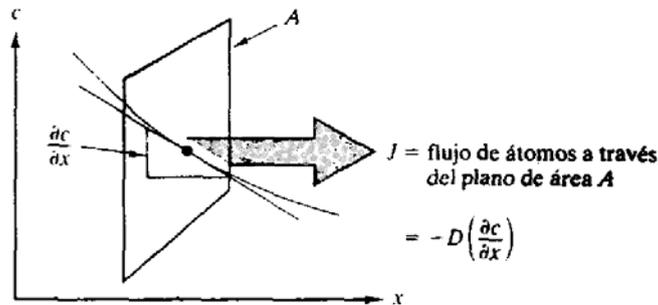


Interdifusión de dos materiales A y B. Aunque cualquier átomo de A o B tiene la misma probabilidad de moverse en cualquier dirección aleatoria, los gradientes de concentración de los dos materiales pueden producir un flujo neto de átomos de A hacia el interior de B, y viceversa. Puede observarse como ejemplo comparable a escala atómica la interdifusión del cobre y el níquel.

El tratamiento matemático formal de este flujo difusional comienza con una expresión conocida como **Primera ley de Fick**.

$$J_x = -D \cdot (\delta c / \delta x),$$

Donde J , es el *flujo*, o velocidad de difusión, de la especie que se difunde en la dirección x debido a un **gradiente de concentración** ($\delta c / \delta x$). El coeficiente de proporcionalidad, D , se denomina **coeficiente de difusión**, o simplemente **difusividad**.



Esquema geométrico representativo de la Primera Ley de Fick

En el esquema de Interdifusión entre el cobre y el níquel, esquematizado en figuras anteriores se observa que el gradiente de concentración en un punto determinado de la trayectoria de difusión cambia con el tiempo, t . Esta condición transitoria viene representada por una ecuación diferencial de segundo orden, conocida como **Segunda ley de Fick**.

$$\delta c_x / \delta t = \delta / \delta x (D (\delta c_x / \delta x)),$$

En la práctica, es posible suponer en muchos casos que D es independiente de c , lo que conduce a una expresión simplificada de la anterior ecuación.

$$\delta c_x / \delta t = D \cdot (\delta^2 c_x / \delta x^2)$$

Todo el análisis matemático de la difusión que se indicó anteriormente supone de manera implícita que la temperatura es fija. Cabe esperar que la difusividad dependa fuertemente de la temperatura previa de la dependencia de la difusión con los defectos puntuales. Los datos de difusividad son quizá los ejemplos mejor conocidos de la ecuación de Arrhenius:

$$D = D_o \cdot e^{-q/kT},$$

Donde D_o es una constante preexponencial y q es la energía de activación para el movimiento de defectos. En general, q no es igual a la E_{defectos} de ecuaciones anteriores. E_{defectos} representa la energía necesaria para la creación de un defecto, mientras q representa la energía necesaria para mover ese defecto a través de la estructura cristalina ($E_{\text{movimiento de defectos}}$) por *difusión intersticial*. En el mecanismo de vacantes, la formación de vacantes es una parte integral del proceso de difusión $q = E_{\text{defectos}} + E_{\text{movimiento de defectos}}$.

Es corriente tabular los datos de difusividad en términos de cantidades molares, es decir, con una energía de activación, Q , por mol de la especie que se difunde:

