



Estudio y Ensayo de Materiales Industriales

Defectos en la estructura de los sólidos cristalinos



Contenido

- **Defectos puntuales en metales y sólidos iónicos**
- **Difusión**
- **Dislocaciones**
 - **Deformación plástica**
 - **Mecanismos de endurecimiento**
- **Defectos superficiales**
- **Defectos volumétricos**

Bibliografía:

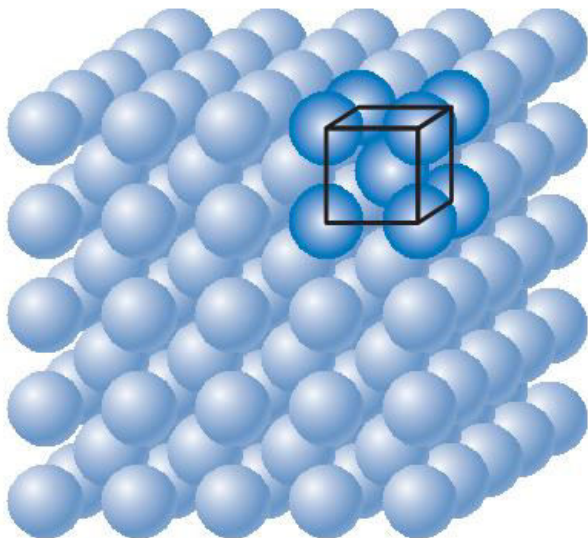
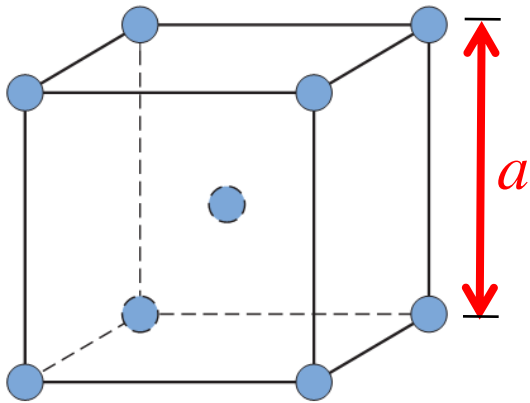
Ciencia e Ingeniería de los Materiales, Cuarta edición, International Thomson. **Donald R. Askeland, Pradeep P. Phulé.**

Ciencia e Ingeniería de los Materiales. Tercera edición, Mc Graw Hill. **William Smith.**

Estructuras cristalinas de metales

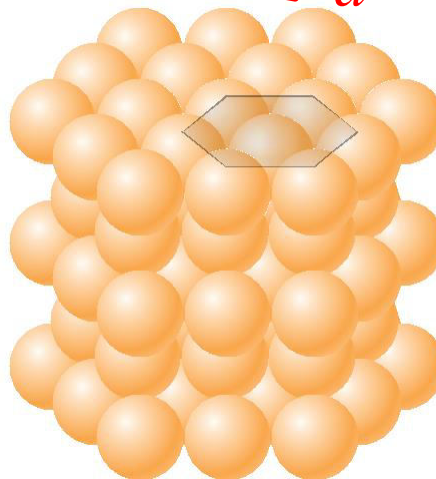
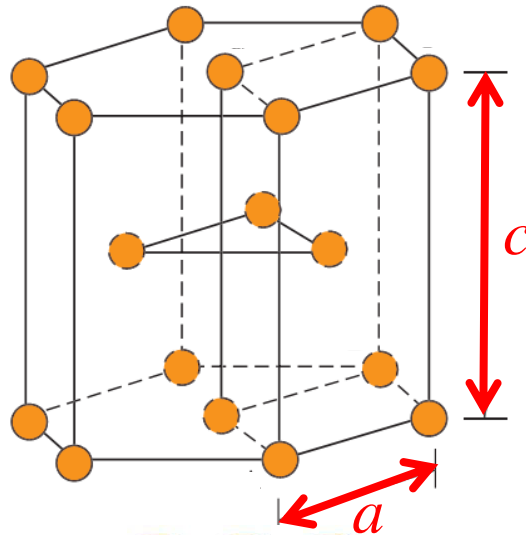
BCC

Cubica centrada en el cuerpo



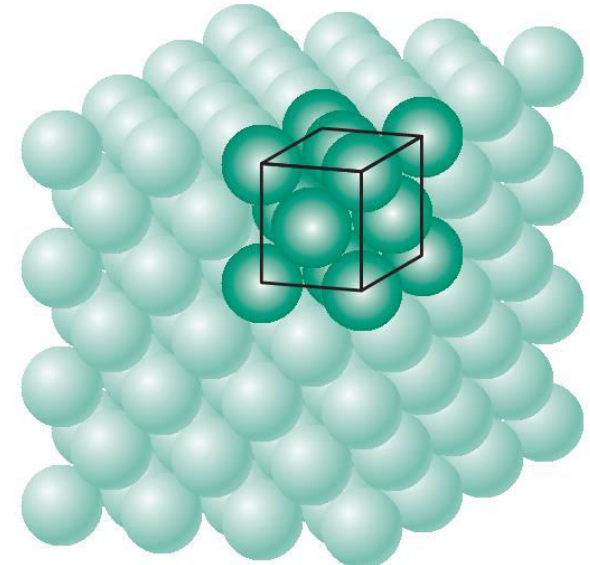
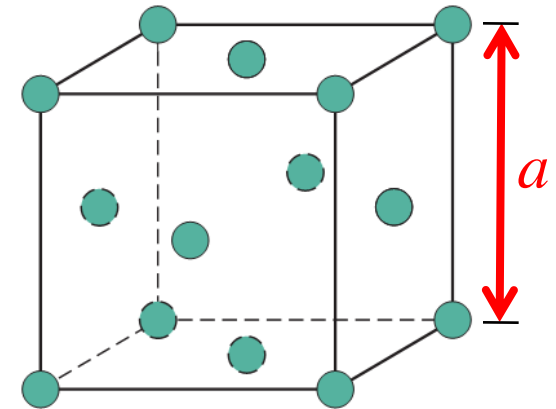
HCP

Hexagonal compacta



BCC

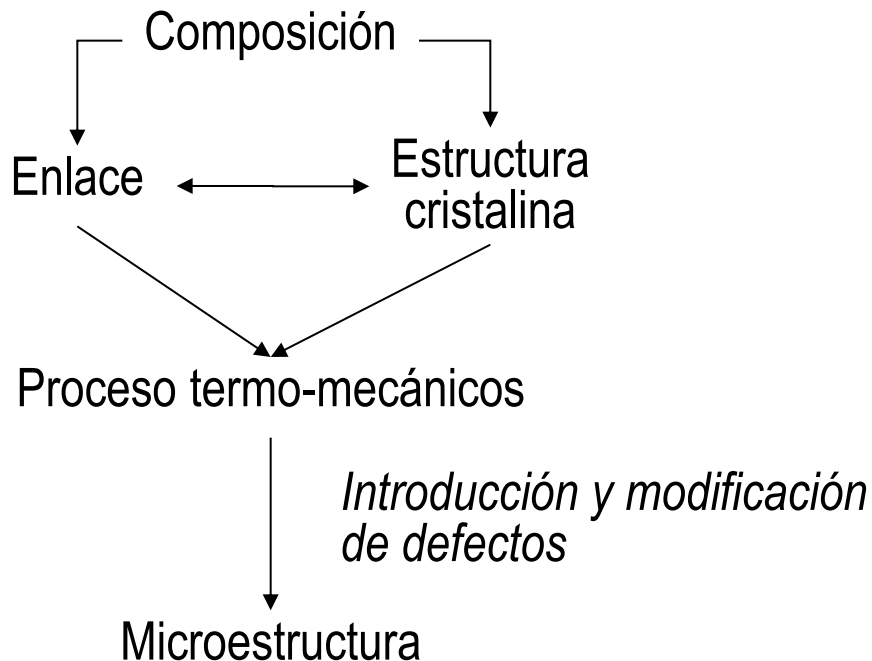
Cubica centrada en las caras



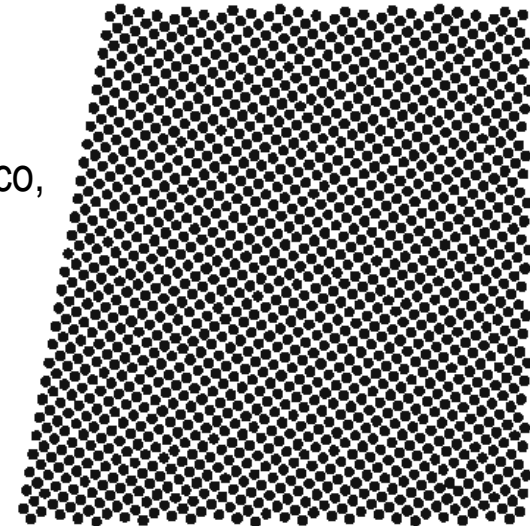
Defectos en estructuras cristalinas

Los cristales perfectos no existen. En todos los materiales reales encontramos "errores en la perfección" de la estructura cristalina

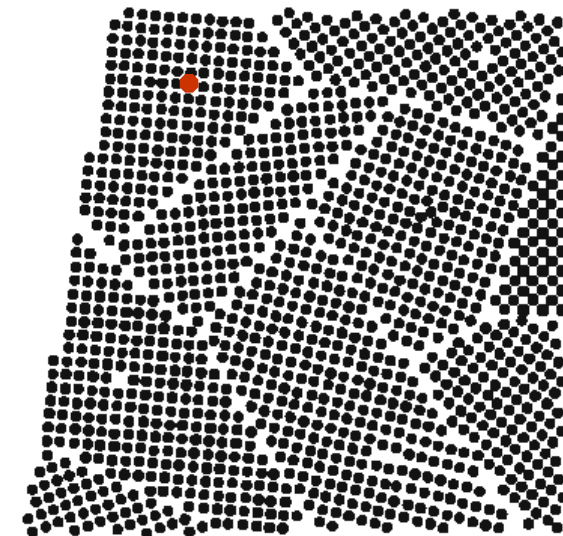
- Estos defectos pueden tener dimensiones del orden de un diámetro atómico, o de muchas celdas unidad.
- Los defectos tienen impacto en las propiedades microscópicas de los materiales



Cristal perfecto



Cristal con defectos



Vacancias

- La vacancias son posiciones de la red cristalina donde falta un átomo.
- La formación de vacancias distorsiona la red cristalina, incrementando la energía potencial del sistema: se necesita trabajo para crear una vacancia (endotérmico).
- Sin embargo la formación de las vacancias aumenta el desorden (de cristal perfecto a cristal con defectos): aumenta la entropía, por lo que **hay una concentración de equilibrio de vacancias (vacancias térmicas), esta concentración aumenta con la temperatura.**
- En metales FCC (Cu, Ag, Au) cerca del punto de fusión cada 10.000 átomos hay una vacancia.
- Los átomos alrededor de la vacancia se desplazan

Vacancias en Cu a TA:

$$\frac{N_v}{N_s} = \exp\left(-\frac{Q_v}{k_B T}\right)$$

$$N_s = N_A \cdot \rho / A_{cu} = 6,023 \cdot 10^{23} \text{ átomo/mol} \cdot 8,4 \text{ g/cm}^3 \cdot 63,5 \text{ g/mol}$$

$$Q_v = 0,9 \text{ eV/átomo} \rightarrow N_v = 7,4 \cdot 10^7 \text{ vacancias/cm}^3$$

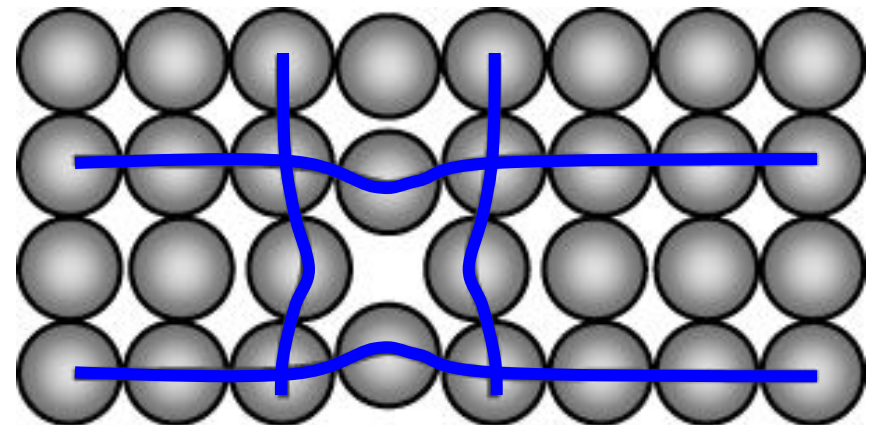
N_v = numero de vacancias en equilibrio

N_s = Numero de lugares de la red

$k_B = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J/átomo.K} = 8,62 \cdot 10^{-5} \text{ eV/átomo.K}$

Q_v = energía para formar una vacancia en un cristal perfecto

T = temperatura absoluta

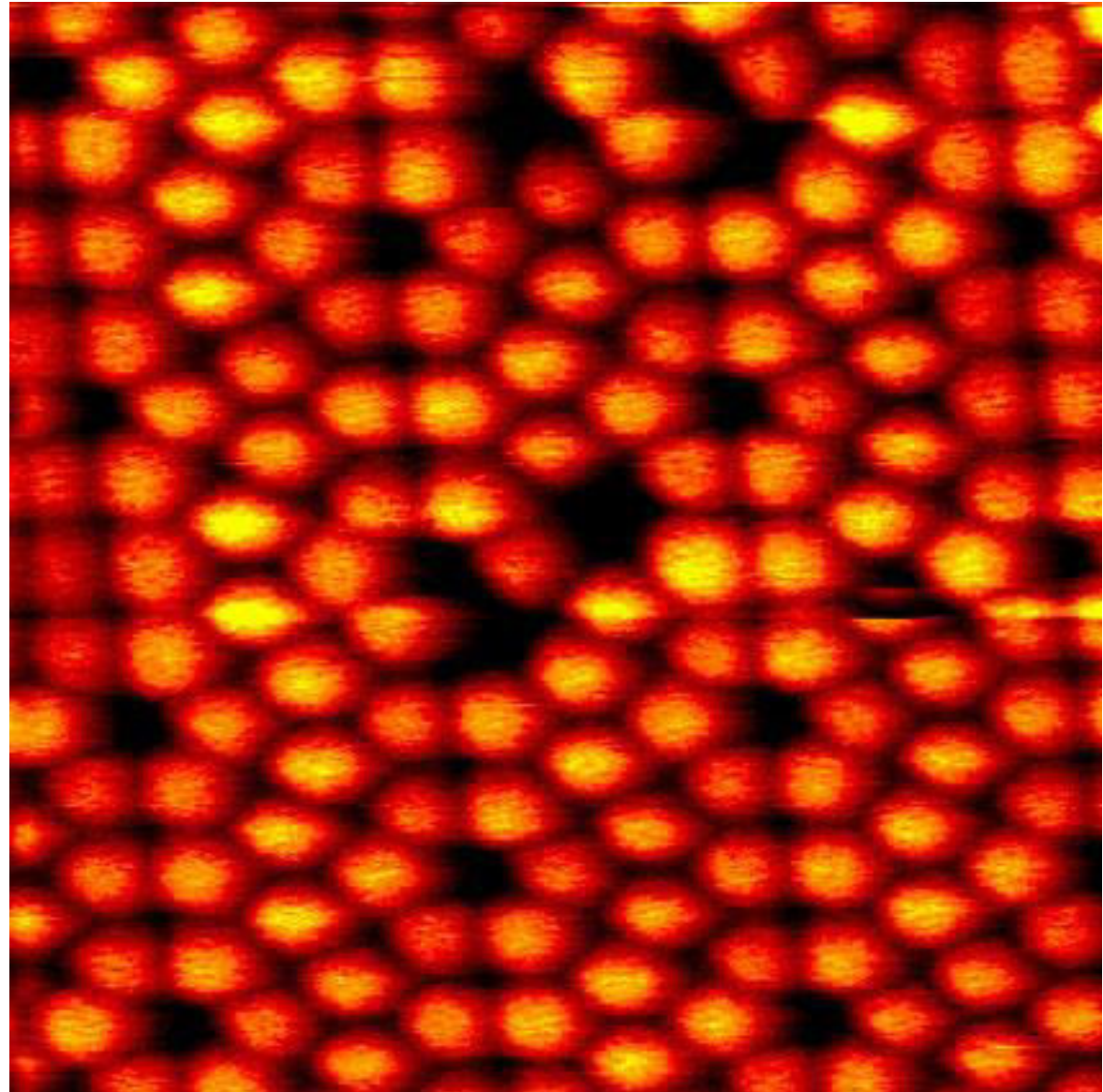




Vacancias

Plano superficial tipo-(111) de Si.
Mediante un microscopio de efecto túnel (STM). Análogo superficial de vacancias.

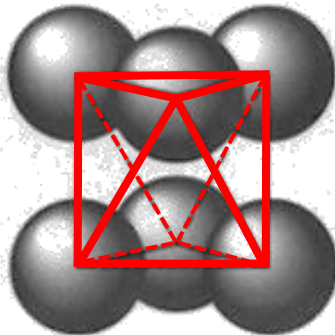
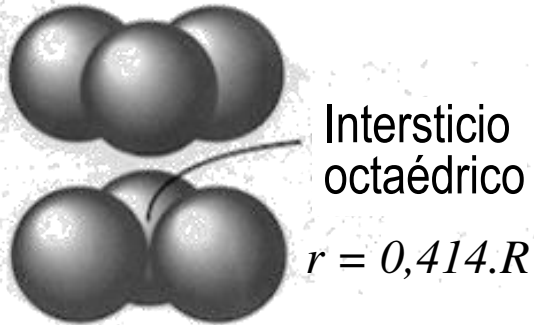
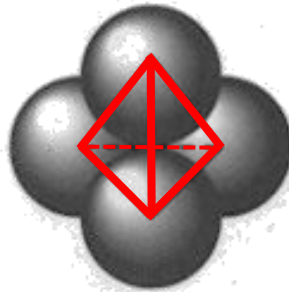
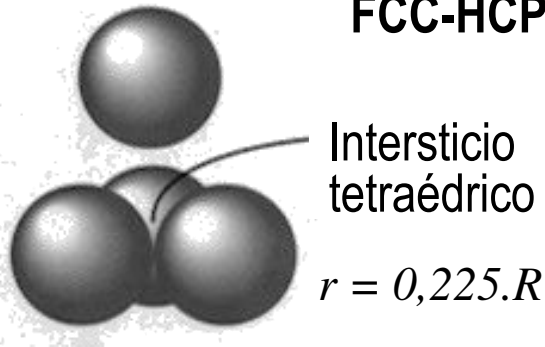
20.000.000x - 10 nm x 10 nm.



Auto-intersticiales

• Átomos auto-intersticiales provocan mucha distorsión en la red. Típicamente $Q_i \approx 3.Q_v$, muy bajas concentraciones en metales.

