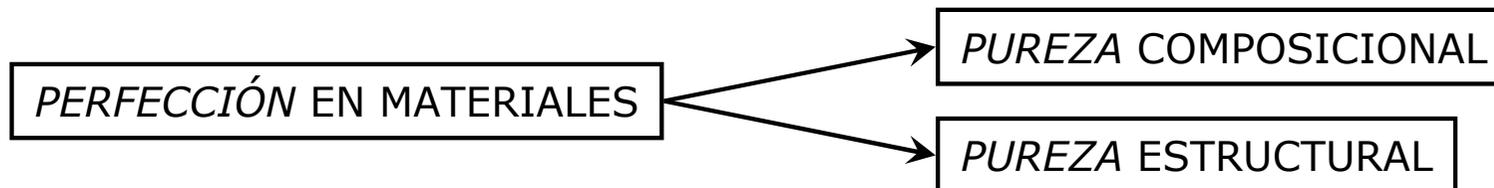


TEMA 4. IMPERFECCIONES EN SÓLIDOS

- En el Tema 3 se ha descrito el SÓLIDO CRISTALINO mediante la aproximación del CRISTAL IDEAL, que tomamos como modelo de perfección cristalina
- Los sólidos cristalinos reales SIEMPRE PRESENTAN IMPERFECCIONES con respecto a ese modelo de referencia del sólido cristalino ideal



CLASIFICACIÓN DE LAS IMPERFECCIONES EN SÓLIDOS

<i>Dimensión</i>	<i>Tipo de imperfección</i>
0	PUNTUAL: vacantes, intersticios, impurezas
1	LINEAL: dislocaciones
2	SUPERFICIAL: superficie del cristal, juntas de grano, interfases
3	volumen: poros, fisuras, fases no-cristalinas

- ☞ Las imperfecciones juegan un papel **FUNDAMENTAL** en numerosas propiedades del material: mecánicas, ópticas, eléctricas, ...
 - ☞ Se introducen **intencionadamente** para beneficiar determinadas propiedades
- Ejemplos:
- Carbono en Fe para mejorar dureza
 - Cu en Ag para mejorar propiedades mecánicas
 - Dopantes en semiconductores

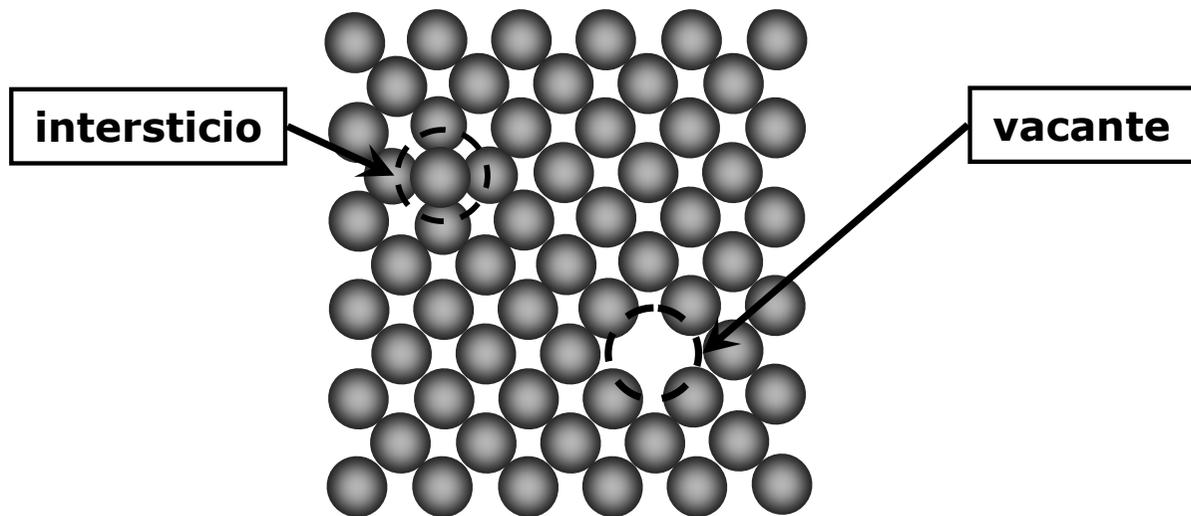
ESTRUCTURA DEL TEMA

- 4.1** IMPERFECCIONES PUNTUALES. VACANTES
- 4.2** MOVIMIENTO ATÓMICO Y DIFUSIÓN.
- 4.3** ALEACIONES Y SOLUCIONES SÓLIDAS
- 4.4** IMPERFECCIONES LINEALES: DISLOCACIONES