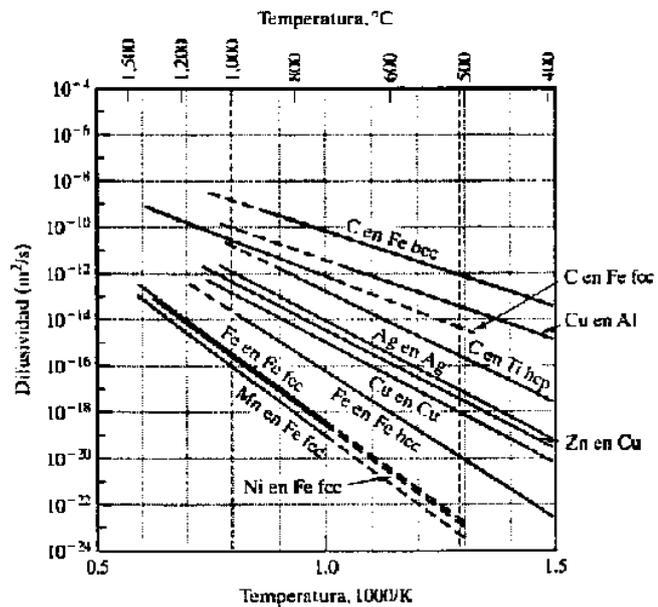
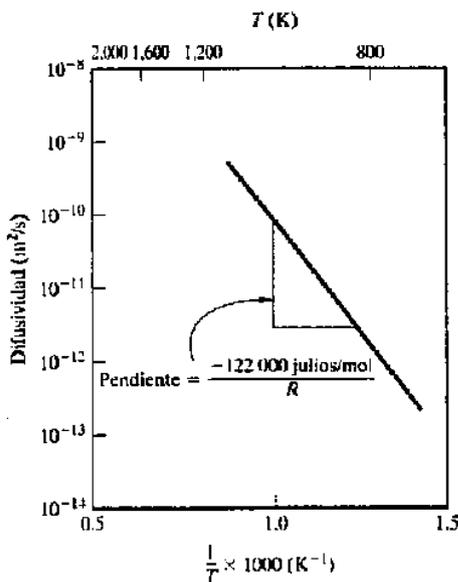
$$D = D_o \cdot e^{-Q/RT},$$

A continuación se muestran datos de Difusividad para varios sistemas metálicos, como representaciones de Arrhenius de diferentes casos de Difusividad.

En el primer gráfico se muestra una representación de Arrhenius de la difusividad del carbono en Fe- α en un determinado intervalo de temperaturas, un ejemplo del mecanismo de difusión intersticial. A continuación se observa la figura que recoge los datos de difusividad para varios sistemas metálicos. De este último gráfico es útil comparar diferentes datos y características, por ejemplo, el carbono puede difundir por un mecanismo intersticial a través de la red bcc del Fe- α con más facilidad que a través de la red fcc del Fe- γ ($Q_{\text{bcc}} < Q_{\text{fcc}}$ según los datos de la tabla expuesta anteriormente.) Esto se comprende recordando que la estructura bcc es más abierta (el Factor de empaquetamiento atómico de un sistema fcc es 0,74 contra 0,68 de un sistema cristalino bcc, menos empaquetado) De forma similar, la autodifusión del Fe por un mecanismo de vacantes es mayor en el Fe- α (bcc) que en el Fe- γ (fcc). [1]

Soluto	Disolvente	$D_0(\text{m}^2/\text{s})$	$Q(\text{kJ/mol})$	$Q(\text{kcal/mol})$
Carbono	Hierro fcc	20×10^{-6}	142	34.0
Carbono	Hierro bcc	220×10^{-6}	122	29.3
Hierro	Hierro fcc	22×10^{-6}	268	64.0
Hierro	Hierro bcc	200×10^{-6}	240	57.5
Níquel	Hierro fcc	77×10^{-6}	280	67.0
Manganeso	Hierro fcc	35×10^{-6}	191	67.5
Cinc	Cobre	34×10^{-6}	191	45.6
Cobre	Aluminio	15×10^{-6}	126	30.2
Cobre	Cobre	20×10^{-6}	197	47.1
Plata	Plata	40×10^{-6}	184	44.1
Carbono	Titanio hcp	511×10^{-6}	182	43.5

Datos de difusividad para varios sistemas metálicos



Podemos asegurar que la difusión es un proceso que conduce a la nivelación espontánea de la concentración. Suponemos dos probetas metálicas de distinta naturaleza las cuales se calientan, y se ponen en contacto a una temperatura inferior a la del punto de fusión del sistema, se observa un flujo de materia de una probeta a la otra, y viceversa, lo cual es debido a la diferencia de potenciales químicos en distintos puntos del sistema.

Tecnológicamente la difusión tiene gran importancia en los procesos de moldeo y de sinterización como procedimiento de conformación metálica, y necesitan la misma para homogeneizar las piezas moldeadas y para soldar las partículas de polvos metálicos. La tecnología de los tratamientos térmicos, que tiene por finalidad variar las propiedades mecánicas, físicas y químicas de los metales, está fundada, excepto la transformación martensítica, en la difusión en estado sólido. Los irreversibles fenómenos de corrosión, que afectan a la vida de la pieza metálica, se explican mediante la difusión.

