

|                       |      |
|-----------------------|------|
| C.N.E.A. Biblioteca   |      |
| ARCHIVO PUBLICACIONES |      |
| Nº                    | AÑO  |
| 1                     | 1976 |

04.76.19

PMM/A-195

COMISION NACIONAL DE ENERGIA ATOMICA  
DEPENDIENTE DE LA PRESIDENCIA DE LA NACION

PROGRAMA MULTINACIONAL DE METALURGIA

(Programa Regional de Desarrollo Científico y Tecnológico - OEA)

DEFECTOS Y DIFUSION EN METALES, COMPUESTOS IONICOS Y OXIDOS

Dra. Fanny Dymont

Lic. Adolfo Marajofsky

Buenos Aires-Argentina

1976

COMISION NACIONAL DE ENERGIA ATOMICA  
DEPENDIENTE DE LA PRESIDENCIA DE LA NACION

PROGRAMA MULTINACIONAL DE METALURGIA  
(Programa Regional de Desarrollo Científico y Tecnológico - OEA)

DEFECTOS Y DIFUSION EN METALES, COMPUESTOS IONICOS Y OXIDOS

Dra. Fanny Dymont

Lic. Adolfo Marajofsky

Buenos Aires-Argentina

1976

INDICE

| CAPITULO 1 |  | PAG. |
|------------|--|------|
| 1          | DEFECTOS EN CRISTALES .....  | 1    |
| 1.1        | Defectos puntuales .....   | 2    |
| 1.2        | Concentración de defectos en equilibrio térmico .....              | 7    |
| 1.2.1      | Formación de defectos .....  | 7    |
| 1.2.2      | Migración de defectos .....  | 10   |
| 1.3        | Producción de defectos puntuales .....                             | 11   |
| 1.4        | Detección de defectos puntuales .....                              | 14   |
| 1.5        | Defectos bidimensionales .....                                     | 20   |
| 1.6        | Defectos tridimensionales .....                                    | 22   |
|            |  |      |
| CAPITULO 2 |  |      |
| 2          | DISLOCACIONES .....  | 23   |
| 2.1        | Deformación elástica y plástica .....                              | 23   |
| 2.1.1      | Esfuerzo de corte resuelto .....                                   | 26   |
| 2.2        | Estructura y naturaleza de las dislocaciones .....                 | 29   |
| 2.2.1      | Dislocación de borde .....   | 29   |
| 2.2.2      | Dislocación de hélice .....  | 33   |
| 2.2.3      | Dislocaciones generalizadas .....                                  | 34   |
| 2.3        | Fuerza sobre una dislocación .....                                 | 38   |
| 2.4        | Campo de tensiones alrededor de una dislocación*.....              | 39   |
| 2.5        | Energía de dislocaciones .....                                     | 42   |
| 2.6        | Tensión de línea de la dislocación .....                           | 46   |
| 2.7        | Formación y multiplicación de dislocaciones .....                  | 48   |
| 2.7.1      | Dislocaciones ancladas en puntos. Fuentes<br>de Frank y Read ..... | 50   |
| 2.8        | Interacción elástica entre pares de dislocaciones ...              | 53   |
| 2.9        | Dislocaciones parciales y fallas de apilamiento .....              | 60   |
| 2.9.1      | Energía de separación y recombinación de<br>parciales .....        | 65   |
| 2.10       | Geometría de la intersección de dislocaciones .....                | 69   |
| 2.11       | Tipos de movimiento de una dislocación .....                       | 71   |

|   | PAG. |
|---|------|
| 2.12 Deformación y velocidad de deformación .....                                 | 74   |
| 2.13 Endurecimiento por trabajado .....   | 75   |
| 2.14 Atmósfera de impurezas. Punto de fluencia .....                              | 77   |
| 2.15 Deformación de policristales .....   | 81   |
| <br>  |      |
| CAPITULO 3  |      |
| 3 DIFUSION .....  | 84   |
| 3.1 Fenomenología de la difusión. Leyes de Fick .....                             | 85   |
| 3.2 Autodifusión y difusión química. Efecto Kirkendall ..                         | 95   |
| 3.3 Métodos experimentales .....  | 100  |
| 3.4 Difusión en borde de grano y en dislocaciones .....                           | 104  |
| 3.5 Teoría atómica de la difusión .....   | 106  |
| 3.5.1 Autodifusión. Factor de correlación .....                                   | 107  |
| 3.5.2 Difusión química .....  | 110  |
| 3.6 Dependencia de D con la temperatura y la presión ....                         | 114  |
| <br>  |      |
| CAPITULO 4  |      |
| 4 DEFECTOS PUNTUALES EN CRISTALES IONICOS Y OXIDOS                                |      |
| 4.1 Notación para la descripción de defectos puntuales ..                         | 117  |
| 4.2 Reacciones entre defectos .....   | 118  |
| 4.3 Equilibrio entre defectos .....   | 120  |
| 4.4 Potenciales químicos virtuales de defectos .....                              | 122  |
| 4.5 Algunos ejemplos de reacciones de defectos en<br>compuestos inorgánicos ..... | 122  |
| 4.6 Ionización intrínseca de los electrones .....                                 | 125  |
| 4.7 Transporte electroquímico .....   | 126  |
| 4.8 Teoría de oxidación de Wagner .....   | 130  |
| <br>  |      |
| BIBLIOGRAFIA .....  | 132  |

## 1. DEFECTOS EN CRISTALES

Un cristal real no es perfecto (aunque, típicamente, menor de un átomo cada 10.000 está fuera de su lugar). Esto lo revelan las mediciones de propiedades que son sensibles a la estructura: resistividad eléctrica, tensión de fluencia, tensión de rotura, permeabilidad magnética, que varían mucho de una probeta a otra.

Una nómina más o menos completa de los distintos defectos que pueden encontrarse en una red cristalina es la siguiente:

|                           |   |   |
|---------------------------|---|---|
| Defectos puntuales        | { | Fonones<br>Excitones<br>Electrones + agujeros<br>Vacancias<br>Intersticiales<br>Intersticialidad<br>Crowdion<br>Impurezas (intersticiales, sustitucionales) |
| Defectos lineales         |   | Dislocaciones   |
| Defectos bidimensionales  | { | Bordes de grano<br>Interfases<br>Fallas de apilamiento<br>Superficie del cristal  |
| Defectos tridimensionales | { | Precipitados<br>Spikes, zonas de Seeger   |

El fonón es la partícula asociada a la cuantificación de los modos de vibración de la red. Se caracteriza por su energía  $h\nu$  ( $\nu$  es la frecuencia de vibración), la dirección de propagación y su polarización (onda transversal o longitudinal).

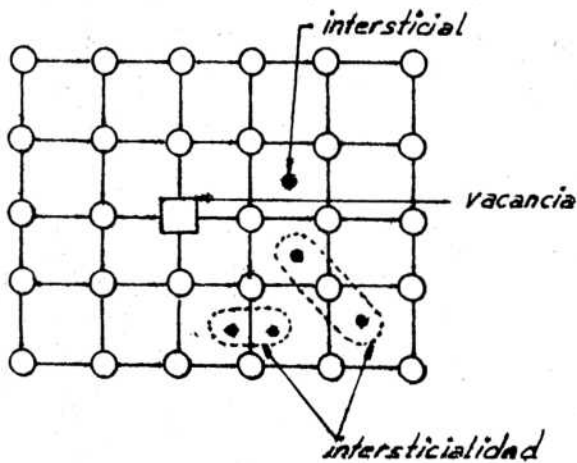
El excitón es un electrón en un estado excitado. El par electrón + agujero se forma al pasar un electrón de un estado a otro dentro de

una banda, dejando un "agujero" en su estado inicial. En metales, ambos defectos tienen vida media muy corta.

Estos tres tipos de defectos no serán considerados en adelante y el resto del curso se dedicará fundamentalmente a defectos puntuales y dislocaciones.

### 1.1. DEFECTOS PUNTUALES

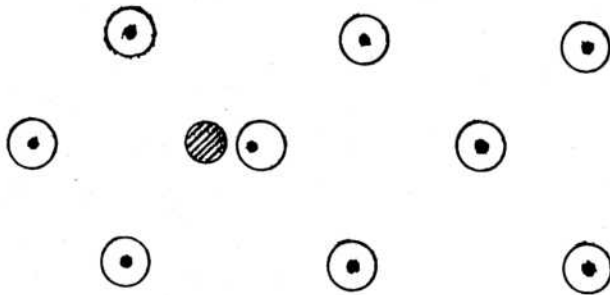
Los distintos tipos de defectos puntuales se indican en la figura 1.



Una vacancia es la falta de un átomo de un sitio de la red que idealmente debería estar ocupado; un intersticial es un átomo que ocupa una posición que no corresponde a un sitio normal de la red. Intersticialidad se refiere a 2 intersticiales que se combinan de forma tal que ocupan posiciones simétricas respecto de un punto de la red. En el caso del intersticial "convencional" el átomo intersticial está, en promedio, a igual distancia de varios átomos sustitucionales vecinos.

Fig. 1

Un ejemplo sería un átomo en el centro de un agujero octaédrico de una estructura compacta. En la intersticialidad, ilustrada en la figura 2, el par puede estar compuesto por átomos matriz-matriz, matriz-impureza, ó impureza-impureza. En la literatura este defecto ha sido llamado split-interstitial, off-center interstitial, disubstitucional, dumbbell o



diplon, según los autores. Algunos de estos términos no son satisfactorios en el sentido de que sugieren situaciones equivocadas. Por ejemplo, disubstitutional parece suprimir el sentido de defecto intersticial y cuando se aplica a un par impureza-impureza no indica la ausencia del átomo matriz.

Fig. 2

Crowdion es un intersticial "extendido" a lo largo de una línea. Por ejemplo, en una fila donde debería haber  $n$  átomos, hay  $n+1$ . El crowdion es estable a muy bajas temperaturas (por debajo de los  $10^{\circ}\text{K}$ ). Hay autores que sostienen que sólo es dinámicamente concebible. En reposo se transforma en un intersticial.

Nótese que el intersticial se mueve efectivamente. En la intersticialidad y en el crowdion, es una configuración la que se propaga.

En cuanto a la impurezas, éstas consisten en la presencia de átomos de una sustancia B distinta de aquélla de la matriz A. Estos átomos pueden ocupar posiciones de la red de A (substitucionales) o lugares intersticiales.

Una razón muy poderosa para explicar la presencia de defectos en un cristal es que con ellos aumenta la entropía del mismo. Aunque también hay un aumento de energía interna, la energía libre del cristal varía disminuyendo en una cantidad

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

Esto significa que la producción del defecto está asociada con una

variación de entalpía  $\Delta H_f$  y una variación de entropía  $\Delta S_f$ .

Veamos el caso particular de las impurezas:

Sean  $N$  sitios atómicos, de los cuales  $n$  están ocupados por átomos A y  $(N-n)$  por átomos B y supongamos que la distribución de A y B es al azar; se puede demostrar fácilmente a partir de  $S = k \ln W$  que la entropía de mezcla es

$$S = -N k (c \ln c + (1-c) \ln(1-c)) \text{ donde } c = \frac{n}{N}$$

y  $W$  = probabilidad termodinámica.

La representación gráfica para  $N = N_0$  = número de Avogadro y  $Nk = R = 1.987 \text{ cal/mol/}^\circ\text{K}$  es (fig. 3):

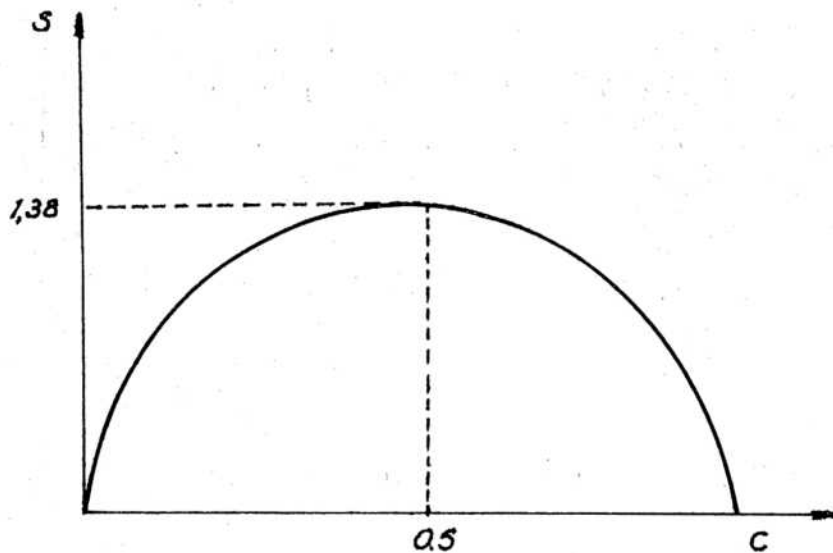


Fig. 3. Entropía de mezcla en función de  $C$

La pendiente de la curva es muy pronunciada cerca de  $c=1$  (A puro) y cerca de  $c=0$  (B puro); la entropía de una sustancia pura aumenta rápidamente con la más pequeña adición de una segunda sustancia. Por eso es muy difícil producir sustancias de alta pureza. El  $\Delta G$  causado por contaminación es casi siempre negativo, por el elevado valor de  $T \Delta S$ . Esto se debe a la velocidad de variación de  $S$  en los entornos de  $c=0$  y  $c=1$ .

Analicemos el caso de una vacancia. Para formarla llevamos un átomo del interior del cristal a la superficie. Si suponemos que se trata de una red cúbica plana, según indica la figura 4, hemos pasado de una situa-

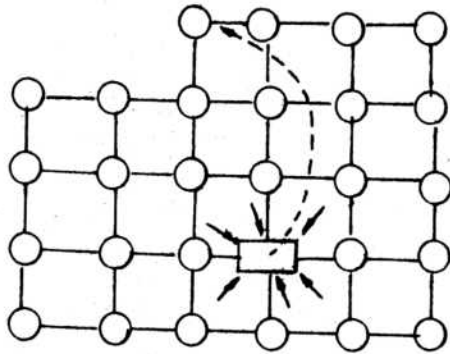


Fig. 4

ción en la que el átomo tiene cuatro vecinos próximos (interior del cristal) a una en la que solamente tiene dos (superficie), es decir, hemos roto dos ligaduras sobre un total de cuatro. La energía necesaria para formar la vacancia es, entonces, aproximadamente igual a la utilizada para evaporar un átomo de la superficie, o sea, la energía de sublimación del cristal. Esta evaluación da una sobreestimación de la energía de formación ya que se desprecia la energía elástica ganada por la red al relajar los átomos que rodean la vacancia. El volumen de la vacancia resulta menor al volumen atómico y por cada vacancia creada el volumen del cristal se reduce en una cantidad  $\Delta V_f$ , llamado volumen de relajación.

Un intersticial se puede crear llevando un átomo de la superficie del cristal a su interior, en una posición intersticial. Es necesario para ello producir una dilatación local de la red, a la que corresponden energías elásticas elevadas. La entalpía de formación de un intersticial es por ello mucho más elevada que la de una vacancia.

Para mover una vacancia, es necesario intercambiarla con un átomo vecino. Esto exige un cierto trabajo ya que, como se indica en la figura

5, para intercambiar la vacancia con el átomo 1 es necesario desplazar los átomos A y B de sus posiciones de equilibrio. Es decir que para moverse la vacancia debe sobrepasar una cierta barrera de potencial, cuyo valor es la entalpía de movimiento  $\Delta H_m$ .

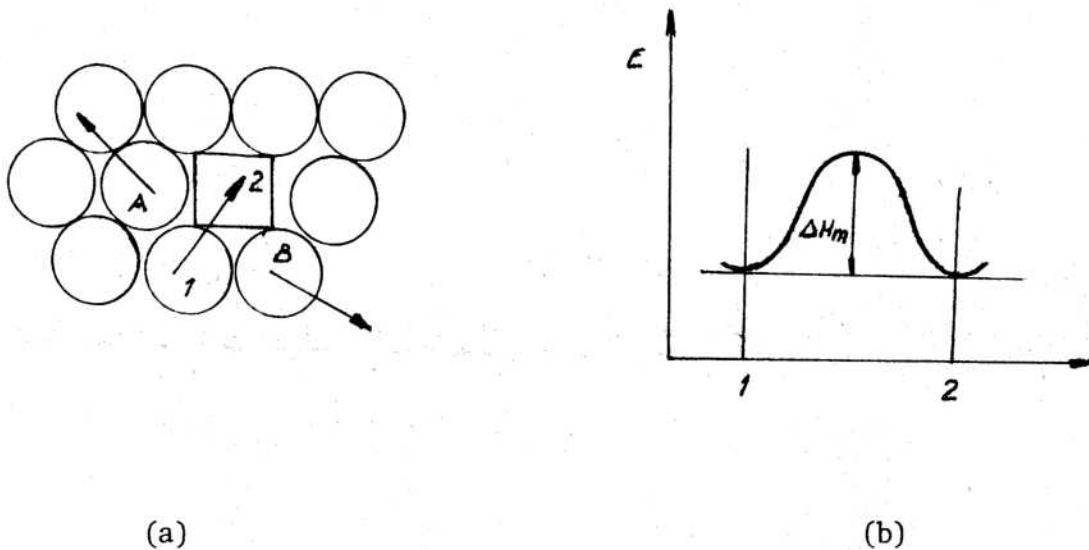


Fig. 5

El proceso de salto o movimiento se realiza con la energía provista por las vibraciones térmicas de los átomos de la red. La probabilidad  $p$  de que esta agitación térmica le provea la energía  $\Delta H_m$  necesaria para que la vacancia pase del estado 1 al 2 (figura 5 b)) o sea que franquee la barrera de potencial, está dada por la fórmula de Boltzman de la mecánica estadística:

$$p = e^{-\Delta H_m/kT} \quad (1)$$

donde  $k$  es la constante de Boltzman y  $T$  la temperatura absoluta.

La frecuencia con que la vacancia intenta moverse está dada por la frecuencia de las vibraciones térmicas. La frecuencia más alta que se propaga en la red, que corresponde a una longitud de onda del orden de la distancia interatómica, es la llamada frecuencia de Debye  $\nu_D$ .

$$\nu_D = 10^{13} \text{ seg}^{-1}$$

La frecuencia de salto de una vacancia puede pensarse como el producto del número de veces que la vacancia intenta sobrepasar la barrera de potencial multiplicada por la probabilidad de que el intento tenga suficiente energía, dada por (1). Resulta entonces:

$$J = \nu_D \exp(-\Delta H_m/kT) \quad (2)$$

La tabla I muestra las distintas energías asociadas con estos defectos en el caso del Cu.

TABLA I

|              | $\Delta H_f$ (eV) | $\Delta H_m$ (eV) |
|--------------|-------------------|-------------------|
| Vacancia     | 1                 | 1                 |
| Divacancia   | 1.6               | 0.4               |
| Intersticial | 4                 | 0.1               |

Una divacancia está formada por dos vacancias vecinas próximas. Su energía de formación es menor que la suma de las energías de formación de dos vacancias aisladas, ya que hay menos ligaduras a romper al formar una segunda vacancia en la vecindad de una dada.

## 1.2. CONCENTRACION DE DEFECTOS EN EQUILIBRIO TERMICO

### 1.2.1. Formación de defectos

Para que exista una situación de equilibrio en el cristal es necesario tener un mínimo en la energía libre.

$$G = H - TS \quad (3)$$

En el caso de introducir defectos puntuales, es necesario suministrar energía para producirlos, pero simultáneamente se aumenta la entropía del cristal. Si esta variación de entropía es suficiente para compensar la variación de entalpía en (3), es posible obtener un mínimo en G.

Analicemos el caso de vacancias, calculando la variación de energía libre  $\Delta G$  cuando se introducen  $n_v$  vacancias en un cristal que contiene N sitios. Tendremos dos tipos de contribución. Una variación

$$\Delta G_f = \Delta H_f - T \Delta S_f \quad (4)$$

que da una variación total  $n_v \cdot \Delta G_f$  para la energía libre de formación, y

$$\Delta S = k \ln W \quad (5)$$

que da la variación de entropía configuracional, donde W es el número de configuraciones posibles.

La variación total de energía libre es

$$\Delta G = n_v \cdot \Delta G_f - T \cdot \Delta S \quad (6)$$

Para obtener  $\Delta S$  es necesario en (5) calcular el número de configuraciones W; esto es, el número de formas en que es posible disponer vacancias en N sitios. Así hay N sitios para colocar la 1ª vacancia, (N-1) para colocar la 2ª, (N-2) para la 3ª y (N- $n_v$  + 1) para colocar la última. Pero las permutaciones entre las vacancias introducidas no cambia una configuración dada y hay  $n_v!$  permutaciones. Resulta así

$$W = \frac{N(N-1)(N-2) \dots (N-n_v + 1)}{n_v!} = \frac{N!}{(N-n_v)! n_v!}$$

Aplicando la fórmula de Stirling:

$$\ln n! = n \ln n - n$$

resulta

$$\ln W = -(N-n_V) \ln\left(1 - \frac{n_V}{N}\right) - n_V \ln\left(\frac{n_V}{N}\right)$$

o bien, si  $n_V \ll N$

$$\ln W \approx n_V - n_V \ln \frac{n_V}{N} \quad (7)$$

de donde

$$\Delta G = n_V \cdot \Delta G_f - k T n_V \left(1 - \ln \frac{n_V}{N}\right) \quad (8)$$

La condición de equilibrio está dada por:

$$\left. \frac{\partial \Delta G}{\partial n_V} \right|_{T=\text{cte}} = 0$$

con lo que resulta:

$$\frac{n_V}{N} = c_V = \exp\left(-\frac{\Delta G_f}{k T}\right) = \exp\frac{\Delta S_f}{k} \cdot \exp\left(-\frac{\Delta H_f}{k T}\right) \quad (9)$$

y como  $\exp\frac{\Delta S_f}{k} \approx 1$  se obtiene para la concentración de equilibrio el valor

$$c_V = \frac{n_V}{N} = \exp\left(-\frac{\Delta H_f}{k T}\right) \quad (10)$$

De forma similar se puede calcular la concentración de intersticiales.

Si se toma como ejemplo el caso del Cu, se obtiene para la concentración de vacancias e intersticiales, los valores indicados en la tabla II.

TABLA II

|                | T(°K)             |                    |                      |
|----------------|-------------------|--------------------|----------------------|
|                | 300               | 800                | 1300                 |
| Vacancias      | 10 <sup>-17</sup> | 6.10 <sup>-7</sup> | 1.3 10 <sup>-4</sup> |
| Intersticiales | 10 <sup>-67</sup> | 10 <sup>-25</sup>  | 10 <sup>-15</sup>    |

La concentración de intersticiales en equilibrio es despreciable. En cambio, a temperaturas próximas al punto de fusión, se tiene una concentración de vacancias aproximada de 1 cada 10.000 sitios. Una fracción del orden del 1% de éstas consisten en divacancias.

La variación de concentración de vacancias e intersticiales con la temperatura implica la existencia de fuentes y sumideros de defectos puntuales. Los más importantes son las dislocaciones, como se verá más adelante.