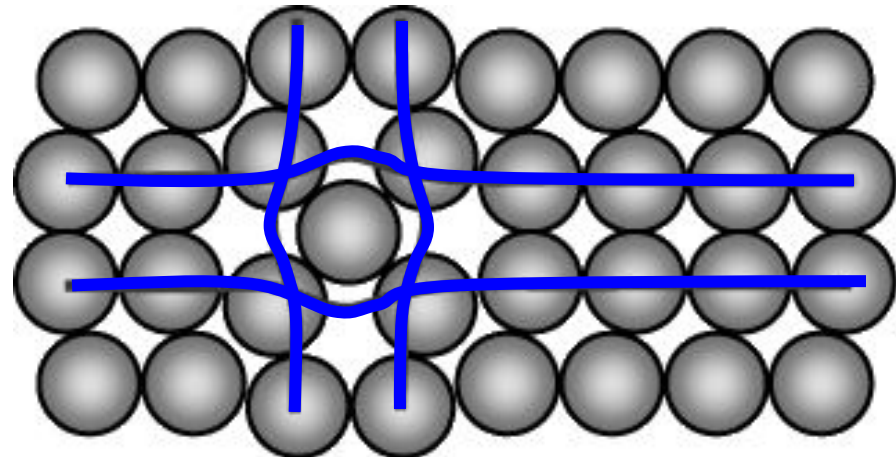
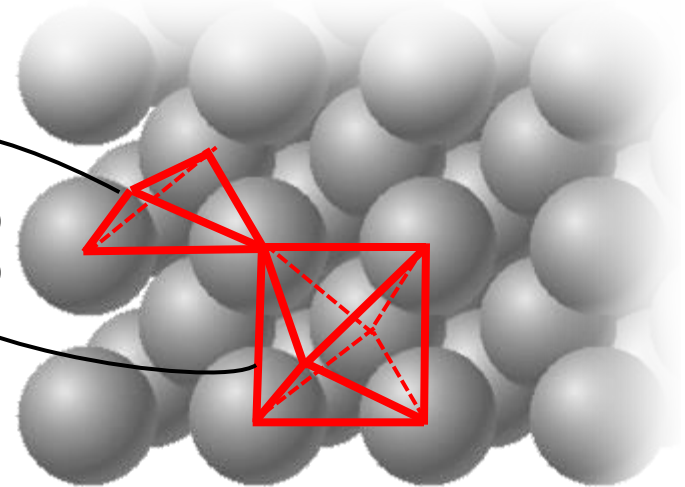
FCC-HCP



BCC

Intersticio tetraédrico

Intersticio octaédrico

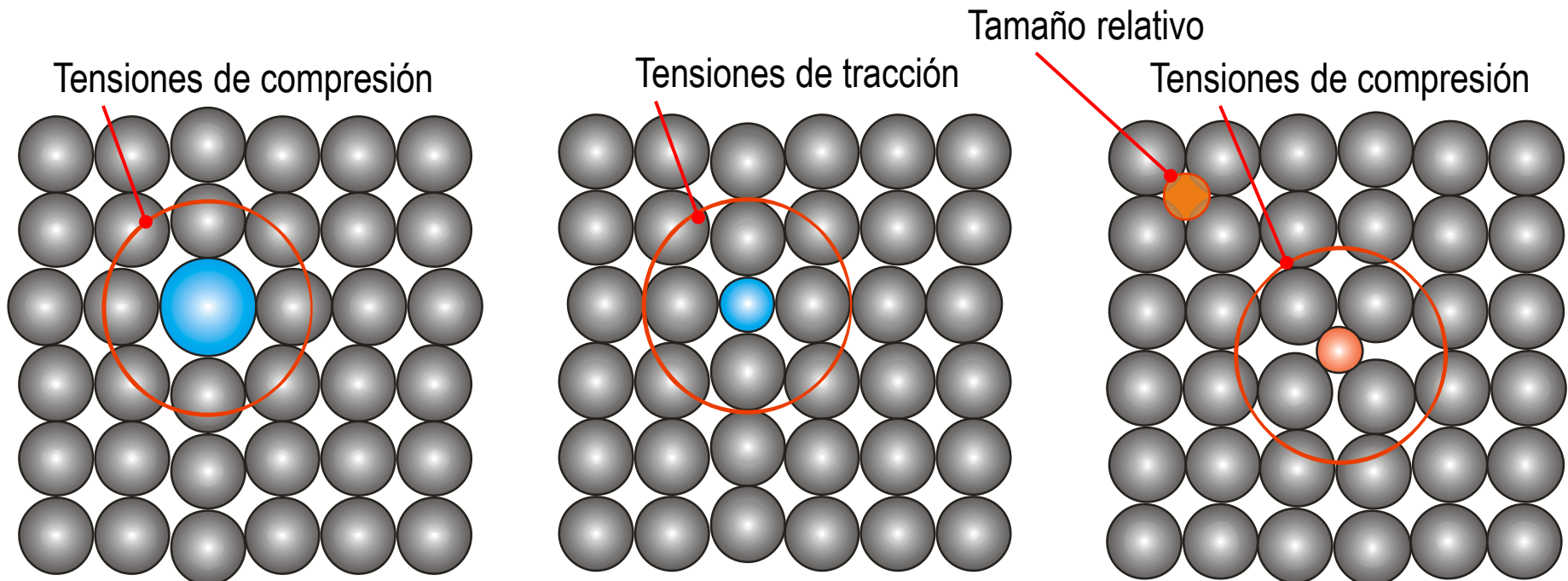


Impurezas

- Las impurezas son átomos de diferentes elementos. Las impurezas cambian las propiedades de los sólidos, C en pequeñas cantidades lo hace mas fuerte, B en Si cambia sus propiedades eléctricas.
- Las aleaciones son mezclas de diferentes metales, Ej. 92,5%Ag-7,5%Cu

Impurezas sustitucionales: Reemplazan al átomo normal de la red. Ej. Cu en red FCC de Ni.

Impurezas intersticiales: El átomo se posiciona en los intersticiales del cristal. Ej. C en red FCC de Fe



Intersticiales e impurezas

C en intersticial octaédrico del γ -Fe (Austenita) de estructura FCC:

$$R_{\text{octaédrico}} = 0,414.R_{Fe} = 0,053 \text{ nm}$$

$$\text{Con } R_{Fe} = 0,129 \text{ nm y } R_C = 0,071 \text{ nm}$$

Tensiones de compresión alrededor del átomo de C. Solubilidad máx. limitada a 2% en peso.

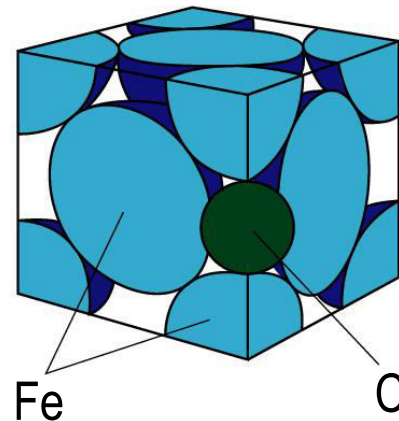
C en intersticial tetraédrico del α -Fe (Ferrita) de estructura BCC:

$$R_{\text{tetraédrico}} = 0,290.R_{Fe} = 0,036 \text{ nm}$$

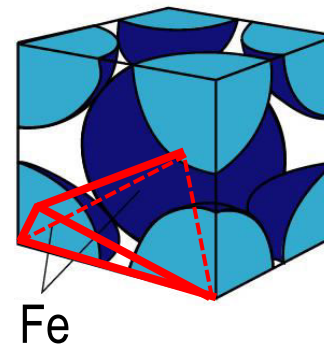
$$\text{Con } R_{Fe} = 0,126 \text{ nm y } R_C = 0,071 \text{ nm}$$

Grandes tensiones de compresión alrededor del átomo de C. Solubilidad máx. limitada a 0,02%.

Austenita (FCC)



Ferrita (BCC)

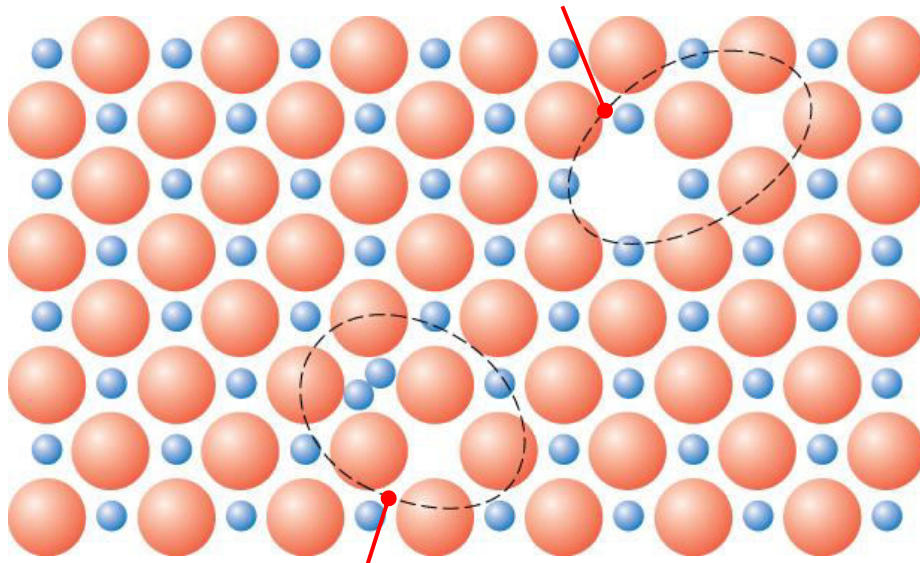


Defectos puntuales en cristales iónicos

- En los sólidos cristalinos iónicos los defectos puntuales deben mantener la neutralidad localmente.
- Tienen concentración de equilibrio.
- Son importantes para las propiedades electricas.

$$N_d \propto \exp\left(-\frac{Q_d}{k_B T}\right)$$

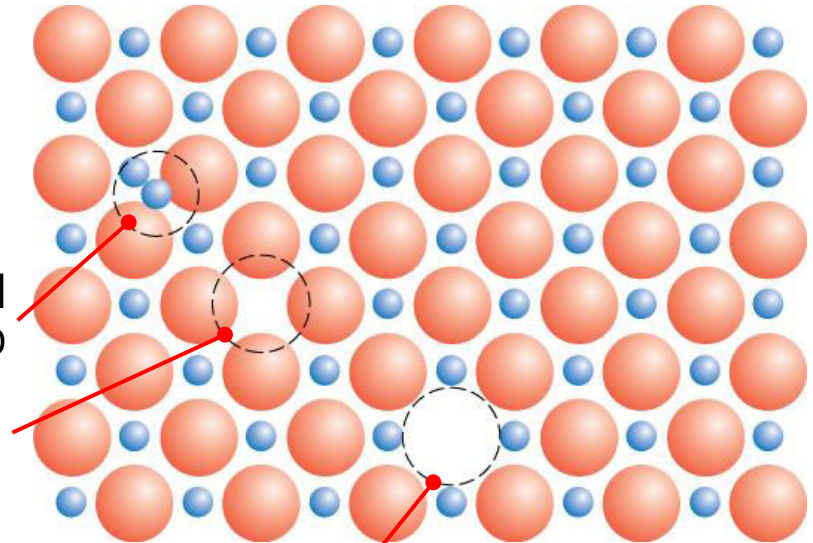
Defecto de Schottky



Defecto de Frenkel

Intersticial
catiónico

Vacancia
catiónica

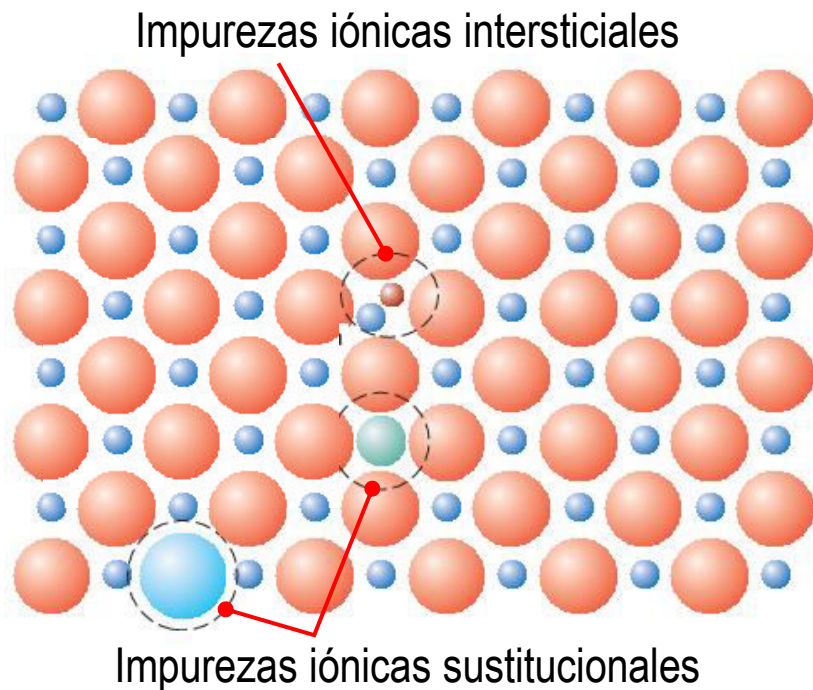
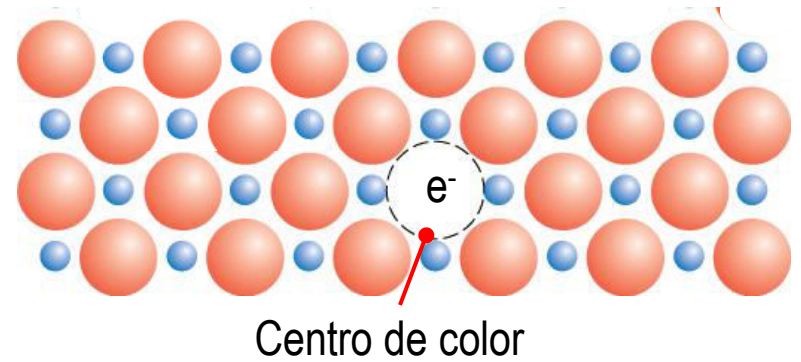
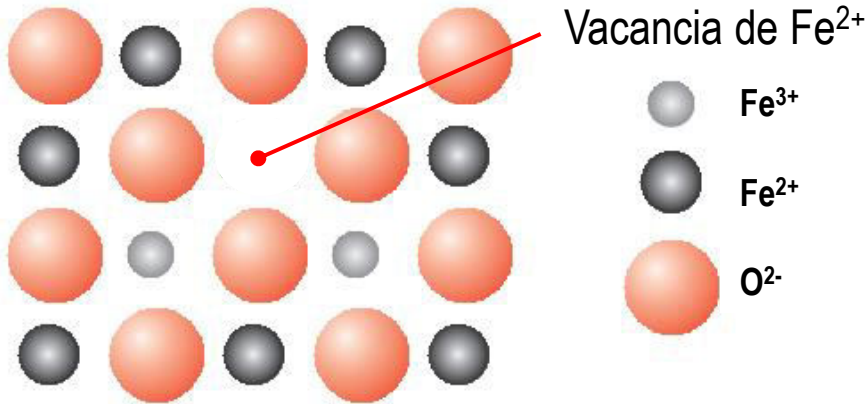


Vacancia aniónica



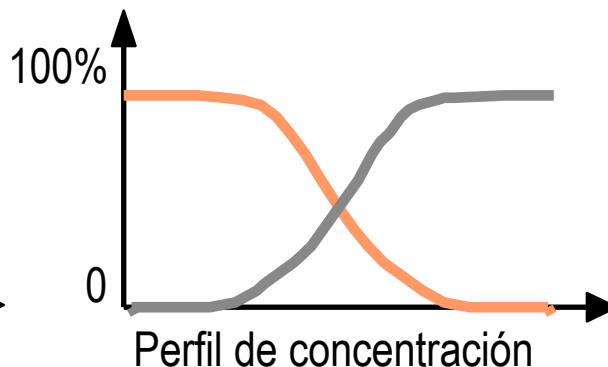
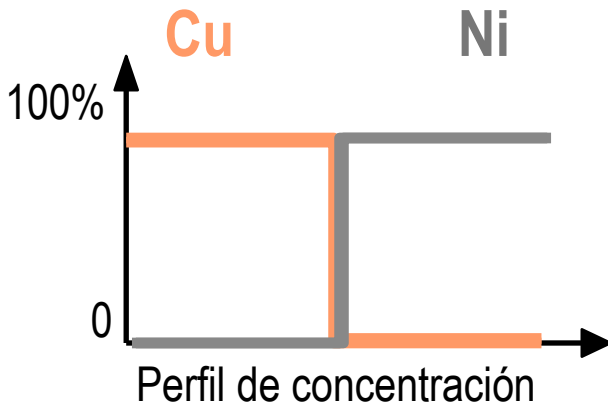
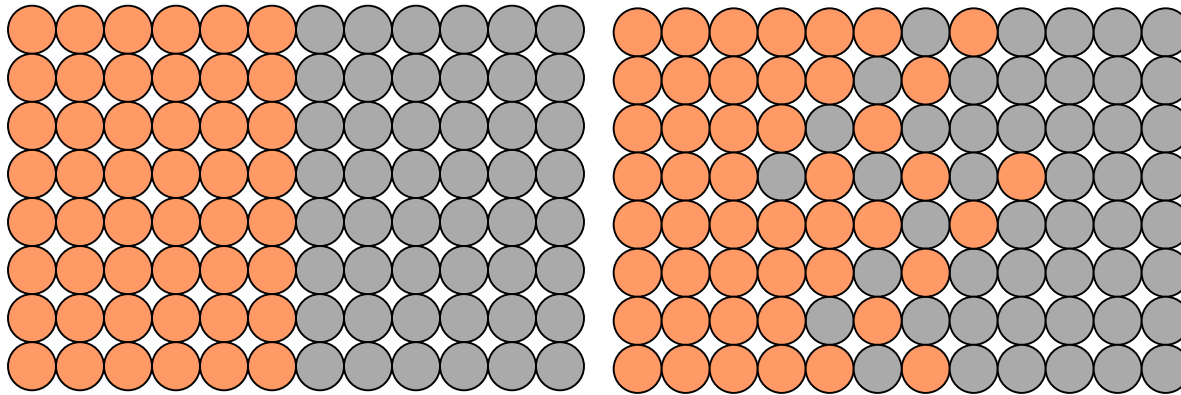
ZrO₂ + Y₂O₃

Defectos puntuales en cristales iónicos



Difusión

- **Interdifusión:** en una aleación, los átomos migran de regiones de alta concentración a regiones de baja concentración
- **Autodifusión:** la migración de los átomos de la red de una posición a otra
- Son procesos térmicamente activados, se incrementan las tasas de difusión con la temperatura



1º Ley de Fick
(Estado estacionario)

$$J = -D \frac{dC}{dx}$$

2º Ley de Fick
(Función del tiempo)