4.1 IMPERFECCIONES PUNTUALES. VACANTES

VACANTE.- *Posición no ocupada de la red, que normalmente está ocupada en el cristal ideal*

INTERSTICIO.- *Partícula en posición intersticial de la red cristalina, que normalmente NO está ocupada en el cristal ideal*



4.1 IMPERFECCIONES PUNTUALES. VACANTES (II)

Nº de vacantes en equilibrio térmico para una temperatura dada:

$$N_v = N \exp\left(-\frac{Q_v}{kT}\right) \quad \text{Relación de Arrhenius}$$

Donde:

N–nº total de posiciones reticulares del cristal ideal

Q_v –Energía de Activación (necesaria para la creación de una vacante)

T–Temperatura absoluta (K)

Cte de Boltzmann $k=1.38 \times 10^{-23}$ J/átomo·K, 8.62×10^{-5} eV/átomo·K

→ **Dependencia con la Temp:** $T \rightarrow 0 \Rightarrow N_v \rightarrow 0$

$T \rightarrow \infty \Rightarrow N_v \rightarrow N$

→ **Para metales, el valor máximo de N_v/N es $\approx 10^{-4}$ para $T \approx \text{Temp. Fusión}$**

Influencia en la densidad: $\rho = \left(1 - \frac{N_v}{N}\right) \rho_0$ ρ_0 densidad sin vacantes ($N_v=0$)

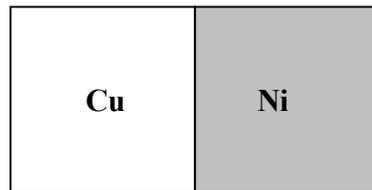
4.2 MOVIMIENTO ATÓMICO Y DIFUSIÓN (I)

DIFUSIÓN.- *Transporte de materia por movimiento atómico*

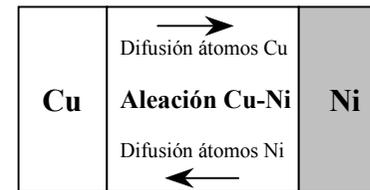
Ejemplo gráfico: gotas de tinta en agua que se extienden hasta mezclarse completamente en todo el líquido

Ejemplo en materiales sólidos: **PAR DE DIFUSIÓN Cu-Ni**

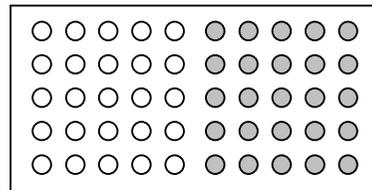
Antes del tratamiento térmico Después del tratamiento térmico



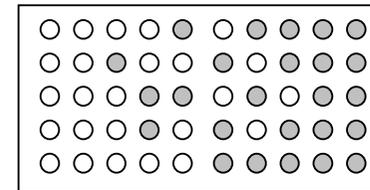
(a)



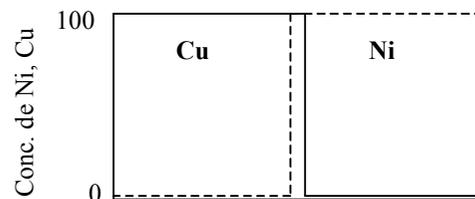
(a)



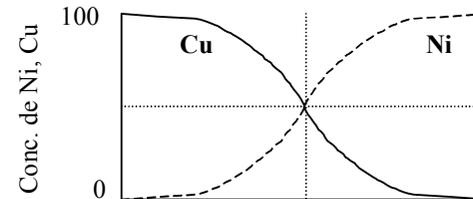
(b)



(b)



(c)



(c)

