

BLOQUE II.- ESTRUCTURA

Tema 3.- Defectos-Imperfecciones

* James F. Shackelford
"Introducción a la Ciencia de Materiales
para Ingenieros". Cuarta edición. Ed.
Prentice Hall (1998)

- Comprender la existencia de Cristales Imperfectos: Realizar un Análisis termodinámico de los defectos
- Conocer los tipos de defectos
 - Puntuales
 - Lineales
 - Superficiales
- Entender la influencia de los defectos en las propiedades de los materiales.
- definir que es una Solución Sólida.
- Conocer los tipos de Soluciones sólidas:
 - Intersticiales
 - Sustitucionales
- Entender que son los compuestos intermetálicos
- Entender que son los compuestos no estequiométricos

Cristales perfectos e Imperfectos

Cristal perfecto: - Todos átomos en posiciones reticulares ideales. (Sólo a 0K).

Cristal real :

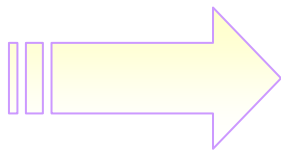
- átomos vibrando en sus posiciones atómicas
- \exists posiciones no ocupadas (\Rightarrow vacantes)
- átomos desplazados de posiciones atómicas ideales

\exists de defectos “**modifica las propiedades**” y “**regularidad estructural**” del material

Todos Sólidos $\Rightarrow \exists$ Imperfecciones o Defectos

Termodinámica \Rightarrow Justifica \exists de defectos, ya que $\downarrow \Delta G_{\text{cristal}}$
Creación defectos (proc. endot) $\Rightarrow \Delta H > 0$ y $\Delta S > 0$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

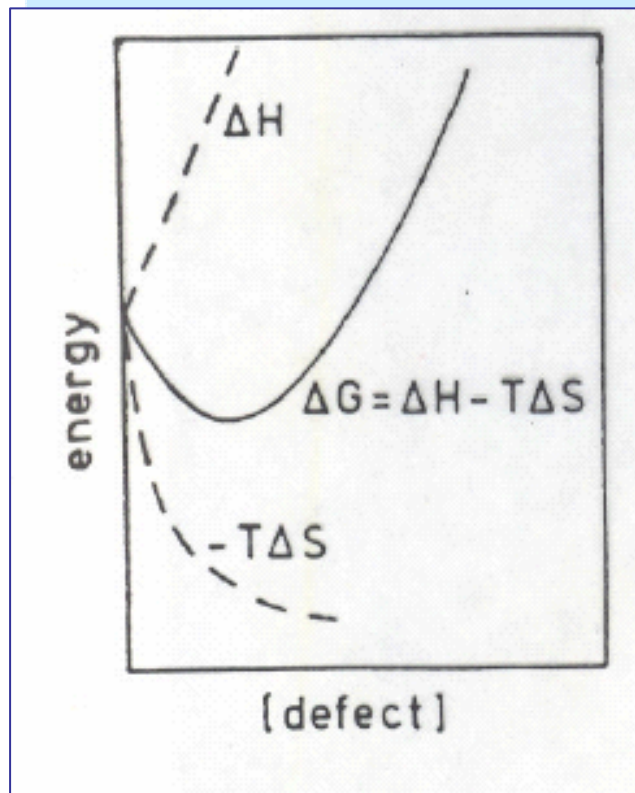


(S: entropía configuracional)

$$S = k \times \ln W$$

$$W = \frac{N!}{(N-n)!n!}$$

(W: todas las posibles maneras de distribuir n defectos entre las N posibles posiciones al azar, $W \propto 10^{23}$)



$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

☒ al $\uparrow[\square] \Rightarrow \downarrow W \Rightarrow \Delta S \downarrow$
 $\Rightarrow \Delta H$ puede ser $\geq \Delta S \Rightarrow \Delta G > 0 \Rightarrow$ Proc. no favorable

☒ $\exists [\square]_{\text{óptima}}$ (en eq.) \Rightarrow todos sólidos presentan defectos

$$[defectos]_{eq} \Rightarrow \frac{dG}{dn} = 0$$

☒ al $\uparrow T \Rightarrow \uparrow [defectos]$ (de manera exponencial)

A.R. West "Solid State Chemistry and its applications".
Wiley (1992)

o **Estequiométricos o intrínsecos**: los defectos no modifican la composición

o **Schottky**: vacantes de la red

o **Frenkel**: un átomo se traslada a una posición intersticial creando una vacante

o **No-estequiométricos o extrínsecos**: cambios en la composición \Rightarrow aparición de defectos

o se crean cuando un átomo extraño se inserta dentro de la red

Ej.- NaCl: dopado con CaCl_2 : cada átomo Ca^{2+} reemplazará 2 átomos Na^+

Clasificación Defectos: según DIMENSIÓN

• Puntuales

- o Vacantes
- o Intersticiales
- o Schottky (\Rightarrow sol. iónicos)
- o Frenkel (\Rightarrow sol. iónicos)
- o Desorden Antiestructural (Sol. Sólidas)
- o Centros de Color

Un solo átomo o una posición de red

• Lineales-Dislocaciones

- o Arista
- o Hélice
- o Mixtas

• Complejos

o Clusters

o Estructurales

- Superficie
- Bordes de grano
- Planos de macla
- Falta de apilamiento

o Extensos o planares

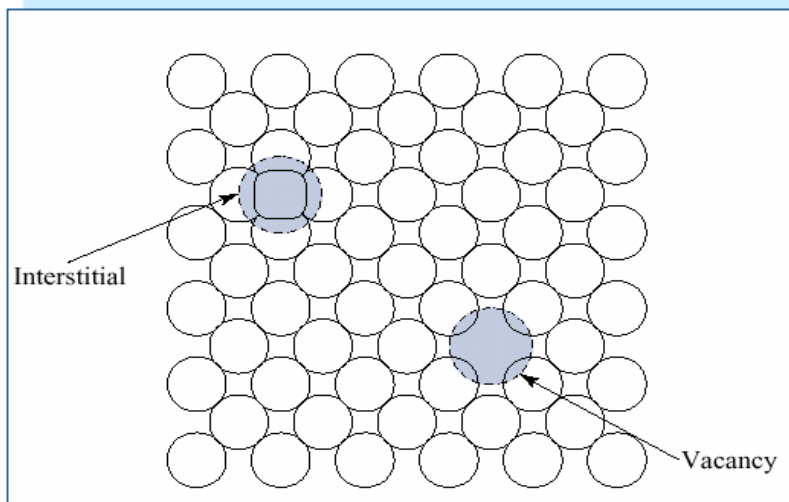
o Composicionales

- Planos Cizalladura cristalográfica
- Planos macla química

Defectos puntuales (I)

Vacantes: Falta de un átomo en una posición donde debiera estar.

Intersticiales: Un átomo ocupa un lugar intersticial (*menos abundantes*)



$$N_v = N \exp\left(\frac{-E_F}{RT}\right)$$

N_v y $N = n^\circ$ vacantes y puntos red por cm^3
 $E_F =$ Energía de formación

$$\frac{N_v}{N} \approx 10^{-4} \text{ (como max)}$$

SHACKELFORD, J.F.: "Introducción a la Ciencia de Materiales para ingenieros", Prentice Hall, 4ª Edición, Madrid, 1998.