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}$$

Coef. de difusión

$$D = D_0 \exp(-Q_d / RT)$$

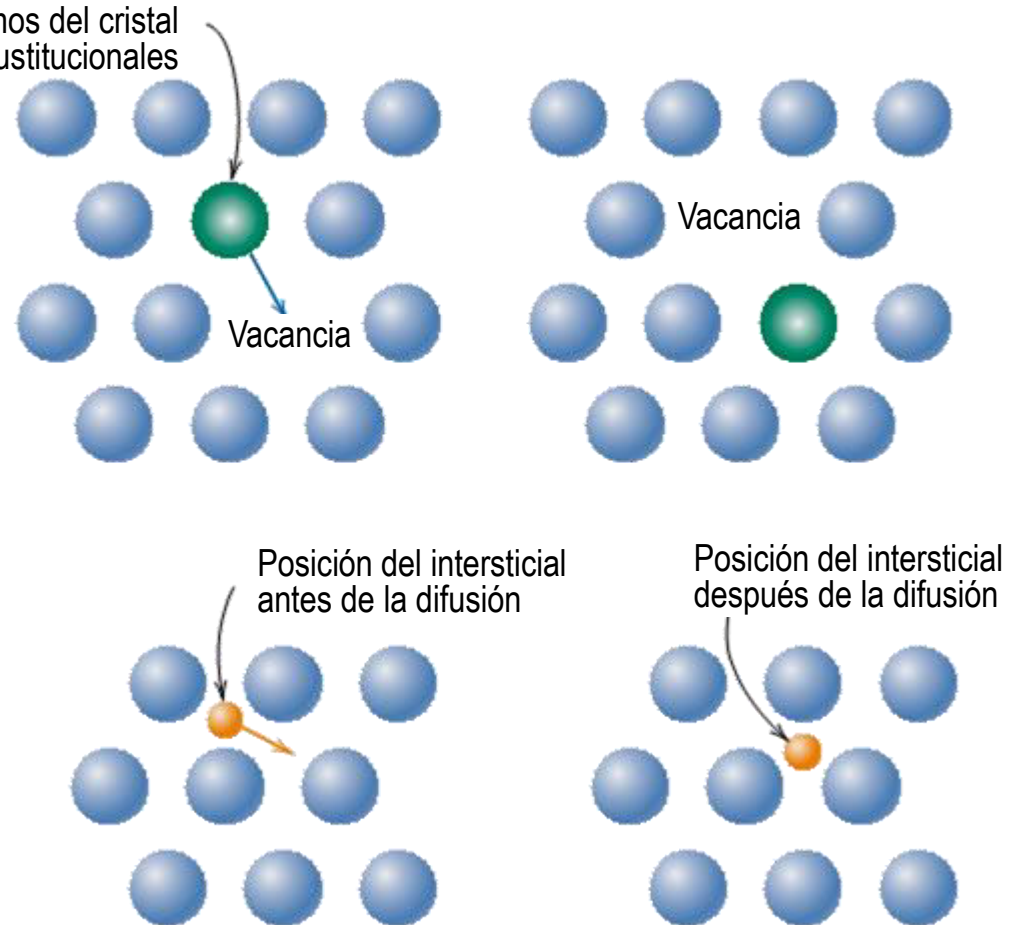
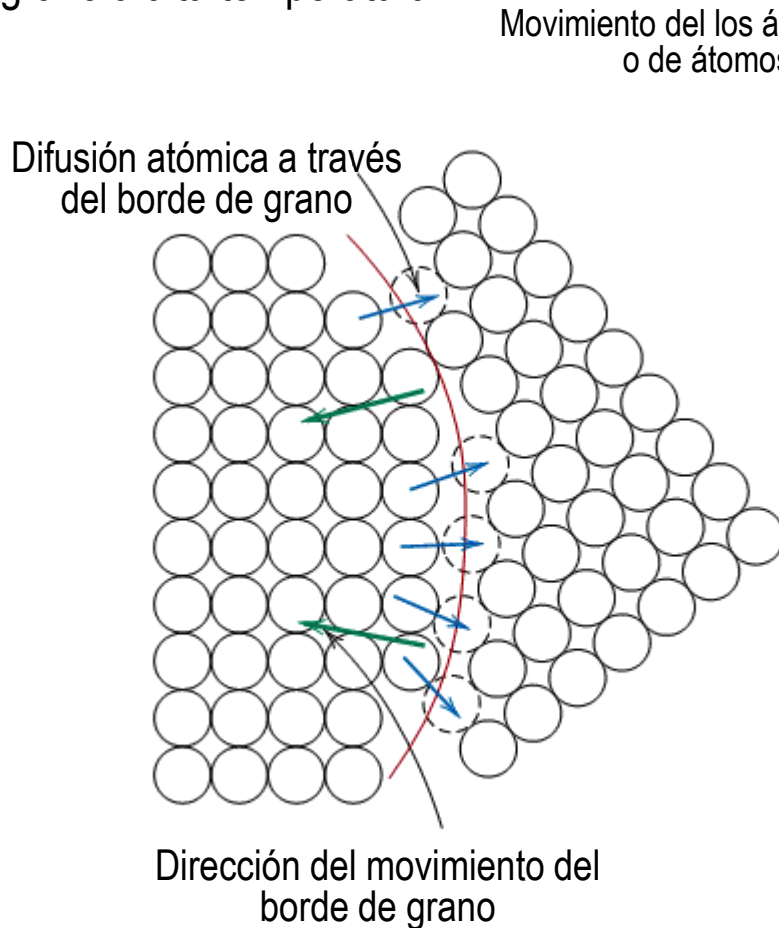
D_0 : Cte. Independiente de T

Q_d : Energía de activación

R: Cte. de gas

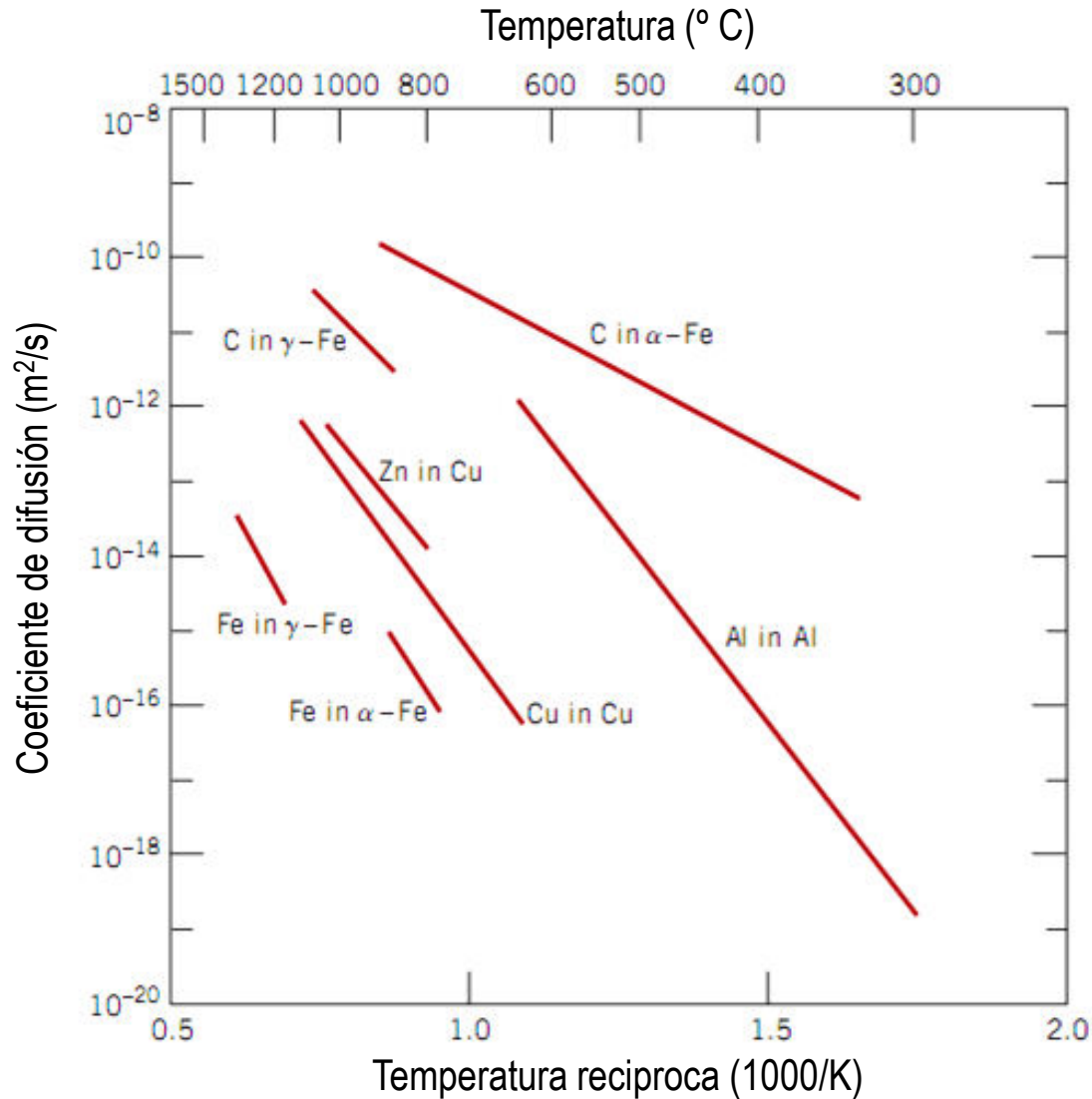
Difusión

- En la autodifusión y en la difusión de los átomos sustitucionales, el movimiento se produce por movimiento de vacancias. Los átomos intersticiales tienen mayores tasas de difusión.
- La difusión en borde de grano, dislocaciones y superficies externas es mucho mayor. Crecimiento de grano a alta temperatura.





Difusión



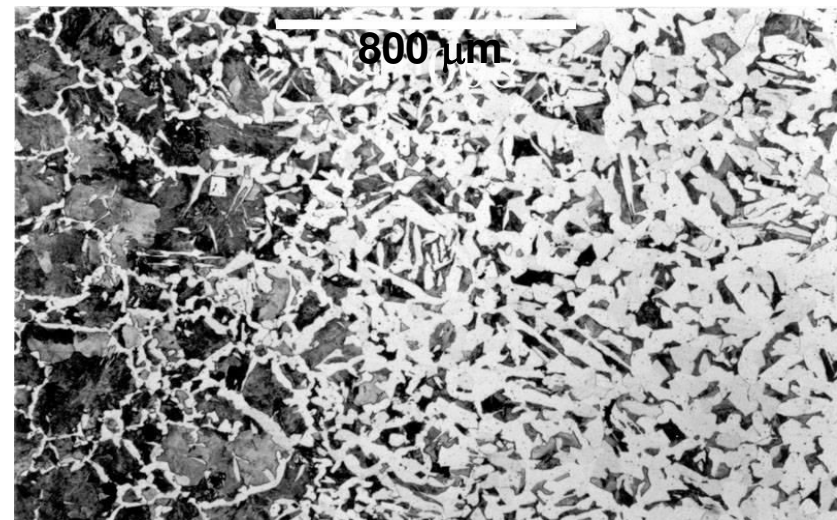
Difusión



Carbonización de acero:

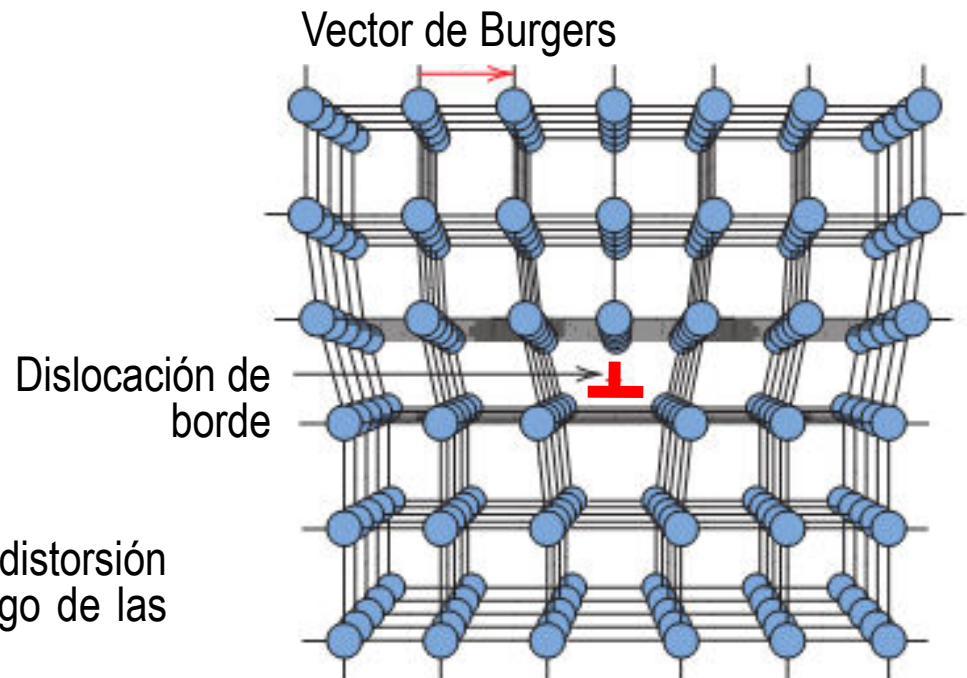
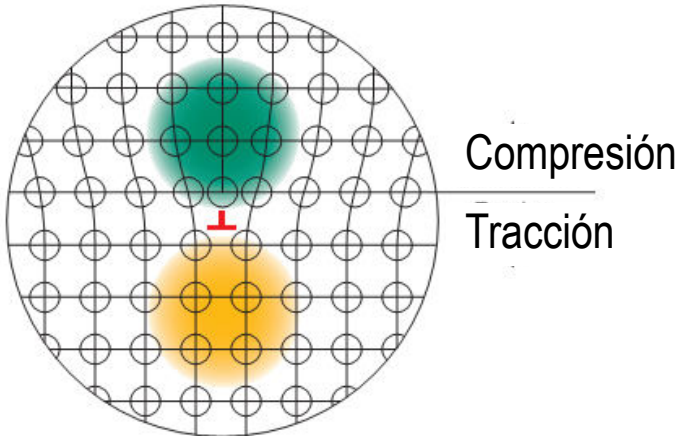
La superficie externa del engranaje se endureció selectivamente mediante un tratamiento a alta temperatura en atmósfera con una alta presión de compuestos de carbono gaseoso. El carbono difunde hacia dentro del acero.

Este tratamiento permite aumentar la dureza y la resistencia al desgaste sin comprometer la tenacidad de la pieza.



Dislocaciones

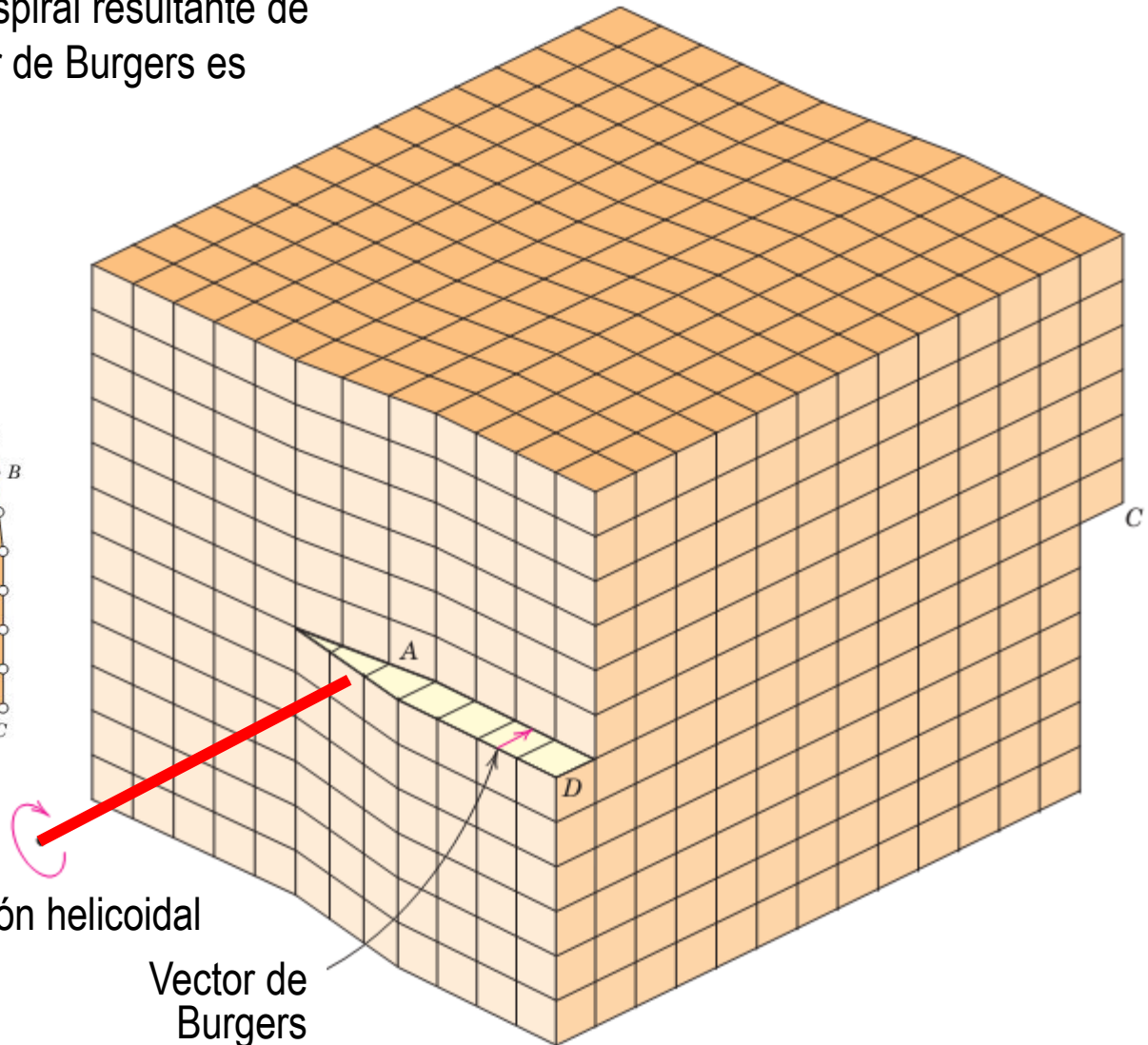
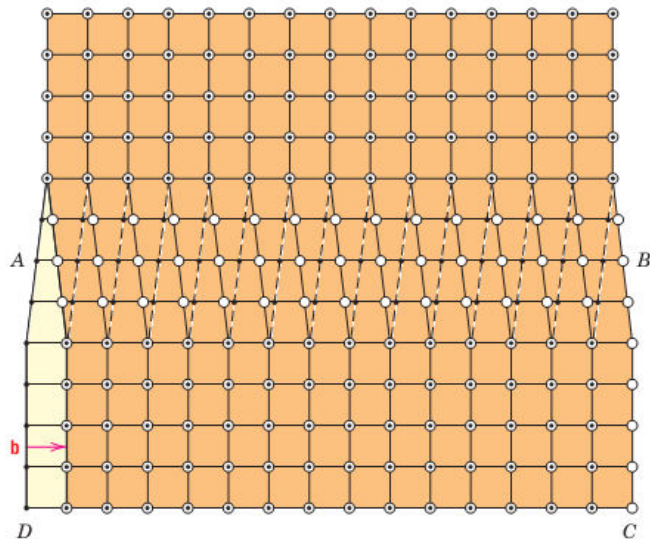
- Las dislocaciones son defectos lineales, de una dimensión.
- Las dislocaciones se asocian a la terminación de un plano de átomos en el medio de un cristal, los planos que lo rodean se deforman alrededor del borde donde termina este plano.
- El deslizamiento de planos cristalinos es el resultado del movimiento de dislocaciones. Este movimiento produce deformación permanente (plástica).
- **Dislocación de borde:** Semi-plano insertado en el crystal, el vector de Burgers es perpendicular a la línea de dislocación.