A medida que se eleva la temperatura del retículo de una aleación por encima del cero absoluto, se pueden observar dos clases de movimientos atómicos. El primero de éstos es la vibración de los átomos alrededor de sus posiciones de equilibrio en el retículo cristalino; la vibración puede ocurrir sin movimiento apreciable de los átomos. El segundo tipo de movimiento atómico que puede suceder es la difusión, en la cual ciertos átomos cambian sus posiciones en el retículo cristalino con respecto a sus átomos vecinos. Parece evidente que, para que se realice la difusión, es necesaria la vibración atómica, y a medida que aumenta la amplitud de ésta al elevarse la temperatura, también crece la velocidad de difusión.

Cuando una delgada chapita de oro se lamina junto con otra lámina más gruesa de cobre, en las superficies de contacto se produce una aleación homogénea. El examen microscópico pone de manifiesto que entre la superficie recubierta de oro y el interior de cobre se forma un acapa de transición de oro-cobre, por difusión del oro en el cobre por la influencia de la presión [2].

El revestimiento metálico de aleaciones y la saturación de materiales con gases atmosféricos reactivos serían dos ejemplos de difusión de un material hacia el interior de un sólido. Concretamente, las superficies de acero se endurecen frecuentemente mediante carburación, la difusión de átomos de carbono en el acero, desde una atmósfera rica en carbono [1].

EL EFECTO KIRKENDALL

El efecto Kirkendall demuestra que, en un par de metales a la temperatura de recocido, el que tiene el punto de fusión menor es el que se mueve a mayor velocidad. En el par Cu/Ni, el Cu se mueve más deprisa que el Ni. Hay mayor flujo de átomos de cobre hacia el níquel que de níquel hacia el cobre. Como resultado de este traspaso de masa, hay contracciones y expansiones en los lugares ricos en cobre y níquel, respectivamente.

Estos efectos se traducen en deformaciones plásticas, recristalizaciones y crecimiento de grano. Si el mecanismo de difusión es por lugares vacantes, cada vez que se mueve un átomo en una dirección, un lugar vacante se desplaza en dirección contraria, con una alta posibilidad de crear huecos, poros y, en general, porosidad.

El mecanismo más importante para generar y eliminar vacantes es el ascenso de las dislocaciones: desaparecen por ascenso positivo y se generan por ascenso negativo.

El efecto Kirkendall, en un par difusor compuesto de dos metales, es debido a que los átomos de los componentes se mueven a velocidades diferentes, y el flujo de los átomos, a través de una sección transversal definida por marcadores, no es el mismo para ambas formas atómicas. Por esto es más lógico pensar en términos de las difusibilidades D_A y D_B correspondientes al movimiento de los átomos de los materiales A y B, respectivamente. Estas cantidades se pueden definir por las relaciones siguientes:

$$J_A = -D_A \cdot A \left(\frac{\delta c_A}{\delta x} \right) \quad \text{y} \quad J_B = -D_B \cdot A \left(\frac{\delta c_B}{\delta x} \right)$$

Donde J_A y J_B son los flujos (número de átomos/segundo, que pasan a través de una sección transversal dada, de área A) de los átomos A y B, respectivamente, D_A y D_B son las difusibilidades de los átomos A y B y, c_A y c_B son los números de átomos A y B por unidad de volumen, (concentración) respectivamente. Las difusibilidades D_A y D_B se conocen como difusibilidades intrínsecas y son funciones de la composición y, por tanto, de la posición a lo largo de un par difusor. El coeficiente de difusión total será:

$$D = x_A \cdot D_B + x_B \cdot D_A$$

Donde x_A es la fracción molar de una probeta del par difusor y D_A su coeficiente de difusión y, x_B y D_B son la fracción molar y el coeficiente de difusión de la otra [2].