Se producen: \Rightarrow en procesos de solidificación (impurezas, aleaciones)
 \Rightarrow por bombardeo de partículas de $\uparrow E$
 \Rightarrow en procesos de deformación plástica (\Rightarrow procesado)
 \Rightarrow al $\uparrow T \Rightarrow \uparrow$ vibraciones térmicas $\Rightarrow \uparrow N_v$

Defectos puntuales (II)

Defectos intrínsecos: \exists n siempre

Defecto
FRENKEL

Balance de Carga:
ELECTRONEUTRALIDAD

Defecto SCHOTTKY
(Xtal iónico)

Vacante + Cation Intersticial*

$\Rightarrow \exists$ n Vacantes Aniónicas y Catiónicas

Sin Modificación ρ

Modificación ρ

\approx Iones peq. (H y Li)

$\exists [\square] \Rightarrow \sigma_{\text{iónica}}$

Ej: haluros de plata
(Ag^+ en h.o. \Rightarrow "h.t.")

Ej: haluros alcalinos (1:1)

*: Posición normalmente no ocupada

Defectos puntuales: Concentración (III)

N° defectos Schottky

$$n_s = N \exp\left[-\frac{\Delta H_s}{2kT}\right]$$

n° por m³

N° defectos Frenkel

$$n_F = (N \times N_i)^{\frac{1}{2}} \exp\left[-\frac{\Delta H_F}{2kT}\right]$$

n° por m³

ΔH_s : Eg creación de defectos Schottky

ΔH_F : Eg creación de defectos Frenkel

N: n° posiciones reticulares (catiónicas y aniónicas)

N_i : n° posiciones intersticiales

Defectos puntuales v.s. Estructura (IV)

Cristal	Estructura tipo	Defectos predominantes
Haluros alcalinos (no Cs)	NaCl	Schottky
Óxidos alcalino-terreos	NaCl	Schottky
AgCl, AgBr	NaCl	Cation Frenkel
Haluro de Cs, TiCl	CsCl	Schottky
BeO	Wurzita, ZnS	Schottky
Fluoruros de alcalino-terreos, CeO ₂ , ThO ₂	Fluorita, CaF ₂	Anion Frenkel (menos frecuente)

En un xtal: $\Delta H_{Schottky} \neq \Delta H_{Frenkel} \Rightarrow$ se formará el defecto con $\downarrow \Delta H$

Entalpía de formación de defectos Schottky y Frenkel en algunos compuestos seleccionados

	Compuesto	$\Delta H(10^{-19} \text{ J})$	$\Delta H(\text{eV})^*$
Defectos Schottky	MgO	10.57	6.60
	CaO	9.77	6.10
	LiF	3.75	2.34
	LiCl	3.40	2.12
	LiBr	2.88	1.80
	LiI	2.08	1.30
	NaCl	3.69	2.30
	KCl	3.62	2.26
Defectos Frenkel	UO ₂	5.45	3.40
	ZrO ₂	6.57	4.10
	CaF ₂	4.49	2.80
	SrF ₂	1.12	0.70
	AgCl	2.56	1.60
	AgBr	1.92	1.20
	β -AgI	1.12	0.70

* La literatura suele citar valores en eV, por lo que éstos se incluyen con fines comparativos: 1 eV = 1.60219 $\times 10^{-19}$ J.

Defectos puntuales: Temperatura (V)

n° defectos \uparrow con la T

- **NaCl** ($T_f=801$ °C) $\Delta H_s = 3.69 \times 10^{-19}$ J
T=300K $n_s = 2.64 \times 10^4$ vacantes/mol
T=1000K $n_s = 9.38 \times 10^{17}$ vacantes/mol

- **MgO** $\Delta H_s = 10.57 \times 10^{-19}$ J
T=300K $n_s = 2.12 \times 10^{-32}$ vacantes/mol
T=1000K $n_s = 1.39 \times 10^7$ vacantes/mol

$\Delta H_{sch}(\text{MgO}) > \Delta H_{sch}(\text{NaCl})$
 $\Rightarrow n_s$ menor, más difícil crear vacantes.

Defectos puntuales: S. Sólidas.: Orden-Desorden (I)

⇒ Átomos de una subred ocupan posiciones correspondientes a las de otra y viceversa (**aleaciones metálicas**). ⇒ Sólidos con elementos de electronegatividades similares

↑ ΔH , pero ⇒ ↑ ΔS : ⇒ ↑ T

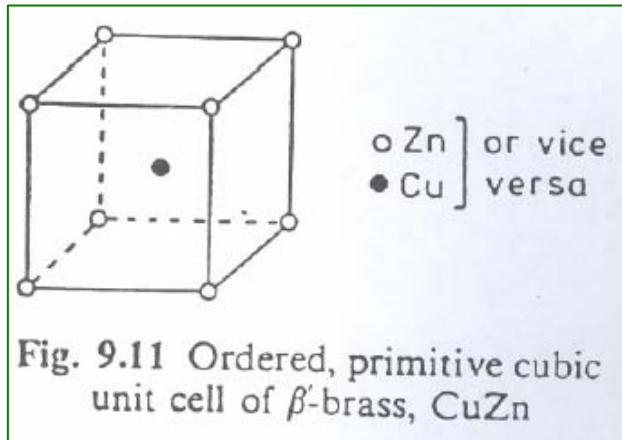
↓ T ⇒ "ordenada" mientras ↑ T ⇒ "desordenada"

450°C

Latón- β' ↔ Latón- β

(ordenada ↔ desordenada)

"Aleaciones Metálicas"



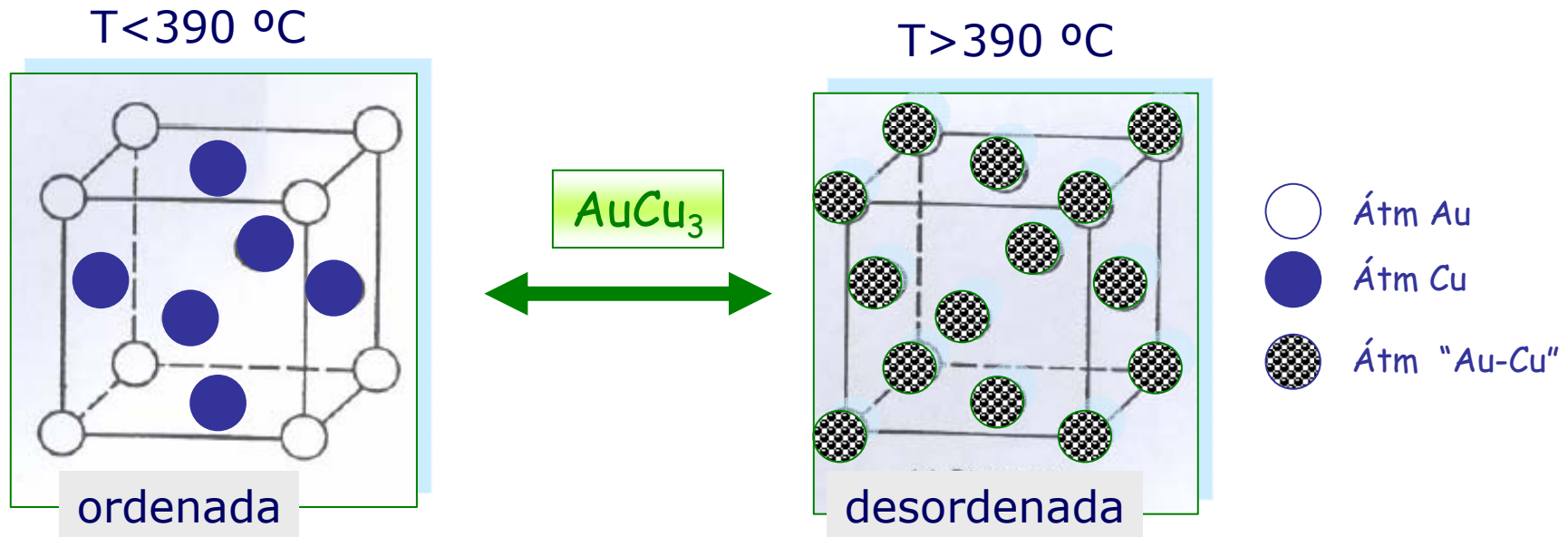
Latón- β' : Cu: centro cubo
Zn: esquinas cubo