Vector de Burgers (b): es una medida de la distorsión de la red y se mide como la distancia a lo largo de las direcciones compactas

Dislocaciones

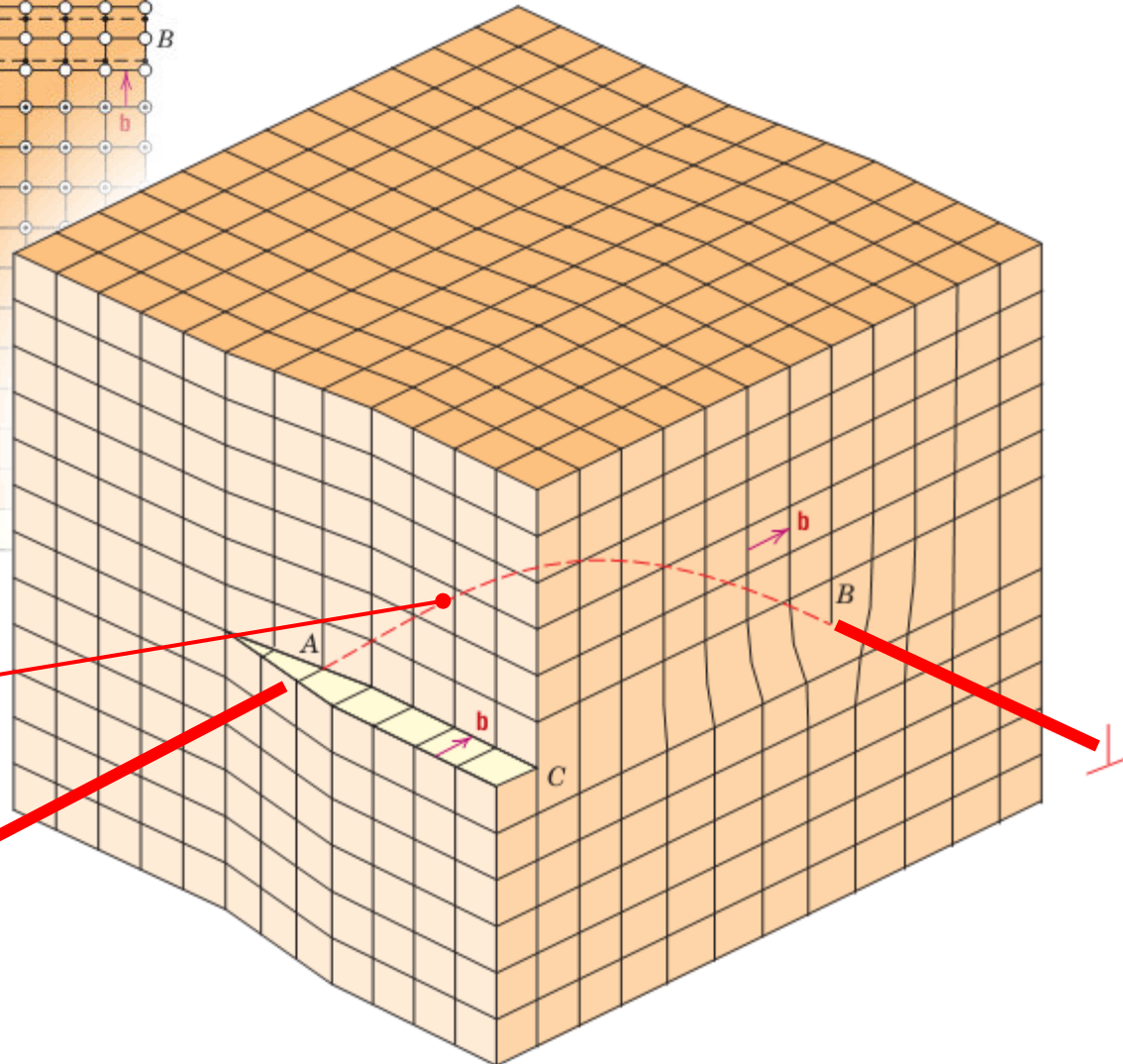
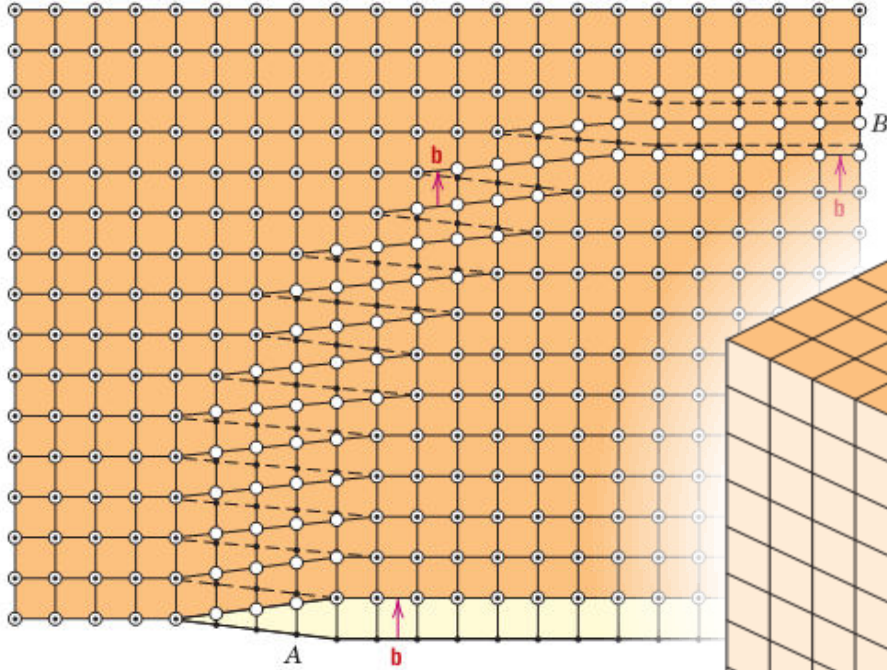
• **Dislocación helicoidal:** Rampa espiral resultante de una deformación de corte. El vector de Burgers es paralelo a la línea de dislocación.



Dislocación helicoidal

Vector de Burgers

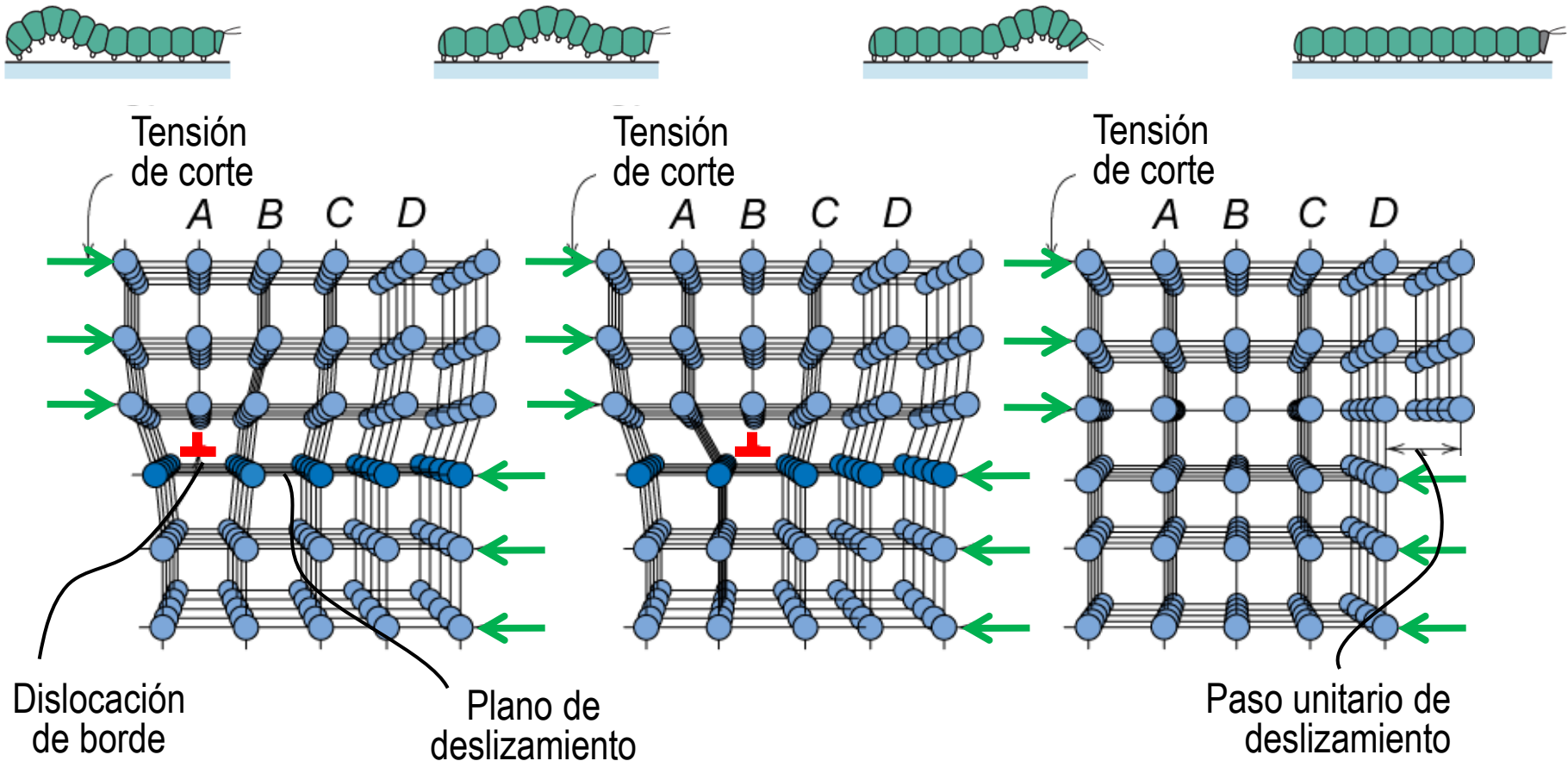
Dislocaciones



Dislocación mixta

Movimiento de dislocaciones

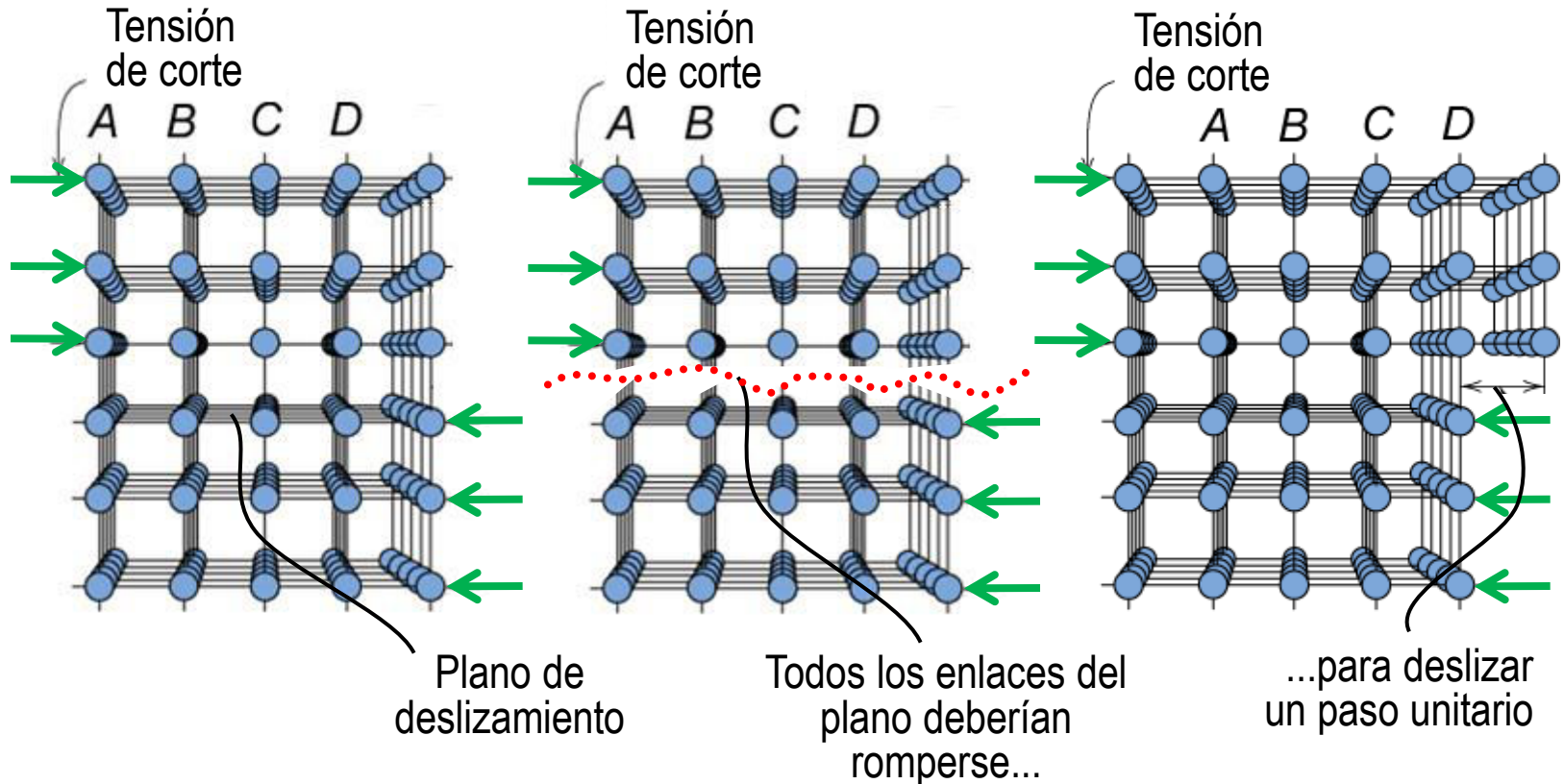
En los metales (BCC, FCC y HCP) la deformación plástica se produce por deslizamiento plástico, donde un plano de átomos se desliza sobre un plano adyacente por el movimiento de las dislocaciones.



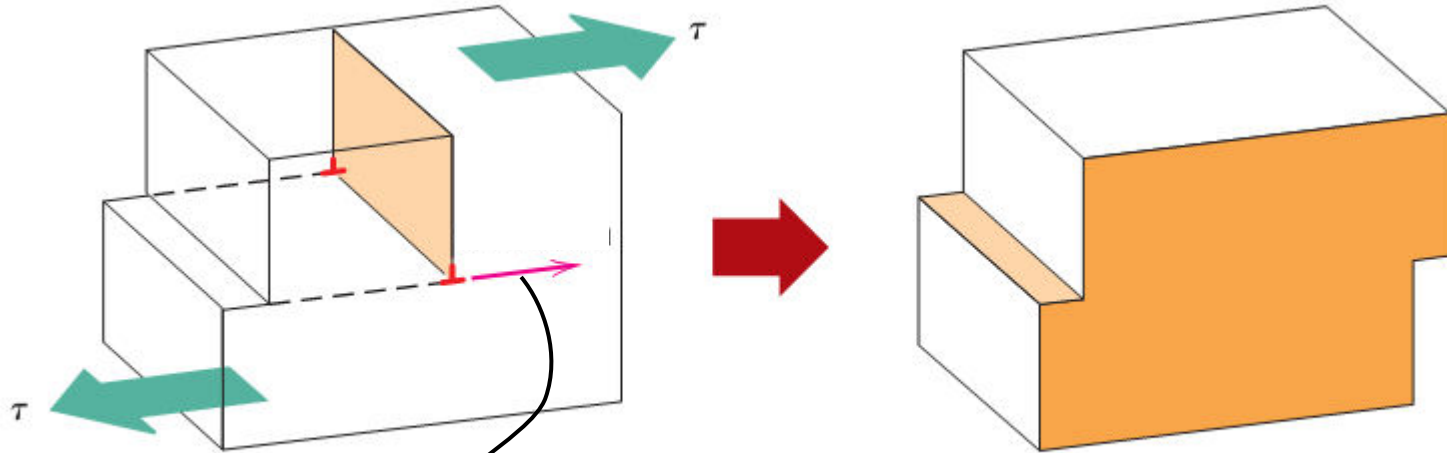
Movimiento de dislocaciones

No es posible el deslizamiento sin las dislocaciones ya que se necesitarían romper todos los enlaces del plano de deslizamiento...

Sin dislocaciones que se muevan no hay deformación.