### 1.2.2. Migración de defectos

Si un defecto se halla en una posición de equilibrio, por vibraciones térmicas tiene cierta probabilidad de saltar a las posiciones de equilibrio primeras vecinas de ésta. Al pasar el defecto de una posición de equilibrio a otra, la energía libre del cristal va a pasar por un máximo en una configuración intermedia y luego retornará a su valor anterior. El exceso de energía en este máximo es la energía libre de activación para migración. En condiciones normales ésta va a ser suministrada por el cristal a través de fluctuaciones al azar de la densidad local de energía vibracional. Suponiendo que esta energía obedece a una distribución de Maxwell-Boltzman, la probabilidad de que un exceso de energía se halle disponible está dada por la (1).

Este es el cociente de la probabilidad que el defecto se halle en un máximo de la barrera con la probabilidad que permanezca en el valle. Contrariamente a lo supuesto por autores que han criticado el uso de la distribución de Maxwell en una configuración de no equilibrio, en la cual el tiempo de permanencia del defecto es pequeño comparado con las vibraciones propias de la red, esta aproximación solo implica que de las múltiples maneras de

pasar de una posición de equilibrio a la siguiente, la de mayor probabilidad es a través de un punto de ensilladura.

El número de saltos  $dn$  que efectúa el defecto en el intervalo de tiempo  $dt$  es, de acuerdo a (2)

$$dn = \gamma \exp(-\Delta F_m/kT) dt$$

La energía libre  $\Delta H_m$  puede expresarse como

$$\Delta F_m = U_m - T \Delta S_m$$

$U_m$  es la diferencia entre la energía potencial del cristal con el defecto en el punto de ensilladura y la correspondiente al defecto en equilibrio.  $\Delta S$  es la diferencia de entropía en los dos estados debida al efecto de la posición del átomo sobre las frecuencias de vibración de la red.

### 1.3. PRODUCCION DE DEFECTOS PUNTUALES

Varios procesos pueden dar origen a la creación de defectos puntuales:

- a) La vibración térmica puede dar origen a pares de Frenkel (par vacancia-intersticial). Como la energía de formación de un intersticial es relativamente grande, la concentración de pares en equilibrio térmico debido a este proceso es pequeño.
- b) Las dislocaciones pueden actuar tanto como fuentes o sumideros de defectos puntuales.
- c) Las superficies de un cristal son fuentes de vacancias. Un átomo puede difundir hacia la superficie, dejando una vacancia en el interior del metal. Salvo en el caso de láminas delgadas, el efecto es pequeño a temperatura ambiente.
- d) Los bordes de grano actúan como fuentes y sumideros de vacancias.
- e) Por templado (enfriamiento rápido) se obtiene una concentración de defectos mayor que la que corresponde al equilibrio térmico. La rapidez del enfriamiento impide que se alcance el equilibrio a temperaturas intermedias pues no hay tiempo para que se produzca una migración del defecto y éste se aniquile, ya sea interactuando con otro defecto pun-

tual (intersticial-vacancia) o al ser absorbido por un sumidero mayor en la red como ser dislocaciones, borde de grano, interfase de precipitado, superficie, etc.

- f) La irradiación introduce gran cantidad de defectos puntuales. El tipo de defecto creado depende de la partícula incidente (carga, masa, energía, momento).

Una partícula incidiendo sobre un cristal pierde velocidad debido a las colisiones elásticas e inelásticas que realiza con los átomos de la red. Para valores moderados de la energía cinética y las masas de las partículas, la energía transferida puede ser lo suficientemente grande para desplazar una partícula de su posición normal. En ese caso se crea una vacancia y al mismo tiempo un intersticial, es decir un defecto Frenkel. Para obtener un gran número de defectos es conveniente irradiar con partículas pesadas ya que éstas llevan un gran momento. Lo contrario sucede con electrones, por ejemplo, ya que aún en el caso de ser muy energéticos, llevan un momento pequeño.

La carga de la partícula que bombardea es un factor importante ya que partículas cargadas ionizarán iones o átomos del cristal perdiendo de esta manera gran cantidad de energía sin haber desplazado los átomos del cristal.

Si el material a ser tratado es fisionable, irradiándolo con partículas pesadas se puede obtener una gran cantidad de defectos, debido a que se pueden producir fragmentos de fisión en el interior del material, que poseen una gran energía cinética.

En materiales no fisionables los neutrones son las partículas que producen mayor número de pares de Frenkel, displacement spikes y zonas de fundición. Un electrón muy energético tiene en general energía suficiente solamente para producir un par de Frenkel y penetra muy poco en un metal ( $< 10^{-1}$  cm). Electrones de baja energía sólo producen ionización. Partículas cargadas más pesadas pueden también producir un número de defectos de Frenkel pero tampoco penetran apreciablemente en el material.

- g) Deformación plástica. Como veremos más adelante, origina multiplicación y movimiento de dislocaciones y de bordes de grano, favorables para la generación de defectos puntuales.

Los defectos puntuales interaccionan entre sí y pueden originar "racimos" (clusters) de vacancias, de intersticiales y de impurezas.

Otras fuentes de vacancias son las desviaciones de la estequiometría de ciertos compuestos intermetálicos.

En los compuestos estequiométricos están presentes los mismos defectos básicos pero existen varias relaciones entre sus concentraciones por la necesidad de mantenerse una relación simple entre las especies que forman el cristal. Se pueden considerar 5 tipos distintos de "desorden". Cualquiera de estos tipos puede existir en un cristal  $M_a X_b$  y la relación  $a/b$  mantenerse como pequeño número entero.

1. Igual número de vacancia en la subred X que la formación de X átomos intersticiales. La red M permanece no perturbada: DESORDEN DE FRENKEL.
2. Igual número de vacancias en la subred M que la formación de M átomos intersticiales. La red X permanece no perturbada: DESORDEN DE FRENKEL.

Es decir que en la estructura aparecen un número A de átomos de una de las especies como intersticiales e igual número de vacancias en los sitios correspondientes a los átomos A. Por ello este defecto se denomina PAR DE FRENKEL.

3. Igual número de vacancias en la subred M que en la subred X: DESORDEN DE SCHOTTKY.
4. Igual número de M y X como intersticiales.
5. Desorden substitucional en el cual átomos M ocupan posiciones de los X y viceversa.

```
M X M X M X
X X M X M
M X M X M X
X M X X M
M X M X M X
```

DESORDEN DE  
FRENKEL

```
M X M X M X
X X M X M
M X M X M X
X M M X M
M X M X M X
```

DESORDEN DE  
SCHOTTKY

```
M X M X M X
X X X M X M
M X M X M X
X M X M M M
M X M X M X
```

DESORDEN  
SUBSTITUCIONAL

#### 1.4. DETECCION DE DEFECTOS PUNTUALES

Describiremos en esta sección la experiencia clásica de Simmons y Balluffi y mediciones de resistividad.

Al crearse una vacancia, un átomo migra hacia la superficie. Esto determina un cambio de las dimensiones del cuerpo y, en consecuencia, de la densidad, para igual número de átomos componentes.

Sea  $\Delta V$  la variación de volumen cuando  $n$  átomos difunden a la superficie y sea  $N$  el número total de átomos en el metal y  $\Omega$  el volumen ocupado por un átomo. La variación  $(\frac{\Delta V}{V})$  se puede medir a través de las dimensiones del cuerpo; sea  $l$  la longitud, resulta

$$\left(\frac{\Delta V}{V}\right)_{\text{ideal}} = \frac{3 l_{\text{id.}}^2 \cdot \Delta l_{\text{id.}}}{l_{\text{id.}}^3} = \frac{3 \Delta l_{\text{id.}}}{l_{\text{id.}}} \quad (11)$$

por otra parte:

$$\left(\frac{\Delta V}{V}\right)_{\text{id.}} = \frac{n \Omega}{N \Omega} = c_v \quad (12)$$

Igualando (11) y (12) obtendríamos una forma sencilla de calcular  $c_v$ . Sin embargo esto no es así en la realidad. Cuando se forma una vacancia en un metal, hay una relajación de los átomos alrededor de la misma y como consecuencia una relajación del cristal que no se sabe si aumenta o disminuye el volumen del mismo. En otras palabras, debemos agregar un término de corrección a la fórmula (12) y no conocemos ese término.

En 1958, Eshelby hizo la suposición de que el cambio relativo del cristal debido al efecto mencionado era igual al cambio relativo de la celda unitaria, es decir al parámetro de la red, y esto puede ser medido mediante rayos X.

$$\left(\frac{\Delta V}{V}\right)_{\text{real}} = \left(\frac{\Delta V}{V}\right)_{\text{id.}} + \frac{3 \Delta a}{a} \quad (13)$$

Ahora bien,

$$\left(\frac{\Delta V}{V}\right)_{\text{real}} = \frac{3 \Delta l_{\text{real}}}{l_{\text{real}}} \quad (14)$$

por lo tanto

$$\left(\frac{\Delta V}{V}\right)_{\text{id.}} = c_V = 3\left(\frac{\Delta l_{\text{real}}}{l_{\text{real}}} - \frac{\Delta a}{a}\right) \quad (15)$$

El aumento relativo tanto de  $l$  como de  $a$  es el mismo cuando aumenta la temperatura, luego en (15) sólo se tienen en cuenta los cambios producidos en el volumen por la introducción de vacancias. Por este método se obtiene una determinación absoluta de  $c_V$ .

En la figura 6 se representan los resultados de la experiencia de Simmons y Baluffi quienes midieron simultáneamente ambos parámetros en Al, en función de la temperatura. Ambos crecen debido a la expansión térmica y coinciden dentro del error experimental (del orden de  $1/10^5$ ) a bajas temperaturas, difiriendo a altas temperaturas y dando una medición directa de  $c_V$  en función de  $T$ .

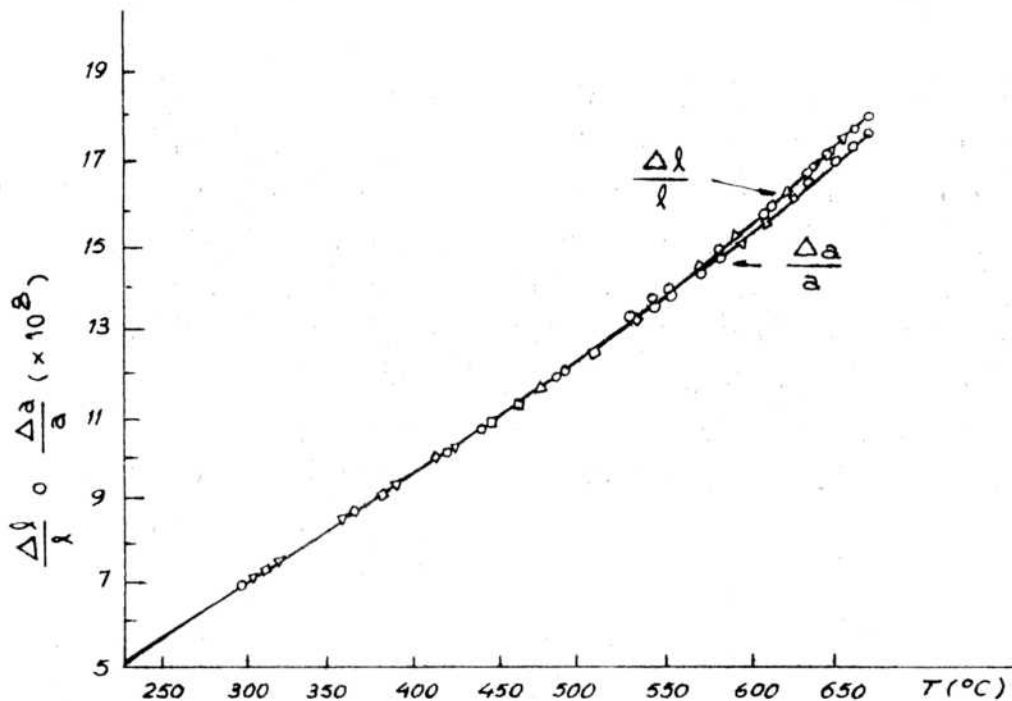


Fig. 6

Otro método más comunmente usado que el anterior debido a su menor dificultad experimental es el de medición de resistividad a bajas temperaturas.

Un cristal perfecto tendría conductividad infinita. Dos procesos no permiten que sea alcanzado este valor. Por una parte, los defectos puntuales existentes y por otra, la vibración de los átomos alrededor de su posición de equilibrio producen scattering de electrones con la consecuente disminución de la conductividad. La regla de Mathiessen establece que se pueden superponer estos dos defectos, sin interacción entre ambos:

$$\rho = \rho(T) + \rho(c) \quad (16)$$

$\rho$  : resistividad

$\rho(T)$ : resistividad dependiente de la vibración de los átomos en la red.

$\rho(c)$ : resistividad dependiente de la concentración de defectos puntuales.

Si la concentración de defectos es pequeña, se encuentra que la resistividad aumenta linealmente con la concentración. A bajas temperaturas el efecto debido a los defectos cristalinos supera al debido a las vibraciones de la red. Por lo tanto si se realizan experiencias de templado rápido a partir de diferentes temperaturas midiendo la resistividad residual a una misma temperatura baja, aquélla será proporcional a la concentración de vacancias a esas temperaturas. O sea:

$$\rho \propto c_v \quad (17)$$

Graficando los valores del  $\ln \Delta \rho$  vs  $1/T$  se obtiene una recta (figura 7) cuya pendiente permite calcular la energía de formación de una vacancia. En efecto, de la (17) se deduce:

$$\rho \propto c_v \propto \exp(-\Delta H_f/kT_q) \quad (18)$$

$T_q$ : temperatura de templado

y, en consecuencia, 
$$\ln \rho \propto -\frac{\Delta H_f}{k} \cdot \frac{1}{T_q} \quad (19)$$

En la figura 7 se observa que a partir de una cierta  $T_{q_0}$  la recta deja de ser tal y se convierte en una curva como la indicada. Una primera interpretación incorrecta sería que la energía de formación disminuye a temperaturas muy altas. Lo que en realidad sucede es que a partir de una cierta temperatura la movilidad de las vacancias es tan grande que es imposible congelarlas antes de que alcancen un sumidero, y consecuentemente, estamos midiendo menor número de vacancias de las que realmente existían a dicha temperatura en equilibrio térmico.

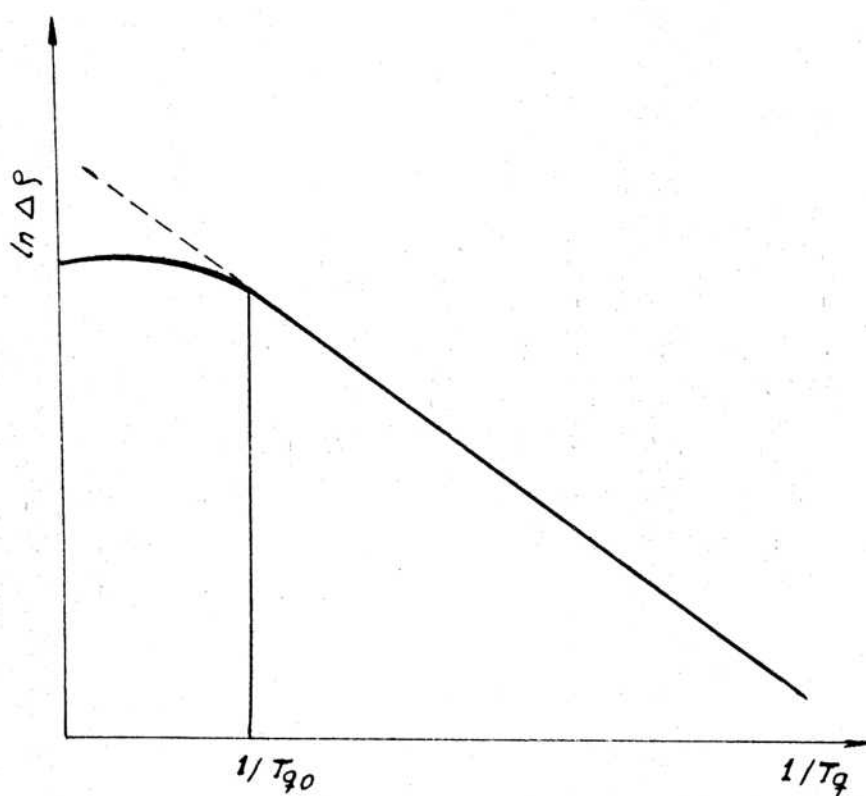


Fig. 7

Otros problemas menores que se presentan son la formación de divacancias, grupos de vacancias, etc.

La energía de migración de las vacancias se obtiene midiendo, después del templeado, la variación de la resistividad con el tiempo a distintas temperaturas, por ejemplo entre temperatura de aire líquido y  $300^{\circ}\text{C}$ .

En la figura 8.

$T_0$  : temperatura de aire líquido  
 $T_1$  : temperatura ambiente  
 $T_2$  : temperatura 100°C  
 $T_3$  : temperatura 300°C

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} \propto \frac{\partial c_v}{\partial t} \propto m n_s c_v \quad (20)$$

$m$  : movilidad de las vacancias

$n_s$  : número de sumideros

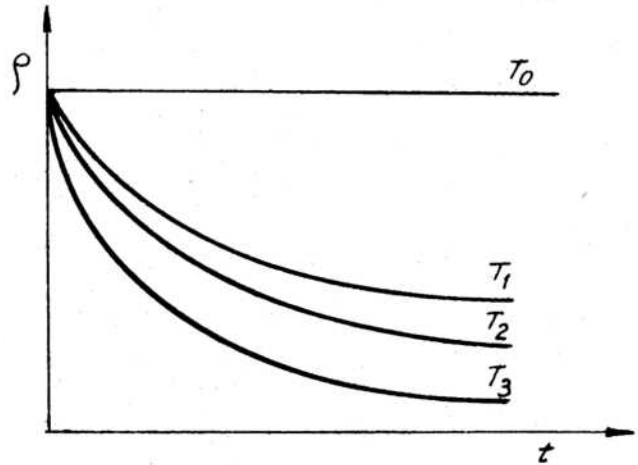


Fig. 8

La variación de la resistividad con el tiempo es proporcional a la movilidad de las vacancias ya que cuanto más rápido se mueven más probabilidad hay de que encuentren un sumidero; asimismo es proporcional a la cantidad de sumideros presentes y a la concentración de vacancias ya que cuanto más vacancias haya disponibles, más encontrarán sumideros en la unidad de tiempo.

El número de sumideros puede ser considerado constante si se toman en cuenta como tales sólo las dislocaciones, los bordes de grano y las superficies; pero no se mantiene constante si permitimos la recombinación de vacancias e intersticiales. En este caso (20) se transforma en:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} \propto \frac{\partial c_v}{\partial t} \propto m c_i c_v$$

Deberíamos escribir:

$$n_s = \frac{n_d + n_i}{\text{vol}}$$

Debido a que al templar el número de intersticiales que se produce es muy pequeño puede ser despreciado (no así en el caso de irradiación).

Tomando  $\partial \rho / \partial t$  a dos temperaturas distintas y efectuando el cociente obtenemos:

$$\frac{\left. \frac{\partial c_v}{\partial t} \right|_{T_1}}{\left. \frac{\partial c_v}{\partial t} \right|_{T_2}} = \frac{c_v n_s \gamma \exp\left(-\frac{\Delta H_m}{k T_1}\right)}{c_v n_s \gamma \exp\left(-\frac{\Delta H_m}{k T_2}\right)} = \frac{\exp\left(-\frac{\Delta H_m}{k T_1}\right)}{\exp\left(-\frac{\Delta H_m}{k T_2}\right)} \quad (21)$$

Luego, debemos considerar las pendientes de las curvas de la figura  $\rho$  vs  $t$  a dos temperaturas distintas pero para el mismo valor de  $c_v$ . Para poder realizar esto, debemos suponer que a iguales  $c_v$  corresponden iguales  $\rho$ . Sin embargo esta suposición no es del todo correcta ya que debido a la interacción entre vacancias pueden formarse divacancias o grupos de vacancias, en cuyo caso no es válida la hipótesis anterior. Debido a estas razones es conveniente hacer la experiencia a una temperatura  $T_1$  y en un momento determinado cambiar abruptamente la temperatura a una  $T_2 > T_1$ . En el momento del cambio la concentración no puede variar abruptamente y allí podemos medir las pendientes con la seguridad de tener los demás parámetros constantes (figura 9).

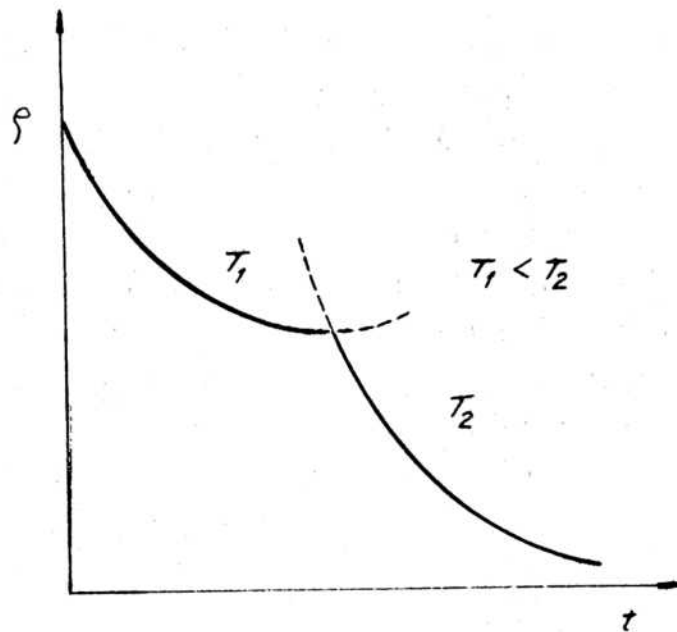


Fig. 9

Por medio de estas experiencias se encuentra que  $\Delta H_m$  es del mismo

orden que  $\Delta H_f$ , es decir, alrededor de 1eV.

Asimismo se han encontrado generalmente que:

$$(\Delta H_m)_{\text{interst}} \ll (\Delta H_m)_{\text{vacancia}} \text{ y } (\Delta H_f)_{\text{interst}} \gg (\Delta H_f)_{\text{vacancias}}$$

### 1.5. DEFECTOS BIDIMENSIONALES

Saltearemos en este capítulo las dislocaciones pues a ellas le dedicaremos mayor atención en lo que sigue del curso; veremos aquí someramente los defectos bi y tridimensionales.

#### Bordes de grano

La mayoría de los materiales cristalinos existen normalmente como conglomerados de cristales pequeños denominados granos. Estos <sup>e</sup>unen por sus bordes cuya forma, generalmente, no guarda relación con la simetría interna del cristal.

Los bordes de grano se originan en el encuentro de dos cristales que solidifican en direcciones diversas, fenómeno que es explicado por crecimiento dendrítico a partir de núcleos de solidificación.

El borde es considerado como una región estrecha de transición, de pocos átomos de espesor. A través de esta zona los átomos cambian su ubicación del retículo de un cristal a sitios del retículo correspondiente al cristal adyacente. Los bordes son estrechos porque las fuerzas interatómicas son de corto alcance.

Si el cambio de orientación cristalina a través del borde es pequeño (menor de  $\approx 10^\circ$ ) puede constituirse una estructura semicoherente. La estructura de un cristal se continúa en el adyacente en forma coherente, aunque con cambio de dirección, a través de la mayor parte del borde (figura 10). Alternándose con estas regiones coherentes, hay regiones incoherentes del borde, a través de las cuales hay una clara alteración de la continuidad cristalina.