MECANISMOS DE DIFUSION

Difusión quiere decir migración de los átomos dentro de una solución (o disolución). En estado líquido, los átomos están situados desordenadamente y migran rápido y otros lentos, pero con una velocidad media bastante grande. Éste es el estado de equilibrio por encima del punto de solidificación y subsiste en tal condición por tener, entonces, el mínimo de energía libre. En estado líquido, la difusión está ayudada por corrientes de convección.

En el estado sólido, los átomos están relativamente quietos, en tanto que otros se mueven con suficiente energía para saltar de sus posiciones. Debido a que los lugares asignados a los átomos son posiciones medias alrededor de las cuales vibran, aun en el caso de un metal puro, se realiza un tipo de difusión porque la vibración puede originar cambios hacia las posiciones sin ocupar, que originan movimientos con traslaciones (o ser puntos de partida para otros fenómenos), y entonces la difusión puede iniciarse con intercambio atómico.

Los posibles mecanismos de difusión, se pueden clasificar en:

a) Movimiento de un solo átomo:

- 1) *Vacantes*. Es el mecanismo predominante en las disoluciones sólidas sustitucionales.
- 2) *Intersticiales*. Entre los átomos de solvente y de soluto son necesarias diferencias de tamaño muy grandes.

b) Movimiento cooperativo de dos o más átomos:

- 1) *Intercambio directo*. Necesita energía muy elevada
- 2) *Intercambio de Anillo (Zener)*. Este mecanismo de difusión tiene relativa importancia en la estructura cúbica centrada en el cuerpo, debido a que tienen una estructura menos compacta que las otras y la estructura más abierta requiere menos distorsión reticular durante el salto.

Las diferencias de velocidad que originan el efecto Kirkendall, se explican por la teoría de lugares vacantes. Donde se observa efecto Kirkendall, deben desecharse los mecanismos de intercambio.

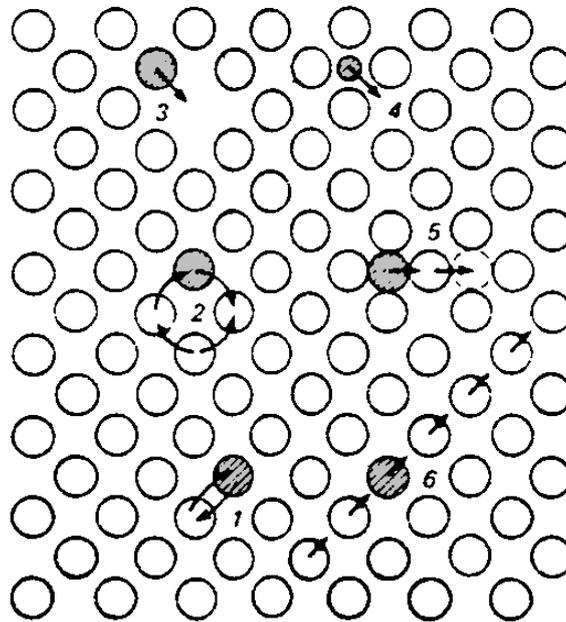
En los metales cúbicos centrados en las caras, el mecanismo de lugares vacantes parece ser el más verosímil debido a que este mecanismo requiere la menor energía de activación y el efecto Kirkendall se ha observado en muchos metales de esta estructura cristalina.

En los metales de estructura cúbica centrada en el cuerpo, si bien la energía de activación es mayor para formar vacantes que en los de estructura cúbica centrada en las caras, el efecto Kirkendall se observa en todos los metales de esta estructura cristalina. Por esto no es aventurado postular el mecanismo de lugares vacantes.

En los cristales hexagonales no es tan clara la existencia del mecanismo de difusión por lugares vacantes. Además, las difusiones por lugares vacantes en el plano basal son distintas de las difusiones que ocurren a lo largo del eje.

Desde luego, la difusión es más rápida en el tipo de solución intersticial que en el sustitucional, hecho que depende de la naturaleza de los elementos que intervienen. Se acepta que la difusión de los átomos del soluto se produce, en este caso, por sucesivos saltos, desde una posición intersticial a otra adyacente.

En el acero, los distintos elementos tienen velocidades diferentes de difusión y, por consiguiente, se homogenizan de modo desigual. El carbono, que forma una solución sólida intersticial en el acero caliente, se difunde mucho más rápidamente que el níquel, a través de la misma clase de metal.