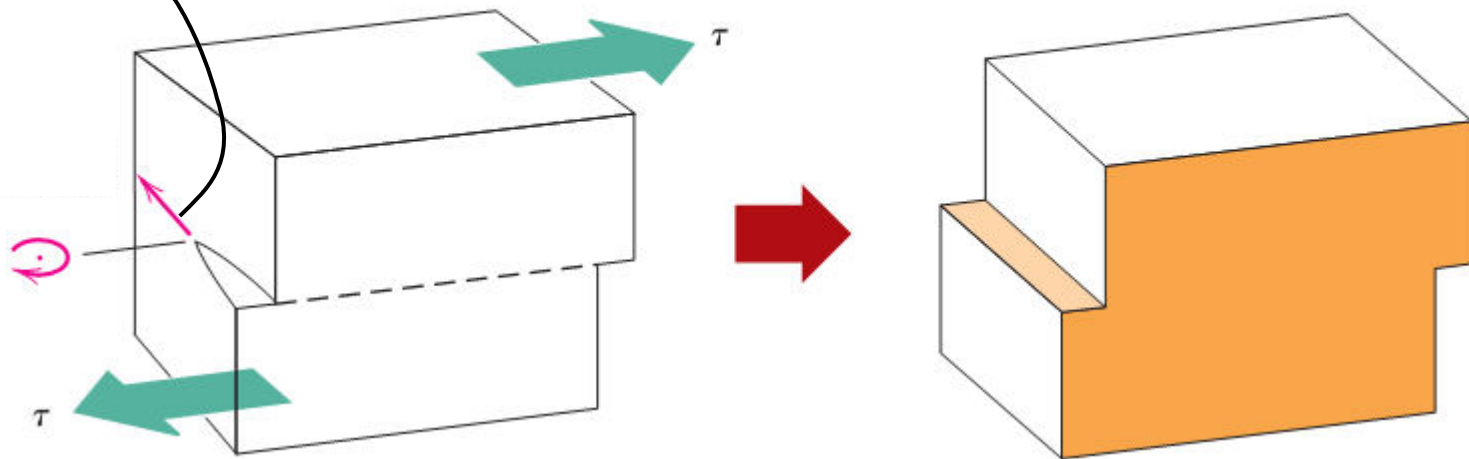


Movimiento de dislocaciones

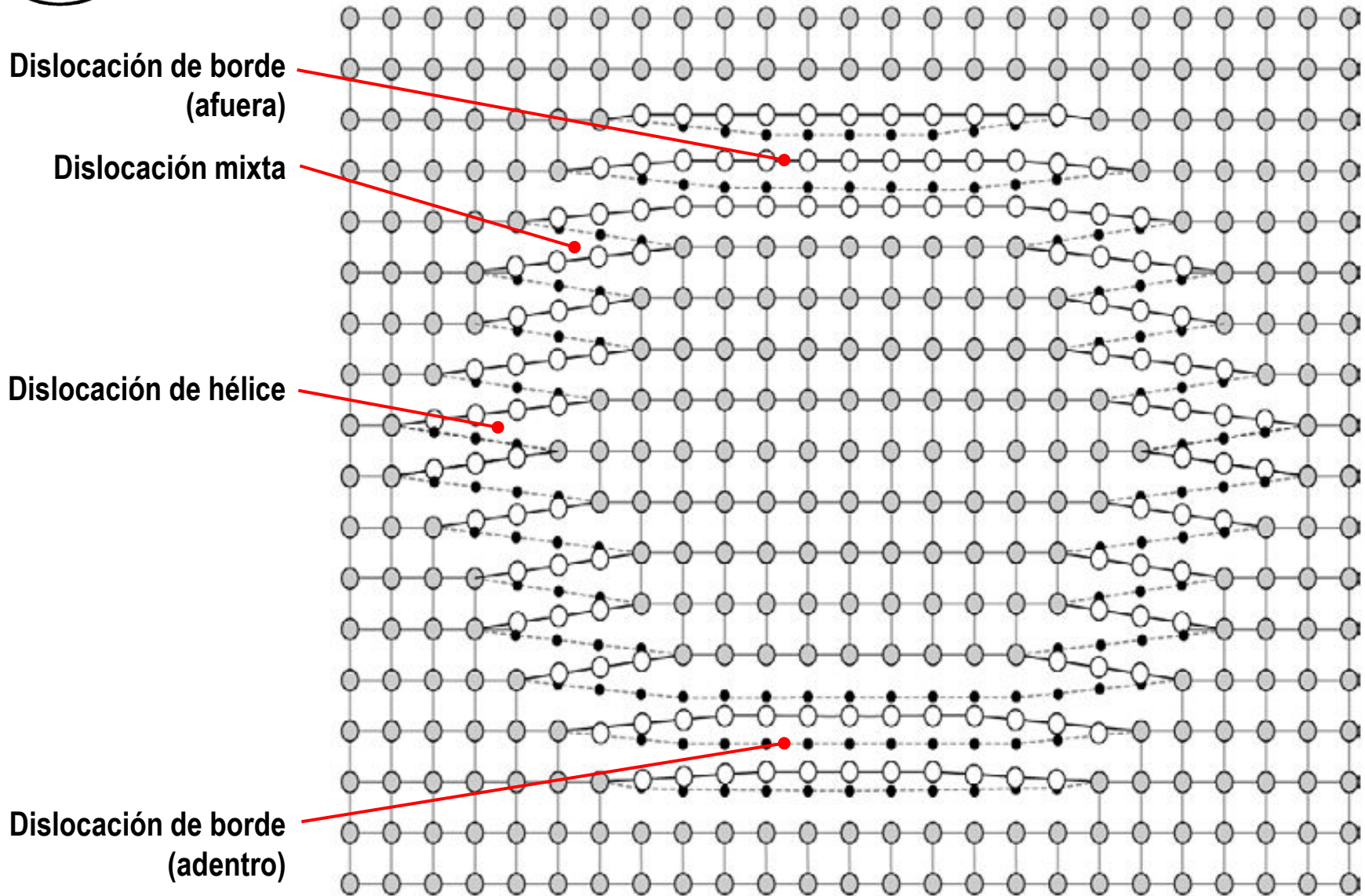


Dirección del movimiento

Dirección del movimiento



Dislocaciones



Dislocaciones



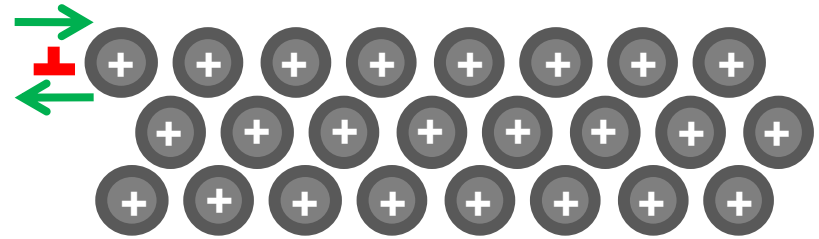
**Dislocaciones en titanio deformado
plásticamente 51.000x.**

Observación mediante microscopía electrónica
de transmisión

Dislocaciones y familias de materiales

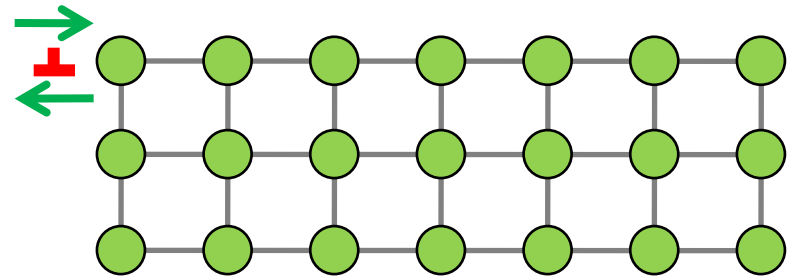
• **Metales:** Las dislocaciones se mueven fácilmente:

- Enlace no direccional
- Direcciones con planos compactos para deslizamiento



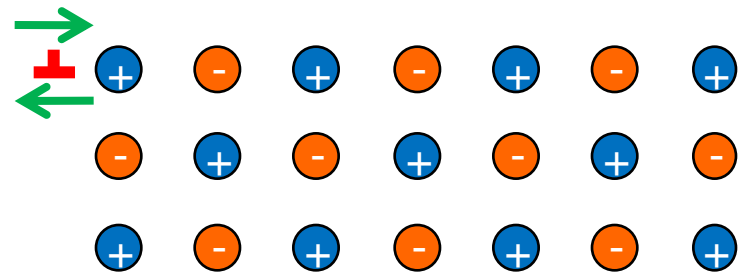
• **Cerámicos covalentes** (Si, diamante): movimiento difícil:

- Enlace direccional (angular)



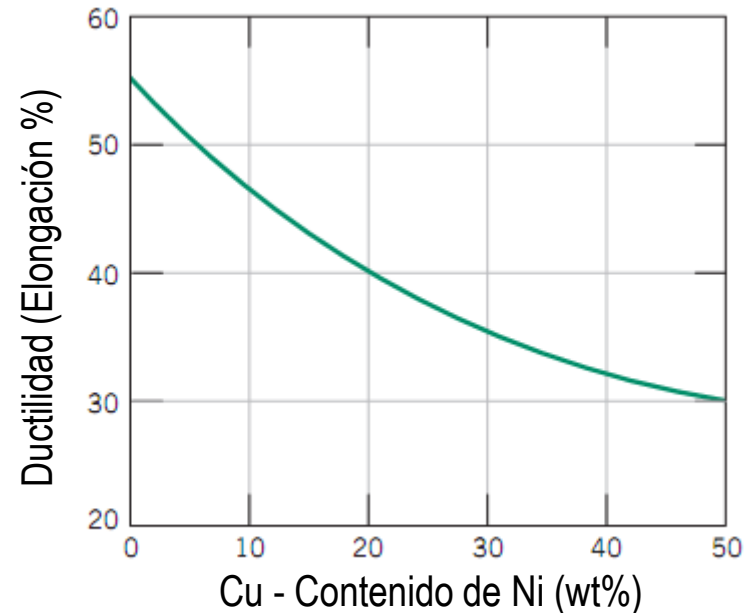
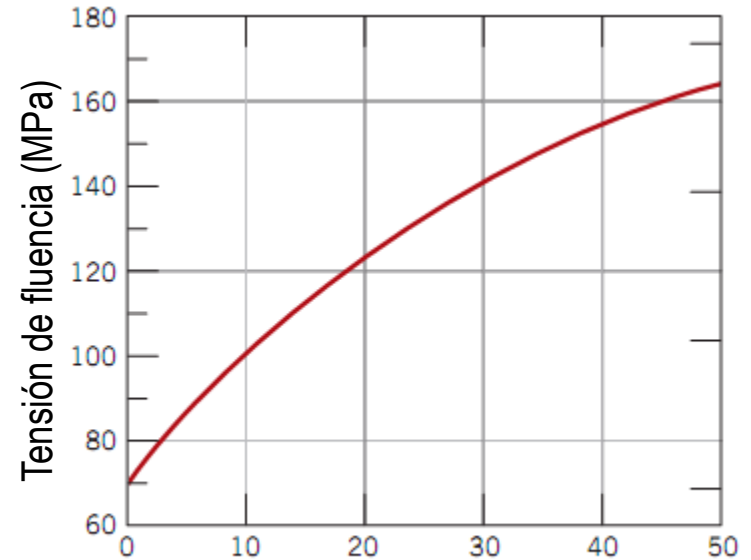
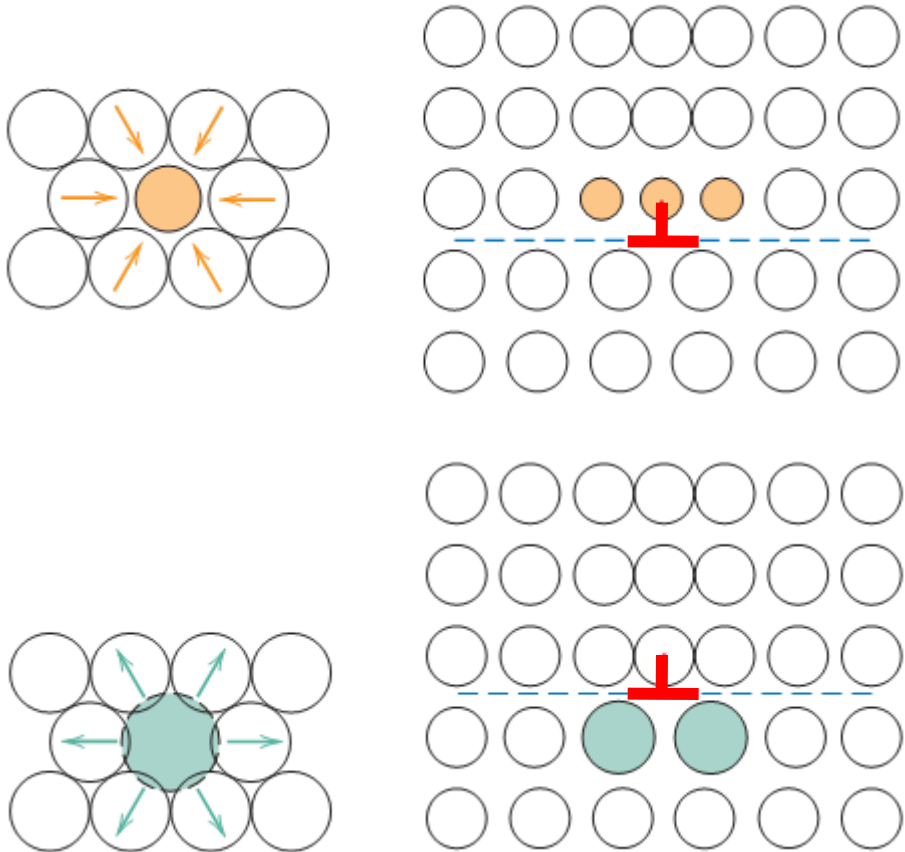
• **Cerámicos iónicos** (NaCl):, movimiento difícil

- Es necesario evitar vecinos con la misma carga.



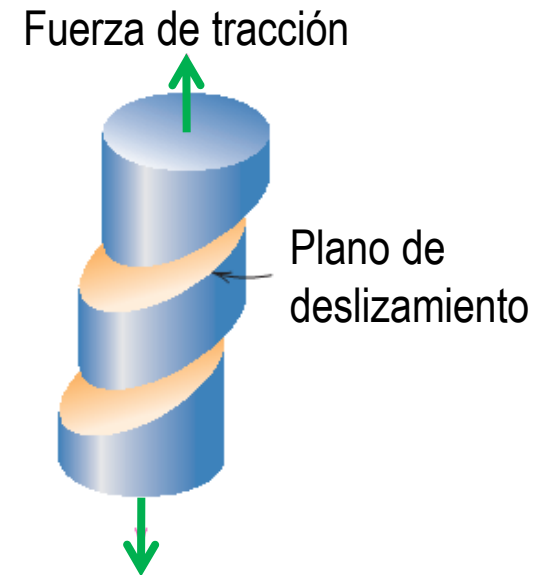
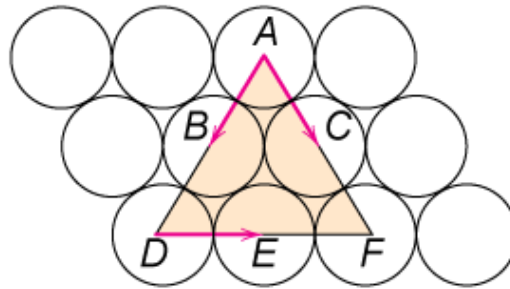
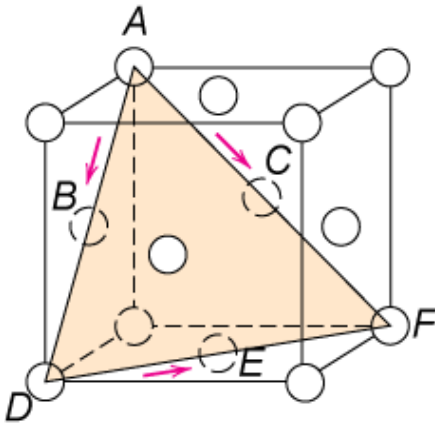
Endurecimiento por solución sólida

- Los átomos de impurezas distorsionan la red cristalina y generan tensiones.
- **Estas tensiones son una barrera al movimiento de dislocaciones (anclaje).**



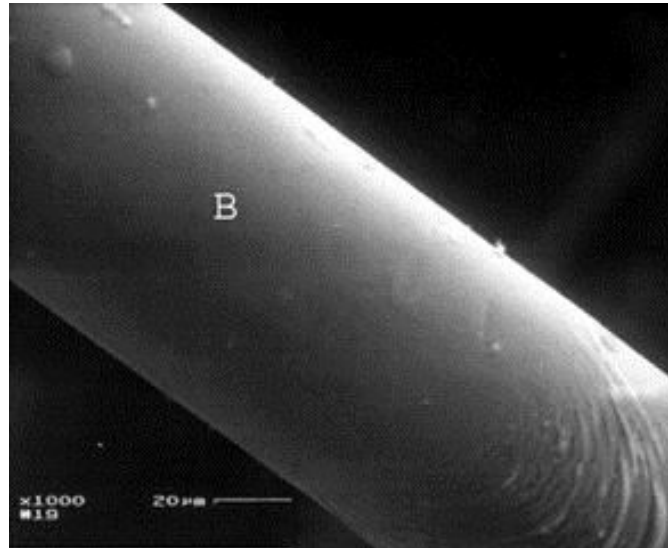
Mecanismos de deformación

- Los sistemas de deslizamiento están formados por un plano y una dirección. Los planos de deslizamiento son aquellos con mayor espacio entre planos y mayor densidad planar.
- Las direcciones de deslizamiento son aquellas con mayor densidad lineal
- En estructuras FCC el deslizamiento ocurre en planos $\{111\}$ (figura), que son los planos compactos, y en las direcciones $\langle 110 \rangle$. En total 12 combinaciones.



- En estructuras BCC ocurre en otros planos y direcciones. La estructura HCP solo tiene un plano y tres direcciones.

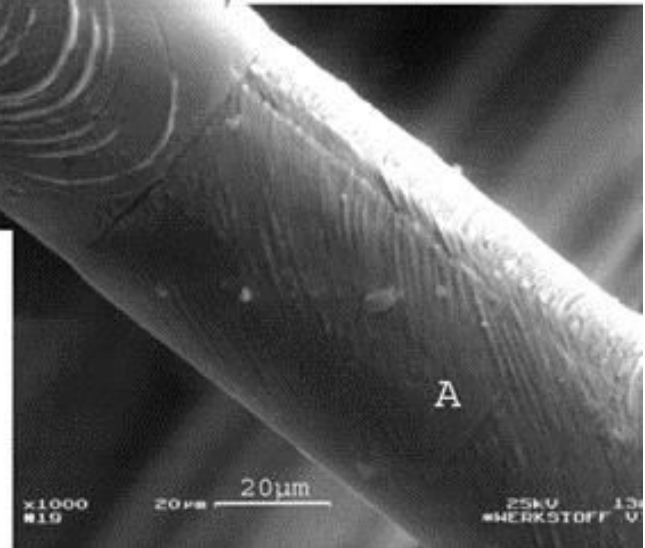
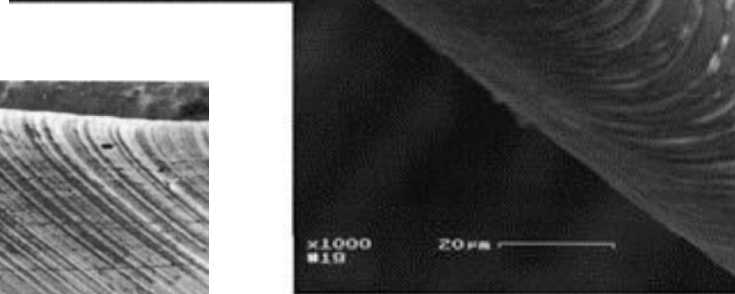
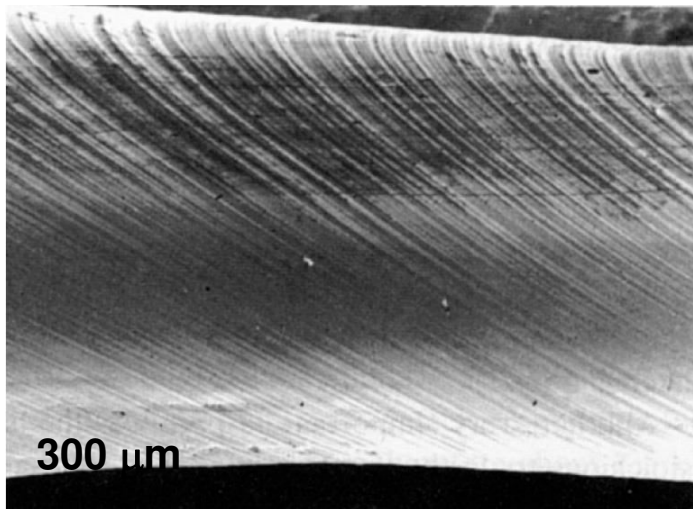
Mecanismos de deformación



Alambre de cobre de 50 μm

Bandas de deslizamiento

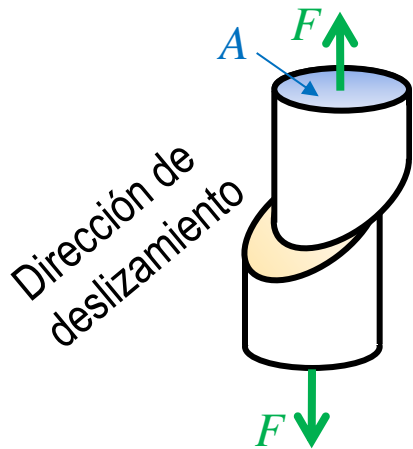
Mono cristal de cadmio deformado a la tracción



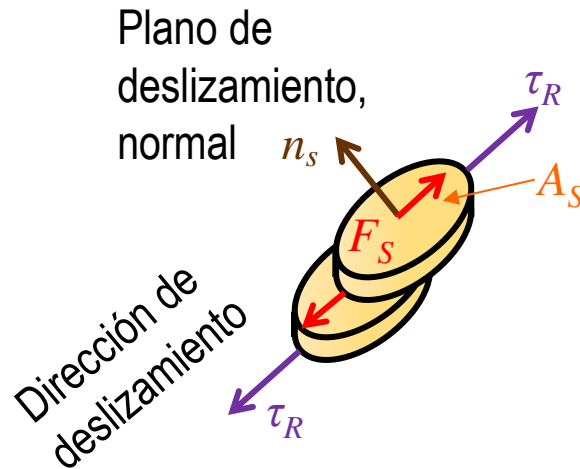
Mecanismos de deformación

El deslizamiento en los de los cristales se produce por la tensión de corte proyectada sobre la dirección de deslizamiento τ_R . La tensión externa puede producir estas tensiones.