Muy frecuentemente estas regiones incoherentes son dislocaciones. Todo el borde se puede considerar como una pared de dislocaciones. En los policristales los bordes son en su mayoría del tipo de gran ángulo ( $10^\circ$ -

40°). Su estructura es en estos casos más compleja.

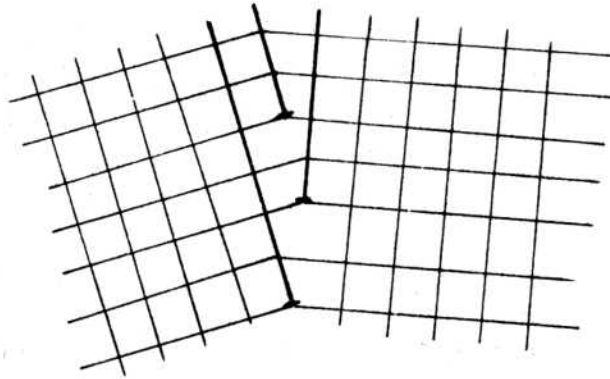


Fig. 10

### Interfases

Las superficies de separación de dos fases distintas se pueden asimilar en cuanto a su estructura a los bordes de grano. Es decir, puede hablarse de interfases coherentes, semi-coherentes e incoherentes según la complejidad y falta de acuerdo de la red cristalina a través de ella.

### Fallas de apilamiento

Estas fallas se presentan en las estructuras fcc y hcp que son las que tienen planos de mayor densidad atómica.

A mayor densidad atómica, la repulsión entre capas electrónicas completas de átomos de planos inmediatos es mayor con el resultado de que las secuencias de apilamientos de planos puede cambiar. Esto trae aparejado un cambio de estructura que se aparta solo muy ligeramente del empaquetamiento más compacto.

### Maclas

Están muy íntimamente vinculadas a las fallas de apilamiento. La definimos como la interfase a través de la cual se invierte la secuencia de empaquetamiento según una reflexión especular. Se reconocen fácilmente porque son el límite entre dos cristales "twins" que tienen diferencia de orientación.

## 1.6. DEFECTOS TRIDIMENSIONALES

### Precipitados

Son agrupamientos de átomos A en una matriz B. Los precipitados pueden tener la estructura de la matriz B, como en el caso de las zonas de Guinier-Preston (Al-Cu) o estructura diferente como la cementita en el Fe.

La forma de los precipitados es variable: esférica, plana o aguja.

### Spikes

Su formación ha sido propuesta por Brinkman. Son básicamente regiones cilindroides generadas en los procesos de irradiación (figura 11). Una partícula energética, por ejemplo un neutrón, pierde energía por choque con los átomos del metal blanco. Esto origina un enorme aumento de vibración de los átomos golpeados. Los fonones que se emiten durante la vibración inducida disipan su energía en forma de calor. La temperatura sobrepasa el punto de fusión en la zona circundante a la trayectoria, el enfriamiento es rápido y la zona fundida generalmente solidifica en forma heterogénea, sin cristalizar.

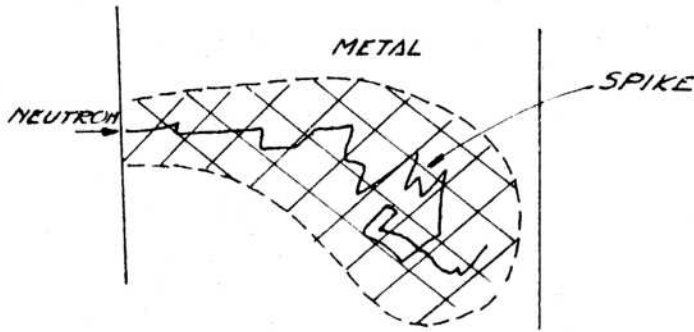


Figura 11

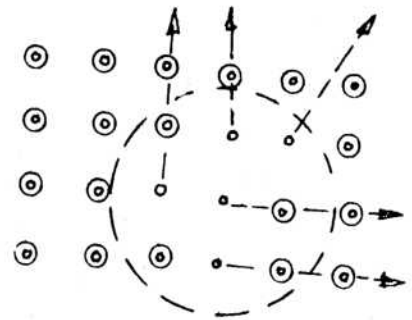


Figura 12

### Zonas de Seeger

Se originan en procesos de irradiación con partículas energéticas y pesadas. Son zonas empobrecidas, donde los átomos que faltan han sido desalojados principalmente por cadenas de desplazamiento y colisiones enfocadas. Los átomos que faltan (fig. 12) están como intersticiales a distancias comparables con el diámetro de la zona.

## 2. DISLOCACIONES

### 2.1. DEFORMACION ELASTICA Y PLASTICA

Si se analiza el comportamiento de un monocristal de estructura fcc sometido a deformación por tensión, se observará un gráfico como el de la figura 13. En la parte inicial la tensión aplicada aumenta rápidamente con la deformación. Es la zona llamada "elástica" donde la deformación sigue la conocida ley de Hooke. Es decir que si se retira la carga aplicada al espécimen de ensayo, la deformación se recupera totalmente; o sea, no se produce deformación permanente en el cristal. Un simple cálculo permite ver que las deformaciones que se producen en esta zona son muy peque-

ñas.

$$\sigma = G\epsilon$$

o sea

$$\epsilon = \frac{\sigma}{G}$$

Si usamos

$$\sigma = 1 \text{ Kg/mm}^2$$

$$G = 10^{11} \text{ dy/cm}^2$$

$$\epsilon = \frac{1 \times 10^8 \text{ dy/cm}^2}{10^{11} \text{ dy/cm}^2} = 10^{-3} = 0.1\%$$

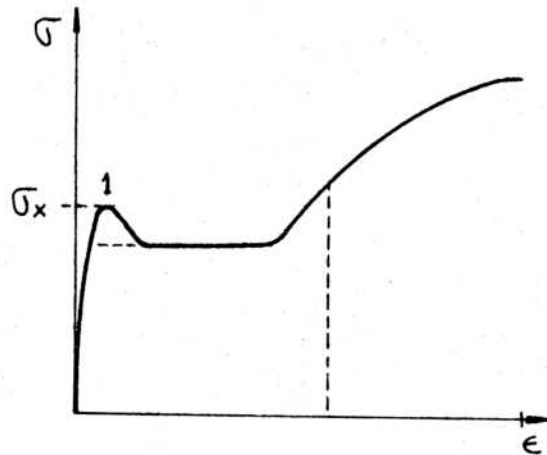


Fig. 13

Esta zona de deformación elástica finaliza en el punto 1 de la figura 13. Luego de este punto llamado "punto de fluencia" (yield point) el monocristal obtiene deformación permanente. Es decir, no recuperable al retirar la carga aplicada. (Por ejemplo un alambre doblado a mano).

Si bien la deformación elástica de un cristal es bien comprendida y su explicación se basa en las fuerzas interatómicas, la deformación plástica requiere el conocimiento de detalles finos de la estructura cristalina que no son necesarios para explicar la zona elástica.

La mayor parte de los cristales deforman por medio de deslizamiento translacional, en el cual una parte del cristal desliza con respecto a otra. (Figura 14).

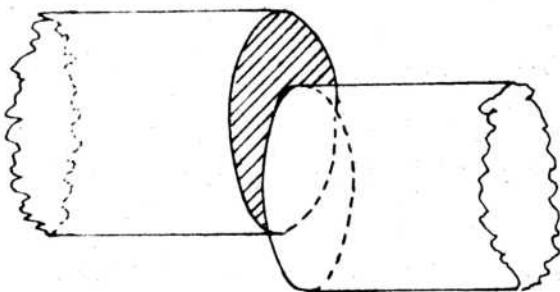


Fig. 14

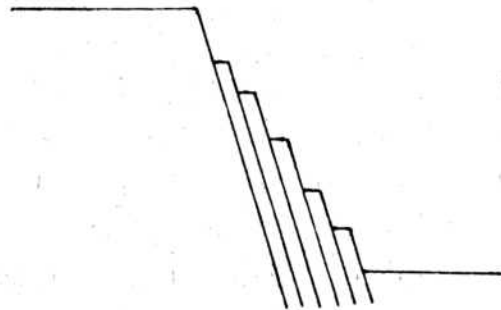


Fig. 15

En general este movimiento es una simple translación por lo que la orientación de las partes que deslizan permanece constante. La superficie en la cual se produce el deslizamiento se denomina plano de deslizamiento y la dirección, dirección de deslizamiento.

El deslizamiento, como puede verse por los resultados experimentales, es inhomogéneo. Es decir, se presentan zonas sin deformación alguna y otras donde se produce la deformación. El espesor de las zonas no deformadas varía de acuerdo con las condiciones de deformación. Las bandas de deslizamiento tienen, en general, una estructura fina no observable macroscópicamente. Cada banda presenta una estructura similar a la que se produce en un mazo de cartas, cuando las deslizamos unas sobre otras (fig. 15). En Al el espaciado entre estas láminas en una banda es de  $\approx 200 \text{ \AA}$  y la cantidad de deslizamiento en cada una de ellas es  $\sim 2000 \text{ \AA}$ . Estas bandas de deslizamiento con estructura no se producen en los primeros estados de deformación, sino luego de cierta deformación previa. Inicialmente las bandas son individuales, lo que da lugar a las denominadas líneas de deslizamiento.

El deslizamiento ocurre más fácilmente en ciertos planos cristalinos y con determinadas direcciones cristalográficas. Se ha determinado que las principales direcciones y planos de deslizamientos para las distintas estructuras son las que se detallan a continuación:

| <u>Estructura</u> | <u>Plano</u>            | <u>Dirección</u>       |
|-------------------|-------------------------|------------------------|
| fcc               | {111}                   | $\langle 110 \rangle$  |
| hcp               | {0001}                  | $\langle 1120 \rangle$ |
| bcc               | {110}<br>{112}<br>{123} | $\langle 111 \rangle$  |

Obsérvese que los planos de deslizamientos son aquéllos de mayor densidad electrónica y las direcciones, aquéllas a lo largo de las cuales los átomos están más cercanos.

### 2.1.1. Esfuerzo de corte resuelto

Como hemos visto que el deslizamiento se produce en planos cristalinos y direcciones determinadas, trataremos de ver la influencia del esfuerzo aplicado al cristal en estos planos y direcciones. Para ello resolvemos la fuerza externa en su componente en la dirección de deslizamiento. Es fácil de ver que el esfuerzo de corte resuelto en el plano en cuestión y en la dirección de deslizamiento está dado por

$$\bar{\sigma} = \frac{P}{A} \cos \lambda \cos \phi$$

pues  $P \cos \lambda$  es la fuerza en la dirección de deslizamiento y  $A/\cos \phi$ , el área del plano de deslizamiento (Fig. 16).

El valor de la componente normal al plano está dado por

$$\bar{\sigma}_n = \frac{P}{A} \cos^2 \phi$$

Se ha comprobado experimentalmente que la componente normal no tiene ninguna influencia en el deslizamiento y que éste se produce a un cierto valor crítico del esfuerzo de corte

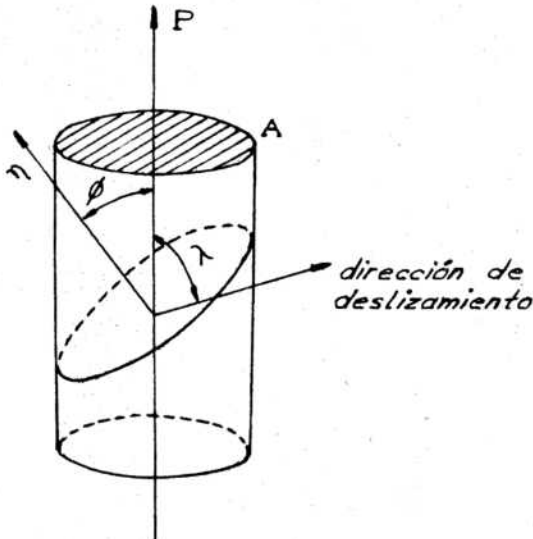


Fig. 16

resuelto en el plano. Esto se ha verificado para muchos casos, en especial para monocristales hexagonales donde sólo hay un plano de deslizamiento.

El deslizamiento se caracteriza por:

- 1) La estructura cristalina se mantiene durante el mismo.
- 2) El deslizamiento es consecutivo y no simultáneo en un plano de deslizamiento.
- 3) El deslizamiento se inicia en ciertas irregularidades características de la red cristalina.

El hecho de que el deslizamiento se produzca en planos a lo largo de direcciones cristalográficas características, aún no siendo éstas las

de máximo esfuerzo de corte resuelto en el plano, muestra que el campo cristalino es de alguna manera preservado durante el deslizamiento.

Si ocurriera un cambio de estado-sería posible pensar que el material se funde-es razonable esperar que suceda en la dirección de máximo esfuerzo. Además no hay suficiente energía entregada para justificar un proceso de fusión.

El deslizamiento simultáneo tendría lugar si el esfuerzo de corte crítico fuera el mismo en todo lugar del plano de deslizamiento. Sabemos que las fluctuaciones térmicas hacen que las alturas de las barreras de potencial, que se oponen al movimiento de los átomos, varían en forma local; por lo tanto se postula que el deslizamiento debe producirse en ciertos lugares del plano y se desarrolla en forma paulatina.

Por lo tanto los átomos se mueven consecutivamente y no simultáneamente durante el proceso de deformación en el plano. En un cierto momento de la deformación existirán, por ende, una zona deformada y otra no deformada, en el plano de deslizamiento. Al límite entre estas dos zonas le llamaremos dislocación y a la línea que lo defina línea de dislocación.

Resistencia de corte teórica. Calculemos el esfuerzo necesario para mover una fila de átomos sobre otra, como se indica en la figura 17.

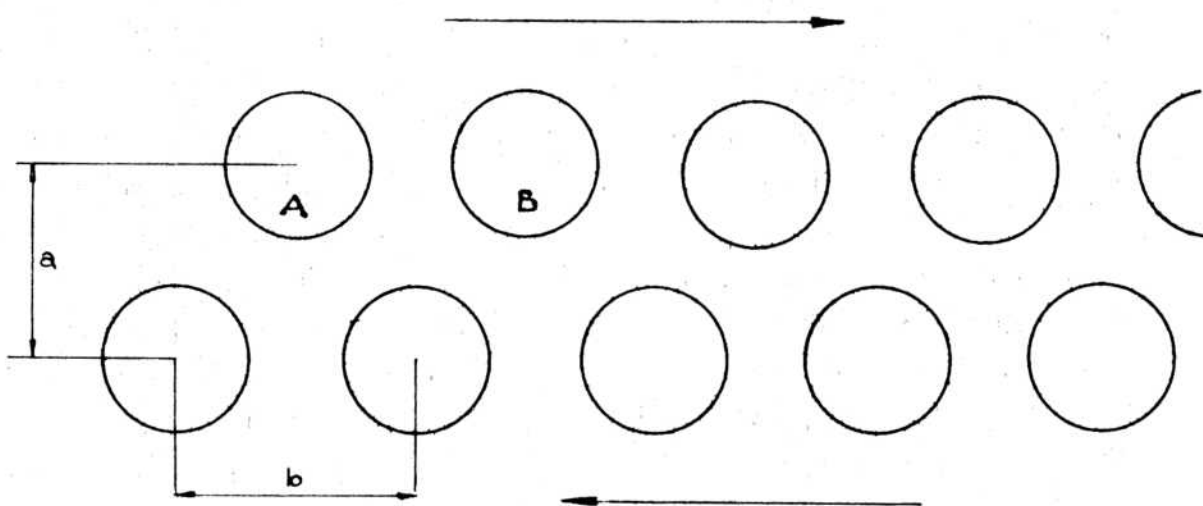


Fig. 17

Sea  $a$  el espaciado entre dos filas de átomos y  $b$  la distancia entre ellos en la dirección de deslizamiento y supongamos que cuando actúa el esfuerzo  $\tau$  el desplazamiento que se produce entre la fila superior e

inferior es  $x$ . Si se representa una relación entre la fuerza de corte y el desplazamiento de los átomos ésta debe ser aproximadamente como la de la figura 18. Se ve fácilmente que la fuerza es cero en posiciones A y B

por ser posiciones de equilibrio y también debe serlo en C por simetría (posición de equilibrio inestable en la cumbre de la barrera de potencial).

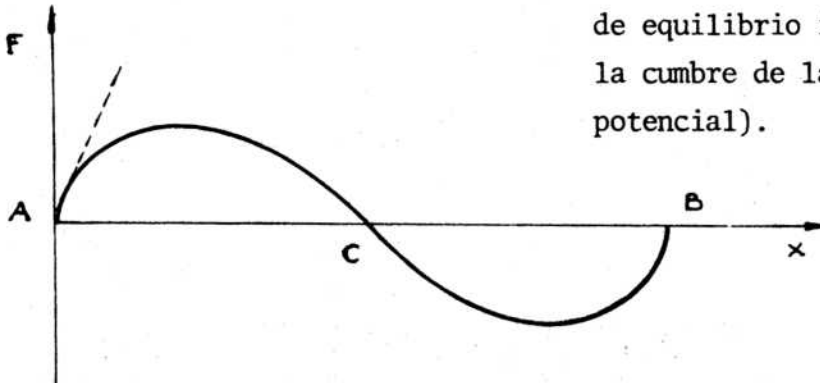


Fig. 18

Como los átomos son atraídos a posiciones de equilibrio como A y B, la fuerza de corte debe ser periódica en  $x$ , con período  $b$ . Supongamos que sea de forma sinusoidal

$$\sigma = k \operatorname{sen} \frac{2\pi x}{b} \quad (1)$$

La constante  $k$  se determina fácilmente pues la pendiente inicial debe ser igual al módulo de corte del material. Cerca del origen tenemos:

$$\sigma = \frac{k 2\pi x}{b} \quad \text{de (1)} \quad \text{y} \quad \sigma = G \frac{x}{a}$$

por la ley de Hooke.

Como ambas deben ser iguales:

$$\sigma = \frac{b}{a} \frac{G}{2\pi} \operatorname{sen} \frac{2\pi x}{b}$$

El valor crítico para el cual se inicia el desplazamiento será:

$$\sigma_{\text{crit}} = \frac{b}{a} \cdot \frac{G}{2\pi} \approx \frac{G}{2\pi} \approx \frac{G}{10}$$

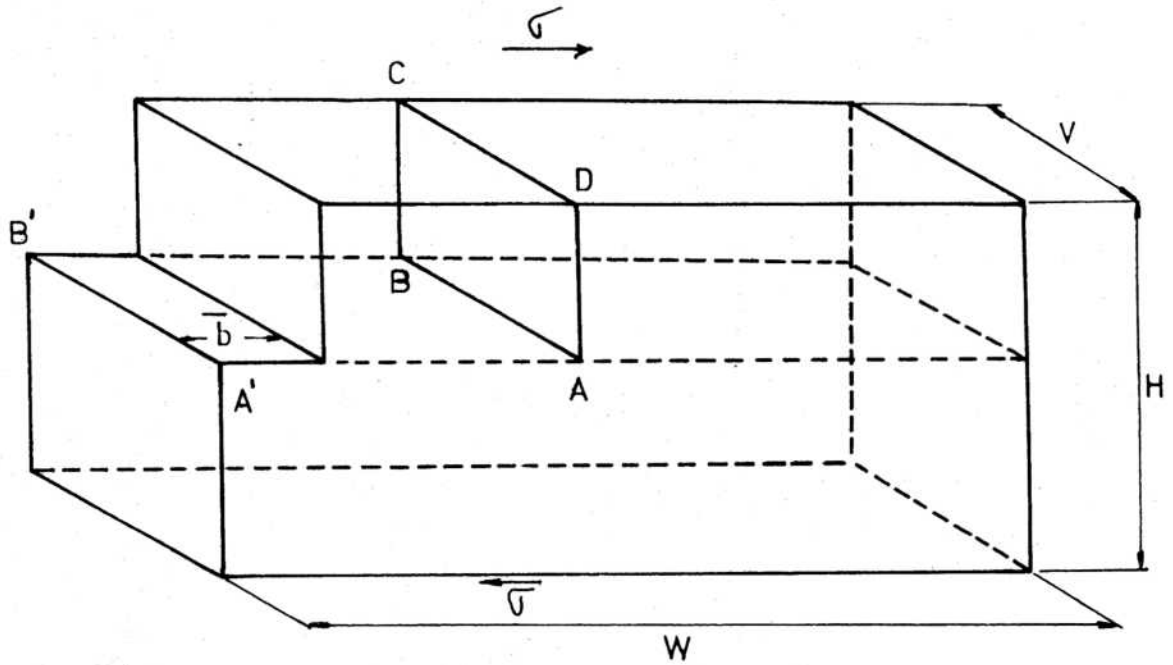
puesto que  $a \approx b$ ; con mejores aproximaciones se logra  $\sigma_{\text{crit}} \approx G/30$

Este valor es varios órdenes de magnitud mayor que los valores observados experimentalmente. Es pues imposible producir deslizamiento en cristales perfectos con los pequeños esfuerzos observados experimentalmente. Entonces concluimos que el origen del bajo valor del esfuerzo de corte crítico en relación al valor teórico es debido a que las redes son imperfectas, y en particular a la presencia de defectos lineales llamados dislocaciones.

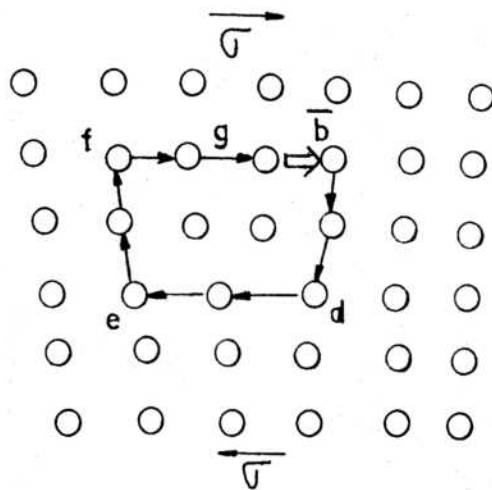
## 2.2. ESTRUCTURA Y NATURALEZA DE LAS DISLOCACIONES

### 2.2.1. Dislocación de borde

Consideremos el monocristal de la figura 19 a) y produzcamos una dislocación por deslizamiento de la sección superior un espaciado atómico a lo largo del plano de deslizamiento; puesto que no permitimos proseguir el deslizamiento a lo largo de todo el plano de deslizamiento, la configuración atómica que se obtendrá es la mostrada en la figura 19 b). El plano ABCD representa el semi-plano extra de átomos que fue insertado en la red. La línea AB es la dislocación llamada en este caso de borde. Consideremos en la figura 19 b) el circuito cdefg moviéndonos en dirección horaria igual número de espaciados atómicos hacia abajo ( $c \rightarrow d$ ), a la izquierda ( $d \rightarrow e$ ), para arriba ( $e \rightarrow f$ ) y hacia la derecha ( $f \rightarrow g$ ). Cuando el circuito se hace alrededor de una dislocación (como AB en este caso) no resulta cerrado. El vector de  $g \rightarrow c$  necesario para completar el circuito se llama vector de Burgers  $\vec{b}$  y el circuito, circuito de Burgers. Cuando éste se toma en una zona del cristal ideal o conteniendo sólo vacancias o intersticiales, el mismo resulta cerrado. También cuando se toma en la zona que comprende al semi-plano extra pero sin contener la línea de dislocación, resulta cerrado. El mismo vector de Burgers se obtiene en cualquier circuito que se tome a lo largo de la línea de dislocación AB, es decir, el vector de Burgers caracteriza a



(a)



(b)

Fig. 19. Dislocaci3n de borde

la dislocación. Es un invariante de la misma.