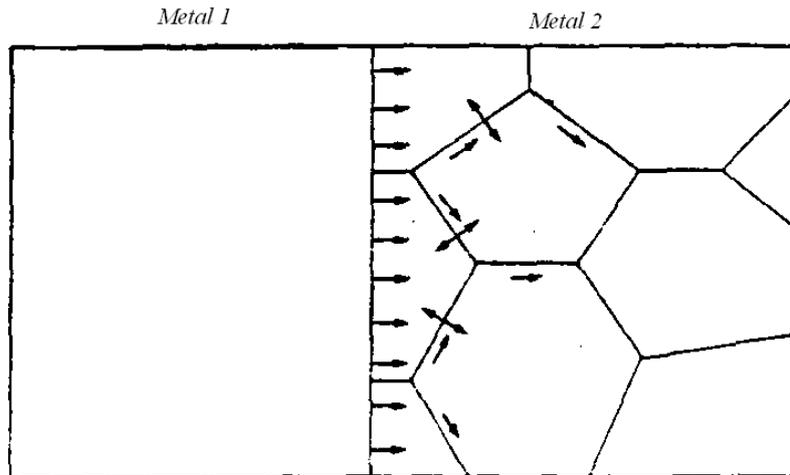


Esquema de algunos mecanismos de difusión 1, de intercambio simple; 2, de intercambio cíclico; 3, de vacantes; 4, intersticial; 5, mecanismo intersticial de desplazamiento; 6, craudiónico.

DIFUSION POR LÍMITE DE GRANO

En las soluciones sólidas sustitucionales e intersticiales, varias observaciones aclaran la generalización sobre las características fundamentales de los elementos. Cuando ciertas disoluciones sólidas, tales como las que se forman entre los elementos de tamaño atómico muy diferente, se recuecen para establecer el equilibrio y se enfrían lentamente desde el equilibrio verdadero, puede haber una concentración mayor de los átomos del soluto, a lo largo de los límites de grano que en los mismos cristales.

La fragilización de algunas aleaciones con ciertas impurezas, tales como, por ejemplo, el antimonio en los latones 70 % de cobre, 30 % de cinc, y la rotura a lo largo de los granos, pueden no ser debidas a la precipitación de una fase en particular, sino a la concentración de los átomos de antimonio a lo largo de los límites de grano, por ser diferente el tamaño de los átomos del disolvente y del soluto. Al recocerse un latón, se volatiliza algo de cinc de la superficie, pero, sin embargo, no toma el color rojo típico del latón con más cobre, sino que continúa amarillo, porque el cinc se difunde muy rápidamente a través del cobre desde el interior, y la composición del latón se iguala, quedando sólo un poco más pobre en cinc. En cambio, en las aleaciones de plata-cobre es frecuente encontrar la capa superficial libre de cobre, por oxidarse éste durante el recocido y desaparecer al decapar o mecanizar. Durante el recocido, poco o nada de cobre se difunde desde el interior de la aleación para reemplazar al cobre oxidado en la superficie [2].



Difusión a través de los granos y a través de los límites de grano

DIFUSIÓN INTERSTICIAL

La difusión intersticial se interpreta como el movimiento de los átomos de soluto, mucho más pequeños que los átomos del solvente, en el seno de la red cristalina de éste.

El movimiento requiere activación térmica. Pero hay que tener en cuenta que los átomos del solvente también se desplazan, difundiéndose a través de los lugares intersticiales, lo cual requiere una activación térmica mucho mayor. El coeficiente de difusión también cumple la fórmula general:

$$D = D_0 \cdot e^{-Q/RT}$$

Donde D_0 se determina en función del número de lugares intersticiales más cercanos, factores geométricos que dependen del cristal, del parámetro reticular del cristal, y de parámetros termodinámicos propios de un análisis más minucioso el cual no se explica en este apunte.