Tipo:
"CsCl"

Latón- β : Cu y Zn: distribución aleat

Cúbica centrada cuerpo

Defectos puntuales: S. Sólidas.: orden-desorden (II)



$\text{Li}_2\text{Fe}_2\text{O}_4$ y Li_2TiO_3 : estuc. "Tipo NaCl", con distrib. aleatoria de cationes (Li-Fe o Li-Ti) en posiciones octaédricas

Espinelas:

$[A]_+ [B]_0 O_4 \leftrightarrow [B]_+ [AB]_0 O_4$
 (normal, $\downarrow T \leftrightarrow$ inversa, $\uparrow T$)

(intercambio posic. reticulares.)

↘
 (Estructura que será estudiada en los Materiales Cerámicos)

Defectos Lineales: Dislocaciones

⇒ Originan una imperfección en la red xtalina alrededor de una línea

Característica: se pueden desplazar en el interior del cristal con esfuerzos mecánicos relativamente bajos y producir el desplazamiento completo de planos cristalinos.

Explican:

- $E_{\text{teórico}} (\text{Módulo Young}) > E_{\text{experimental}}$
- Deformación plástica en metales (maleabilidad, ductilidad, deformación plástica, etc...)

Formación:

- o durante la solidificación y enfriamiento
- o por deformación plástica del sólido.
- o por condensación de vacantes
- o por desajustes atómicos en las Sol. Sólidas.

Tipos:

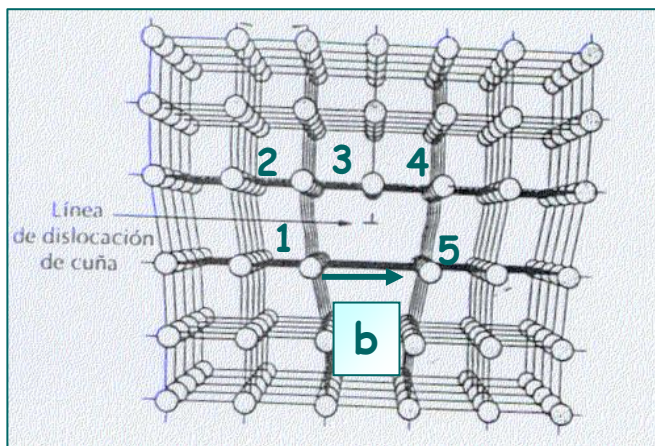
- o dislocación de arista, bode, cuña o de Taylor
- o dislocación de hélice, tornillo o de Burger
- o dislocaciones mixtas

Defectos lineales: definiciones y tipos (I)

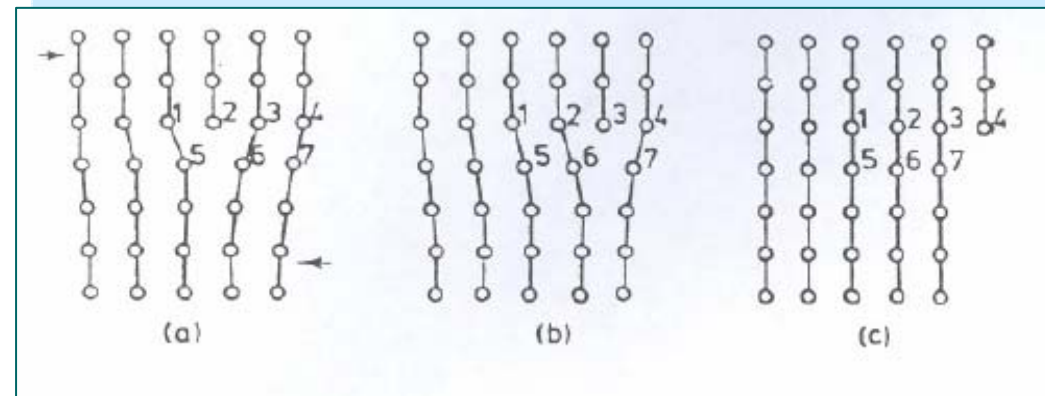
Vector de Burgers (b): cuantifica la magnitud / distancia de desplazamiento de los átom. en torno a una dislocación o defecto lineal

A) Dislocaciones de ARISTA , de Borde o de TAYLOR:

- Modificación geométrica por un “Plano atómico adicional”
- Modificación energética (almacenan energía)
- **Magnitud vector de Burgers:** distancia 1-5
 - vector $\mathbf{b} \perp$ a la dirección de la dislocación
 - vector $\mathbf{b} \parallel$ a la dirección movimiento



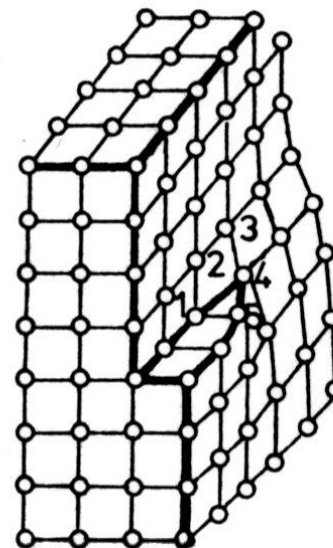
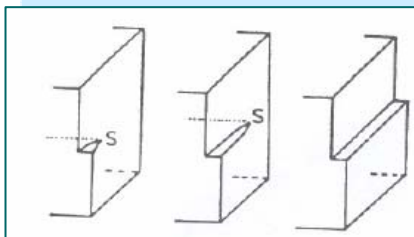
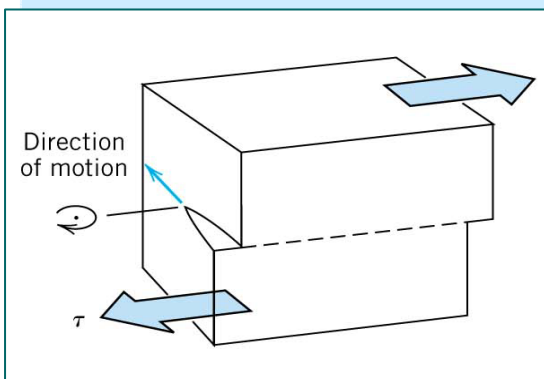
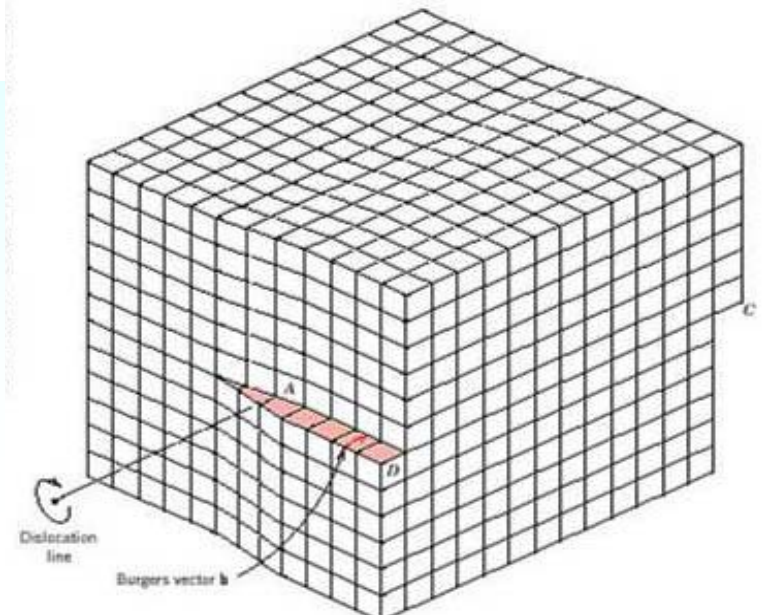
Movimiento dislocación