Como se puede ver fácilmente, la característica de una dislocación de borde reside en que es perpendicular a su vector de Burgers. En consecuencia, ambos definen un plano. Este plano así definido es el plano de deslizamiento al cual la dislocación está constreñida a moverse cuando la difusión no es posible. Puesto que el deslizamiento se ha producido en el área A'AB'B del plano de deslizamiento, la línea de dislocación separa la región deslizada de la no-deslizada del plano de deslizamiento. Esto es cierto siempre para toda dislocación, razón por la cual una línea de dislocación no puede terminar en el centro de un cristal; debe terminar en la superficie como se muestra en la figura 19 a) en los puntos A y B, o debe formar un anillo cerrado dentro del cristal. Dentro del cristal puede terminar también en superficies internas como límites de grano, o bifurcarse en otras líneas de dislocación, formando el llamado nodo de dislocaciones.

Cuando una tensión de corte apropiada se aplica sobre el cristal, la dislocación se moverá como se muestra en la figura 20. Cuando la dislocación se adelanta un vector de Burgers sólo un pequeño reajuste atómico se requerirá en la vecindad del núcleo de la dislocación. A lo largo de toda la línea de dislocación, los átomos "C" que se muestran debajo de los "B" en la figura 20 a) se mueven un vector de Burgers hacia la dirección necesaria para estar debajo de los átomos "A" como se muestra en la figura 20 b). Procediendo paso a paso, la dislocación puede abandonar el cristal como se muestra en la figura 20 c), resultando un desplazamiento de corte de la sección superior de la dislocación respecto de la sección inferior de un vector de Burgers.

El movimiento de una dislocación a través de la red como se muestra en la figura 20 es completamente diferente de lo que sería el desplazamiento de corte requerido para causar deformación plástica en un cristal ideal para el cual se requieren muy grandes tensiones. Pero en el proceso del movimiento de la dislocación sólo pequeños ajustes atómicos se requieren cerca del núcleo de la dislocación y, consecuentemente, la tensión requerida para inducir el movimiento es pequeña.

Cuando una dislocación se mueve un vector de Burgers, los ángulos de unión de los átomos en la vecindad del núcleo deben cambiar. La energía de unión de los átomos de unión covalente cambia apreciablemente con el ángulo de unión. En consecuencia, para mover dislocaciones en estructuras tales como la del diamante se requieren altas tensiones. En contraste, en

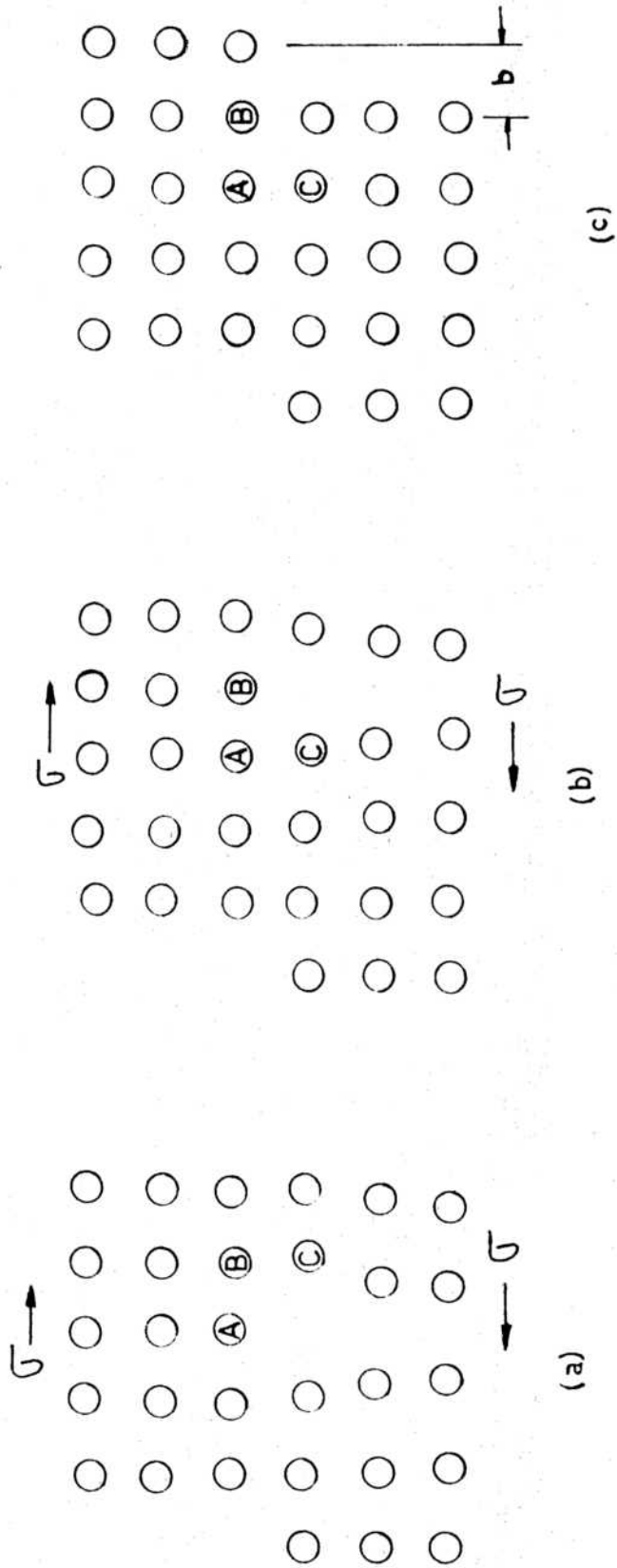


Fig. 20. Movimiento de una dislocación de borde.

cristales iónicos que están unidos por fuerzas radiales principalmente, las dislocaciones se mueven con más facilidad. En metales, donde la unión se debe a la energía de Fermi del gas de electrones, ésta es prácticamente independiente del ángulo de unión. Consecuentemente, las dislocaciones comienzan a moverse a tensiones extremadamente bajas.

Las dislocaciones no sólo dan cuenta de la baja tensión de corte necesaria para comenzar el deslizamiento sino también del hecho de que el deslizamiento se produce en un plano de deslizamiento y en una dirección de deslizamiento.

### 2.2.2. Dislocación de hélice

Si se aplica una tensión para producir la deformación mostrada en la figura 21 a), se produce una dislocación de hélice o tornillo. Si se permite el deslizamiento, por una deformación de corte, de un vector de Burgers  $b$ , sobre sólo una parte del plano de deslizamiento, digamos  $A'B'AB$ , la línea  $AB$  que delimita la región deslizada de la no deslizada es en este caso una dislocación de hélice.

La característica de una dislocación de hélice se revela haciendo un circuito de Burgers alrededor de la línea de dislocación. Usando la figura 21 b) como una guía procedemos de la siguiente manera en dirección horaria: partiendo arriba del plano de deslizamiento en el átomo  $a$  nos movemos hacia abajo dos átomos, hasta  $b$ , a la izquierda desde  $b$  hacia  $c$ , para arriba desde  $c$  hacia  $d$  y luego para la derecha desde  $d$  hasta  $e$ . El circuito no se cierra y el vector de  $e$  a  $a$  es el vector de Burgers  $b$ . Mientras en la dislocación de borde la línea de dislocación resultó perpendicular al vector de Burgers, en la <sup>de</sup> hélice es paralela.

Contrariamente a la dislocación de borde, la de hélice no tiene definido un plano de deslizamiento, por ser su vector de Burgers paralelo a la línea de dislocación. Es así que una dislocación de este tipo puede cambiar de plano de deslizamiento durante su movimiento cuando las condiciones sean favorables, es decir, ésto será función del esfuerzo resuelto en los distintos planos de deslizamiento del cristal. Este cambio de plano de deslizamiento se denomina deslizamiento cruzado y veremos más adelante que es muy importante para estudiar distintos fenómenos plásticos.

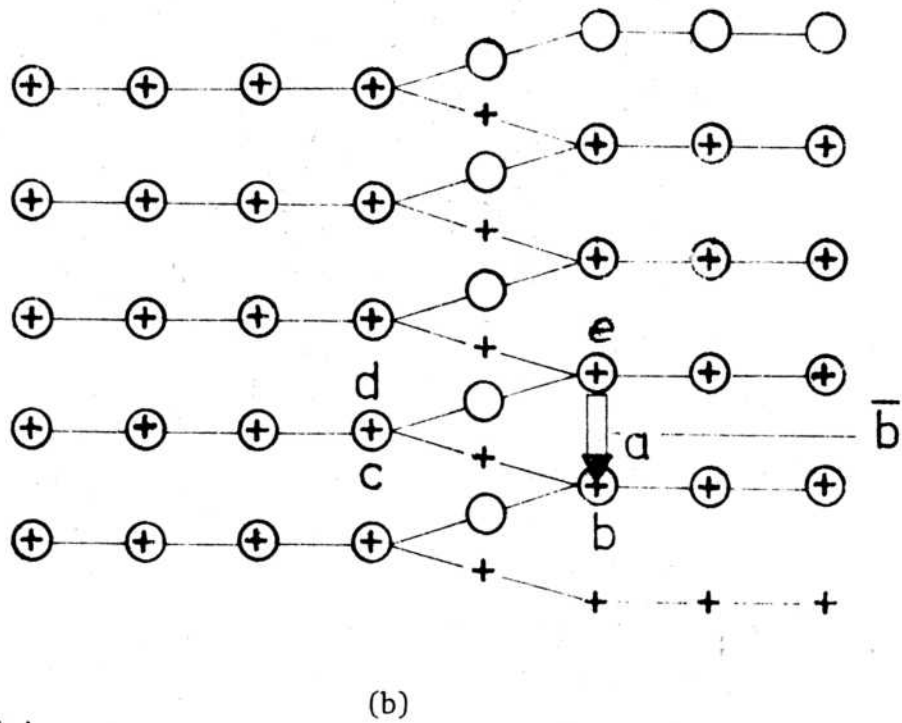
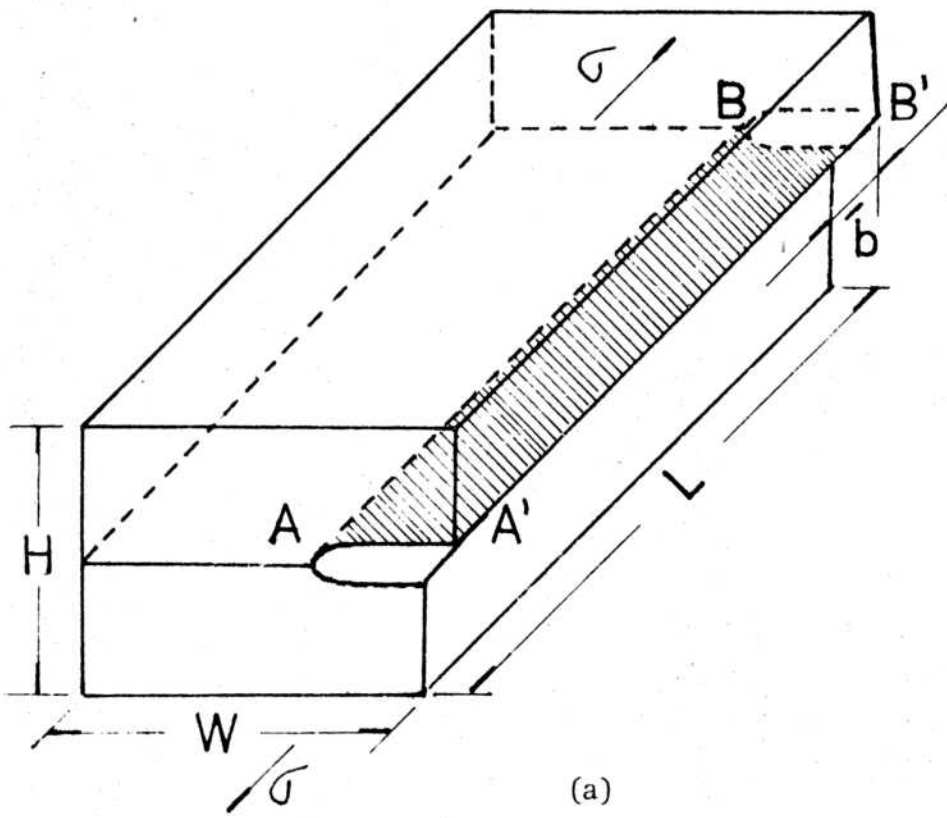
### 2.2.3. Dislocaciones generalizadas

La figura 22 a) muestra una dislocación general. El deslizamiento fue inducido en la región rayada del plano de deslizamiento solamente hasta la línea ABCD. Esta línea que separa la zona deslizada de la no deslizada es la línea de dislocación. Para revelar ésto se puede tomar un circuito de Burgers alrededor de la línea desde A hasta D. Dondequiera que se tome el circuito el vector de Burgers,  $\vec{b}$ , será siempre el mismo como se ha identificado en la figura 22 b). El segmento de línea AB es perpendicular al vector de Burgers,  $\vec{b}$ ; es por lo tanto una dislocación de borde. El segmento CD, sin embargo, es paralelo al vector de Burgers; en consecuencia es una dislocación de hélice. Entre B y C la línea de dislocación tiene ambas componentes: borde y hélice como se muestra en la figura 22 b).

En la figura 23 se muestran 2 tipos de dislocaciones: positivas y negativas. Bajo la tensión aplicada que se muestra en la figura, la dislocación positiva se mueve hacia la derecha mientras la negativa lo hace a la izquierda. Si dislocaciones de distinto signo están en el mismo plano de deslizamiento, la energía por deformación elástica del cristal disminuye si ellas se combinan aniquilándose. Por lo tanto dislocaciones con distinto signo se atraen mutuamente. Por el contrario dos dislocaciones del mismo signo si se juntan aumentan dicha energía; en consecuencia las dislocaciones de igual signo se repelen.

Si la figura 23 se invierte, el signo de las dislocaciones cambiará. Por lo tanto el signo de la dislocación tiene valor relativo a una orientación fija.

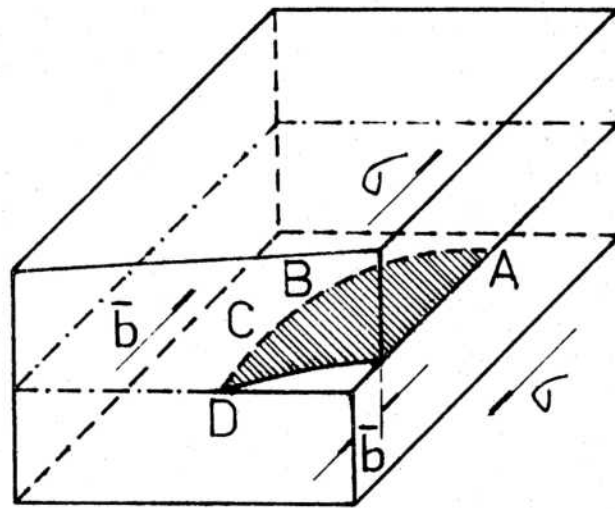
Supongamos que introducimos el anillo de dislocación cuadrado de la figura 24 por desplazamiento de corte del prisma, arriba del anillo, un vector de Burgers en la dirección de deslizamiento. La dirección positiva de la línea de dislocación será tomada desde A a B a C a D a A. Toda la línea tiene el mismo vector de Burgers,  $\vec{b}$ . Pero el signo de la línea debe ser entonces tomado como se muestra en la figura 24. Por esta convención el vector de Burgers de una dislocación es constante a lo largo de la línea de dislocación. En general las dislocaciones en un cristal real forman una malla o red tridimensional. En algunas circunstancias forman ordenamientos bidimensionales (borde tilt o twist). Los puntos de unión de segmentos de dislocación de las mallas como el mostrado en la figura 25 se conocen como nodos. Los vectores de Burgers se obtuvieron



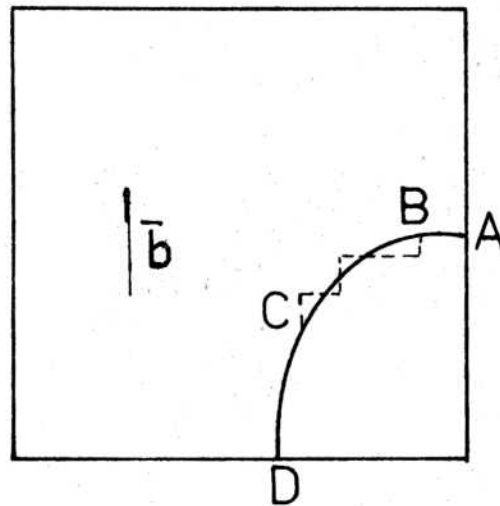
(b) Vista de un plano de deslizamiento.

0 átomos por arriba del plano de deslizamiento  
 + Átomos por debajo del plano de deslizamiento

Fig. 21. Dislocación de hélice

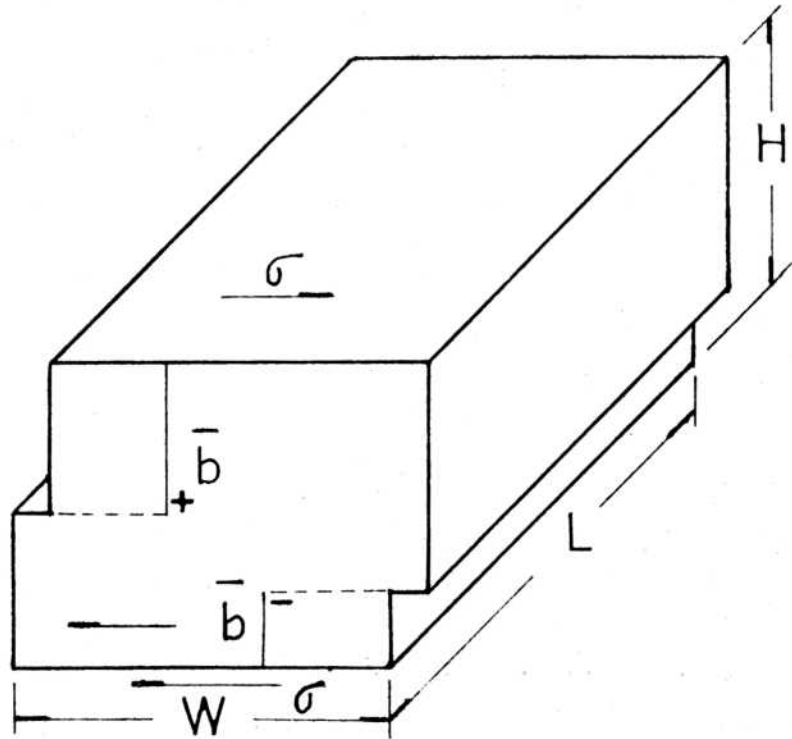


(a)

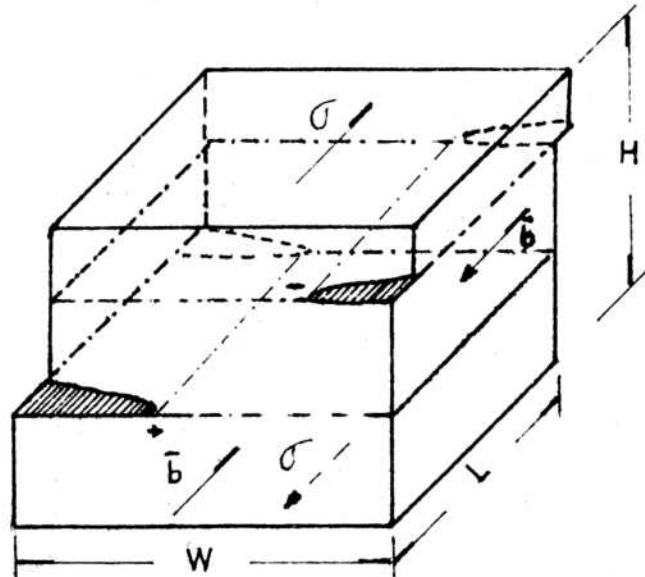


(b)

Fig. 22. Una dislocación general.



(a) Dislocaciones de borde positiva y negativa.



(b) Dislocaciones de hélice positiva y negativa.

Fig. 23. Dislocaciones positivas y negativas.

mirando a lo largo de AN, NC y NB. El vector,  $\vec{b}_1$ , se refiere a la diferencia de deslizamiento entre las regiones "a" y "c". Pero  $\vec{b}_2 + \vec{b}_3$  también se refiere a esa diferencia. Por lo tanto  $\vec{b}_1 = \vec{b}_2 + \vec{b}_3$ .

Si se adopta la convención de Frank, todos los vectores de Burgers se determinan mirando hacia el nodo. En ese caso los signos de  $\vec{b}_2$  y  $\vec{b}_3$  serán negativos. Entonces, mirando hacia el nodo  $\sum \vec{b}_i = 0$ .

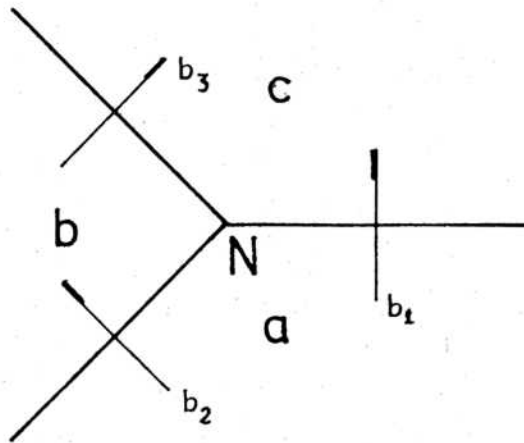
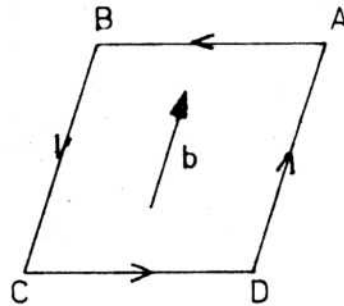


Fig. 25

- AB - Disl. borde positiva
- BC - " hélice negativa
- CD - " borde "
- DA - " hélice positiva

Fig. 24



### 2.3. FUERZA SOBRE UNA DISLOCACION

Usaremos el principio de los trabajos virtuales para calcular la fuerza  $F$ , por unidad de longitud de una dislocación, como resultado de una tensión de corte,  $\tau$ , que actúa en la dirección del vector de Burgers. Como se muestra en la figura 19, la dislocación se mueve en la dirección de  $W$  bajo la acción de la tensión. Aunque se mueve en la dirección de la tensión y del vector de Burgers, es más significativo

notar que se mueve en el plano de deslizamiento y en la dirección normal a su longitud. Puesto que la fuerza por unidad de longitud es  $F$ , la longitud  $L$  y la distancia recorrida para atravesar el cristal  $W$ , el trabajo efectuado es  $FLW$ . Este trabajo es hecho por la tensión  $\sigma$ , actuando sobre el área  $LW$ , y la fuerza  $\sigma LW$  actúa sobre la distancia  $b$  cuando la dislocación atraviesa el cristal. Por lo tanto,  $FLW = \sigma WLb$  ó

$$F = \sigma b \quad (2)$$

actuando normalmente a la línea de la dislocación.