Tensión de tracción aplicada: $\sigma = F/A$



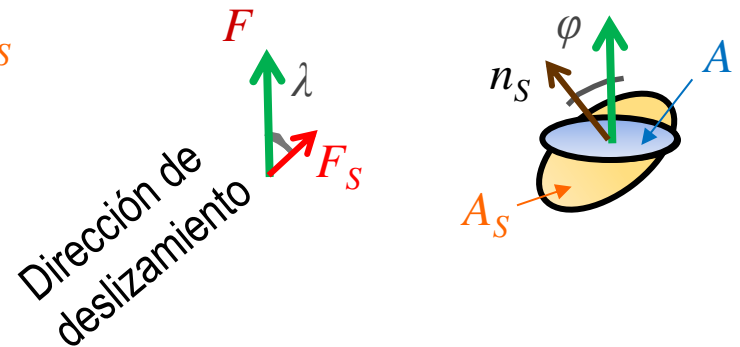
Tensión de corte proyectada:
 $\tau_R = F_S/A_S$



Relación entre σ y τ_R

$$\tau_R = \frac{F_S}{A_S}$$

\swarrow \nwarrow
 $F \cdot \cos \lambda$ $A / \cos \varphi$



$\tau_R = \sigma \cdot \cos \lambda \cdot \cos \varphi$ Es máx. Cuando ambos ángulos valen 45°

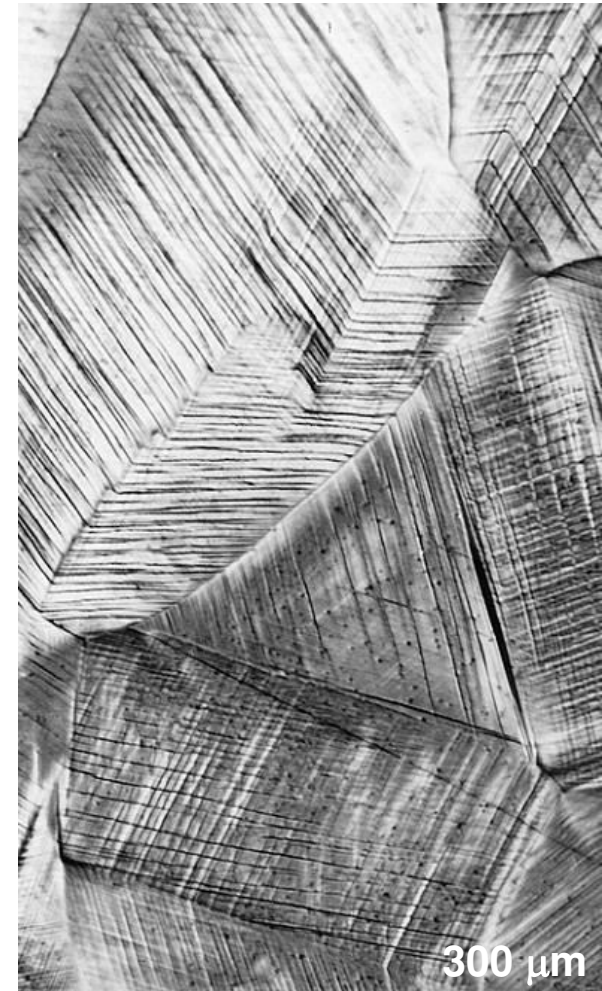
El deslizamiento ocurrirá según la orientación relativa del cristal.

Mecanismos de deformación

En los policristales :

- Los bordes de grano detienen el movimiento de las dislocaciones
 - Los planos de deslizamiento y direcciones (λ , φ) cambian de un grano a otro
 - τ_R varia de un cristal a otro, el deslizamiento ocurrirá en el cristal con mayor τ_R .
-
- La habilidad de un metal para deformarse plásticamente dependerá de la habilidad de las dislocaciones para moverse
 - **Los métodos de endurecimiento se basan en restringir el movimiento de dislocaciones, haciendo mas resistente y duro al material.**
 - Estos métodos son:
 - 1.Reducción del tamaño de grano
 - 2.Solución sólida
 - 3.Endurecimiento por deformación (generación de dislocaciones)

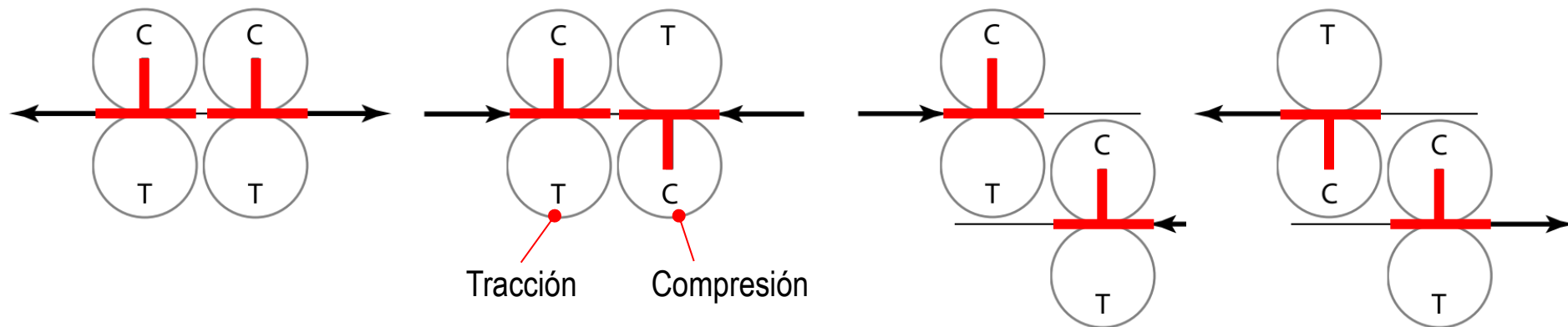
Bandas de deslizamiento en Cu pulido y posteriormente deformado plásticamente.



Endurecimiento por deformación

Durante la deformación plástica las dislocaciones se multiplican al moverse a través de los cristales e interactuar con otras dislocaciones, o con otros defectos del cristal.

- Durante la deformación la densidad de dislocaciones aumenta de $10^6/\text{cm}^2$ a $10^{10-12}/\text{cm}^2$.
- Los campos de tensión generados por las dislocaciones provoca que se necesite una fuerza para atravesar obstáculos como otras dislocaciones, vacancias, inclusiones, etc.
- La alta densidad de dislocaciones resulta en una mayor interacción entre las dislocaciones y un incremento en la resistencia y la dureza.
- El endurecimiento por deformación ocurre a temperaturas menores a $0,4 T_m$.
- Este endurecimiento se puede revertir mediante un recocido.

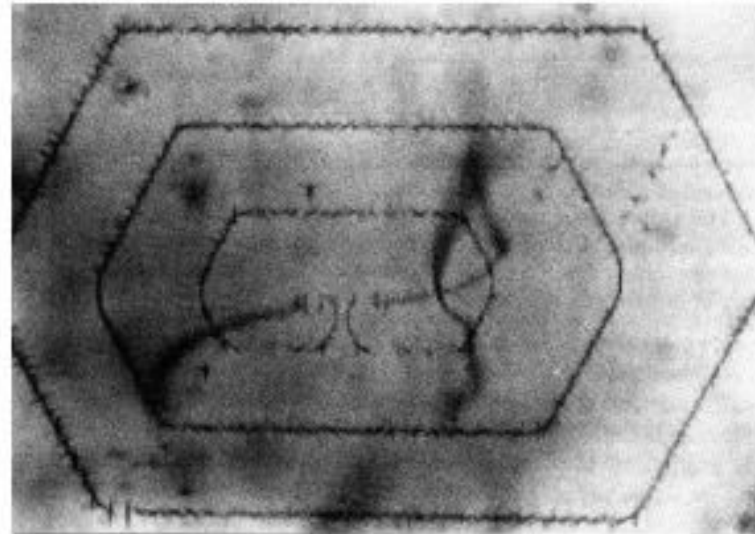


Endurecimiento por deformación

Multiplicación de dislocaciones durante la deformación: Fuente de Frank-Read

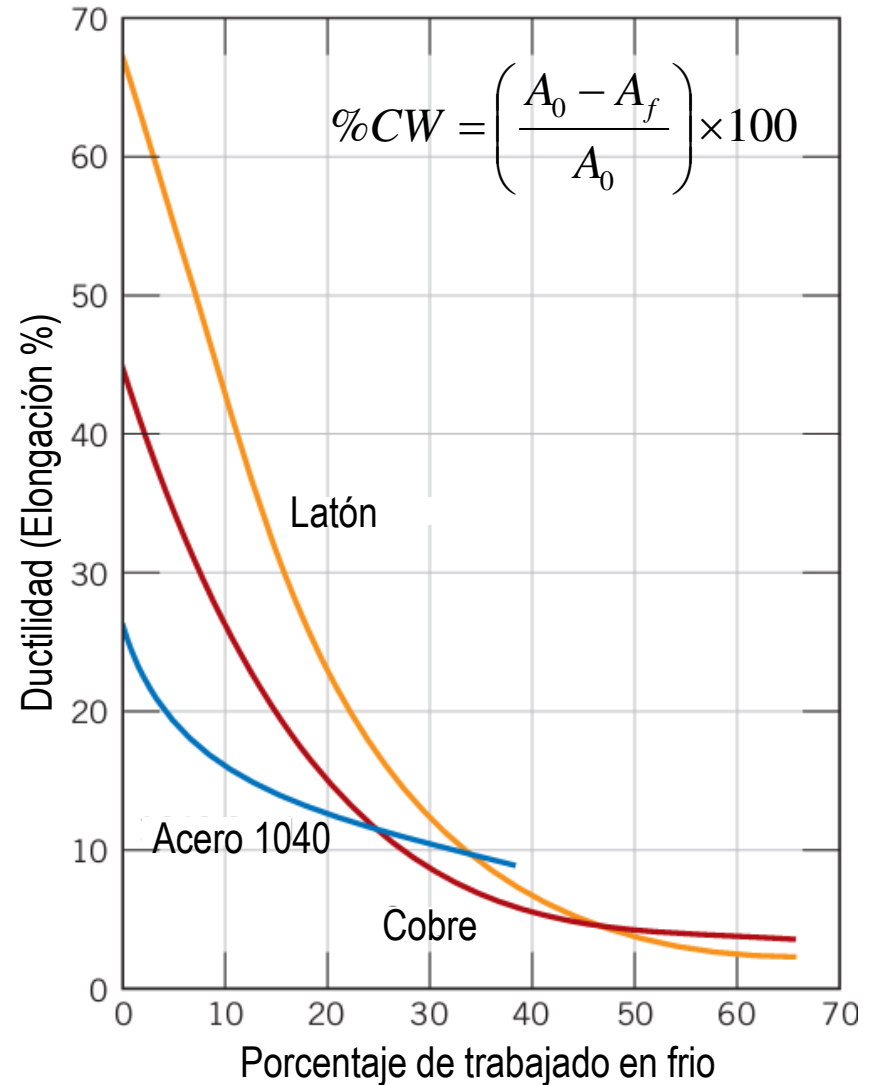
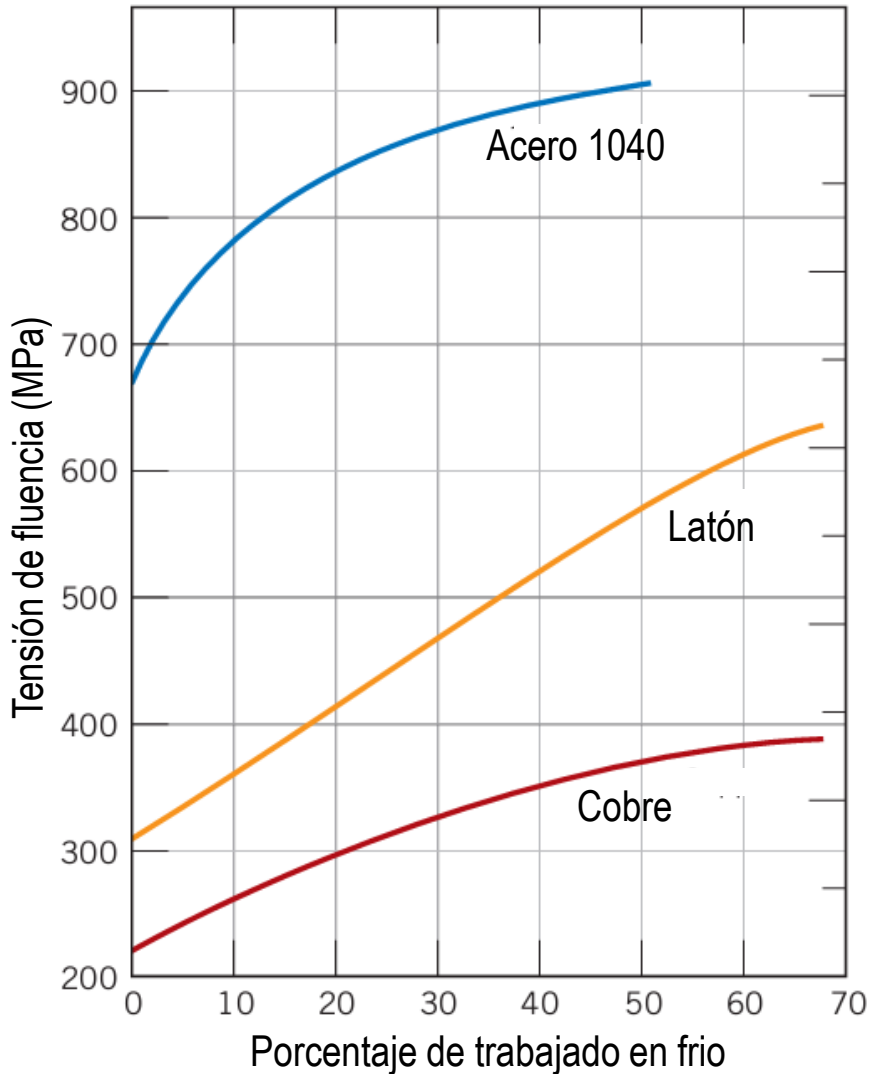


Fuente de Frank-Read en silicio.
Observación mediante microscopía electrónica de transmisión, 60.000x.