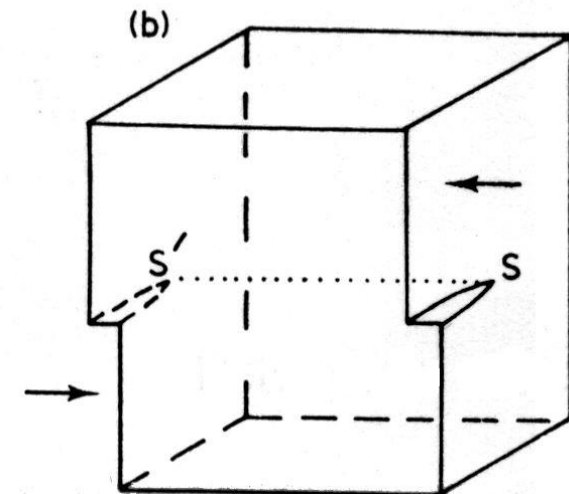
Defectos Lineales: definiciones y tipos (II)

B) Dislocación de HÉLICE O BURGERS:

- debidas esfuerzos de cizalladura
- distorsión en forma de espiral
- **Magnitud y distancia: 1-5**
- $\mathbf{b} \parallel$ a la línea de dislocación
- $\mathbf{b} \perp$ a dirección mov. de la dislocación.

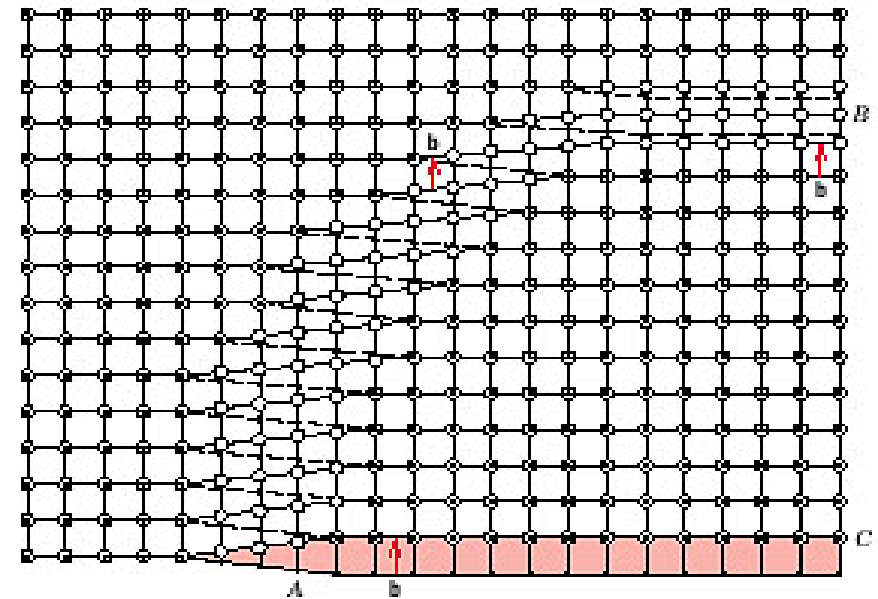
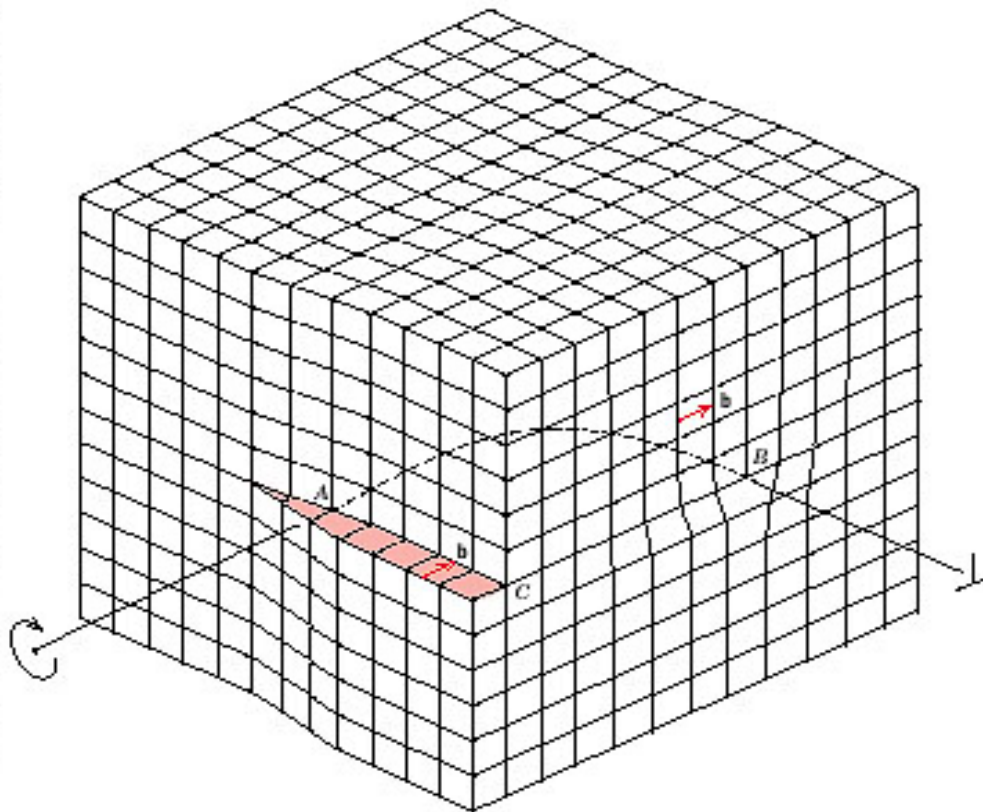


(a)



Defectos lineales: definiciones y tipos (III)

- C) Mixtas:
- combinación anteriores \Rightarrow Materiales reales
 - b ni es \parallel ni \perp
 - finalizan en la superficie, jamás dentro del xtal



Dislocaciones y Deformación Mecánica (I)

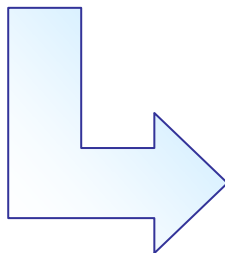
Deformación Plástica (permanente) metales \Rightarrow “**Existencia dislocaciones** (lineales y helicoidales) y su movim.”