La fuerza actuante sobre una dislocación de hélice puede determinarse por el mismo procedimiento. Nuevamente sólo la componente de la tensión de corte,  $\sigma$ , en la dirección del vector de Burgers causa deformación, como se muestra en la figura 21. La dislocación de hélice sin embargo se mueve a ángulo recto respecto al vector de Burgers, esto es, normal a sí misma. Nuevamente se obtiene la ecuación (2). En consecuencia, la ec. (2) da, en general, la fuerza actuante normal a una dislocación forzando a ésta a moverse en el plano de deslizamientos. Y, por lo tanto, en general, los segmentos de dislocaciones sobre los que actúan una tensión de corte sobre el plano de deslizamiento en la dirección del vector de Burgers, se mueven en su plano de deslizamiento en una dirección que es normal a la línea de dislocación.

#### 2.4. CAMPO DE TENSIONES ALREDEDOR DE UNA DISLOCACION

Las dislocaciones son líneas que representan el núcleo de deformaciones internas del cristal. Estas deformaciones y sus campos de tensiones asociados se mueven con la dislocación. En este sentido la teoría de dislocaciones describe el comportamiento plástico de materiales cristalinos en términos de la teoría de elasticidad aplicada a campos de tensión-deformación internos, estáticos y móviles.

Aunque el cálculo riguroso para determinar los campos de fuerza de las dislocaciones es bastante complicado, se puede obtener el correspondiente a una dislocación de hélice mediante una aproximación simple. Como se ha ilustrado en la figura 21, una dislocación de hélice consiste en una rampa espiral de átomos que avanza un vector de Burgers por circuito alrededor de la dislocación. Esto se muestra también en la figura 26, para una

dislocación de hélice a lo largo del eje Z. Usando coordenadas cilíndricas es inmediato ver que todas las deformaciones son nulas excepto  $\epsilon_{\theta z}$  la cual es

$$\epsilon_{\theta z} = \frac{b}{2\pi r} \quad (3)$$

Para  $r \geq b$ , se aplica la ley de Hooke y

$$\sigma_{\theta z} = \frac{Gb}{2\pi r} \quad (4)$$

donde G es el módulo de corte de elasticidad. Por simplicidad se supondrá isotropía elástica. Las tensiones de corte alrededor de la dislocación de hélice resultan, en consecuencia, inversamente proporcionales a la distancia del núcleo de la dislocación.

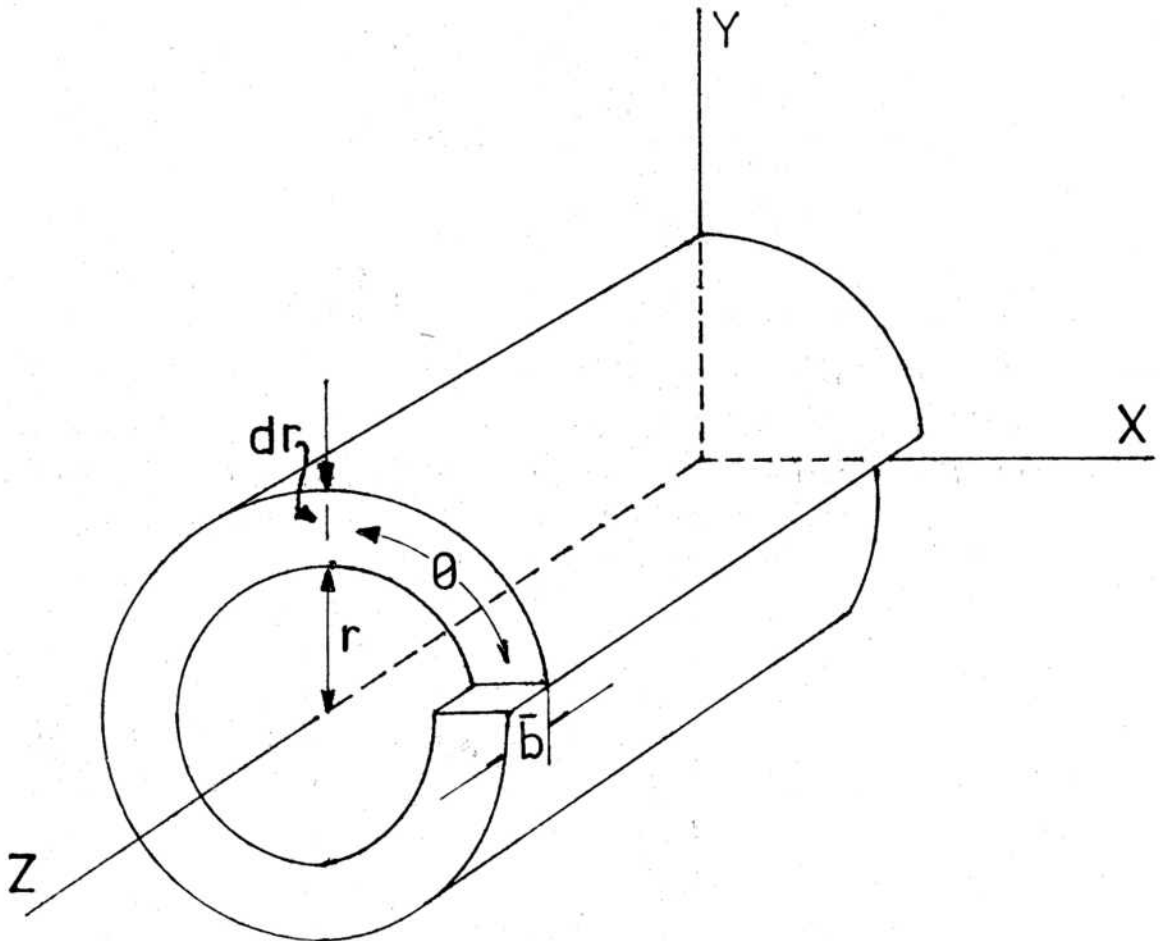


Fig. 26

Para  $r \leq b$  la ley de Hooke no se aplica y se requiere un análisis muy complejo para definir los detalles en el núcleo. Tal conocimiento detallado, sin embargo, escapa a los fines de este curso y no serán considerados aquí.

Debido a la simetría cilíndrica del problema el campo de fuerza de una dislocación de hélice no depende del ángulo  $\theta$ .

Por el hecho de que solamente las componentes tangenciales del esfuerzo son distintas de cero, las dislocaciones de hélice interactúan con deformaciones de corte.

En coordenadas cartesianas las componentes del esfuerzo son:

$$\sigma_{xx} = \sigma_{yy} = \sigma_{zz} = \sigma_{xy} = 0 \quad (5)$$

$$\sigma_{zx} = -\frac{Gb}{2\pi r} \sin\theta = -\frac{Gb y}{2\pi(x^2 + y^2)} \quad (6)$$

$$\sigma_{zy} = \frac{Gb}{2\pi r} \cos\theta = \frac{Gb x}{2\pi(x^2 + y^2)} \quad (7)$$

El campo de tensiones alrededor de una dislocación de borde es un poco más complicado de determinar. Nos limitaremos a reproducir aquí los resultados. Para una dislocación de borde que se encuentra a lo largo del eje Z, las tensiones en coordenadas polares son:

$$\sigma_{rr} = \sigma_{\theta\theta} = -\frac{Gb \sin\theta}{2\pi(1-\mu)r} \quad (8)$$

$$\sigma_{r\theta} = \frac{Gb \cos\theta}{2\pi(1-\mu)r} \quad (9)$$

donde  $\mu$  es el módulo de Poisson, y por

$$\sigma_{xx} = -\frac{Gb}{2\pi(1-\mu)} \cdot \frac{y(3x^2 + y^2)}{(x^2 + y^2)^2} \quad (10)$$

$$\sigma_{yy} = \frac{Gb}{2\pi(1-\mu)} \cdot \frac{y(x^2 - y^2)}{(x^2 + y^2)^2} \quad (11)$$

$$\sigma_{zz} = \mu(\sigma_{xx} + \sigma_{yy}) \quad (12)$$

$$\sigma_{xy} = \frac{Gb}{2\pi(1-\mu)} \cdot \frac{x(x^2 - y^2)}{(x^2 + y^2)^2} \quad (13)$$

en coordenadas cartesianas. Las ecuaciones 8 y 9 muestran que el campo de tensiones alrededor de una dislocación de borde también varía inversamente proporcional a la distancia del núcleo de la dislocación. Las ecuaciones 10 a 13 muestran que alrededor de una dislocación de borde hay presente tensiones dilatacionales. Por lo tanto las dislocaciones de borde interactúan con centros de deformación volumétricos así como con deformaciones de corte mientras las dislocaciones de hélice solo interactúan con deformaciones de corte.

## 2.5. ENERGIA DE DISLOCACIONES

La energía de deformación de la red debida a la presencia de dislocaciones se conoce como energía de la dislocación. Consideraremos la geometría de la figura 26 para calcular la energía de una dislocación de hélice de 1 cm de longitud. Dado que la tensión y la deformación de corte están dados por las ecuaciones 4 y 3 la energía de deformación por unidad de volumen a la distancia  $r$  desde el núcleo de la dislocación está dada por:

$$\frac{d\mathcal{J}_h}{dv} = \frac{1}{2} \sigma_{\theta z} \epsilon_{\theta z} = \frac{1}{2} \frac{Gb^2}{4\pi^2 r^2} \quad (14)$$

donde  $\mathcal{J}_h$  es la energía total por unidad de longitud de la dislocación de

hélice. De la figura 26 surge que el elemento de volumen es  $dV = 2\pi r dr$ , por lo tanto

$$d\mathcal{T}_h = \frac{1}{2} \frac{G b^2}{4\pi^2 r^2} 2\pi r dr = \frac{G b^2}{4\pi} \frac{dr}{r} \quad (15)$$

La ecuación 15 se basa en la ley de Hooke, la cual no es válida para  $r \ll b$ , de modo que la integral se escribe:

$$\mathcal{T}_h = \frac{G b^2}{4\pi} \int_b^{r_c} \frac{dr}{r} + \mathcal{T}_{hc} = \frac{G b^2}{4\pi} \ln \frac{r_c}{b} + \mathcal{T}_{hc} \quad (16)$$

donde  $r_c$  es el radio del cristal y  $\mathcal{T}_{hc}$  es la energía por unidad de longitud del núcleo desde  $r=0$  hasta  $r=b$ . En consecuencia la energía de línea de dislocación no tiene un único valor pues depende del radio del cristal,  $r_c$ . Pero puesto que el radio del cristal entra en la expresión de la energía en un término logarítmico, grandes incrementos de  $r_c$  producirán solo pequeños cambios en  $\mathcal{T}_s$ . Por otra parte, en un cristal real las dislocaciones de signo opuesto cancelan sus campos de tensiones a grandes distancias de sus núcleos. Es por ello que  $r_c$  se puede aproximar por el valor del espaciado medio entre dislocaciones, es decir,  $r_c \approx 10^5 b$ .

La energía del núcleo de la dislocación es difícil de calcular. Puesto que el núcleo representa una región de desorden muy severo de átomos, Bragg sugirió que la energía del mismo podría estimarse como el producto del número de átomos por unidad de longitud en el núcleo por el calor latente de fusión. Cálculos más sofisticados basados en extensiones del comportamiento elástico a grandes deformaciones sugieren:

$$\mathcal{T}_{hc} \approx \frac{G b^2}{4\pi} \cdot 2$$

En consecuencia

$$\mathcal{T}_h \approx \frac{G b^2}{4\pi} \left\{ \ln \frac{r_c}{b} + 2 \right\} \approx \frac{G b^2}{2} \quad (17)$$

y por lo tanto

$$\mathcal{T}_{hc} \approx \frac{\mathcal{T}_h}{\mathcal{T}} \quad (18)$$

Por medio de una técnica análoga que implica un análisis más complicado se llega a la siguiente expresión para la energía de una dislocación de borde:

$$\mathcal{T}'_b = \frac{\mathcal{T}_h}{(1-\mu)} \quad (19)$$

Friedel ha demostrado que la contribución a la entropía configuracional y de vibración debido a las dislocaciones es muy pequeña. Consecuentemente, la energía libre de una línea de dislocación difiere insensiblemente de la energía de la línea. Entonces la probabilidad de formar una línea de dislocación de longitud  $l$  como resultado de fluctuaciones térmicas está dada por:

$$\exp\left(-\frac{\mathcal{T}'_l}{kT}\right)$$

donde

$$\mathcal{T}'_l \approx \frac{G b^2}{2} l$$

Tomando valores característicos de  $G \approx 4 \times 10^{11}$  dy/cm<sup>2</sup>,  $b \approx 2 \times 10^{-8}$  cm y  $l=1$ , la probabilidad de formar una línea de dislocación de 1 cm es

$$\exp\left(-\frac{6 \times 10^{11}}{T}\right)$$

donde  $k$ , la constante de Boltzman, vale  $1.4 \times 10^{-16}$  ergs/°K.

Es evidente que las dislocaciones no pueden entonces formarse en razón de las vibraciones térmicas y que deben producirse en el cristal durante su formación o como resultado de los esfuerzos de corte aplicados. Como la tensión de corte necesaria para producir dislocaciones en un cristal ideal

se aproxima a los valores teóricos de tensiones de corte para deslizamiento en tales casos, las dislocaciones sólo se pueden formar en puntos de alta concentración de tensiones, en superficies, bordes de grano, precipitados u otras discontinuidades.

### Regla de Frank

De los cálculos que se han realizado para obtener la energía de una dislocación y cuyos resultados se han discutido más arriba, se puede observar que ésta depende de un solo parámetro que es el vector de Burgers  $\vec{b}$ . Los demás factores son constantes para un mismo material. Es así que la energía de las dislocaciones es proporcional al cuadrado de sus vectores de Burgers respectivos. Esta regla se utiliza en todos los casos en que es necesario conocer las energías de varias dislocaciones del cristal para deducir sus posibilidades de combinación o disociación.

Aunque la energía de una línea de dislocación larga, de gran radio de curvatura, puede usualmente ser aproximada por el valor dado por la ec. 17, la dislocación puede ocasionalmente tener energías menores dependiendo de su entorno, su longitud y su radio de curvatura. Cuando una dislocación se aproxima a la superficie del cristal, su energía obviamente decrece; por lo tanto dislocaciones cercanas a la superficie son atraídas por ésta.

Un anillo de dislocación de radio  $r$  tiene un campo de tensiones despreciable a distancias mayores que aproximadamente  $2r$  del núcleo debido a la cancelación mutua de las tensiones originadas en los segmentos positivos y negativos de la dislocación. Consecuentemente su energía es aproximadamente

$$2 \pi r \gamma_r \approx 2 \pi r \frac{G b^2}{4 \pi} \left\{ \ln \frac{2r}{b} + 2 \right\} \quad (20)$$

la cual es apreciablemente menor que la dada por la ec. 17 para una dislocación recta cuando  $r \ll r_c$ .

Kinks y jogs como los mostrados en la fig.27 tienen solamente la energía del núcleo aproximadamente, pues sus campos de tensiones se extienden solo hasta  $r_c = b$ .

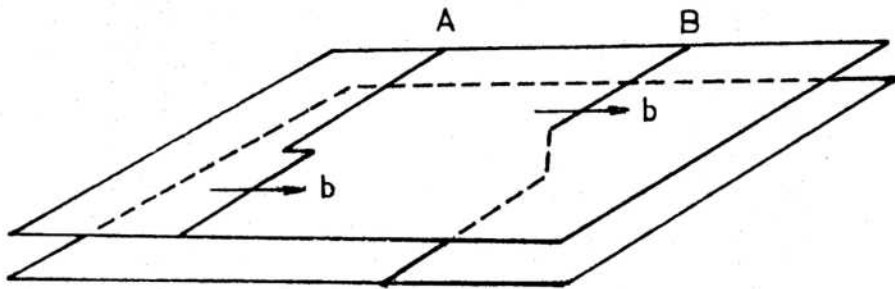


Fig. 27 A. Kink B. Jog

## 2.6. TENSION DE LINEA DE LA DISLOCACION

La energía de una dislocación de longitud  $l$  está dada por:

$$U = \mathcal{T}l \quad (21)$$

donde  $\mathcal{T}$  es la energía por unidad de longitud. Por lo tanto hay una tensión de línea igual a

$$-\frac{dU}{d\lambda} = -\mathcal{T} \quad (22)$$

que actúa a lo largo de la línea de dislocación tratando de acortarla. Consecuentemente, una línea de dislocación es como un resorte estirado que tiene una fuerza interna que actúa tratando de acortar el resorte. En consecuencia, las dislocaciones que tienen libertad de movimiento siempre tienen segmentos rectos entre puntos de anclaje cuando están bajo tensio-

nes nulas.

Si  $r$  no es muy pequeño, un anillo de dislocación como el que se muestra en la figura 28 tiene energía

$$U = 2\pi r \mathcal{T} \quad (23)$$

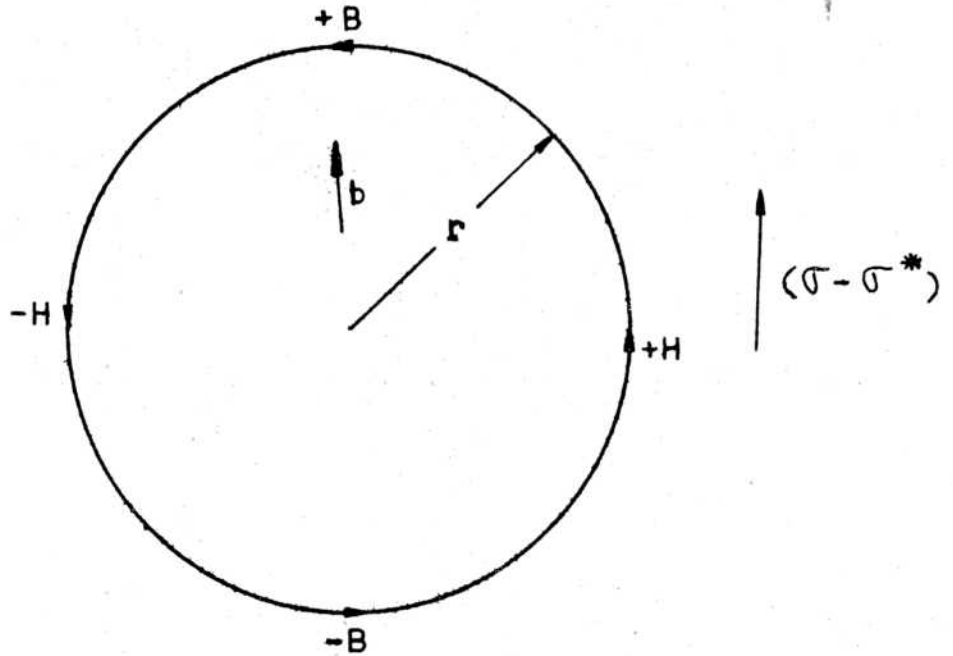


Fig. 28

si se desprecian las pequeñas diferencias en energía entre una dislocación de hélice (H) y una de borde (B). En ausencia de tensiones la energía  $U$  decrecería a cero y la dislocación se anularía como resultado de atracciones mutuas entre las dislocaciones positivas y negativas de borde y de hélice, comprimiendo el anillo. Para mantener el anillo es necesario aplicar una tensión. Sea la tensión de corte en el plano de deslizamiento en la dirección del vector de Burgers  $\sigma - \sigma^*$  donde  $\sigma$  es la tensión de corte aplicada y  $\sigma^*$  la tensión local interna opuesta (las razones para su existencia son el campo de tensiones debido a otras dislocaciones vecinas, etc-). Para determinar el radio de curvatura de equilibrio del anillo bajo el campo de tensiones  $(\sigma - \sigma^*)$  usaremos el principio de los trabajos virtuales. El cambio en la energía de línea obtenido cuando el radio de curvatura crece desde el valor de equilibrio  $r$  a  $r+dr$  es:

$$dU = 2\pi \mathcal{T} dr \quad (24)$$

El trabajo realizado por la tensión  $(\sigma - \sigma^*)$  al incrementar el radio en  $dr$  es igual a la fuerza  $(\sigma - \sigma^*)b$  por el área que ha barrido la dislocación, o sea:

$$dW = (\sigma - \sigma^*) b 2\pi r dr \quad (25)$$

Puesto que este trabajo se convierte en energía de la línea que aumenta su longitud, será  $dW = dU$  y, entonces, en equilibrio:

$$(\sigma - \sigma^*) = \frac{\gamma}{br} \quad (26)$$

Entonces para  $(\sigma - \sigma^*)$  nulo,  $r = \infty$  y por lo tanto la dislocación será una línea recta. Mientras mayor sea la tensión  $(\sigma - \sigma^*)$  menor será el radio de curvatura.

## 2.7. FORMACION Y MULTIPLICACION DE DISLOCACIONES

La energía libre de un cristal que contiene dislocaciones es mayor que la de un cristal perfecto ya que si bien la entropía del sistema aumenta al introducir la dislocación, el aumento de la energía interna es mucho mayor. Esto es justamente lo contrario de lo que ocurre con los defectos puntuales.

Es decir, es imposible tener un cristal sin defectos puntuales pero se podría tenerlo sin dislocaciones ya que el sistema sería más estable, aunque en la práctica no se consiguen cristales sin dislocaciones. La densidad de dislocaciones en un metal bien recocido es del orden de  $10^6 - 10^8 \text{ cm}^{-2}$  y en un material deformado  $10^{10} - 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ . En semiconductores se puede llegar a densidades tan bajas como  $100 \text{ d/cm}^2$ . La pregunta es, entonces, porqué se introducen las dislocaciones en un cristal?

Lo más obvio es suponer un accidente en el crecimiento. Por ejemplo dos cristales que crecen con una pequeña desorientación. La única forma de unir los filos atómicos, como se ve en la figura 10 es mediante una pared de dislocaciones de borde.

Otro motivo es la formación durante el proceso de solidificación debido a la microsegregación.

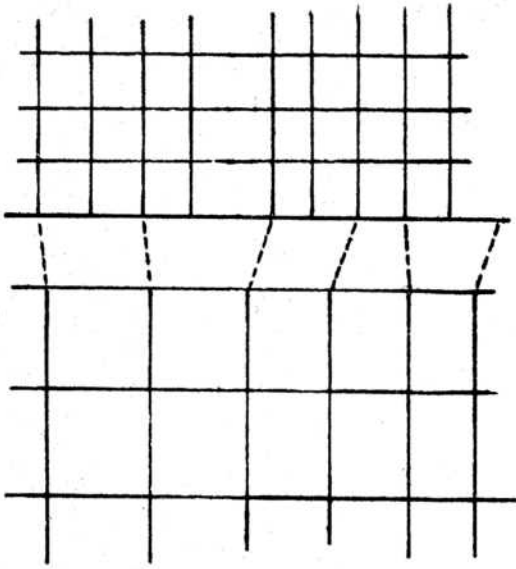


Fig. 29

La microsegregación implica la segregación de impurezas hacia ciertas regiones preferenciales, con el consecuente enriquecimiento de las mismas. Como consecuencia directa dos cristales tienen parámetros reticulares distintos.