4.2 MOVIMIENTO ATÓMICO Y DIFUSIÓN (II)

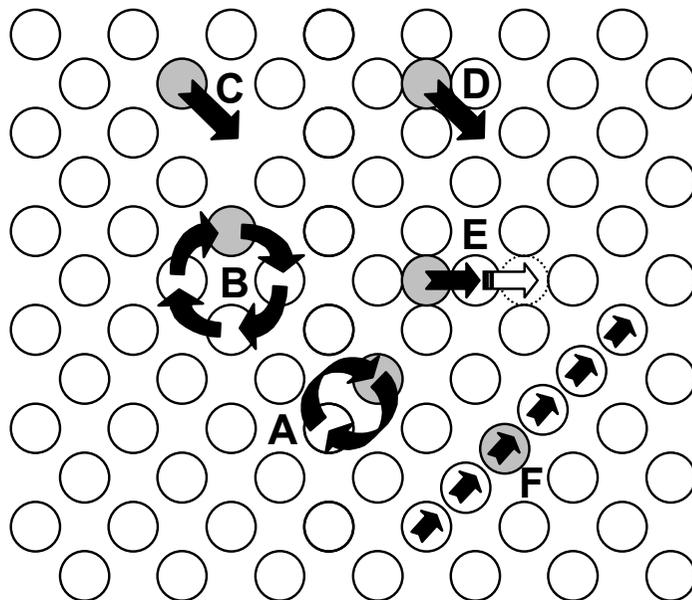
- ❑ **Interdifusión.**- Cuando un material se difunde en otro. Se aprecia por los cambios de concentración con el tiempo: **existe una transferencia neta de átomos de regiones de mayor concentración a menor**
- ❑ **Autodifusión.**- Difusión dentro del mismo material

👉 ¿Por qué es importante la difusión?

Porque muchos de los procesos y reacciones en el tratamiento de los materiales están directamente relacionados con la transferencia de masa (*difusión*)

Ejemplos: tratamiento térmico de metales, manufactura de materiales cerámicos, solidificación de materiales, fabricación de transistores, cond. eléctrica de cerámicos

MECANISMOS ELEMENTALES DE DIFUSIÓN



Mecanismos de intercambio:

- A) Intercambio directo
- B) Intercambio cíclico

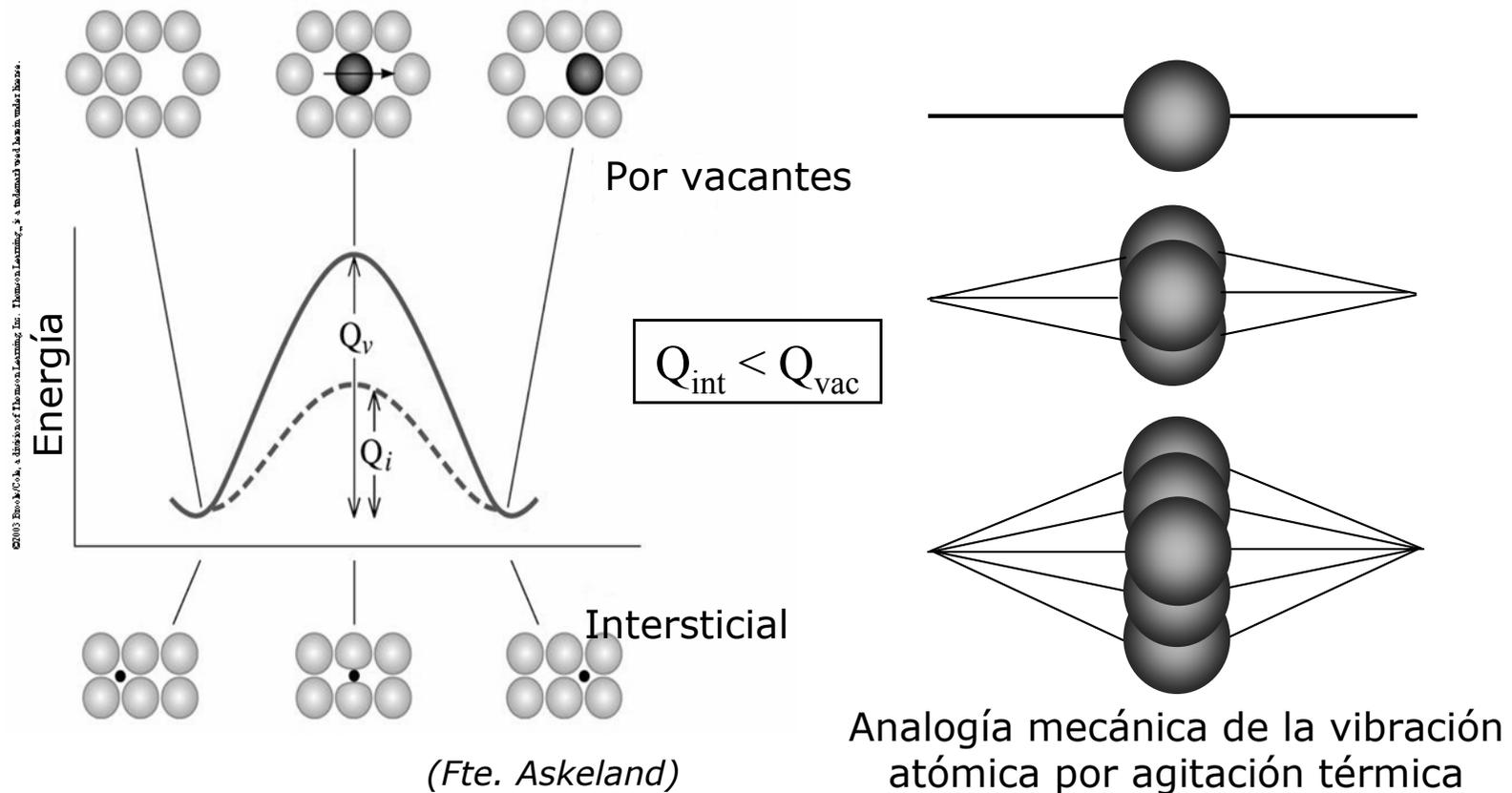
Mecanismos que implican imperfecciones puntuales:

