

Defectos Cristalinos (Cristales Reales)

Defectos

- Los Cristales Reales no son perfectos, tienen Defectos.
- Los Defectos Cristalinos son distanciamientos respecto del Cristal Ideal.
- Los Defectos Cristalinos no son necesariamente dañinos.

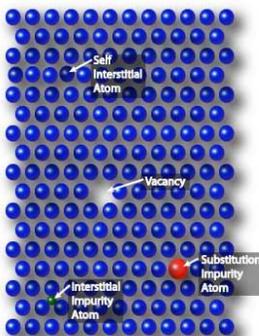
Defectos: Elementos de Estructura

- Las Propiedades dependen de la Estructura.
- Los Defectos son un factor más de la Estructura.
- Por lo tanto, debemos conocer los Defectos e incluso llegar a controlarlos según convenga, para controlar las Propiedades.

Clasificación de los Defectos Cristalinos según su Dimensión

- La unidad básica estructural en Ciencia de los Materiales es el átomo. Así, la dimensión atómica será nuestra referencia.
- Clasificación: Defectos Puntuales(0D), Lineales(1D), Superficiales(2D) y Tridimensionales (3D).
- Por ejemplo, un Defecto Puntual es uno cuyo tamaño en las dimensiones (X, Y y Z) es pequeño; esto es, de sólo algunas distancias interatómicas.

Defectos Puntuales (0D)



- En cristales puros
 - vacancias
 - autointersticiales
- En cristales con una impureza disuelta
 - solución sólida de sustitución
 - solución sólida de inserción

Disolución de una Impureza en un Cristal Matriz

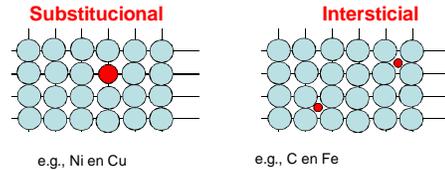
- Consideremos un cristal puro al cual queremos agregarle una impureza, esto es, cualquier elemento diferente.
- Un procedimiento para introducir la impureza en el cristal es calentar, fundir todo y luego enfriar.
- Supongamos que en el sólido ya enfriado la impureza se encuentra disuelta (ella podría no disolverse). Si ella se disolviese, tendríamos una solución sólida.
- (Si ella no se disolviese, tendríamos un defecto que no calificaría como defecto puntual).

Tipos de Soluciones Sólidas (SSs)

- Cuando un elemento A se disuelve en un cristal de un elemento B, se tendrá:
 - una **SS de sustitución**, cuando los iones de A y B son suficientemente similares (en tamaño y configuración electrónica externa). Ejemplo: Cu y Ni. (Reglas de Hume-Rothery).
 - o bien una **SS de inserción**, cuando los átomos B son suficientemente pequeños como para poder ocupar los intersticios del cristal de la matriz. Ejemplo: C en Fe.
- (En cualquier caso podría haber un límite de solubilidad).

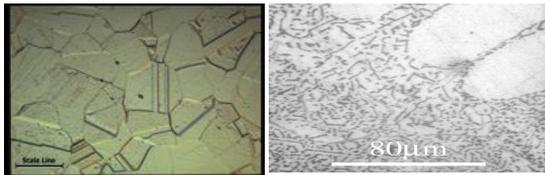
Soluciones sólidas

Existen 2 posibilidades para formar soluciones sólidas: **átomos de soluto B en átomos de solvente A**



FASE:

región de materia homogénea



Metalografías ópticas

- Derecha: Cu-10%p.Ni, monofásica
- Izquierda: Al-8%p.Si, bifásica

Reglas de Hume-Rothery para formar soluciones sólidas extendidas. SS de Sustitución.

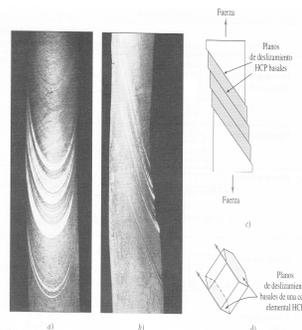
Extendida: de amplio rango de solubilidad
Caso de átomos B disueltos en un cristal B

- Factor tamaño: diferencia entre radios atómicos < 15%
- Estructura Cristalina: igual
- Valencia: igual
- Electronegatividad: similar
- Si no se cumplen estas reglas, se forman 2 fases separadas: una rica en átomos de A y otra rica en átomos de B

DEFECTOS LINEALES (1D)

- Las Dislocaciones son Defectos Lineales .
- Ellas tienen un rol fundamental en, por ejemplo, el Comportamiento Mecánico de los Materiales, en fenómenos relacionados con Deformación Plástica (y Fractura).
- Un ejemplo de Dislocaciones son las Dislocaciones de Borde o Cuña. (También las hay Helicoidales y Mixtas).