FRENKEL estudio: Tensión crítica de cizalladura teórica $>$ modulo de cizalladura real

Cu: Tensión crítica teórica: $\uparrow\uparrow 1000\text{MPa}$
Tensión crítica real: $\approx 10-15\text{MPa}$

Sólo se necesita aplicar una pequeña fuerza de cizalladura, y sólo en las cercanías de la dislocación, para producir una cizalladura paso a paso, que al final daría lugar a una deformación total coincidente con la producida por la mecanismo de aplicación de una tensión elevada

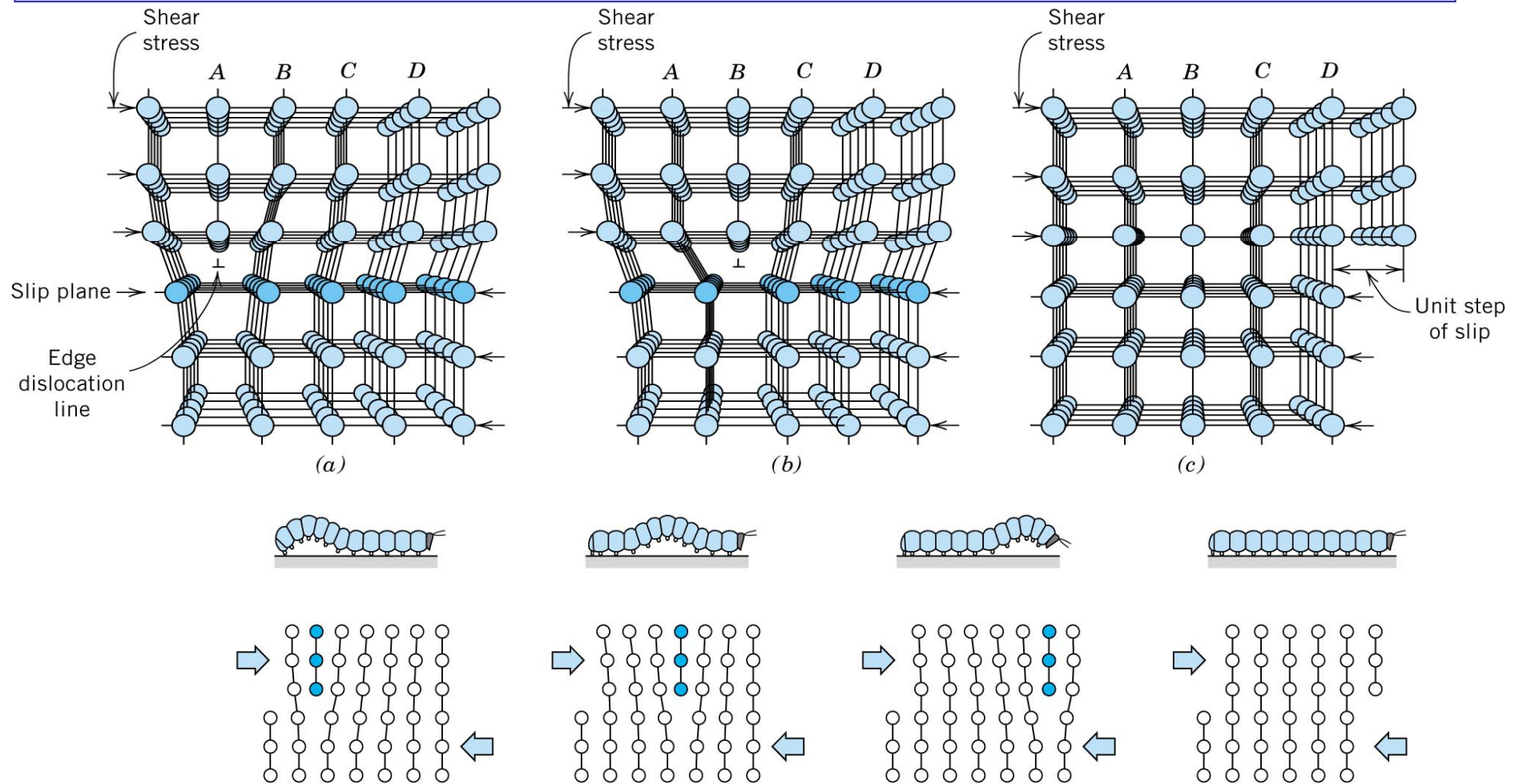
Deslizamiento/deformación: más fácil a medida que se disminuye la distancia entre átomos



\Rightarrow Mecanismo de deslizamiento:
“Planos y direcciones de alta densidad atómica”

Dislocaciones y Deformación Plástica (II)

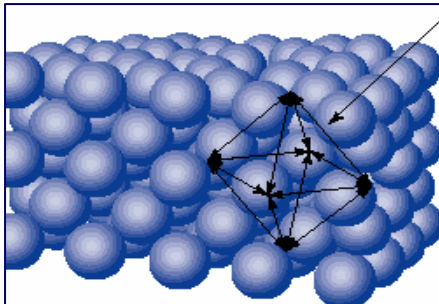
Movimiento de dislocaciones (lineales o helicoidales) ante un esfuerzo en cizalla



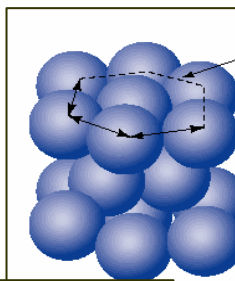
A.R. West. "Solid State Chemistry and its applications". Wiley. Chichester, 1992

Dislocaciones y Deformación Plástica (III)

SISTEMA DE DESLIZAMIENTO: Conjunto direcciones cristalográficas y familias de planos de alta densidad que favorecen el mov. micromecánico de las dislocaciones

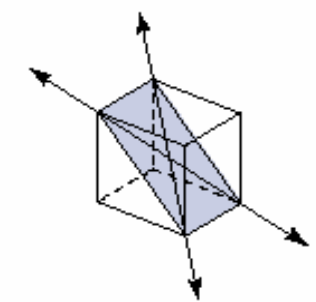
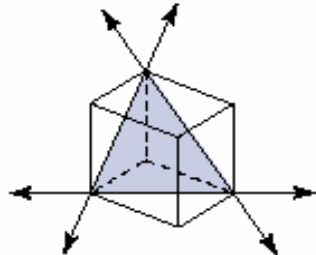
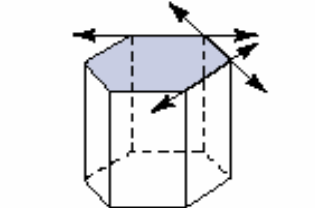


$\{111\}\langle\bar{1}10\rangle =$
 $(111)[\bar{1}\bar{1}0]$ $(111)[\bar{1}0\bar{1}]$ $(111)[0\bar{1}\bar{1}]$
 $(\bar{1}\bar{1}1)[1\bar{1}0]$ $(\bar{1}\bar{1}1)[10\bar{1}]$ $(\bar{1}\bar{1}1)[0\bar{1}1]$
 $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})[110]$ $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})[10\bar{1}]$ $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})[011]$
 $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})[110]$ $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})[101]$ $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})[01\bar{1}]$



$\{0001\}\langle 11\bar{2}0\rangle =$
 $(0001)[11\bar{2}0]$ $(0001)[1\bar{2}10]$ $(0001)[\bar{2}110]$