- C) Por vacantes
- D) Intersticial
- E) Intersticial indirecto
- F) Crowdion

Mecanismos que implican defectos extensos:
Dislocaciones, borde de grano, interfases, ...

4.2 MOVIMIENTO ATÓMICO Y DIFUSIÓN (III)

Difusión intersticial y por vacantes (sustitucional)



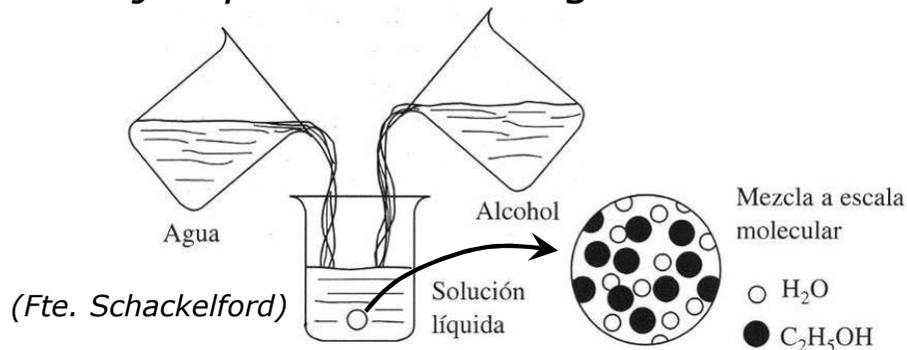
La difusión necesita vacantes y calor

4.3 ALEACIONES Y SOLUCIONES SÓLIDAS (I)

Concepto de Solución Sólida

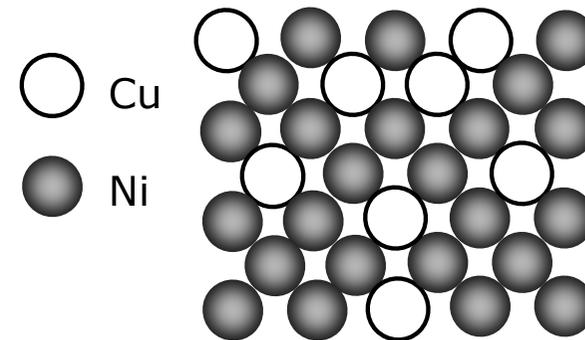
SOLUCIÓN LÍQUIDA

Ejemplo: Sistema agua-alcohol.