Deformación Plástica por Deslizamiento



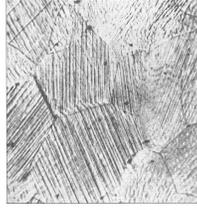
Tracción de un monocristal de Zn (HC).

Deformación plástica por deslizamiento de los planos más densos del Zn; estos son los planos hexagonales compactos.

Bandas de deslizamiento en superficies planas pulidas de probetas deformadas plásticamente por tracción



Cu monocristalino



Al policristalino

Mismo mecanismo de deformación plástica por deslizamiento que en la anterior probeta de Zn. Tal mecanismo se da en todos los metales.

Deformación por deslizamiento de planos cristalinios densos

Mecanismo atómico del deslizamiento de planos cristalinios densos :

- No es en *bloque*. Esfuerzo **teórico** demasiado elevado.
- Es por deslizamiento de defectos cristalinios llamados **dislocaciones**. (Taylor, Orowan y Polyani, 1934)

Analogía de un deslizamiento a menor esfuerzo que por deslizamiento en bloque. Se necesita un "defecto".

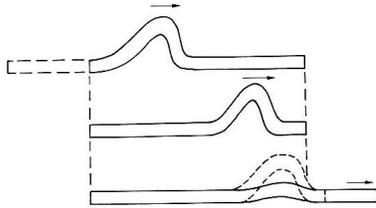
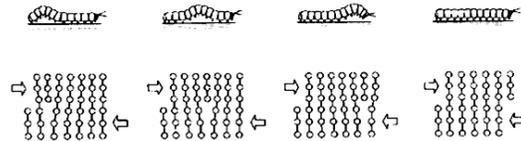


Fig. 9.6. The "carpet-ruck" analogy of an edge dislocation.

Deslizamiento de dislocaciones de borde, análogo a aquel de una cuncuna



Defectos Lineales: Dislocaciones en un acero inoxidable 304

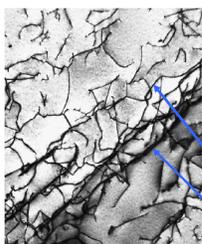


Imagen de dislocaciones por Microscopía Electrónica de Transmisión



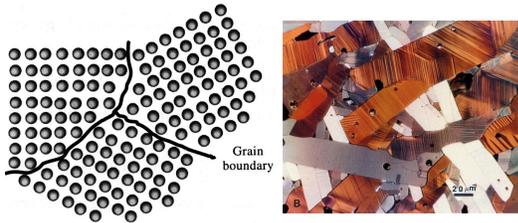
Las dislocaciones aparecen como líneas oscuras.

DEFECTOS CRISTALINOS SUPERFICIALES (2D)

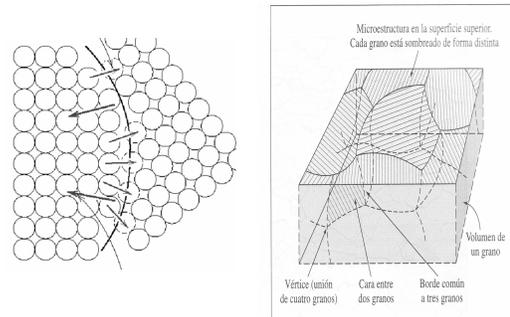
- En X, Y y Z, dos dimensiones grandes y una de unos pocos átomos:
 - Superficies libres y microgrietas
 - Bordes de grano
 - Varios otros

Bordes de Grano

- La mayor parte de los materiales de ingeniería son policristalinos

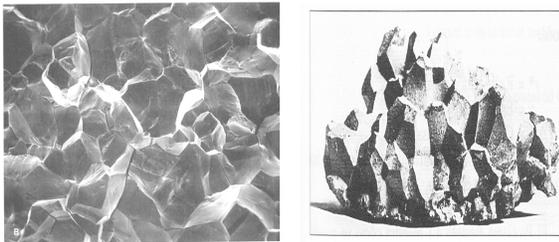


Bordes de Grano en Policristales



Fractura por Bordes de Grano.

(Bastante anómala en metales y aleaciones industriales)



Efecto de los Bordes de Grano

Los Bordes de Granos son interfaces de desorden cristalino entre dos granos. Ello implica, por ejemplo:

- hay aumento local de la resistividad eléctrica en metales y semiconductores.
- hay una mayor dificultad para el deslizamiento de las dislocaciones: ellos "endurecen" al material (para bordes de grano "sanos").
- puede haber corrosión preferente según los bordes de grano, una forma peligrosa de corrosión: corrosión intergranular.