TABLE 4.4 MAJOR SLIP SYSTEMS IN THE COMMON METAL STRUCTURES

Crystal structure	Slip plane	Slip direction	Number of slip systems	Unit cell geometry	Examples
bcc	$\{110\}$	$\langle\bar{1}11\rangle$	$6 \times 2 = 12$		α -Fe, Mo, W
fcc	$\{111\}$	$\langle\bar{1}\bar{1}0\rangle$	$4 \times 3 = 12$		Al, Cu, γ -Fe, Ni
hcp	$\{0001\}$	$\langle\bar{1}1\bar{2}0\rangle$	$1 \times 3 = 3$		Cd, Mg, α -Ti, Zn

DÚCTILES

FRÁGILES

E_g (mover dislocación) $\propto |b|^2$

Mov. Dislocaciones es || a la direcc. max. empaquetamiento

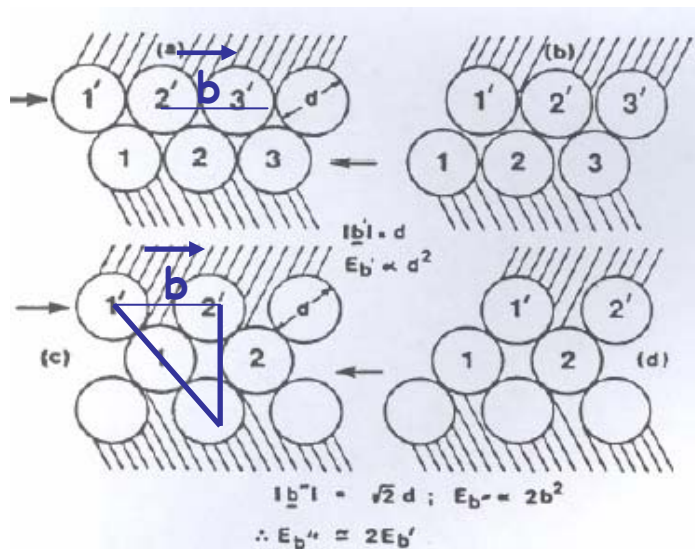


Fig. 9.21 Burgers vector in (a), (b) close packed and (c), (d) non-close packed directions in a crystal

Estruct. COMPACTA: Se mueve una unidad de translación $\Rightarrow 2r \approx d, |b| \approx d, \Rightarrow E_g \propto d^2$

Estruct. NO COMPACTA: $|b| \approx \sqrt{2} d, \Rightarrow E_g \propto 2 d^2$

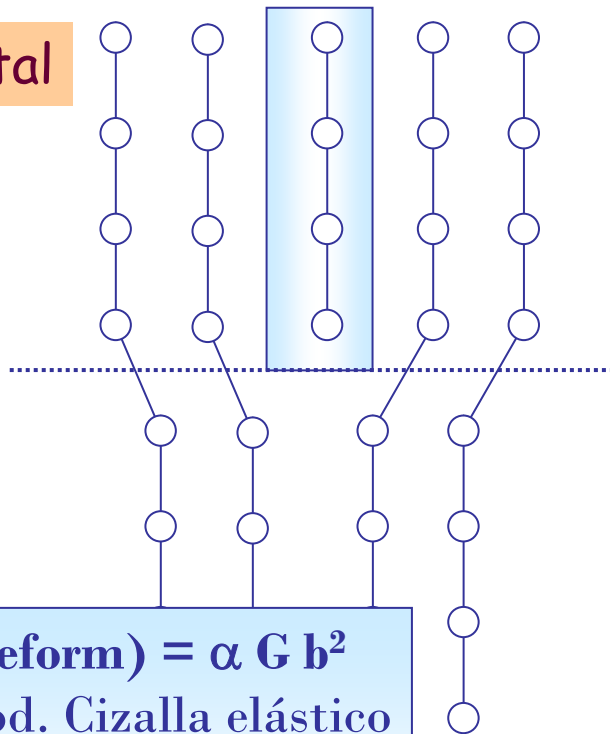
$$2 E_{compacta} = E_{no compacta}$$

Siempre es mas favorable el desplazamiento de las dislocaciones a través de planos con alta densidad atómica

Mov de Dislocaciones y Deformación mecánica

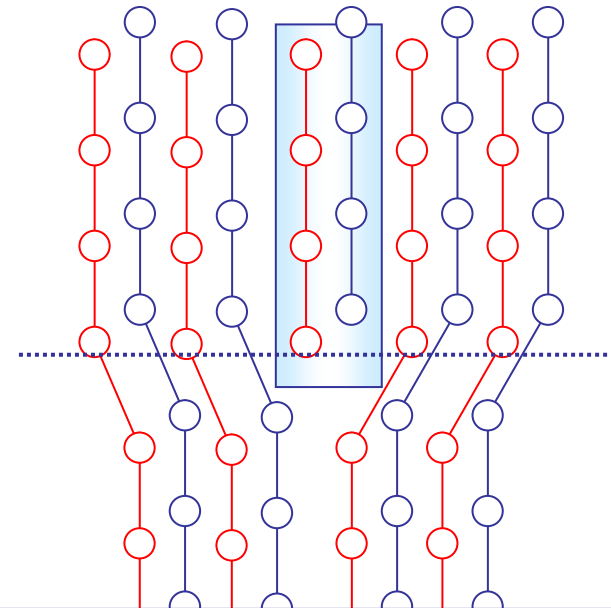
Estructuras Iónicas: mov. más complicado y difícil \Rightarrow Pocos sistemas de deslizamiento. Existe \Rightarrow “Estrct. Sencillas sólo a Temp. relativamente altas”.

Metal



$E_g(\text{deform}) = \alpha G b^2$
G: mod. Cizalla elástico
b: v. Burger
 α : cte. (0.5-1)

NaCl

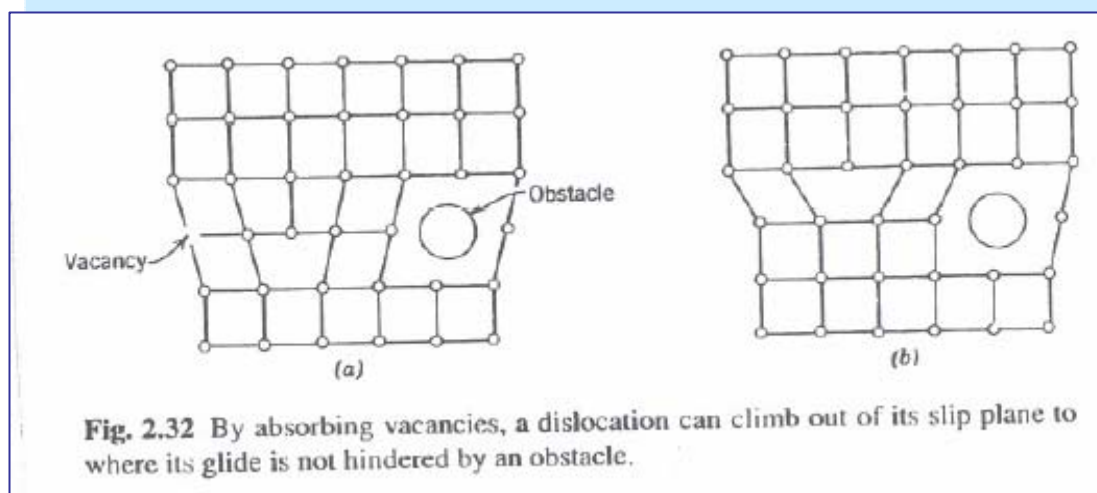


Planos extras

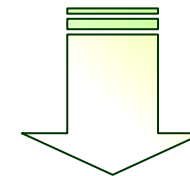
- 2 planos extras
- b (Burger) es MAYOR
- Pocos sistemas de deslizamiento (\Rightarrow pto electrostático): FRÁGILES (pocas disloc.)