SOLUCIÓN SÓLIDA

Ejemplo: Sistema Cu-Ni



Conceptos básicos

FASE.- Parte de un sistema cuya composición (naturaleza y concentración de constituyentes) y organización atómica (estructura cristalina o amorfa) son fijas. Es decir, parte homogénea de un sistema cuyas características físicas y químicas son comunes

COMPONENTE.- Cada una de las sustancias que componen una fase

ALEACIÓN.- Combinación de elementos (átomos, iones, moléculas) que forman un material de características diferentes a las de sus constituyentes. Puede contener una o más fases

SOLUCIÓN SÓLIDA.- Sólido formado por dos o más componentes dispersos en una estructura de FASE ÚNICA

4.3 ALEACIONES Y SOLUCIONES SÓLIDAS (III)

CLASIFICACIÓN DE LAS SOLUCIONES SÓLIDAS

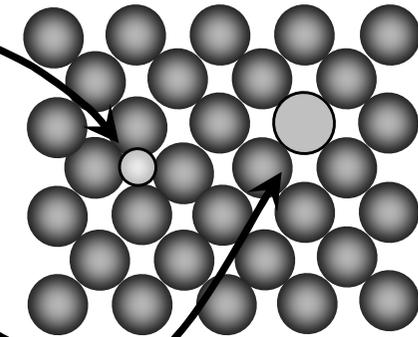
b) Criterio posiciones atómicas

➤ Soluciones sólidas DE INSERCIÓN O INTERSTICIALES.

Los átomos de B ocupan posiciones intersticiales de la red A
En los metales sólo entran átomos de pequeño radio

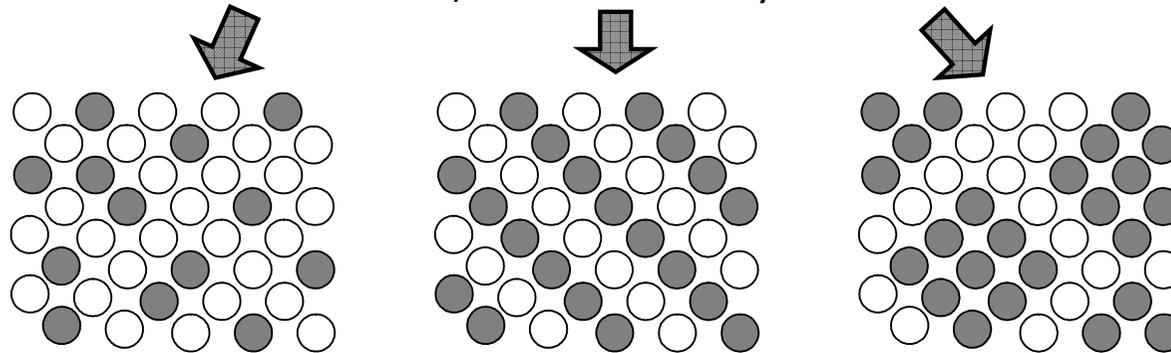
➤ Soluciones sólidas de SUSTITUCIÓN

Los átomos de B ocupan posiciones de la red A
Típica entre metales, ver reglas Hume-Rothery