La forma de unir los dos cristales se ve favorecida energéticamente cuando sucede como en la figura 29 creando una cantidad de dislocaciones. De esta forma se introducen del orden de  $10^6 - 10^8$  d/cm<sup>2</sup>.

Una tercera contribución es por condensación de vacancias. Si recocemos un cristal a alta temperatura y luego templamos con una alta velocidad de templado, como a alta temperatura hay una gran concentración de vacancias, al templar nos encontramos con una supersaturación de vacancias que pueden desaparecer en los bordes de grano o en la superficie, pero en general esto requiere recorrer una gran distancia. Es más favorable que se unan formando pozos o discos de vacancias y si el disco es suficientemente grande colapsa para formar un anillo de dislocaciones.



El anillo puede deslizarse para arriba o abajo, y puede trepar para lo cual se necesita la llegada de nuevas vacancias.

Después de recocer un material, hay ordenamiento de dislocaciones arreglándose en una red tridimensional. Esta se comporta como una red de fibras de goma. La red trata de contraerse pues así se gana energía. Si bien se ganaría energía sacando la red de dislocaciones se necesita gran energía local para sacar cada trozo de dislocación. Estamos en un estado metaestable. Existe un mínimo relativo de energía ya que el mínimo absoluto sería un cristal sin dislocaciones.

### 2.7.1. Dislocaciones ancladas en puntos. Fuente de Frank y Read

Una dislocación libre se mueve perpendicularmente a sí misma bajo la acción de una tensión  $(\sigma - \sigma^*)$  que actúa en el plano de deslizamiento en la dirección de vector de Burgers. Si el movimiento de la dislocación es impedido en ciertos puntos a lo largo de su longitud ella se curvará como se muestra en la figura 30 entre los puntos de anclaje. Estos puntos pueden ser: nodos, jogs en dislocaciones de hélice, puntos donde el bosque de dislocaciones intersecta al plano de deslizamiento, precipitados finos, etc.

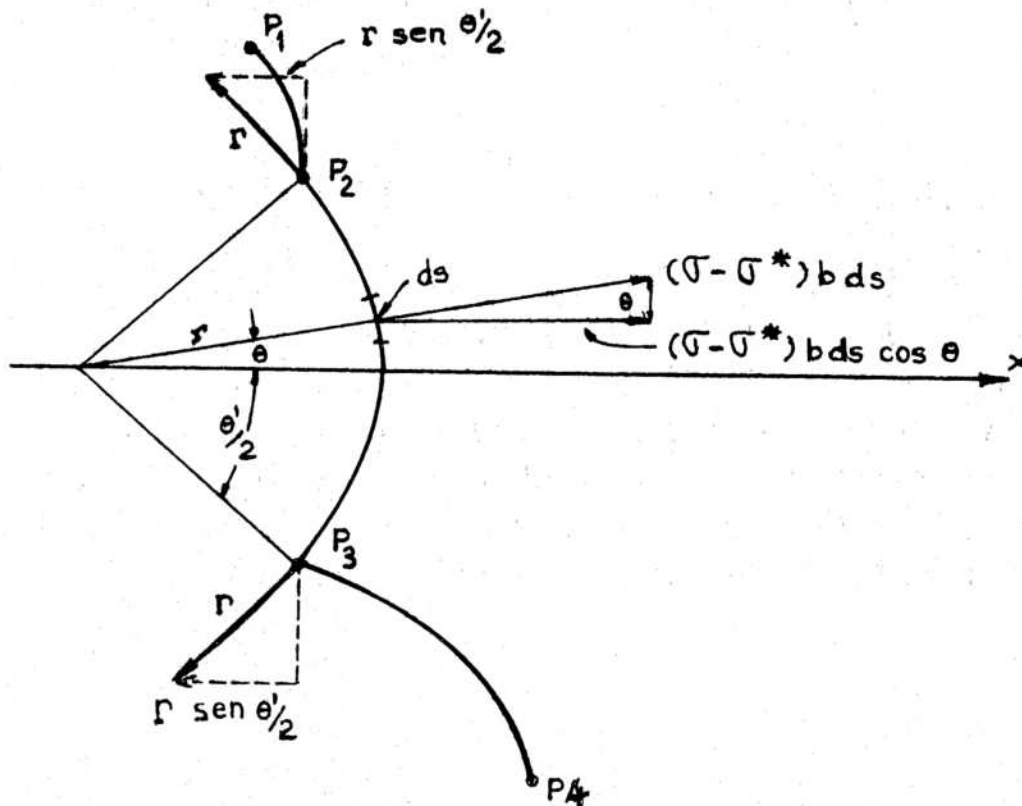


Fig. 30

Es fácil mostrar que el radio de curvatura de cada arco es el mismo dado por la ec. 26 independientemente de la distancia entre los puntos. Las dos fuerzas que actúan sobre el segmento de arco, extendido desde  $-\theta'/2$  hasta  $+\theta'/2$  son: la tensión de línea,  $T'$ , y las fuerzas provenientes de la tensión  $(\sigma - \sigma^*)$ . La componente en la dirección x de la tensión de línea es:

$$F_{1x} = -2 T' \text{sen } \theta'/2$$

y la componente de la fuerza debida a la tensión  $(\sigma - \sigma^*)$  que actúa sobre el segmento ds en la dirección X es

$$(\sigma - \sigma^*) b \cos \theta ds$$

La fuerza total en la dirección X debida a la tensión  $(\sigma - \sigma^*)$  es

$$\begin{aligned} F_{2x} &= \int_{-\theta'/2}^{\theta'/2} (\sigma - \sigma^*) b \cos \theta ds = (\sigma - \sigma^*) br \int_{-\theta'/2}^{\theta'/2} \cos \theta d\theta = \\ &= (\sigma - \sigma^*) br 2 \text{sen } \theta'/2 \end{aligned}$$

pudiendo considerarse el radio de curvatura constante sobre el pequeño rango  $-\theta'/2 \leq \theta \leq \theta'/2$ . Por lo tanto, en condiciones de equilibrio ( $F_{1x} + F_{2x} = 0$ ) y se obtiene la ec. 26.

La formación de un gran número de dislocaciones sobre un rango pequeño de planos de deslizamiento puede alcanzarse por generación sucesiva de dislocaciones en puntos de concentración de tensiones, por multiplicación de dislocaciones por deslizamiento cruzado o por operación del mecanismo de Frank y Read.

La figura 31 muestra el funcionamiento de una fuente de Frank y Read. El segmento de dislocación A entre los puntos nodales  $P_1$  y  $P_2$  de una red de dislocaciones es una línea recta ( $r = \infty$ ) bajo un campo de tensiones nulo. Cuando la tensión crece, el radio de curvatura decrece como lo indica la ec. 26. A medida que la tensión crece éste pasa por un mínimo y crece

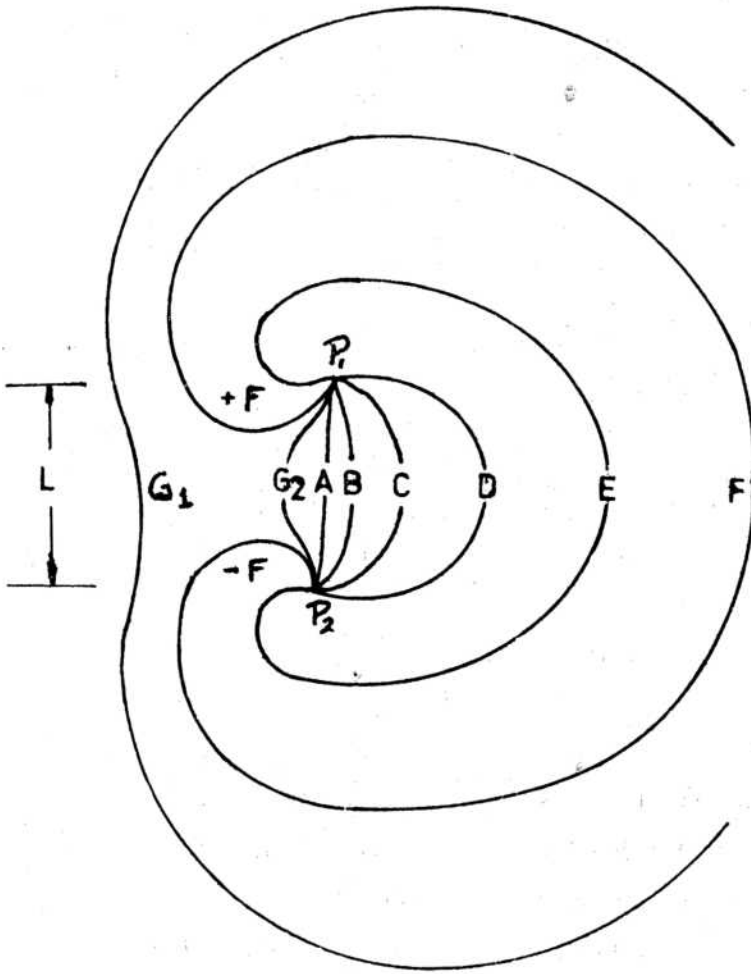


Fig. 31

nuevamente como resultado de la geometría inducida por tener la dislocación anclada en los puntos  $P_1$  y  $P_2$ . La máxima tensión requerida para operar una fuente de Frank y Read es la tensión crítica

$$(\sigma - \sigma^*)_c = \frac{\sigma'}{b L/2} \quad (27)$$

La dislocación continúa moviéndose normal a sí misma dando un estadio como el F por ejemplo; cuando el movimiento continúa, los segmentos de dislocación  $+F$  y  $-F$  de signo opuesto se anulan recombiniéndose, formándose las dislocaciones  $G_1$  y  $G_2$ . Mientras el anillo  $G_1$  está ahora libre para moverse en el cristal,  $G_2$  puede repetir el proceso. Por lo tanto una sola fuente activa puede

producir innumerables dislocaciones, al menos hasta que la tensión  $\sigma^*$  sea lo suficientemente grande para impedir la posterior operación de la fuente. Las fuentes para las que  $(\sigma - \sigma^*)L$  sea mayor operarán primero. En consecuencia, el número de fuentes operantes a un nivel dado de tensiones dependerá de la distribución de los tamaños de las fuentes ( $L$ ) y de la tensión interna ( $\sigma^*$ ).

Orowan aplicó los conceptos de las fuentes de Frank y Read con modificaciones apropiadas a la teoría del endurecimiento de aleaciones, por precipitación. Los puntos llenos de la figura 32 representan precipitados duros incoherentes a través de los cuales las dislocaciones no pueden pasar. Si, como es lo usual en las aleaciones endurecidas por precipitación, el módulo de elasticidad del precipitado es mayor que el de la matriz, la

energía de la dislocación crecerá cuando la dislocación se aproxima a cada partícula. Por lo tanto no penetrará en el precipitado. Cuando la tensión  $(\sigma - \sigma^*)$  crece la primera dislocación se curvará entre las partículas como se muestra en la fig. 32 b). Y cuando

$$(\sigma - \sigma^*)_c = \frac{\sigma}{b L_m/2} \quad (28)$$

los segmentos positivos y negativos de los anillos adyacentes coalescerán permitiendo que la dislocación prosiga su movimiento; la ec. 28 entonces indica que la tensión de fluencia de una aleación endurecida por precipitación crecerá a medida que la distancia media entre las partículas dispersas disminuye, esto es, para dispersiones más finas. Los anillos de dislocación cerrados, dejados atrás, proveen mayores tensiones internas,  $\sigma^*$ , para la próxima dislocación y se las supone las responsables de las mayores velocidades de endurecimiento por deformación observados en los estadios iniciales del trabajado en frío en aleaciones endurecidas por precipitación. Investigaciones posteriores mostraron sin embargo que las mayores velocidades de endurecimiento por deformación son probablemente atribuibles a la densidad muy alta de dislocaciones en 'entanglements' que ocurre alrededor de las partículas, siendo la teoría más complicada que lo que se ha expuesto más arriba.

## 2.8. INTERACCION ELASTICA ENTRE PARES DE DISLOCACIONES

Como se ha visto anteriormente, cuando dos dislocaciones se encuentran alejadas si son del mismo signo se repelen y si son de signo opuesto se atraen con una fuerza que depende de la inversa de la distancia entre las dislocaciones. Cuando éstas están próximas, sin embargo, el resultado es más complicado, especialmente para dislocaciones de borde.

Consideremos dos dislocaciones del mismo signo sobre dos planos de deslizamiento distintos, separados por una distancia  $y_0$  como muestra la figura 33. Calculemos la fuerza debida a la dislocación que está en el origen sobre una unidad de longitud de la otra dislocación. Puesto que ambas tienen componente de borde, estarán confinadas a moverse en sus

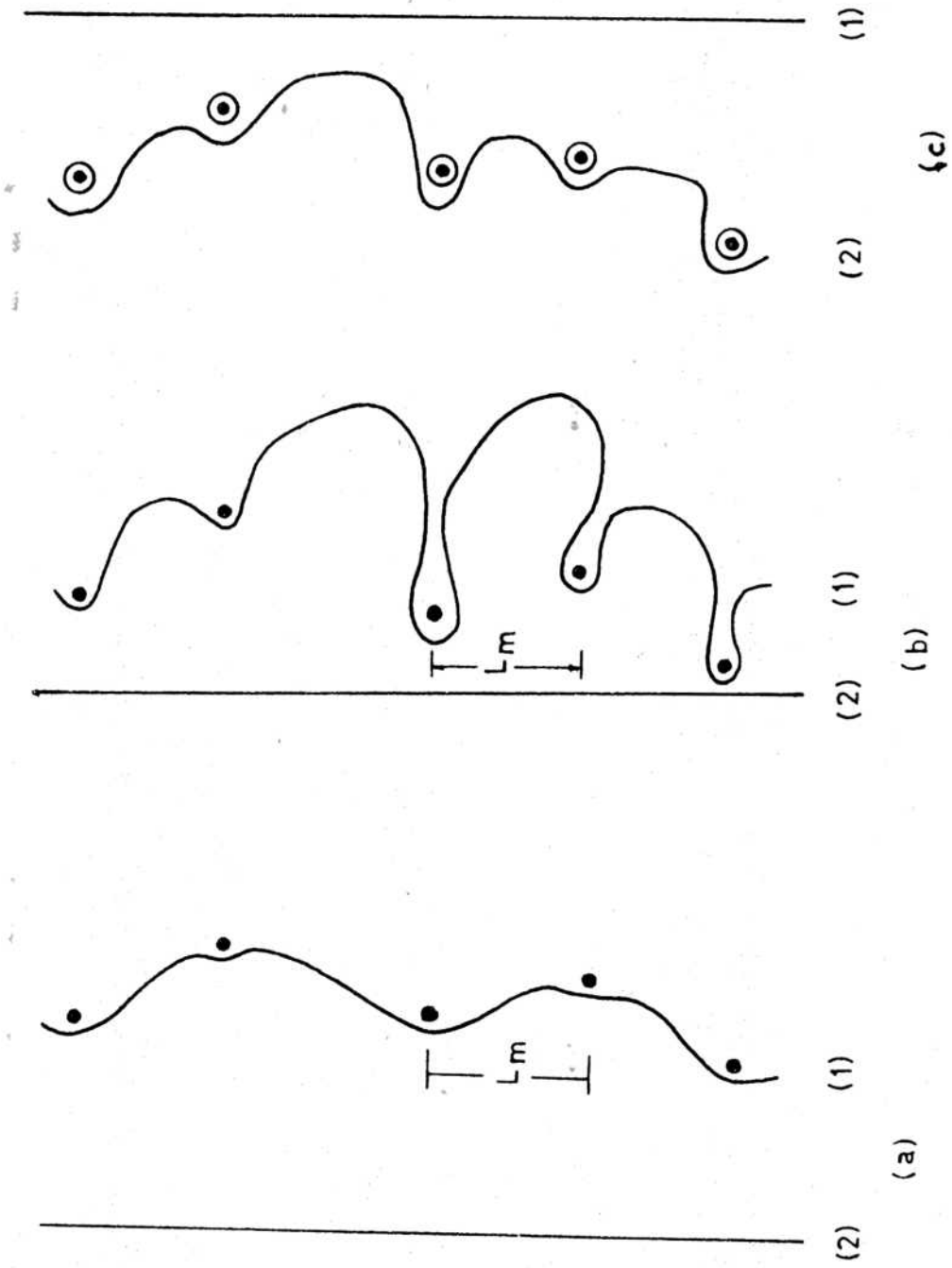


Fig. 32. Teoría de Orowan para endurecimiento por precipitación.

respectivos planos de deslizamiento.

Las tensiones debidas a la componente de hélice de la dislocación que yace en el origen están dadas por las ecs. 6 y 7, y aquéllas debidas a la componente de borde, por las ecs. 10 a 13. Puesto que la fuerza por unidad de longitud de la dislocación está dada por la tensión de corte resuelto en el plano de deslizamiento en la dirección del vector de Burgers por el vector de Burgers,

$$F_x = \sigma_{zy} b_H + \sigma_{xy} b_E \quad (29)$$

donde las tensiones se refieren a aquéllas debidas al campo de tensiones de la dislocación que en el origen está actuando sobre la segunda dislocación.

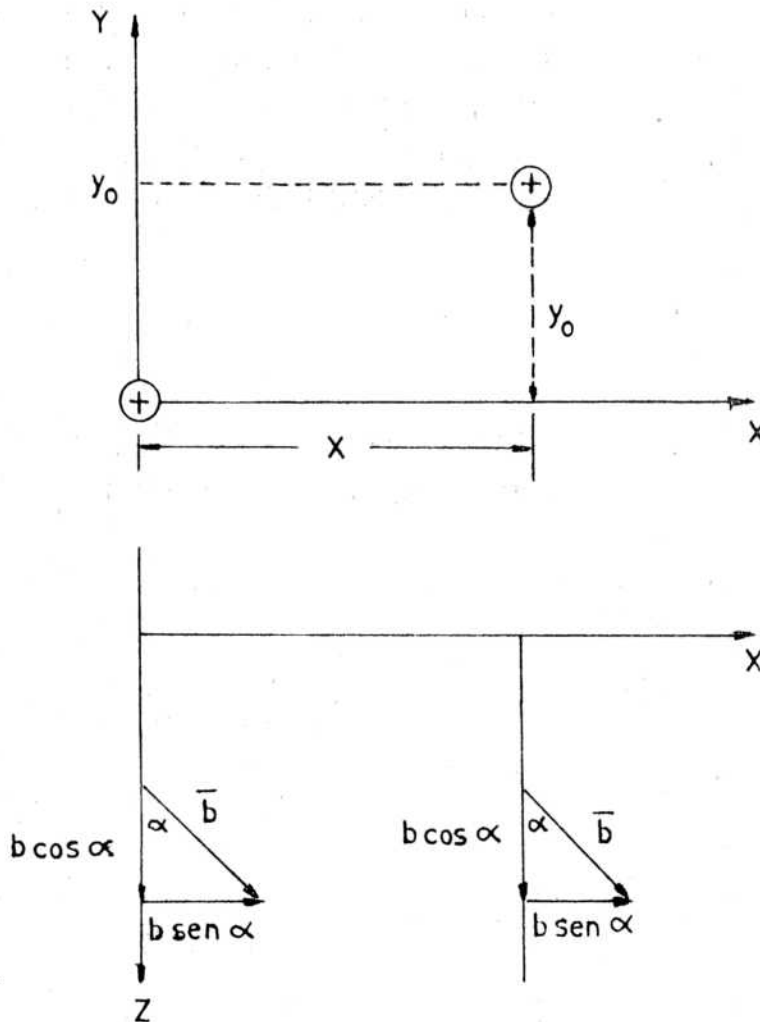


Fig. 33

Suponemos en este caso que los vectores de Burgers de las dos dislocaciones son idénticos, en consecuencia no habrá interacción entre las componentes de hélice y de borde de las dos dislocaciones, y podremos tratar separadamente los efectos de las componentes de borde y de hélice.

La fuerza que actúa en la dirección X de la segunda dislocación debida a la componente de hélice es:

$$F_{Hx} = \frac{G b^2}{2\pi} \cdot \frac{x}{(x^2 + y_0^2)} \quad (30)$$

y en la figura 34 está representada por la línea llena en unidades de  $\frac{G b^2}{2\pi} \cdot \frac{1}{y_0}$ . Tiene valores extremos en  $\frac{dF_{Hx}}{dx} = 0$  dando un máximo y un mínimo en  $x=y_0$  y  $x=-y_0$  respectivamente.

La fuerza máxima se obtiene poniendo  $x=y_0$  en la ec. 30 y es

$$F_{Hx \max} = \frac{G b^2}{4\pi y_0} \quad (31)$$

Si la segunda dislocación fuese de signo opuesto, los signos de las ec. 30 y 31 serían negativos y se obtendría como resultado la línea punteada de la figura 34. Entonces, para dislocaciones del mismo signo, sobre la segunda dislocación actuará una fuerza positiva cuando X es positivo y una negativa cuando X es negativo mientras que si la segunda dislocación tiene signo negativo será atraída hasta detenerse directamente arriba de la primera dislocación.