Movimiento de las dislocaciones en sólidos

El metal es menos deformable a medida que aumenta la deformación plástica producida.



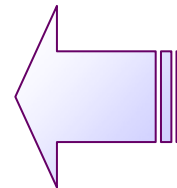
La presencia de una impureza o dislocación impide le movimiento de otras dislocaciones.



↑↑ defectos??

↓↓ defectos??

Recocido: Trat. Termico ($Temp \uparrow$) para la relajación de tensiones mediante la difusión atómica \Rightarrow reestructuración hasta la eliminación de dichos defectos



Procesado en frío \Rightarrow Creación de defectos
Endurecimiento por solución en aleaciones (\Rightarrow Sol. Sól.)

Defectos planares o defectos de superficie

Imperfecciones bidimensionales que separan un material en regiones con la misma estructura xtalina pero con distintas orientaciones cristalográficas

Tipos:

- o Bordes - Frontera - Límite de grano
- o Superficie del material
- o Falta de Apilamiento
- o Plano de Macla

Importancia:

- o Provocan **irregularidades de la red**, y proporcionan puntos adicionales para fijar y detener el movimiento de dislocaciones.
- o Aumentan la **resistencia del material** (particularmente las fronteras de grano): disminuyen la ductilidad.

Defectos Planares: Borde/límites de Grano (I)

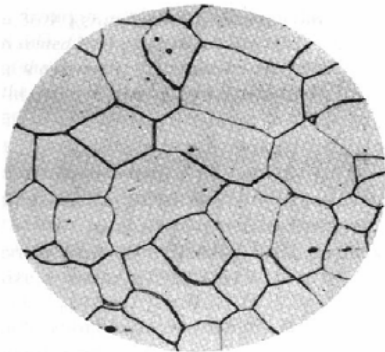
Separan granos/cristales de diferente orientación en un material policristalino. Interfase entre dos cristales/granos con \neq orientación atómica. Espesor = f (Temp. sinterización, tiempo, atmosfera, movilidad atómica,...)

Formación: durante el proceso de solidificación: \neq cristales formados a partir de \neq núcleos/semillas que crecen simultáneamente

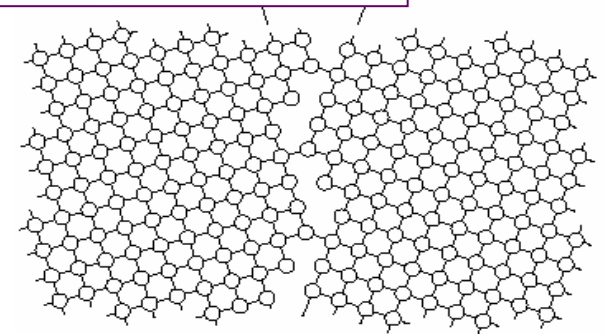
Zonas muy Energéticas (empaquetamiento átomos $<$ que en el interior):

- ocurren reacciones en est. sólido
- $\uparrow\uparrow$ difusión atómica

Propiedades materiales = f (tamaño grano)



Metales: Limitan el mov. de dislocaciones en el material



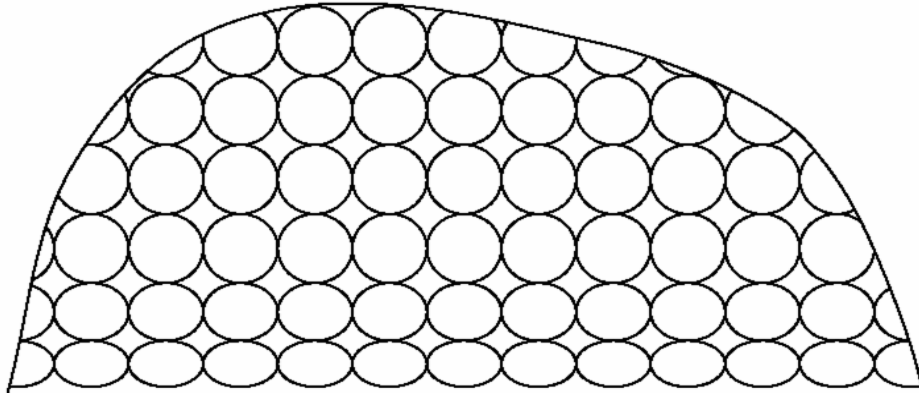
Defectos Planares: Superficie del material (II)

Es el termino/final de la estructura del xtal o grano.

Discontinuidad abrupta de la estructura regular cristalina.

Coordinación en superf. < que interior de cristal $\Rightarrow E_{\text{superf.}} > E_{\text{interior}}$

Si además la superficie es rugosa y porosa, contaremos con irregularidades adicionales



SHACKELFORD, J.F.: "Introducción a la Ciencia de Materiales para ingenieros", Prentice Hall, 4ª Edición, Madrid, 1998.

Defectos planares: Falta de Apilamiento (III)

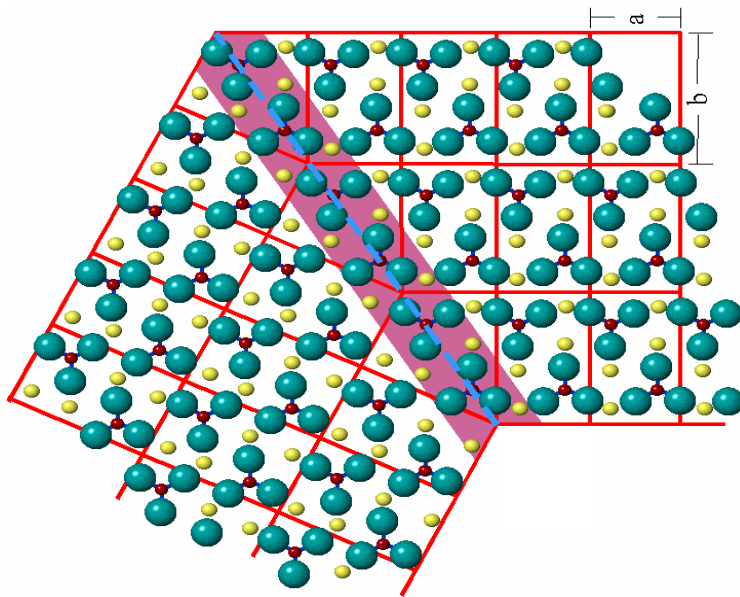
En estructuras fcc y hcp

	hcp	fcc
red perfecta:	...ABABAB...	...ABCABCABC...
falta apilamiento: .	..ABAB <u>C</u> AB...	...ABC <u>A</u> BABC...