c) Criterio del ORDEN

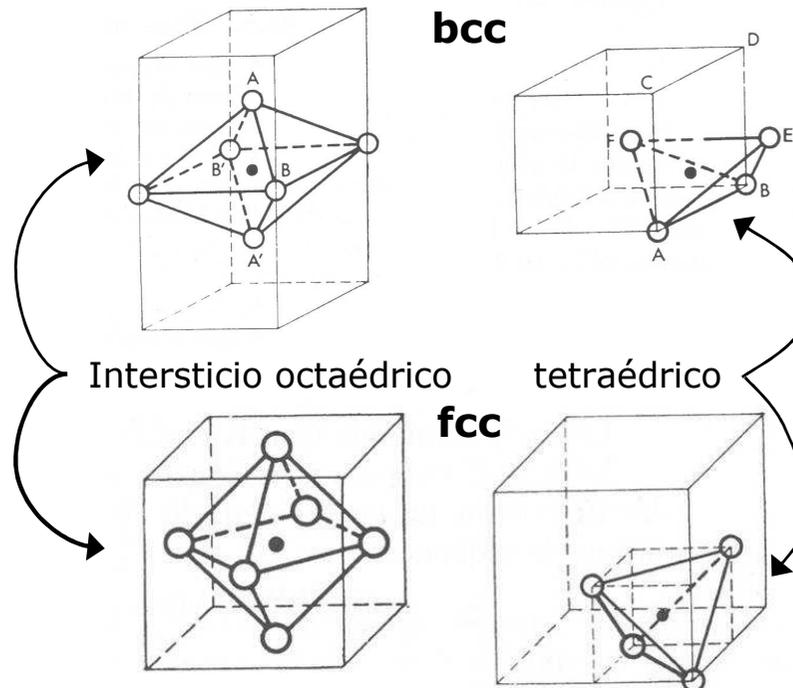
Soluciones Sólidas DESORDENADAS, ORDENADAS y AGRUPACIONES



4.3 ALEACIONES Y SOLUCIONES SÓLIDAS (III)

Soluciones Sólidas de Inserción: consideraciones geométricas

Posiciones intersticiales de las estructuras cúbicas de los metales



Relación radio intersticio/radio atómico R_i/R

Intersticio	bcc	fcc y hcp
Octaédrico	0.155	0.414
Tetraédrico	0.291	0.225

Radios atómicos posibles elementos intersticiales (Å)

H	B	C	N	O
0.46	0.97	0.77	0.71	0.60

- Para los metales usuales $R \approx 1.2-1.5 \text{ \AA}$ → sólo H entraría en huecos intersticiales
- En la práctica, entran átomos de pequeño radio en las posiciones que menos distorsionen la red (octaédricos en fcc y hcp)
- La solubilidad es mayor en red fcc/hcp que bcc

Ejemplo: La máx. solubilidad del C en Fe_γ (fcc) @ 1147°C es de 8.91 % atómico ($\approx 2\%$ peso)
En Fe_α (bcc) no llega al 0.1% at.

4.3 ALEACIONES Y SOLUCIONES SÓLIDAS (IV)

Soluciones Sólidas de Sustitución – Reglas de Hume-Rothery

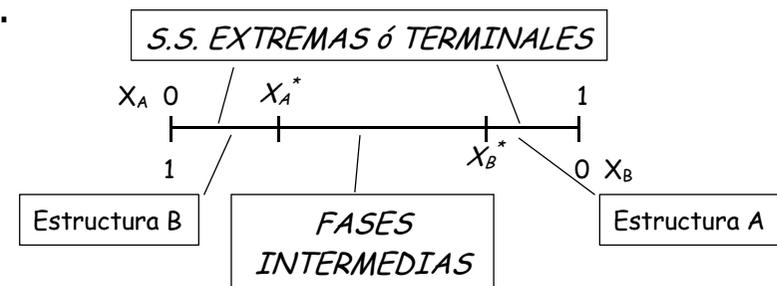
Condiciones que determinan la solubilidad de un metal en otro:

- ❑ Si la diferencia de **tamaño atómico** entre los componentes de una solución sólida excede el 15%, la solubilidad será muy débil
- ❑ La **electronegatividad** (*capacidad de un átomo para atraer un electrón*) entre los componentes de la solución sólida debe ser similar para que la solubilidad sea ilimitada
- ❑ Un metal tiene mayor tendencia a disolver otro de mayor **valencia** que de menor
- ❑ Los dos metales deben tener la misma **estructura cristalina** para que la solubilidad apreciable

Fases intermedias

En las soluciones sólidas de miscibilidad parcial, los componentes forman, para determinadas concentraciones, compuestos de estructura cristalográfica diferente a la de los elementos constituyentes (o de las soluciones sólidas extremas), del tipo $A_\alpha B_\beta$. Se conocen como fases intermedias.