Cuando una tensión de corte  $S_{yz}$  se aplica al cristal que contiene dos dislocaciones de hélice como las que se muestran en la figura 23 b), la dislocación positiva se moverá para la derecha y la negativa hacia la izquierda bajo la fuerza  $S_{yz} b_H$ . Como se ve por la línea punteada de la figura 34 se necesita una fuerza

$$S_{yz} b_H \geq \frac{G b^2}{4\pi y_0} \quad (32)$$

para que pueda pasar una sobre otra. Este requisito conduce a un endurecimiento por deformación cuando  $y_0$  disminuye con la deformación. Por otra parte, otras dislocaciones de hélice pueden apilarse sobre una de ellas

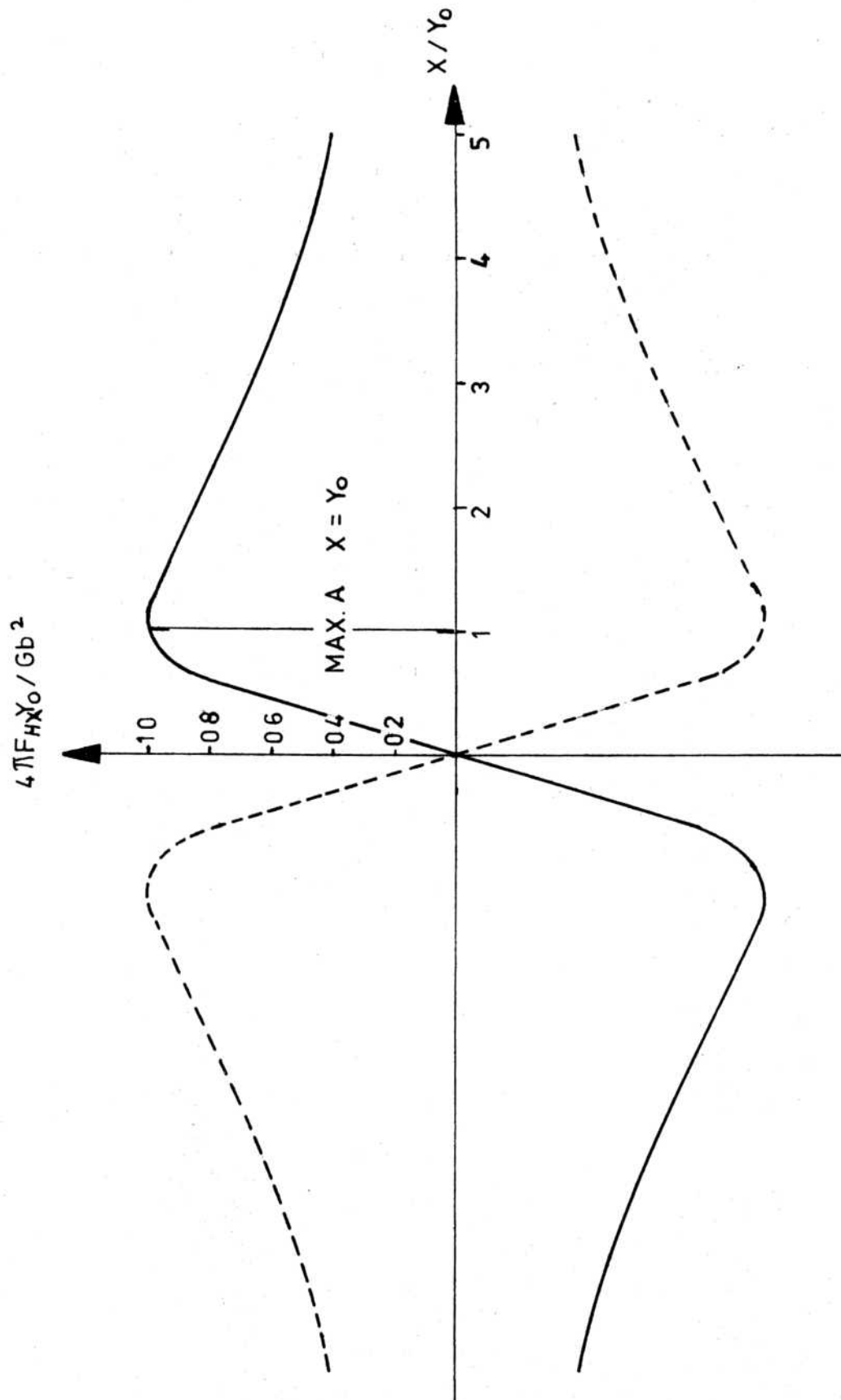


Fig. 34 . Fuerza de interacción entre 2 dislocaciones de hélice.

para introducir una concentración alta de tensiones para forzar el pasaje. Por otra parte, si se trata de dislocaciones de hélice puras y no están disociadas, pueden efectuar deslizamiento cruzado y anularse mutuamente.

La fuerza debida a una dislocación de borde sobre otra dislocación paralela en un plano de deslizamiento paralelo a una distancia  $y_0$  por encima del primer plano es

$$F_{Bx} = \frac{G b^2_B}{2\pi(1-\mu)} \cdot \frac{x(x^2 - y_0^2)}{(x^2 + y_0^2)^2} \quad (33)$$

Esta fuerza es nula para  $x = -\infty$ ,  $-y_0$ ,  $0$ ,  $y_0$ ,  $\infty$  y puesto que es una función continua de  $X$ , debe tener cuatro valores extremos. Estos se obtienen por el método usual de anular  $dF_{Bx}/dX = 0$ . Resulta:

$$X^2 = y_0^2 (3 \pm 2\sqrt{2})$$

y  $F_{Bx}$  toma su valor máximo usando el signo positivo:

$$F_{Bx \max} \approx \frac{G b^2_B}{8\pi(1-\mu)y_0} \quad (34)$$

Este valor es levemente menor que el dado por la ec. 31 para la dislocación de hélice. La fuerza dada por la ec. 33 se muestra en la figura 35. Cuando la segunda dislocación yace en el rango  $-y_0 < X < y_0$  es atraída a la primera y, en ausencia de otro campo de tensiones local, quedará en reposo en  $x=0$ . Este es el principio para la formación de bordes tilt. Pero si la segunda dislocación está en el rango  $-\infty < x < -y_0$  ó  $y_0 < x < \infty$  las dos dislocaciones de borde del mismo signo se repelerán. Una dislocación de borde pasará sobre otra sólo si se impone una tensión de corte auxiliar  $S_{xy}$  sobre el par, cuando

$$S_{xy} b_B \gg \frac{G b^2_B}{8\pi(1-\mu)y_0} \quad (35)$$

La fuerza entre dislocaciones de borde de distinto signo se muestra

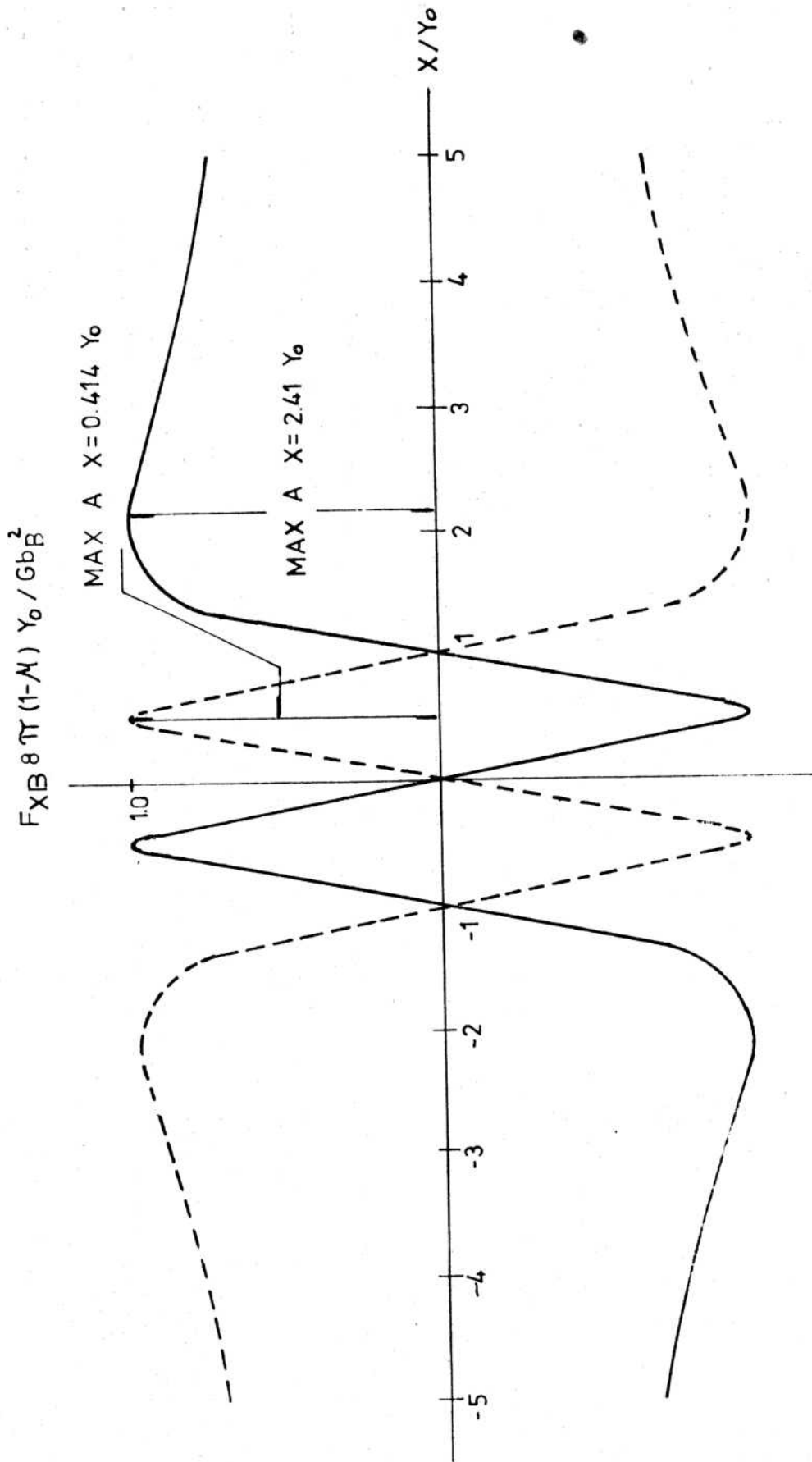


Fig. 35. Fuerza de interacción entre 2 dislocaciones de borde.

en la línea punteada de la figura 35. Tales dislocaciones se detienen en  $x = \pm y_0$  en ausencia de tensiones aplicadas.

## 2.9. DISLOCACIONES PARCIALES Y FALLAS DE APILAMIENTO

En cristalografía se han estudiado las estructuras de empaquetamiento compacto. Para hacer un modelo podemos representar estas estructuras por capas de bolitas que representan a los átomos. En la figura 36 se ha representado el caso de empaquetamiento compacto correspondiente a la estructura fcc; el dibujo sirve también para interpretar el caso de una estructura hcp. El plano de la figura 36 corresponde tanto a un plano basal (0001) de la estructura hcp como a un plano (111) de la fcc. Al colocar la primera capa de átomos se ocupan por ejemplo las posiciones A de la figura 36. Para colocar la segunda capa quedan dos posibles posiciones para ocupar: las denominadas B o las A. Si colocamos los átomos en las B por ejemplo, en la capa siguiente podemos ubicarlos en las C, o nuevamente en las posiciones A. Esto da lugar a dos posibles secuencias de apilamiento de átomos: una ABCABCABC que es característica de las estructuras fcc, y otra ABABAB que es la que define al hcp. En cualquiera de estas dos estructuras se pueden producir fallas en el apilamiento, es decir que un plano atómico se ubique en posiciones atómicas que no correspondan. Por ejemplo en el caso de la estructura fcc la secuencia se destruye si tenemos ABCACABCABC. En el lugar indicado se ha producido una zona donde la estructura tiene secuencia hexagonal CAC. De la misma manera, para el caso hcp es ABABCACAC.

Los cristales hcp ideales, es decir aquéllos que tienen la relación  $c/a=1.633$ , difieren de los fcc en los segundos vecinos. En consecuencia, las energías libres para cristales hcp y fcc no pueden diferir grandemente puesto que las energías de unión se deben en su mayor parte a efectos de primeros vecinos y éstos son idénticos para los dos tipos de cristales.

El deslizamiento ocurre entre las capas B y A de átomos en el plano (111) de la red fcc en la dirección del vector de Burgers  $\bar{b} = a/2 (\bar{1}10)$  como se muestra en la figura 37. Pero cuando un desplazamiento de este tipo se propaga, los átomos B pasan cerca de los átomos A produciendo una distorsión muy severa. El deslizamiento podría ser más fácil por el camino  $\bar{b}_1 + \bar{b}_2 = \bar{b}$  pues por este camino los átomos atravesarían el punto de ensilladura entre los átomos A. En la figura 37 se indican los distintos vec-

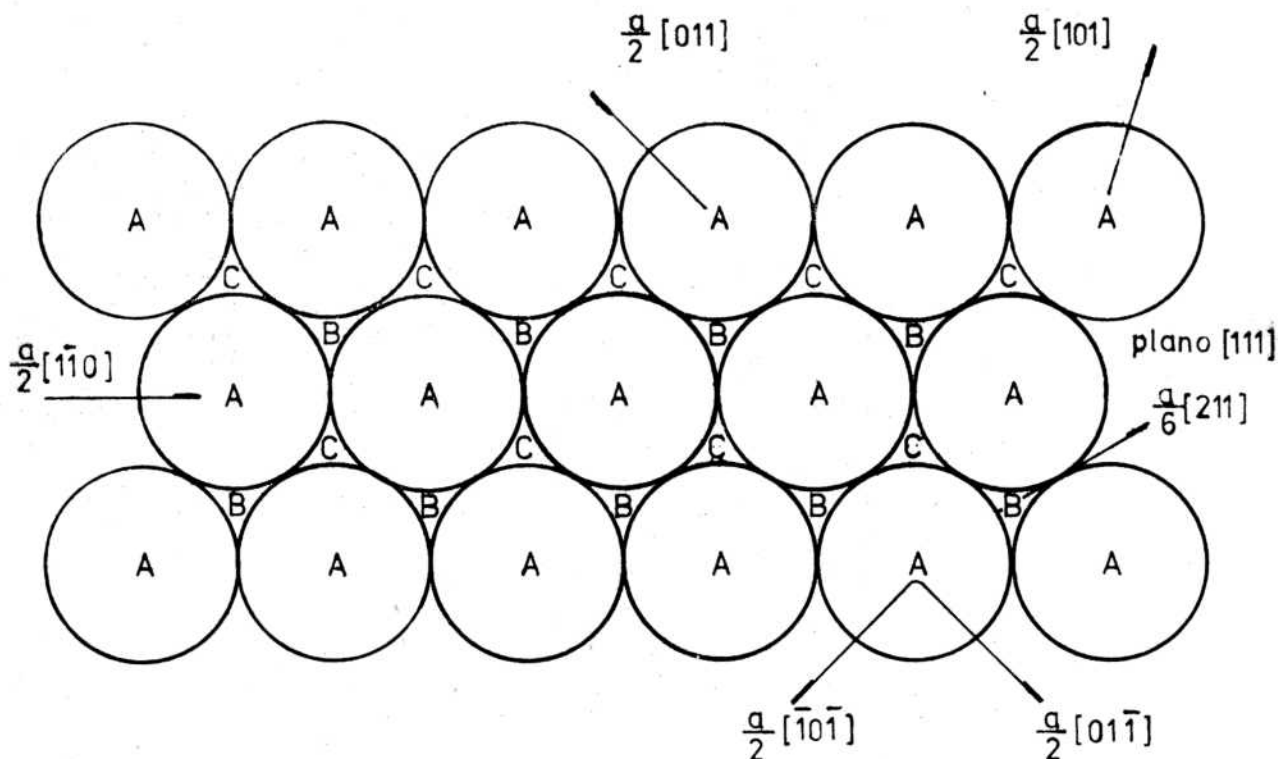


Fig. 36

tores. La ecuación vectorial para la dislocación propuesta es:

$$\frac{a}{2} (\bar{1}10) \longrightarrow \frac{a}{6} (\bar{2}11) + \frac{a}{6} (\bar{1}2\bar{1}) \quad (36)$$

El cambio de energía para la reacción de la ec. 36 es, por unidad de longitud

$$\Delta u = \frac{G}{2} (\bar{b}_1 \cdot \bar{b}_1 + \bar{b}_2 \cdot \bar{b}_2 - \bar{b} \cdot \bar{b})$$

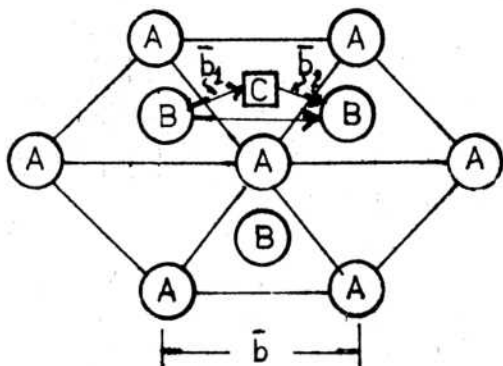


Fig. 37

Ejecutando el producto escalar se obtiene

$$\begin{aligned} \Delta u &= \frac{G}{2} \left\{ \frac{6a^2}{36} + \frac{6a^2}{36} - \frac{2a^2}{4} \right\} \\ &= \frac{Ga^2}{2} \left( -\frac{1}{6} \right) \quad (37) \end{aligned}$$

La energía de la dislocación

disminuye cuando ésta se disocia en dos parciales, favoreciendo la producción de esta reacción. Si no intervinieran otros factores las dislocaciones parciales se separarían completamente, pero aparece una energía superficial que entra en juego y da como resultado una separación limitada de las parciales, como veremos más adelante.

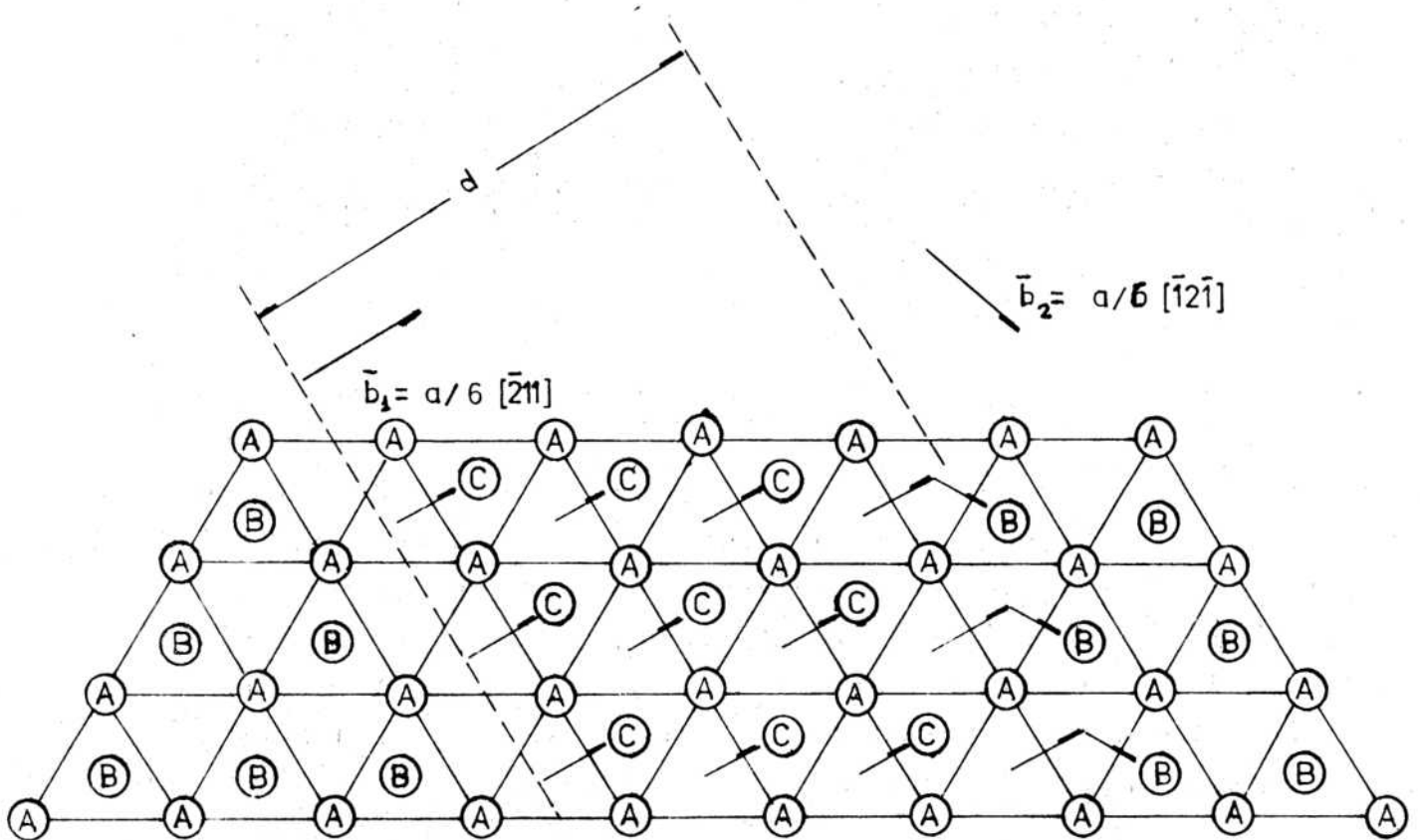


Fig. 38

La figura 38 es una vista del plano de deslizamiento (111) mostrando las dos dislocaciones parciales  $\bar{b}_1$  y  $\bar{b}_2$ . A la izquierda de la primera y a la derecha de la segunda parcial el apilamiento de átomos es el correspondiente a una estructura ideal fcc; entre las dos parciales la secuencia es diferente. Mientras la primera capa está en posición A, la segunda está en la posición C; en la tercer capa, no mostrada en la figura 38, el desplazamiento de los átomos es el mismo que en la segunda capa. Por lo tanto, como resultado del vector de Burgers  $\bar{b}_1$ , los átomos de la tercera capa se movieron desde posiciones C a A. Y los átomos de la cuarta capa que origi-

nalmente estuvieron en posiciones A se movieron a las B. En consecuencia, como resultado del desdoblamiento de una dislocación total en dos parciales, la secuencia de apilamiento entre parciales cambió de la siguiente manera:

| <u>Capa</u>     | <u>Apilamiento</u> | <u>Nuevo</u>       | <u>Indices de</u> | <u>Estructura</u> |
|-----------------|--------------------|--------------------|-------------------|-------------------|
| debajo de la 1° | <u>inicial</u>     | <u>apilamiento</u> | <u>Frank</u>      |                   |
|                 | No cambia          | No cambia          | No cambia         | fcc               |
| 0               | C                  | C                  | ▽                 |                   |
| 1               | A                  | A                  | △                 | _____             |
| 2               | B                  | C                  | ▽                 | hcp               |
| 3               | C                  | A                  | ▽                 | _____             |
| 4               | A                  | B                  | ▽                 | fcc               |
| 5               | B                  | C                  | ▽                 |                   |
| encima de la 5° | no cambia          | no cambia          | no cambia         |                   |

Los índices de Frank se usan para designar el apilamiento. Si éste es el usual ABCA, se utiliza el símbolo  $\nabla$ , pero si el apilamiento es AC o cualquier otro orden invertido, se aplica el símbolo  $\triangle$ . Como se muestra en el esquema de arriba hay dos inversiones en el orden de apilamiento entre las parciales. Y la falla de apilamiento entre las parciales consiste en una región plana, que tiene el apilamiento apropiado de la estructura hcp. Puesto que la fase fcc es la estable, tiene menor energía libre. Por lo tanto la energía libre del sistema crece cuando las dislocaciones parciales se distancian. Cuando el incremento de energía de la falla de apilamiento iguala a la disminución de energía que se produce con el desdoblamiento en dos parciales, se establece el equilibrio permaneciendo las dos parciales a una distancia  $d$  si el resto queda imperturbado.

Un análisis similar se aplica al plano basal de la estructura hcp. En este caso la falla de apilamiento consiste en dos capas que tienen la secuencia correspondiente a la estructura fcc. Dislocaciones que yacen sobre planos que no son basales no pueden disociarse.