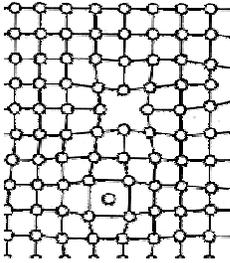
Defectos cristalinos volumétricos (3D)

- Poros, normalmente nocivos para la conductividad eléctrica y propiedades mecánicas tradicionales.
- Partículas de una segunda fase, diferente de la fase matriz:
 - Inclusiones: partículas indeseables, como óxidos o partículas de refractarios.
 - Precipitados: partículas desarrolladas por tratamientos térmicos en aleaciones metálicas para endurecer, por ejemplo.

Vuelta a los Defectos Puntuales

- A continuación se iniciará el desarrollo con mayor detalle de "Defectos Puntuales".
- Así, en particular se verá el rol de los defectos puntuales en la difusión atómica en sólidos suficientemente calientes.

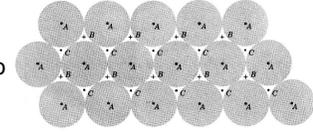
Perturbación asociada a los Defectos Puntuales



- Los defectos puntuales, de todo tipo, incluyen la vecindad del cristal afectado.
- De modo que su tamaño en X, Y y Z es como mínimo de algunas distancias interatómicas (4-6).

Autointersticiales

- En el caso de los cristales densos, la distorsión asociada a la existencia de un autointersticial es tan grande, que tal defecto es energéticamente inestable.
- Así, la concentración de autointersticiales de Cu en un cristal de Cu (ccc) es prácticamente despreciable.



Vacancias y Energía Interna h . ($h > 0$).

- Una vacancia consiste en la falta de un átomo y, complementariamente, en:
 - enlaces insatisfechos
 - y átomos del cristal en posiciones no ideales.
- Así, a cada vacancia se asocia un aumento de energía interna del cristal que llamaremos h .
A todo defecto cristalino se asocia un aumento de la energía interna del cristal.
El h de un autointersticial normalmente es mucho mayor que el h de una vacancia.

Energía Interna y Entalpía, en Sólidos

- En los Sólidos, la Energía Interna es aproximadamente igual a la Entalpía.
- Experimentalmente, en forma frecuente esta característica h se mide como Calor.
- Podemos trabajar con h o con $N_0 h$ (por mol de defecto).

Difusión Atómica al Estado Sólido

- Existen múltiples evidencias de que los átomos de sólidos suficientemente calientes se mueven.
- Por ejemplo, tomemos dos probetas de un acero Fe-0,4%p.C que calentamos al rojo (p.e. 900 °C) y luego las enfriamos, una a 100°C/s y la otra a 100°C/h. Al final, las dos probetas presentan grandes diferencias en propiedades y en la microestructura observada en un microscopio óptico. Como la composición no se ha modificado, se concluye que a alta temperatura, y siempre al estado sólido, los átomos cambiaron de posición. Esto es, hubo difusión atómica al estado sólido.

Un mecanismo de difusión atómica muy importante en cristales densos

- Consideremos un cristal denso, Por ejemplo Cu (ccc)

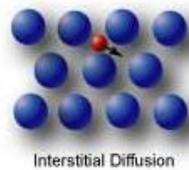


- Si el cristal está caliente, ¿**Cómo** podrían difundir los átomos en el cristal? Esto es, ¿cuál es el **mecanismo** de difusión atómica al estado sólido?
- Sabemos que al aumentar la temperatura aumenta la amplitud de las oscilaciones atómicas en torno a las posiciones de equilibrio. Pero esto es solo parte de la explicación.

Mecanismo de Difusión Atómica en Sólidos por Vacancias

- Los cristales normalmente se dilatan al calentarlos. Pero esas dilataciones son muy pequeñas como para explicar las altas velocidades de difusión al estado sólido.
- También es muy baja la probabilidad de que dos átomos vecinos que están vibrando intercambien posiciones, coordinadamente.
- De esta manera, hace cerca de un siglo se propuso (correctamente) que un mecanismo importante de difusión en cristales densos es por vacancias: los átomos se mueven aprovechando las vacancias.

Difusión de Intersticiales. (Otro mecanismo)



- En el caso de soluciones sólidas de sustitución, un mecanismo importante de difusión es el salto de la impureza, desde una posición intersticial a otra vecina.
- Incluso en este caso, las vacancias pueden jugar un rol. En efecto, en las vecindades de una vacancia, los intersticios se agrandan, lo que favorece la difusión intersticial.

Cinética (velocidad) de la difusión atómica en sólidos.

Pronto veremos que al aumentar la temperatura, T :

- la concentración de vacancias en el cristal crece exponencialmente .
- y también la probabilidad de que un átomo cambie de lugar saltando a una vacancia inmediatamente vecina crece exponencialmente .

Así se explica que la velocidad de difusión atómica por este mecanismo aumenta exponencialmente con T .

(Para los otros mecanismos también hay una relación exponencial con T)