Ejemplos: **Cementita Fe_3C** , **Latón β $CuZn$**



4.4 IMPERFECCIONES LINEALES. DISLOCACIONES (I)

DISLOCACIÓN.- Imperfección lineal alrededor de la cual los átomos del cristal están desalineados

DE ARISTA (borde, cuña, línea)

Semiplano de átomos cuya arista (borde) termina dentro del cristal. Símbolo \perp

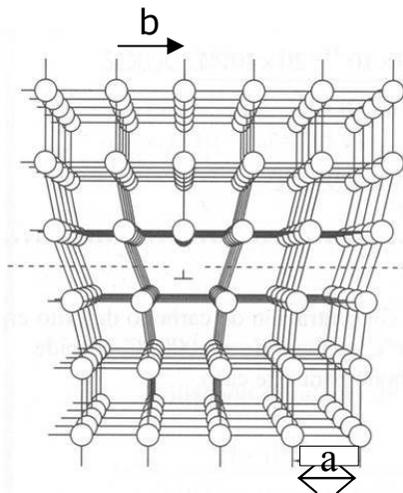
HELICOIDAL

Apilación de planos en espiral a lo largo de la línea de dislocación. Símbolo \cup

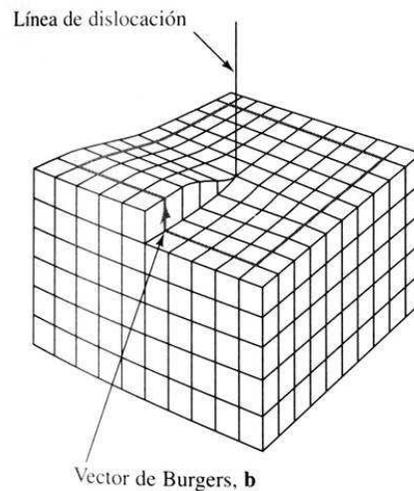
MIXTAS De carácter doble: arista y helicoidal

Vector de BURGERS b .- Expresa la magnitud y dirección de la distorsión reticular asociada a una dislocación. Es el vector necesario para cerrar una trayectoria alrededor de la línea de dislocación y volver al punto inicial

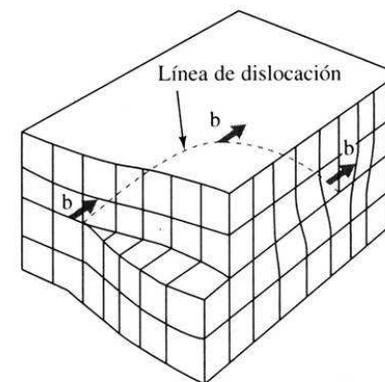
El vector de Burgers es PERPENDICULAR a la línea de dislocación de arista y PARALELO a la línea de dislocación helicoidal