CAMINOS ALTERNATIVOS PARA LA DIFUSION

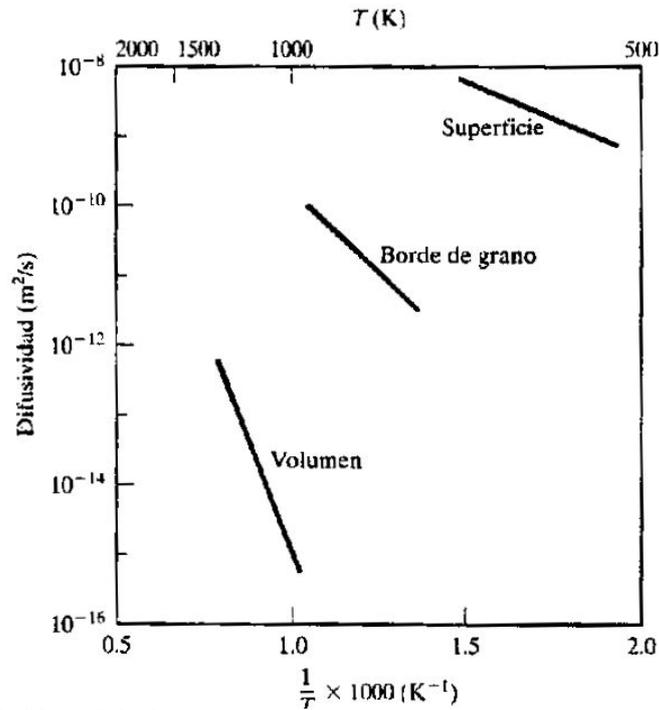
Generalmente cuando se estudia la difusión, se analiza dentro de la pieza a lo que consideraremos difusión en volumen. Es por ello que hay que utilizar o datos de Difusividad con cuidado al analizar un proceso particular de un material. Hasta este punto se ha considerado la **difusión en volumen**, a través de la estructura cristalina del material por medio de algún mecanismo basado en la existencia de defectos. Sin embargo, puede haber caminos alternativos e incluso más cortos, asociados a rutas en las que la difusión es más fácil. La difusión es mucho más rápida (con un menor Q) a lo largo de un borde de grano. Esto se explica ya que esta zona de desajuste entre granos cristalinos adyacentes en la microestructura del material es una estructura más abierta, lo que permite que aumente la difusión por borde de grano. La superficie cristalina es una zona aún más abierta, y la **difusión superficial** permite transportar átomos más fácilmente a lo largo de la superficie libre, menos obstaculizada por átomos adyacentes. Comparativamente podemos representar como resultado final que:

$$Q_{\text{volumen}} > Q_{\text{borde de grano}} > Q_{\text{superficie}} \quad \text{Y} \quad D_{\text{volumen}} < D_{\text{borde de grano}} < D_{\text{superficie}}$$

Esto no significa que la difusión superficial sea el proceso más importante sólo porque $D_{\text{superficie}}$ es mayor. Es más importante la cantidad de zona de difusión disponible. En la mayoría de los casos domina la difusión volumétrica. Para un material con un tamaño de grano medio muy pequeño y, por tanto, una gran superficie de bordes de grano, puede dominar la **difusión por borde de grano**. De forma similar, en un polvo de grano fino, con una gran área superficial, puede dominar la difusión a través de la superficie.

Para una estructura policristalina dada, la penetración de las especies que se difunden tenderá a ser mayor a lo largo de los bordes de grano e incluso mayor a lo largo de la superficie libre de la muestra.

En la siguiente figura podemos observar los coeficientes de difusión de la plata en función de la zona donde se produce la difusión, en general la Difusividad es mayor a través de aquellas zonas donde la estructura es menos restrictiva [1].



Esquema de coeficientes de difusión de la plata

REFERENCIAS

- [1]. "Introducción a la ciencia de materiales para ingenieros". James L. Shackelford. 6^o Edición. Año 2005. Editorial Pearson - Prentice Hall, pp. 150-172.
- [2]. "Metalurgia General". F. R. Morral, E. Jimeno, P. Molera. Año 1982. Editorial Reverté, pp. 566 – 577.
- [3]. "Introducción a la metalurgia física". Sydney H. Avner. 2^a Edición. Año 1988. Editorial McGraw Hill, pp. 170 – 175.
- [4]. "Ciencia e ingeniería de los materiales". Donald R. Askeland. 3^a Edición. Año 1998. International Thomson Editores, pp. 105 -121.