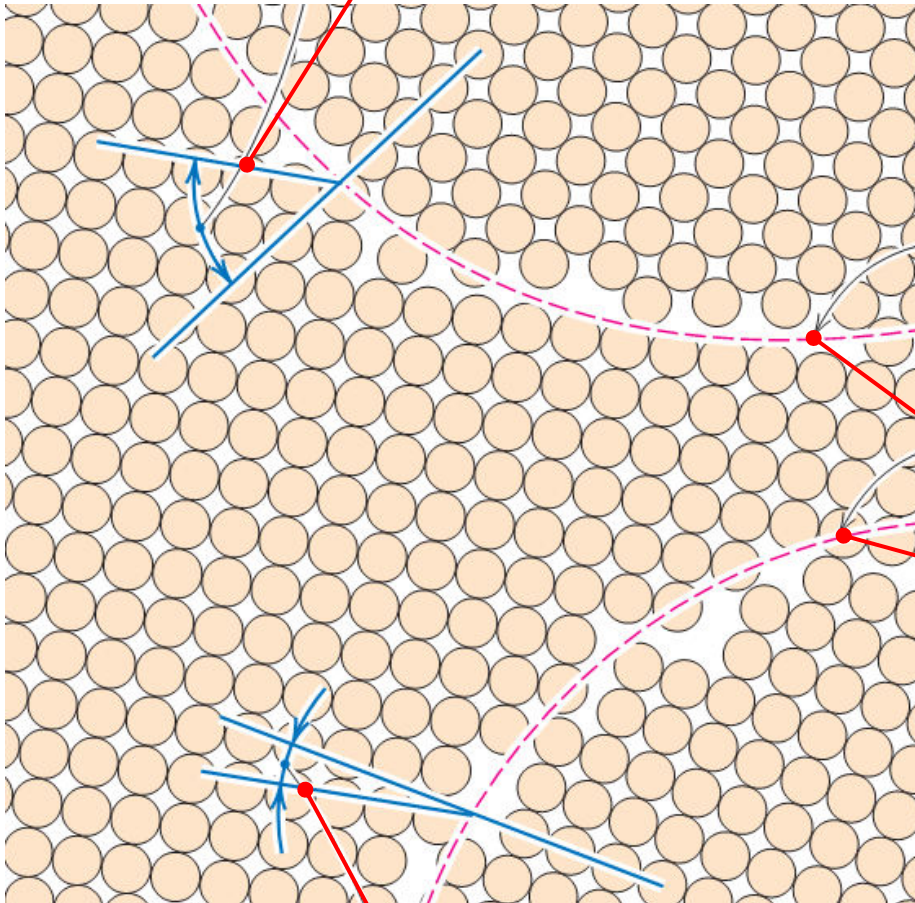


Endurecimiento por deformación



Granos y borde de grano

Ángulo de desalineación



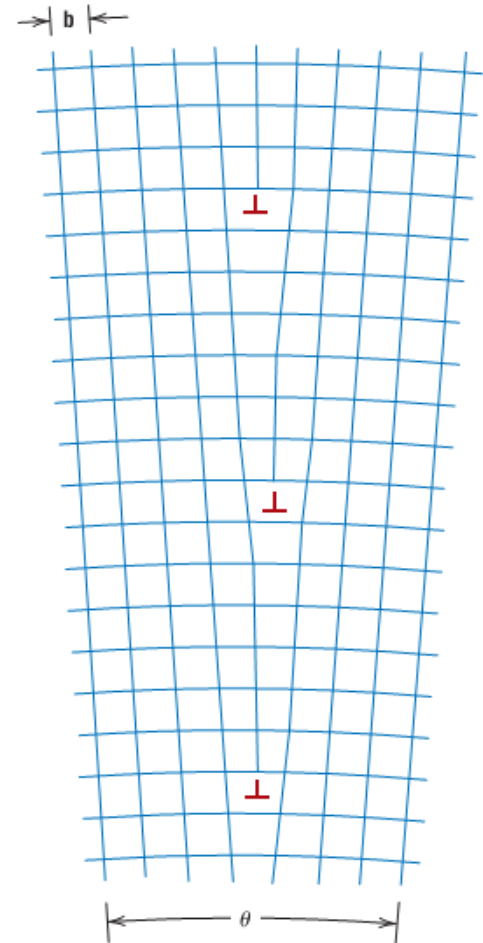
Las regiones entre los granos cristalinos, bordes de grano, están más desordenadas:

- Menor densidad
- Alta movilidad
- Alta difusividad
- Alta react. química

Borde de grano de alto ángulo

Borde de grano de bajo ángulo

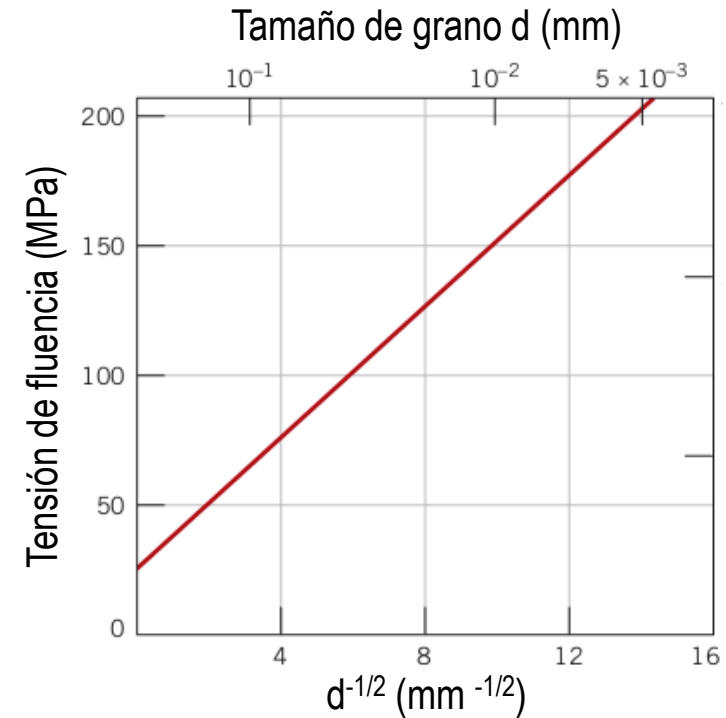
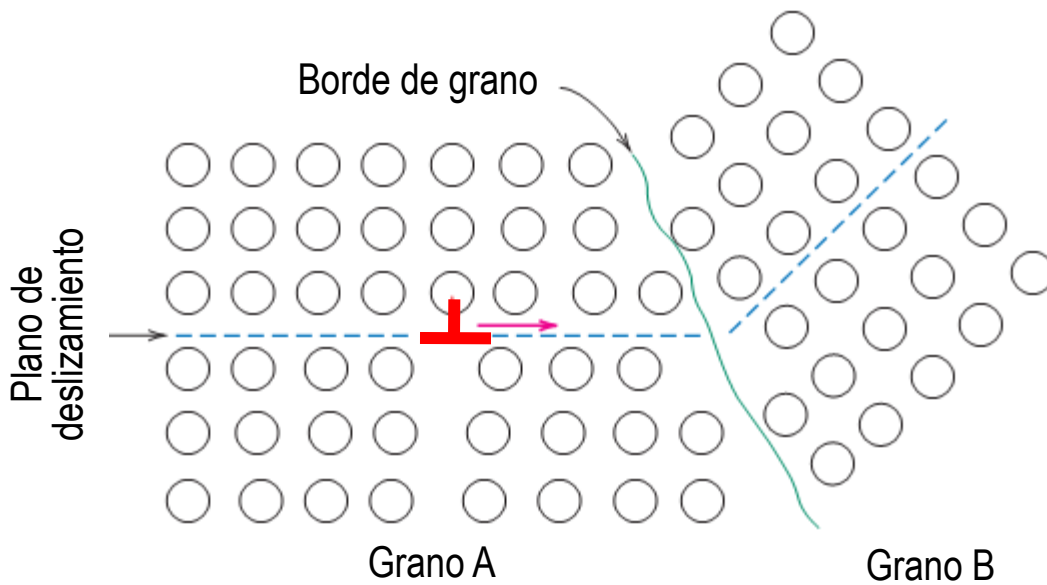
Ángulo de desalineación



Endurecimiento por tamaño de grano

- Los bordes de grano actúan como barreras para el deslizamiento de las dislocaciones.
- La resistencia de los bordes de grano es mayor cuanto mayor es el grado de desalineación de los granos.
- Cuanto menor sea el tamaño de grano, mas cantidad de barreras para el deslizamiento.

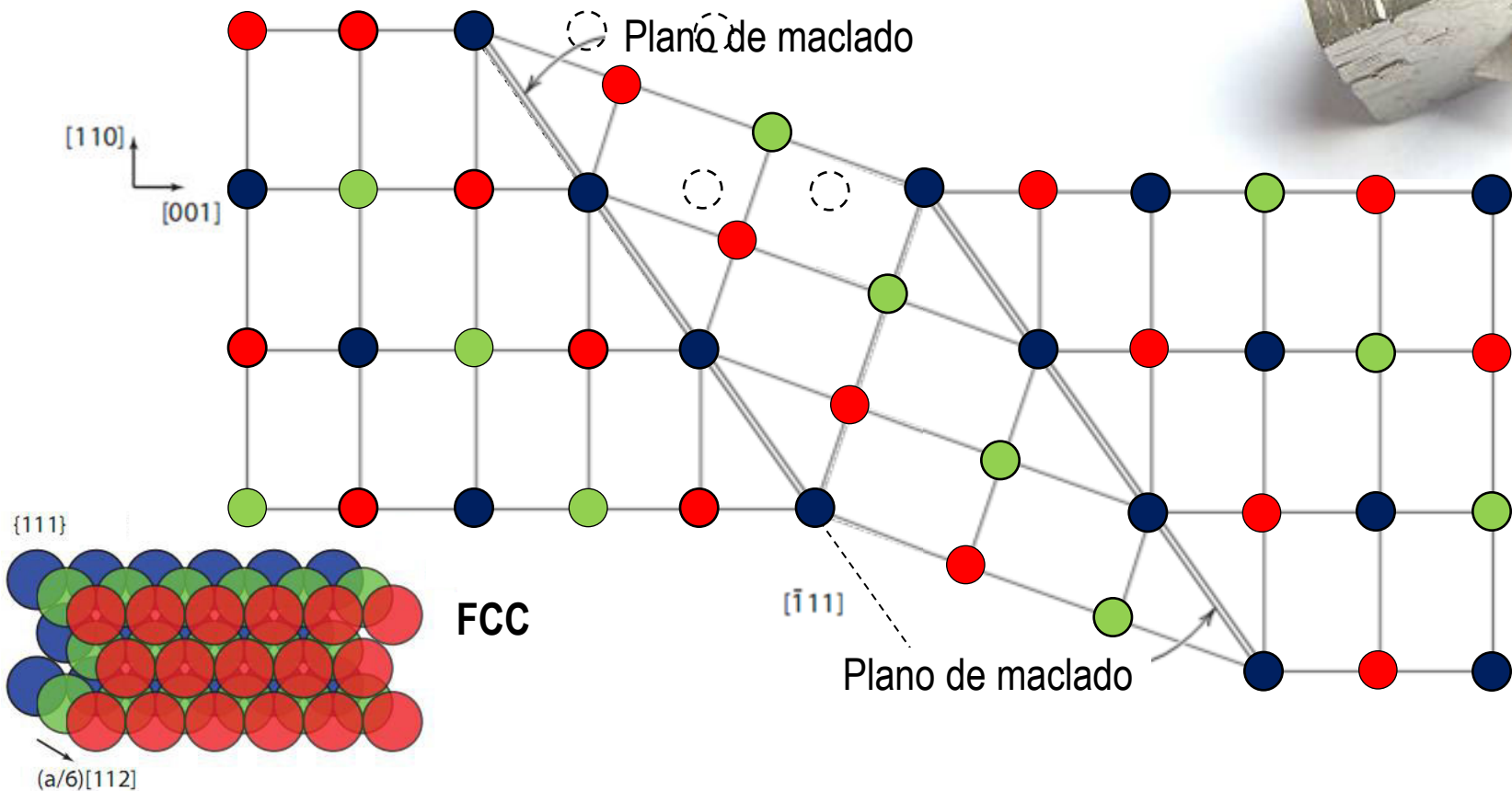
Ecuación de Hall-Petch: $\sigma_{yield} = \sigma_o + k_y d^{-1/2}$



Tensión de fluencia en función del tamaño de grano en latón, 70Cu-30Ni.

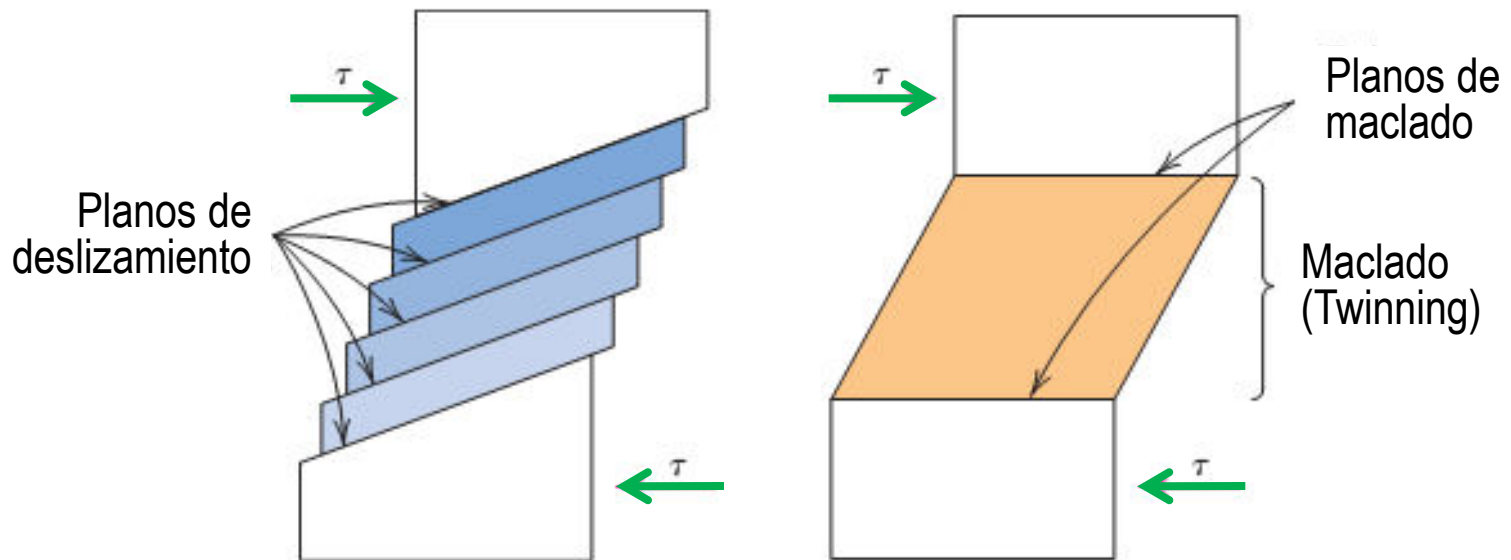
Maclado

- El maclado ocurre cuando los átomos de un lado de un plano (frontera de maclado) se ubican en posiciones simétricas (espejo) con respecto a los átomos del otro lado.
- El maclado se produce por el desplazamiento atómico producido por:
 - Fuerza de corte mecánica: Maclado mecánico, BCC, HCP
 - Durante recocido: Maclado por recocido, FCC.

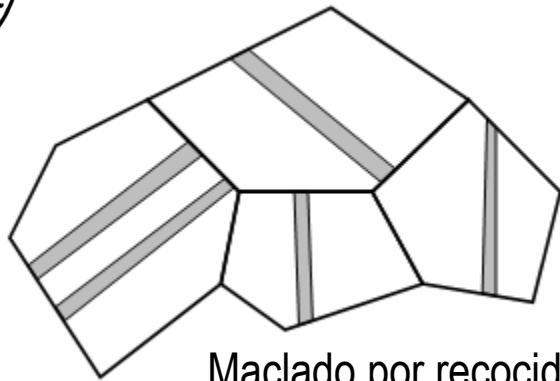


Maclado

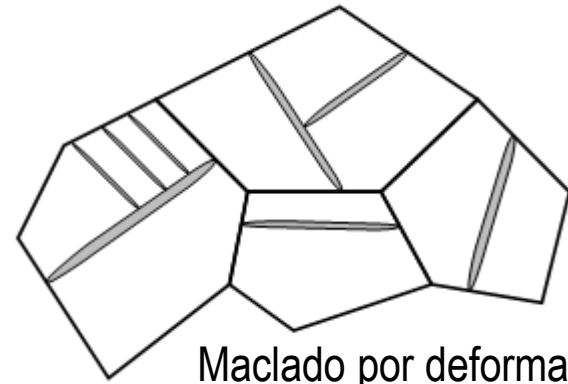
- El maclado se produce cuando los sistemas de deslizamiento están restringidos o cuando la **tensión crítica de maclado es mayor a la tensión para deslizamiento**
- En el deslizamiento:** Orientación similar del cristal a ambos lados del plano de deslizamiento, ocurre en distancias del orden de la distancia intraatómica.
- En el maclado:** diferentes orientaciones del cristal a ambos lados de la frontera de maclado, el movimiento de cada átomo es menor a la distancia intraatómica, ocurre en todos los planos de la región del cristal involucrada
- El maclado no produce grandes deformaciones plásticas, pero puede ayudar a cambiar las orientaciones del cristal y favorecer la deformación por deslizamiento