Dislocación de Borde



Helicoidal

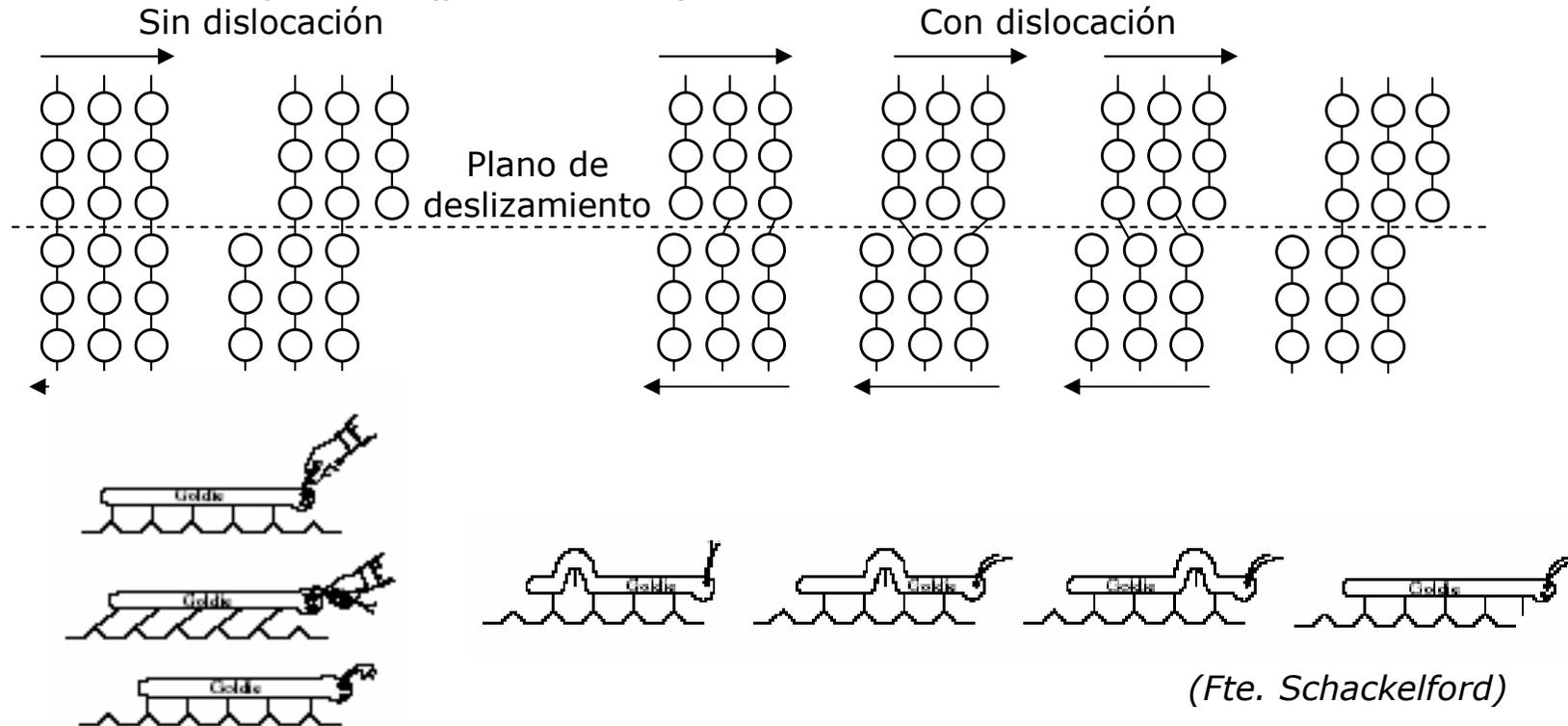


Mixta

(Fte. Schackelford)

4.4 IMPERFECCIONES LINEALES. DISLOCACIONES (II)

Dislocaciones y Deformación Mecánica.- *Las dislocaciones facilitan la deformación plástica (permanente) de los sólidos cristalinos*

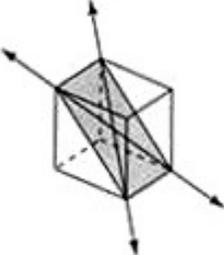
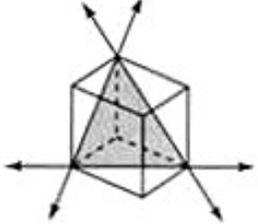
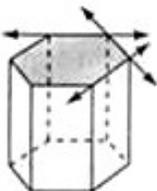


El movimiento de dislocaciones tiene lugar preferentemente en planos y direcciones de alta densidad atómica

4.4 IMPERFECCIONES LINEALES. DISLOCACIONES (III)

Sistema de deslizamiento.- Combinación de familias de planos y direcciones cristalográficas correspondientes al movimiento de dislocaciones

TABLA 4.4 PRINCIPALES SISTEMAS DE DESLIZAMIENTO EN LAS ESTRUCTURAS METÁLICAS COMUNES

Estructura cristalina	Plano de deslizamiento	Dirección de deslizamiento	Número de sistemas de deslizamiento	Geometría de la celda unidad	Ejemplos
bcc	{110}	$\langle \bar{1}11 \rangle$	$6 \times 2 = 12$		Fe- α , Mo, W
fcc	{111}	$\langle 1\bar{1}0 \rangle$	$4 \times 3 = 12$		Al, Cu, Fe- γ , Ni
hcp	(0001)	$\langle \bar{2}0 \rangle$	$1 \times 3 = 3$		Cd, Mg, Ti- α , Zn

(Fte. Schackelford)