Defectos Planares: Planos de Macla (IV)

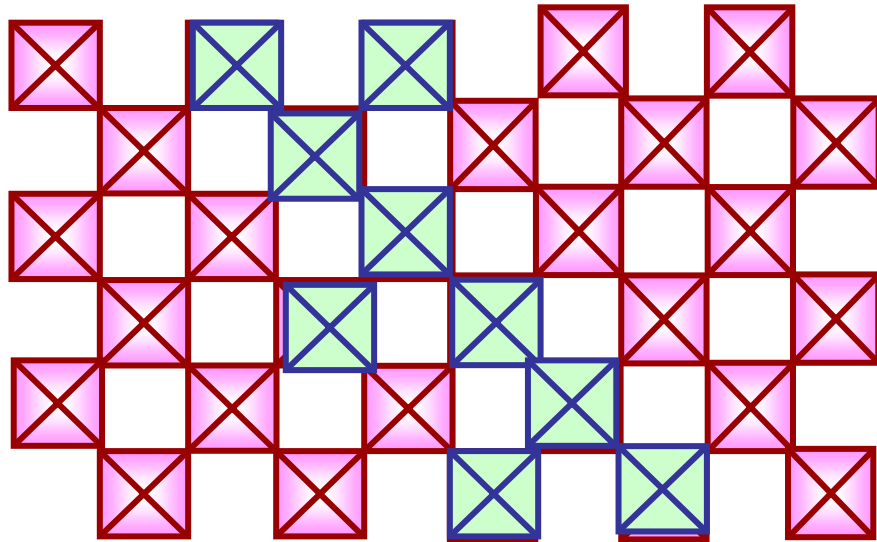
Plano que separa dos partes de un mismo grano con una pequeña diferencia de orientación(macla = imagen especular de dos redes respecto del plano de la macla).
Dentro de un grano, la aplicación de un esfuerzo cortante puede desplazar levemente los átomos a la largo de la macla

Formación: durante procesos de deformación o en tratamientos térmicos.
Producen $\uparrow R_{\text{mecánica}} \Rightarrow$ materiales \downarrow deformables plásticamente ($\downarrow\downarrow$ dúctiles)

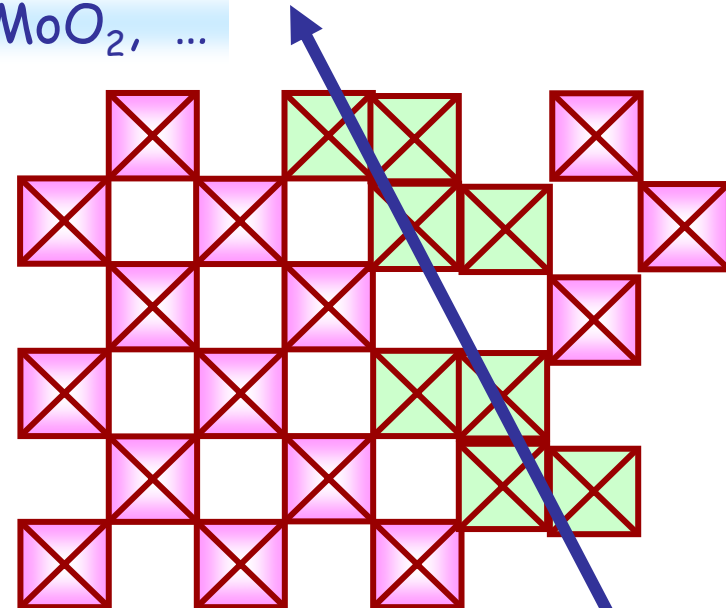


Planos Cristalográficos de Cizalladura (CS)

Ej: TiO_2 , WO_3 , ReO_3 , $\text{MoO}__2$, ...



ReO_3 está formado por octaedros ReO_6 que comparten vértices con 6 octaedros



Planos CS

Octaedros ReO_6 comparten lados

• Mayoría de materiales de ingeniería son combinaciones de dos o más elementos ($\uparrow R_{\text{mecánica}}$, $\uparrow R_{\text{corrosión}}$, ...)

* Si un material (fase pura) se añade otro elmto.:

-que se forme solución sólida

-que formen **nueva FASE**

Soluciones sólidas en metales y cerámicos

"Sólido que consta de 2 o más elementos dispersos atómicamente en una estructura de fase única"

"Fase de composición variable"

Tipos:

-A) Solución sólida **Sustitucional**

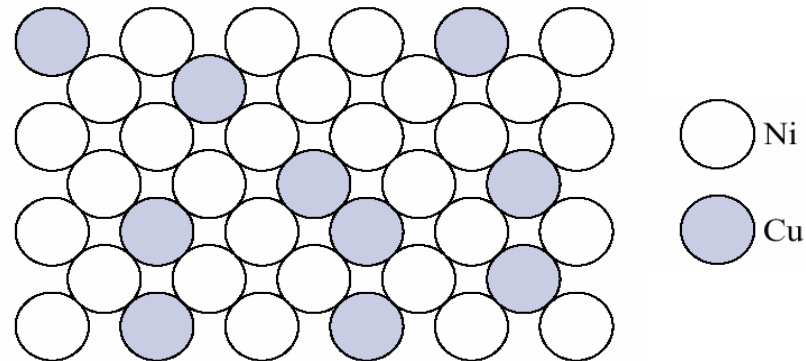
-B) Solución sólida **Intersticial**

Solución Sólida: S.S. Sustitucional (I)

$T > T_f$

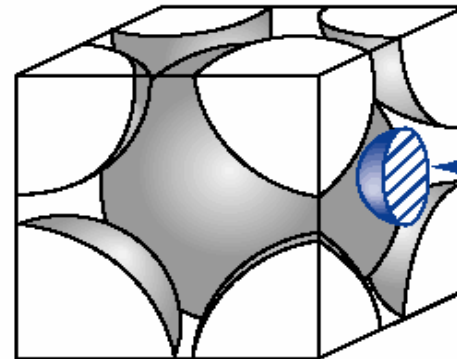
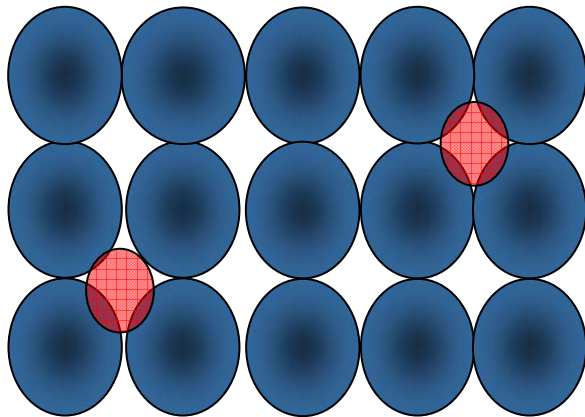
Enfr.

70g Cu (fcc) + 30 g Ni (fcc) \rightarrow estado líquido \rightarrow nueva estructura con a intermedio entre el del Cu y Ni



Solución Sólida: S.S. Intersticiales (II)

Átomos se localizan en intersticios de matriz (h.o. o h.t.) que estarían vacíos
Se produce cuando se mezclan con átomos con menor radio (H, C, N, B y N)



SHACKELFORD, J.F.: "Introducción a la Ciencia de Materiales para ingenieros", Prentice Hall, 4ª Edición, Madrid, 1998.

1.- Elementos o compuestos deben presentar la misma **estructura cristalina.**

(2 comp. isoestructurales pueden no dar sol. sól.)

2.- **Átomos o iones con radios similares**

Diferencia: -< 15% en metálicos

 -< 30 % en iónicos

3.- Deben tener **electronegatividades similares**

4.- Deben tener el mismo **estado de oxidación.** (Cerámicos)

- Si se cumplen todas \Rightarrow no necesariamente solubilidad total

- Si se incumple alguna condición \Rightarrow solubilidad parcial