Maclado

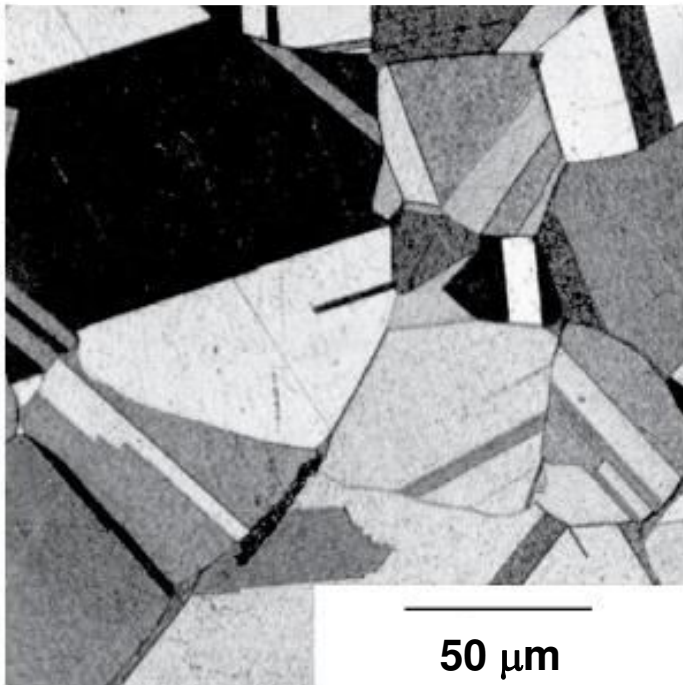


Maclado por recocido

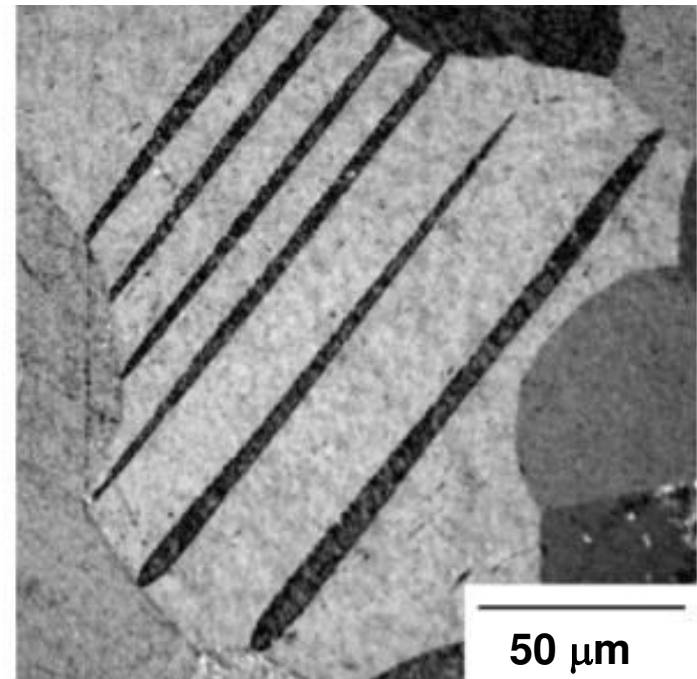


Maclado por deformación

Maclado de latón (alfa) recocido

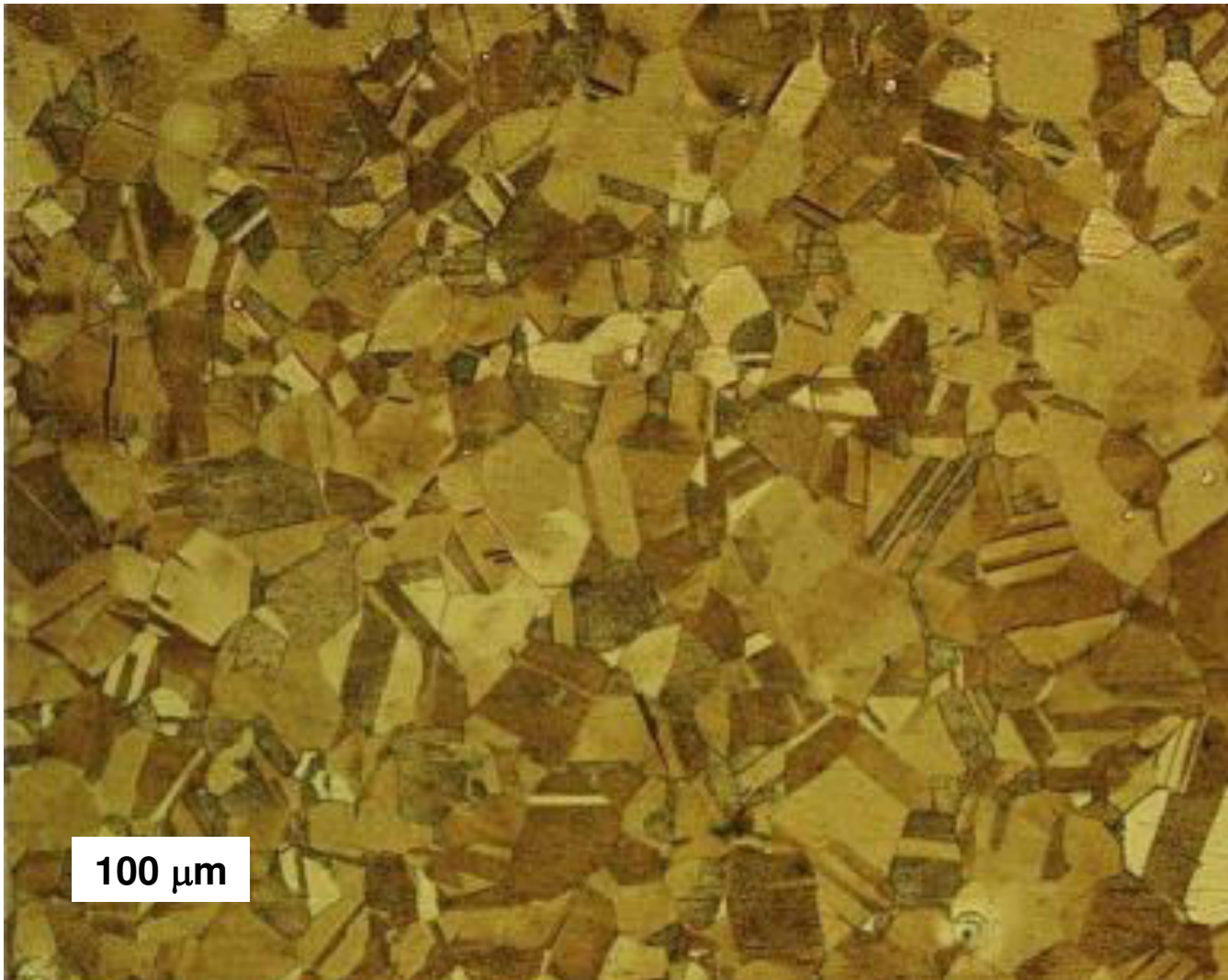


Maclado de titanio deformado plásticamente



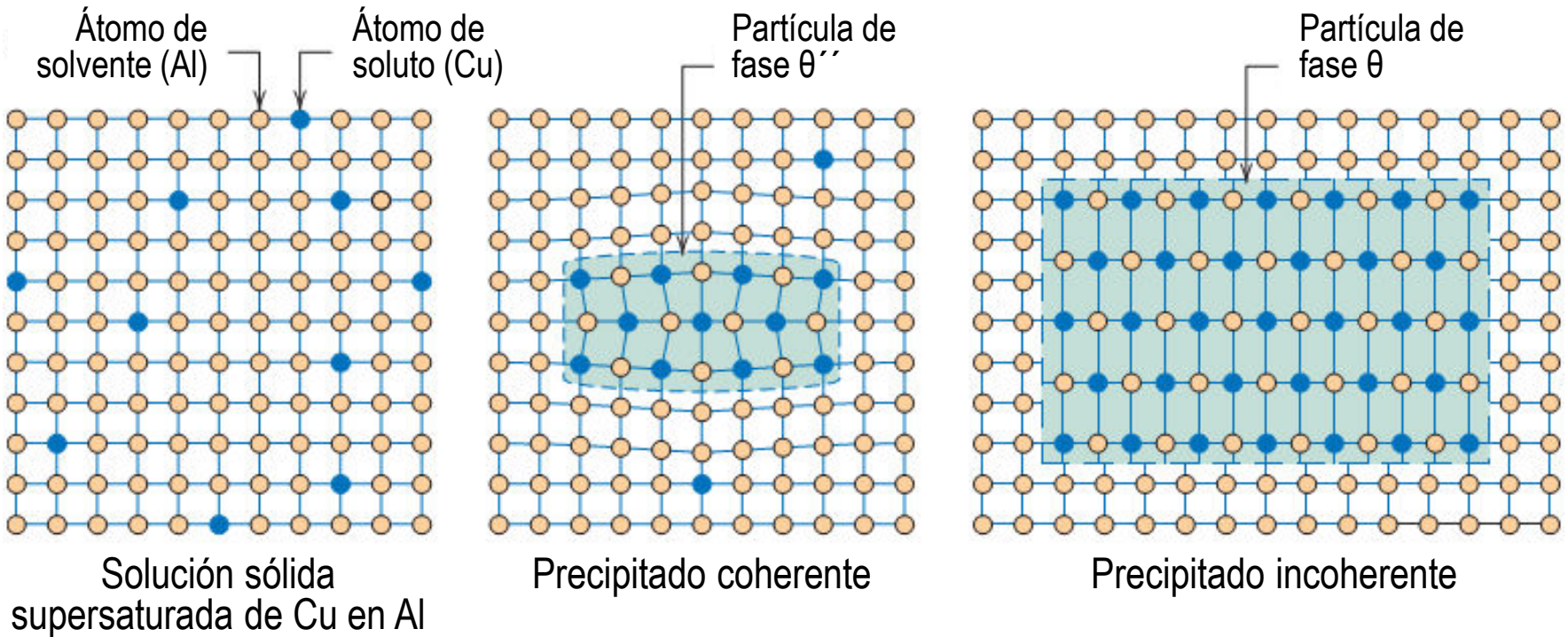
Maclado

Maclas en latón recocido



Precipitados

Las partículas de segunda fase tienen diferente composición, diferente estructura

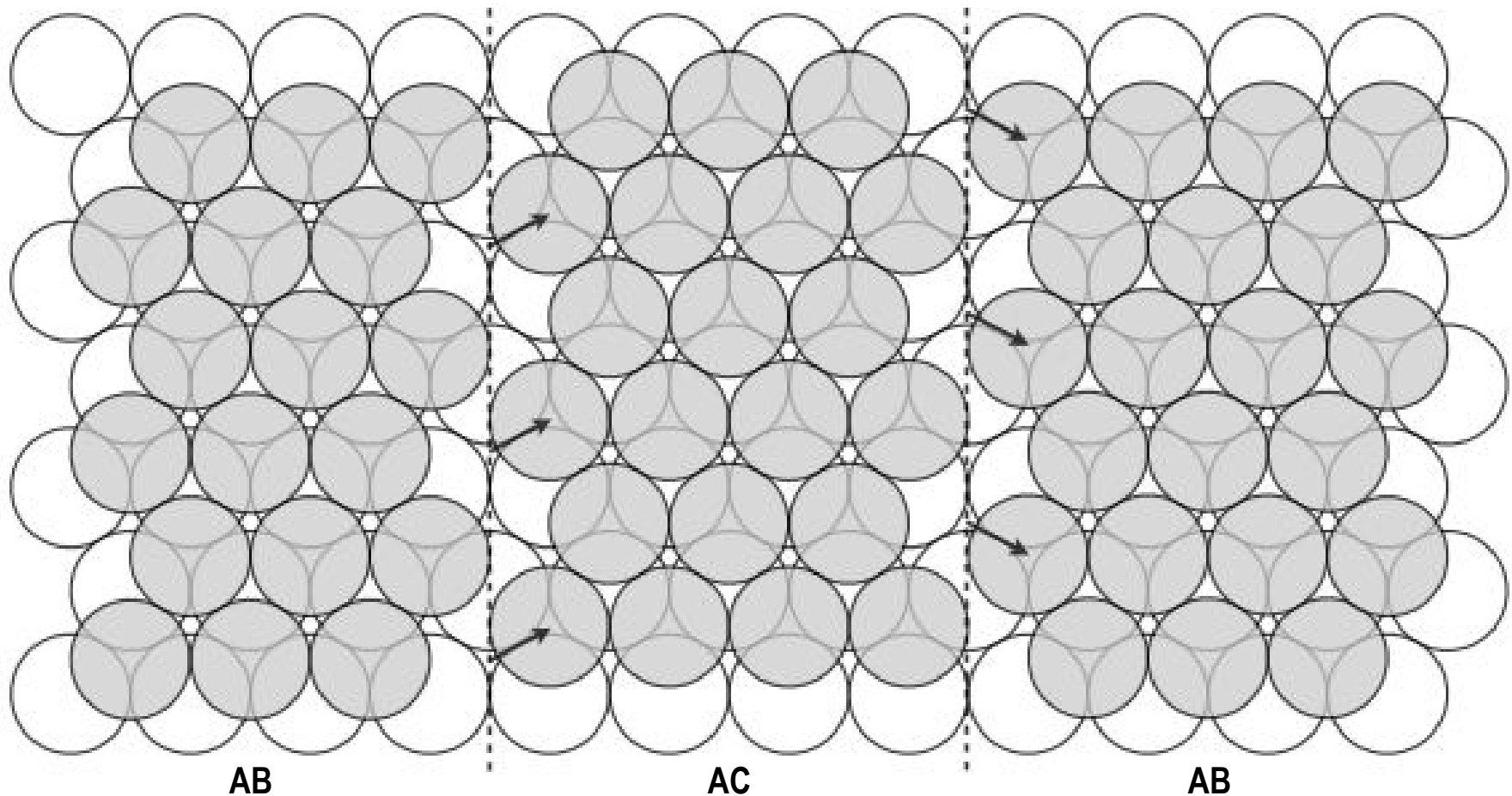


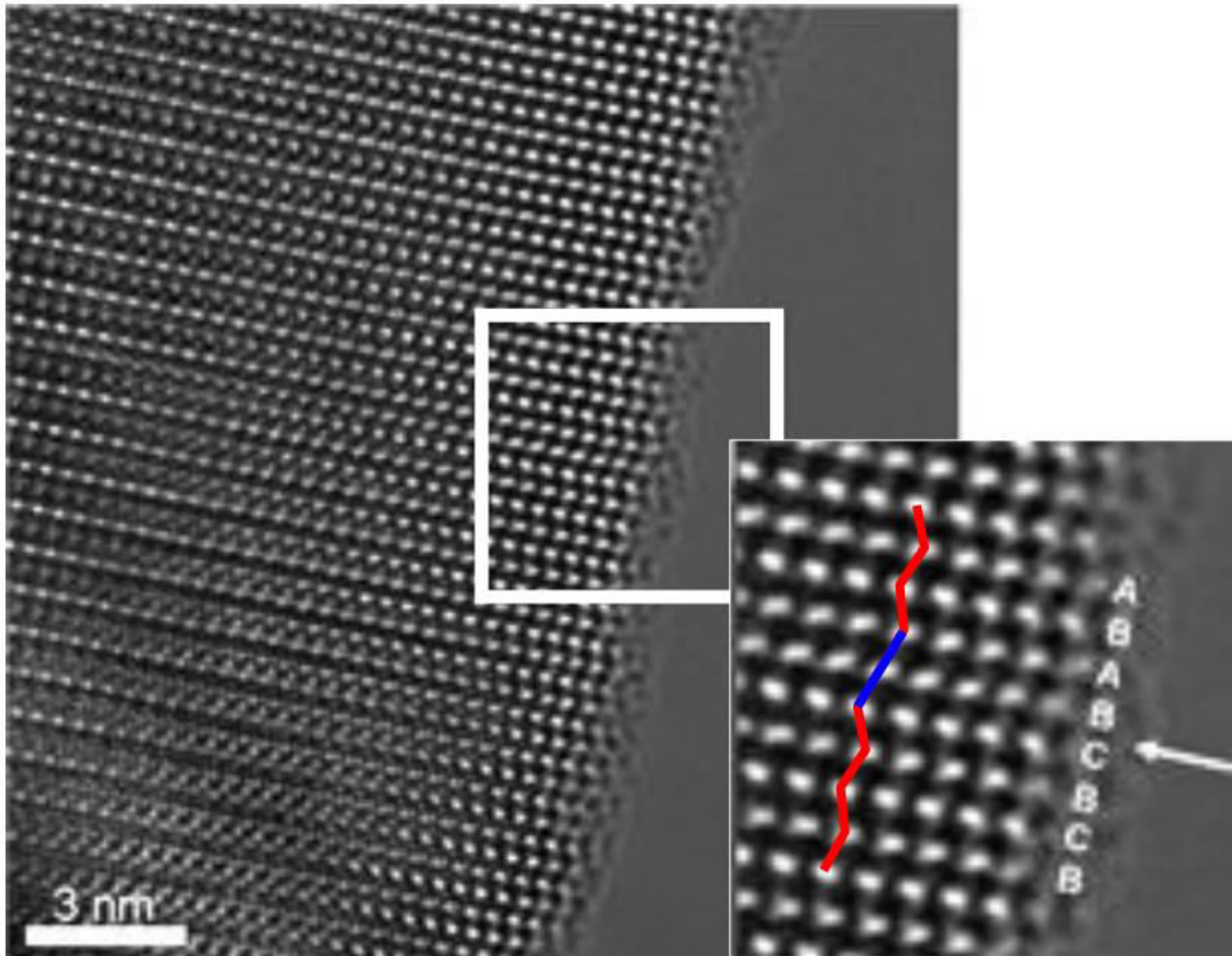
Fallas de apilamiento

Las fallas de apilamiento ocurren en estructuras HCP y FCC:

HCP: ABABAB**CA**BABABA

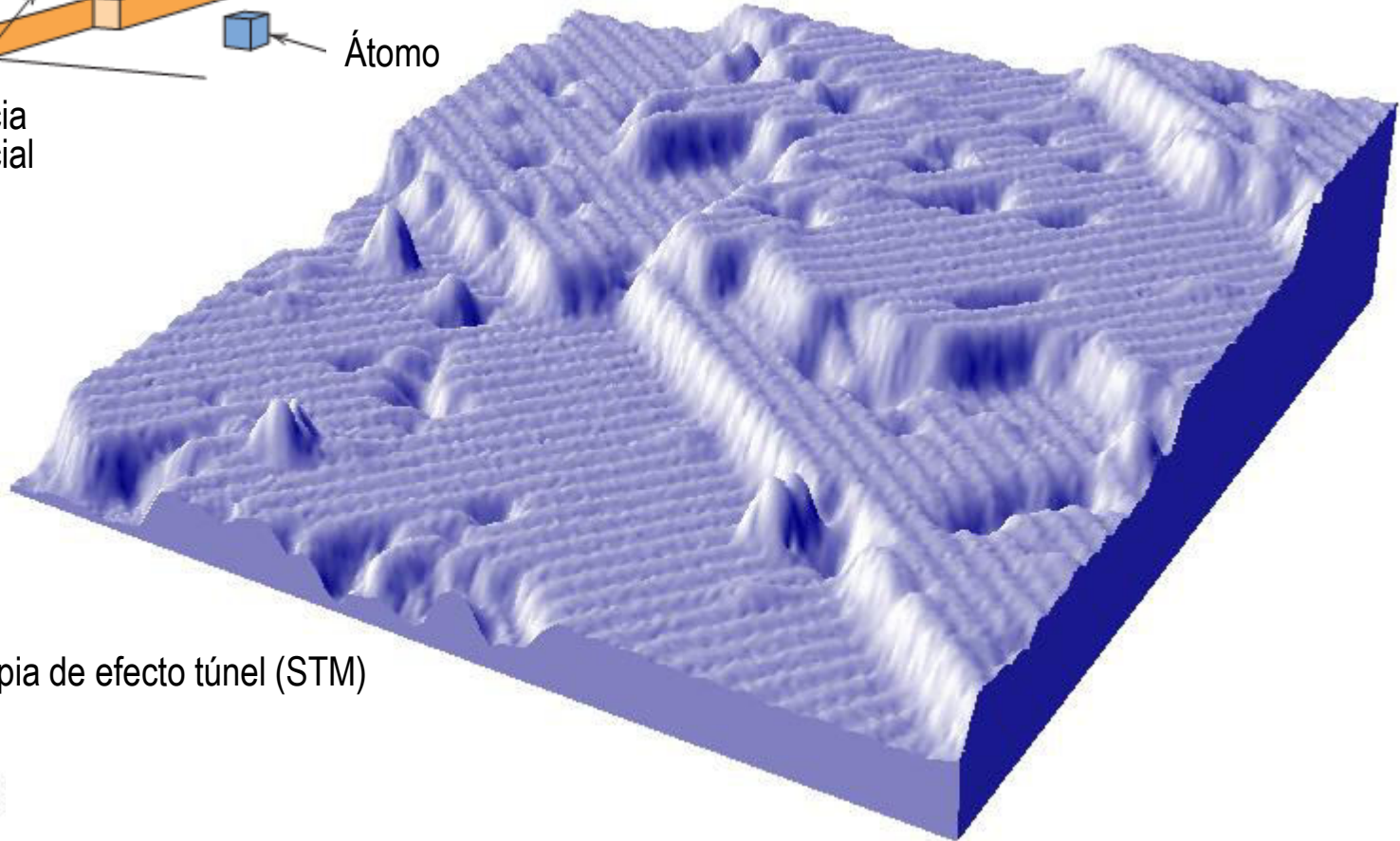
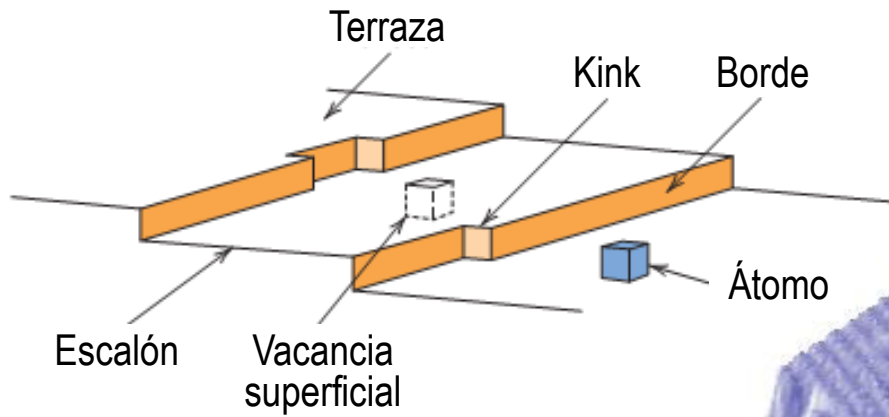
FCC: ABC**CA**BCABCABCA





High-resolution electron microscope image showing the location of a stacking fault in a core-multishell ZnS nanowire

Defectos superficiales



Silicio (001) Microscopia de efecto túnel (STM)



Tamaño de los defectos

Defectos volumétricos:

- Poros
- Fisuras
- Inclusiones externas
- Otras fases