En metales fcc la energía de falla de apilamiento es aproximadamente el doble de la energía de un borde de macia. Esto surge del hecho de que

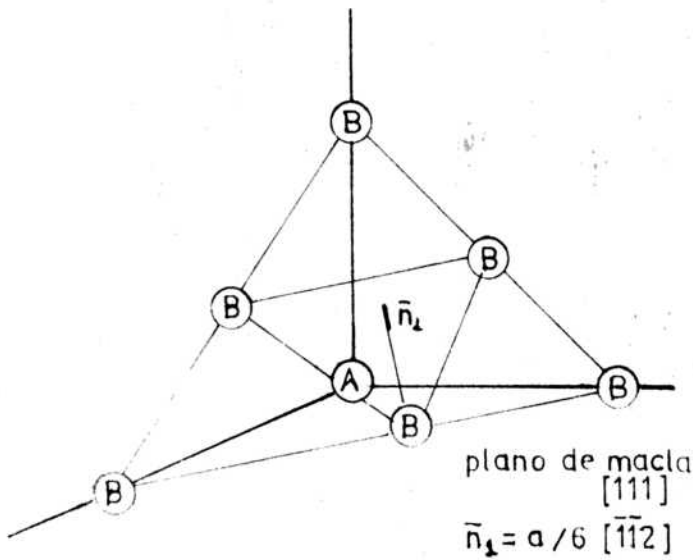


Fig. 39

en metales fcc el maclado tiene lugar por el desplazamiento del vector de macla

$$\eta = \frac{a}{6} (\bar{1}\bar{1}2)$$

en el plano (111), siendo el desplazamiento de corte proporcional a la distancia del plano atómico desde el plano de macla. La figura 39 muestra el plano y el vector de macla. Suponiendo que la primera capa y todo debajo de ella permanece sin cambiar la segunda capa se mueve una cantidad  $\eta_1$  desde B a C. La tercer capa de átomos

se mueve  $2\eta_1$  desde C a B y la cuarta capa,  $3\eta_1$  desde A a A. Por lo tanto, la secuencia de apilamiento para una macla  $\eta_1 = \frac{a}{6} (\bar{1}\bar{1}2)$  en el plano (111) es como sigue:

| Capa                        | Apilamiento inicial | Nuevo apilamiento | Indice de Frank | Estructura |
|-----------------------------|---------------------|-------------------|-----------------|------------|
| debajo de la 1 <sup>o</sup> | No cambia           | No cambia         | No cambia       | fcc        |
| 0                           | C                   | C                 | ▽               |            |
| 1                           | A                   | A                 | △               |            |
| 2                           | B                   | C                 | △               | hcp        |
| 3                           | C                   | B                 | △               |            |
| 4                           | A                   | A                 | △               | fcc        |
| encima de la 4 <sup>o</sup> | no cambia           | no cambia         | no cambia       |            |

De modo que un borde de macla exhibe una sola inversión en los índices de Frank y está representada por una capa de átomos que tiene el empaquetamiento correspondiente a la estructura HCP. De aquí que la energía de la falla de apilamiento sea aproximadamente el doble de la de un borde de macla.

Aleaciones que maclan fácilmente, tales como las de Co-Ni en composi-

ciones cercanas a las de transición de estructura fcc a hcp, tienen energía de macla extremadamente baja. En aleaciones de Cu, cuando la relación electrones/átomos disminuye, la energía de macla crece y el maclado disminuye. El Al y sus aleaciones tienen alta energía de macla y raramente exhiben maclas.

### 2.9.1. Energía de separación y recombinación de parciales

Consideremos las dislocaciones parciales de la fig. 40 y tomemos de ellas una unidad de longitud, separadas una distancia  $X$ . La energía de falla de apilamiento entre las dos dislocaciones es  $\gamma_s$  por  $\text{cm}^2$ , o sea  $U_s = \gamma_s X$ . Suponiendo que la primera parcial está fija, sobre la segunda actúa una fuerza.

$$F_s = - \frac{d u}{d x} = - \gamma_s \quad (38)$$

debida a la falla de apilamiento. Esta fuerza, por unidad de longitud, está dada por:

$$F_x = \frac{G b_{H1} \cdot b_{H2}}{2\pi x} + \frac{G b_{B1} \cdot b_{B2}}{2\pi(1-\mu)x} \quad (39)$$

De la figura 40 se deduce

$$b_{H1} = \sqrt{\bar{b}_1 \cdot \bar{b}_1} \cos(\theta + 30) = \frac{a}{6} \sqrt{6} \cos(\theta + 30)$$

$$b_{B1} = \sqrt{\bar{b}_1 \cdot \bar{b}_1} \sin(\theta + 30) = \frac{a}{6} \sqrt{6} \sin(\theta + 30)$$

$$b_{H2} = \sqrt{\bar{b}_2 \cdot \bar{b}_2} \cos(\theta - 30) = \frac{a}{6} \sqrt{6} \cos(\theta - 30)$$

$$b_{B2} = \sqrt{\bar{b}_2 \cdot \bar{b}_2} \sin(\theta - 30) = \frac{a}{6} \sqrt{6} \sin(\theta - 30)$$

donde  $\theta$  es el ángulo que el vector de Burgers total hace con la línea de dislocación. Por lo tanto, la fuerza debida a la interacción de la primer dislocación con una unidad de longitud de la segunda dislocación es:

$$F_x = \frac{G a^2}{12\pi x} \left\{ \cos(\theta + 30) \cos(\theta - 30) + \frac{\sin(\theta + 30) \sin(\theta - 30)}{1 - \mu} \right\} \quad (40)$$

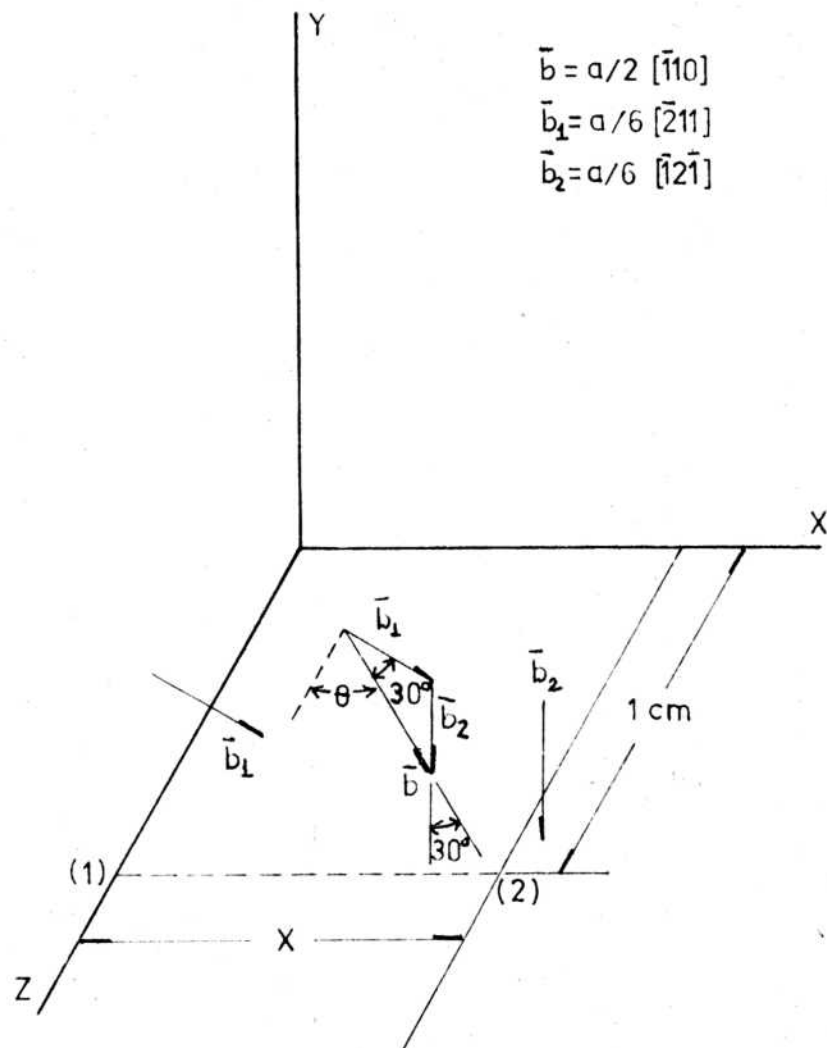


Fig. 40. Separación de dos dislocaciones parciales.

la cual se reduce a

$$\bar{F}_x = \frac{G a^2}{48 \pi \chi} \left\{ \left( 3 - \frac{1}{1-\mu} \right) \cos^2 \theta + \left( \frac{3}{1-\mu} - 1 \right) \sin^2 \theta \right\} \quad (41)$$

En el equilibrio  $F_x + F_s = 0$  y siendo  $d=x$  en equilibrio,

$$\gamma_s = \frac{G a^2}{48 \pi d} \left\{ \left( 3 - \frac{1}{1-\mu} \right) \cos^2 \theta + \left( \frac{3}{1-\mu} - 1 \right) \sin^2 \theta \right\} \quad (42)$$

En consecuencia, la separación de las parciales depende de la orientación  $\theta$  de la dislocación total. Para el caso en que la dislocación total está en orientación de hélice,  $\theta=0$  y

$$d = \frac{G a^2}{24 \pi \gamma_s} \left\{ \frac{1-3\mu/2}{1-\mu} \right\} \approx \frac{G a^2}{24 \pi \gamma_s} \left( \frac{3}{4} \right) \quad (43)$$

tomando  $\mu \approx 1/3$ .

Por lo tanto las dislocaciones parciales estarán más separadas a menor valor de  $\gamma_s$ .

Si la segunda dislocación de la figura 40 encuentra una barrera de modo que no puede moverse más en la dirección positiva de las  $x$  y si una tensión local,  $\sigma_{b_1}$ , se aplica paralela al vector de Burgers de la primera dislocación, la fuerza resultante  $\sigma_{b_1 b_1}$ , forzará la primera dislocación a aproximarse a la segunda, reduciendo la separación de las parciales. La fuerza neta que actúa en la dirección positiva sobre la primera parcial es

$$F_{x1} = \sigma_{b_1} b_1 + \gamma_s \quad (44)$$

mientras que la fuerza de repulsión sobre aquella debida a la segunda parcial es

$$F_p = \frac{G a^2}{24 \pi (d-x)} \left( \frac{3}{4} \right) \quad (45)$$

como se deduce de la ec. 42 para  $\theta=0$ . Si la nueva distancia de equilibrio entre las parciales es  $d-x=d_\sigma$  para una tensión  $\sigma_{b_1}$ , se tiene

$$\sigma_{b_1} b_1 + \gamma_s = \frac{G a^2}{24 \pi d_\sigma} \left( \frac{3}{4} \right) \quad (46)$$

6

$$d_\sigma = \frac{3/4 G a^2}{24 \pi (\sigma_{b_1} b_1 + \gamma_s)} \quad (47)$$

La energía de recombinación es el trabajo que se debe hacer para coalescer las dos parciales en una dislocación total. Consideraremos que una tensión local,  $\sigma_{b_1}$ , ha sido aplicada a la primera dislocación y calcularemos el trabajo adicional necesario para juntar las dos parciales. Este trabajo es

$$R = \int_{d_\sigma}^b \frac{3/4 G a^2}{24 \pi x} (-dx) - (\sigma_{b_1} b_1 + \gamma_s)(d_\sigma - b) + (\sigma_c - 2\sigma_{cp}) - (\sigma_{b_1} b_1 + \gamma_s) b \quad (48)$$

Los dos primeros términos se refieren al trabajo hecho para acercar las dos parciales desde la distancia  $d_\sigma$  a  $b$ , y los dos últimos términos se refieren al trabajo que se necesita hacer para coalescer los núcleos.  $\sigma_c$  se refiere a la energía del núcleo de la dislocación total y  $\sigma_{cp}$ , a la energía del núcleo de cada dislocación parcial, por unidad de longitud. Integrando la ec. 48 e introduciendo la ec. 47 se obtiene

$$R = \frac{3/4 G a^2}{24 \pi} \ln \frac{3/4 G a^2}{24 \pi b e (\sigma_{b_1} b_1 + \gamma_s)} + \{ \sigma_c - 2\sigma_{cp} \} \quad (49)$$

$R$  es la energía que debe ser suministrada por una fluctuación térmica para que ocurra la recombinación, por unidad de longitud, de las dos dislocaciones parciales, cuando la recombinación es ayudada por la tensión. Pero

como la tensión entra en la expresión de la energía como un término logarítmico, la energía de recombinación es insensitiva a la tensión aplicada. Una expresión equivalente de la energía de recombinación es la siguiente:

$$R = \frac{3/4 G a^2}{24 \pi} \ln \frac{d\sigma}{eb} + \left\{ \sqrt{c} - 2 \sqrt{c_p} \right\} \quad (50)$$

Por lo tanto, cuando  $d\sigma = eb$ , la energía de recombinación incluye solo el segundo término de la ec. La energía de recombinación crece cuando la distancia  $d$  entre parciales crece o cuando la energía de falla de apilamiento decrece.

Cuando dos dislocaciones parciales son forzadas a juntarse en un punto como se muestra en la figura 41 se forma una constricción. Con cálculos detallados se mostró que la energía de constricción es

$$U_c \approx \frac{Gb^2 d\sigma}{30} \left( \ln \frac{d\sigma}{b} \right)^{1/2} \quad (51)$$

donde  $d\sigma$  depende de la tensión aplicada como se muestra en la ec. 47.

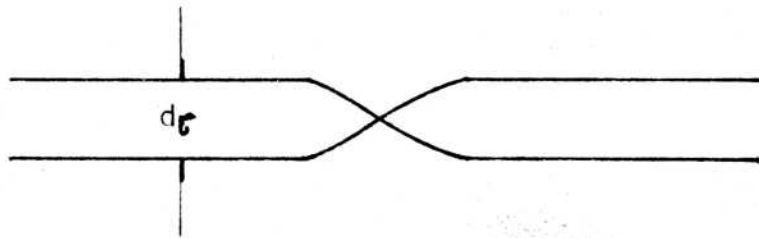


Fig. 41

## 2.10. GEOMETRIA DE LA INTERSECCION DE DISLOCACIONES

En la figura 42 se dan algunos ejemplos de intersección de una dislocación que desliza (móvil o glisil), AA', en un plano de deslizamiento, intersectando una dislocación de foresta BB'. Se observan las siguientes características:

1. Puesto que las dislocaciones no pueden terminar en el centro de un

crystal, ellas deben permanecer continuas después de la intersección.

2. La dislocación de foresta siempre crece en longitud el equivalente al vector de Burgers de la dislocación móvil.
3. La dislocación móvil siempre crece en longitud el equivalente al vector de Burgers de la dislocación de foresta.
4. Si el incremento de longitud yace en el plano de deslizamiento de la dislocación se llama kink. Los kinks pronto son enderezados debido a la tensión de línea.
5. Si el incremento de longitud se extiende desde un plano de deslizamiento a otro paralelo adyacente, se llama jog. En el caso de dislocaciones de borde, los jogs son siempre claramente distinguibles de los kinks. Pero en el caso de dislocaciones de hélice no disociadas, los jogs y los kinks son distinguibles únicamente cuando el plano de deslizamiento es arbitrariamente definido. Esta ambigüedad no existe en el caso de dislocaciones de hélice disociadas pues la componente de borde de las parciales define el plano de deslizamiento.
6. Puesto que las dislocaciones se alargan como resultado de la intersección, un trabajo igual al incremento de energía de la dislocación debe ser hecho para producir la intersección. Como se describió en 2.5, la energía de un jog es aproximadamente  $Gb^3/12$ , la energía del núcleo. Aunque un kink tiene la misma energía que un jog, como ya se dijo la tensión de línea lo endereza. En consecuencia, un poco menos de trabajo se necesita para producir kink que lo necesario para producir un jog durante la intersección. Por lo tanto, la energía requerida para producir una intersección dependerá de las condiciones geométricas a las que se aplica. En promedio es aproximadamente

$$U_j \approx \frac{Gb^3}{12} \quad (52)$$

donde  $U_j$  es la energía de un jog.

La geometría de la intersección de dislocaciones en metales fcc es incomparablemente más complicada que la ilustrada en la figura 42. Dependiendo de sus orientaciones en sus respectivos planos de deslizamiento y de sus vectores de Burgers, dislocaciones que se intersectan en metales fcc pueden atraerse o repelerse. El cálculo detallado de este caso escapa a los alcances de este curso. Diremos solamente que, en general, la

interacción de repulsión es

$$\sigma_i^* \approx \alpha Gb/L.$$

donde  $\alpha$  es una constante y  $L$ , la distancia media entre puntos en los cuales las dislocaciones intersectan.

Además surgen complicaciones adicionales debido a que las dislocaciones en metales fcc están disociadas en sus parciales. El vector de Burgers de una dislocación parcial no corresponde con un vector translacional entre átomos vecinos en el cristal. Por lo tanto, la energía para formar un jog igual al vector de Burgers de una parcial resultaría de un valor muy alto. En consecuencia, el punto de ensilladura de la reacción para intersección se obtiene cuando las dos parciales de ambas dislocaciones: la móvil y la de foresta, se constriñen previamente a continuación de lo cual los jogs se producen fácilmente. Por lo tanto la energía total para la intersección,  $U_i$ , es del orden de:

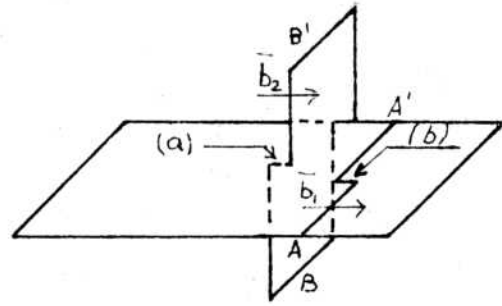
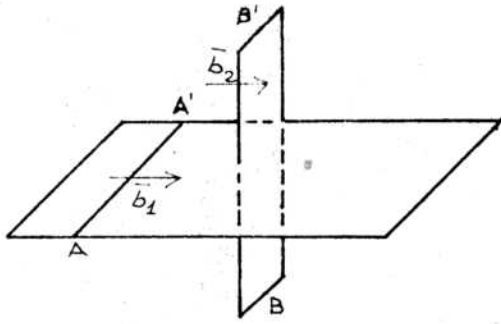
$$U_i = U_j + 2U_c = \frac{Gb^3}{12} + \frac{Gb^2 d\sigma}{15} \left( \ln \frac{d\sigma}{b} \right)^{1/2} \quad (53)$$

como se deduce de las ec. 52 y 51. En consecuencia, la energía de interacción crece cuando la energía de falla de apilamiento disminuye.

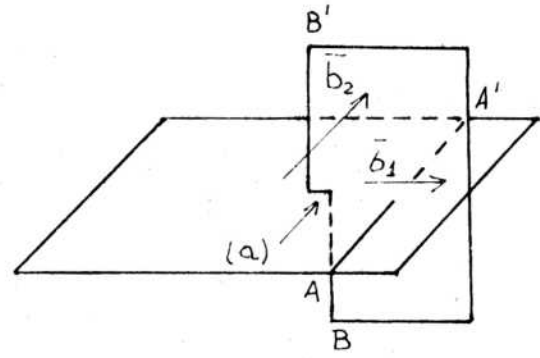
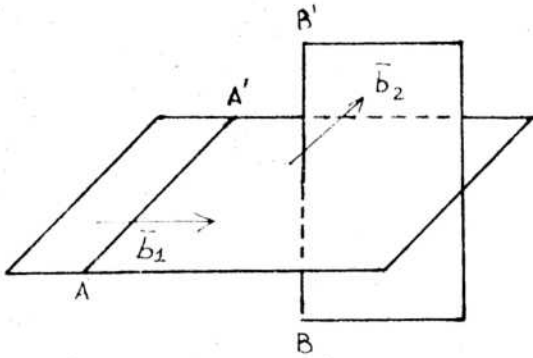
## 2.11. TIPOS DE MOVIMIENTO DE UNA DISLOCACION

El movimiento de las dislocaciones produce deformación plástica. Existen fundamentalmente dos tipos de movimiento:

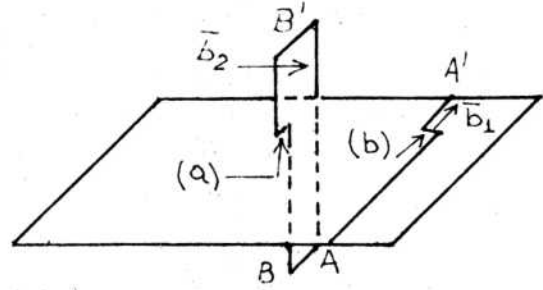
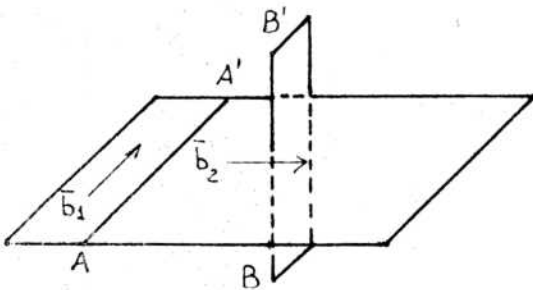
- 1) Movimiento conservativo: Es el caso de deslizamiento. La condición para que ocurra este movimiento es de que el vector de Burgers de la dislocación esté contenido en el plano de deslizamiento, realizándose éste en dicho plano.  
Un caso particular de este tipo de deslizamiento es el de desplazamiento cruzado (ver pág. 34).
- 2) Movimiento no conservativo: A temperaturas en las que la difusión es significativa puede ocurrir que la dislocación se mueva fuera de su plano de deslizamiento. Esto ocurre por un proceso de transporte de materia o,



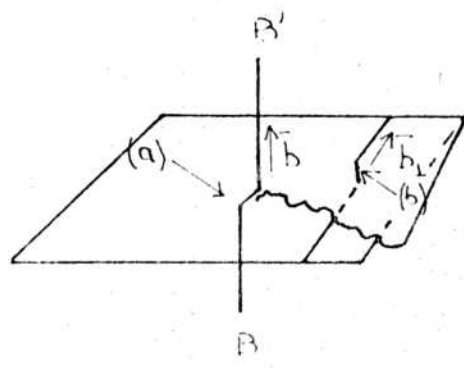
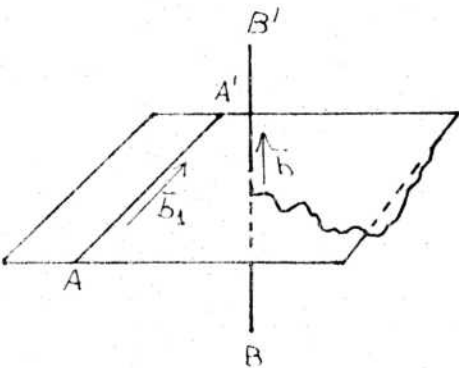
(a) Intersección de 2 dislocaciones de borde produciendo kinks hélices en (a) y (b)



(b) Intersección de 2 dislocaciones de borde produciendo en (a) un jog de borde



(c) Intersección de una dislocación de borde con una de hélice produciendo un jog de borde en (a) y un kink de borde en (b)



(d) Intersección de 2 dislocaciones de hélice produciendo un kink de borde en (a) y un jog de borde en (b)

Fig. 42. Casos simples de intersección en una red cúbica simple.

lo que es lo mismo, por difusión de vacancias a la dislocación. Ahora bien, para que la dislocación trepe un espaciado atómico debe llegar una vacancia a cada plano atómico que la dislocación intercepta en forma coordinada y ésto es difícil que ocurra.

En cambio pueden llegar vacancias a átomos vecinos del extremo del plano extra, haciendo trepar tan solo una sección de la dislocación y formando jogs en aquellos lugares donde se absorbieron las vacancias. Vemos también como es que las dislocaciones pueden actuar como sumidero de vacancias, a temperaturas suficientemente elevadas como para que éstas se muevan (difusión). Para que la dislocación siga trepando debe moverse el jog en la dirección de la línea de dislocación. Esto ocurrirá toda vez que el jog absorba una vacancia. La figura 43 muestra las distintas etapas de este mecanismo.

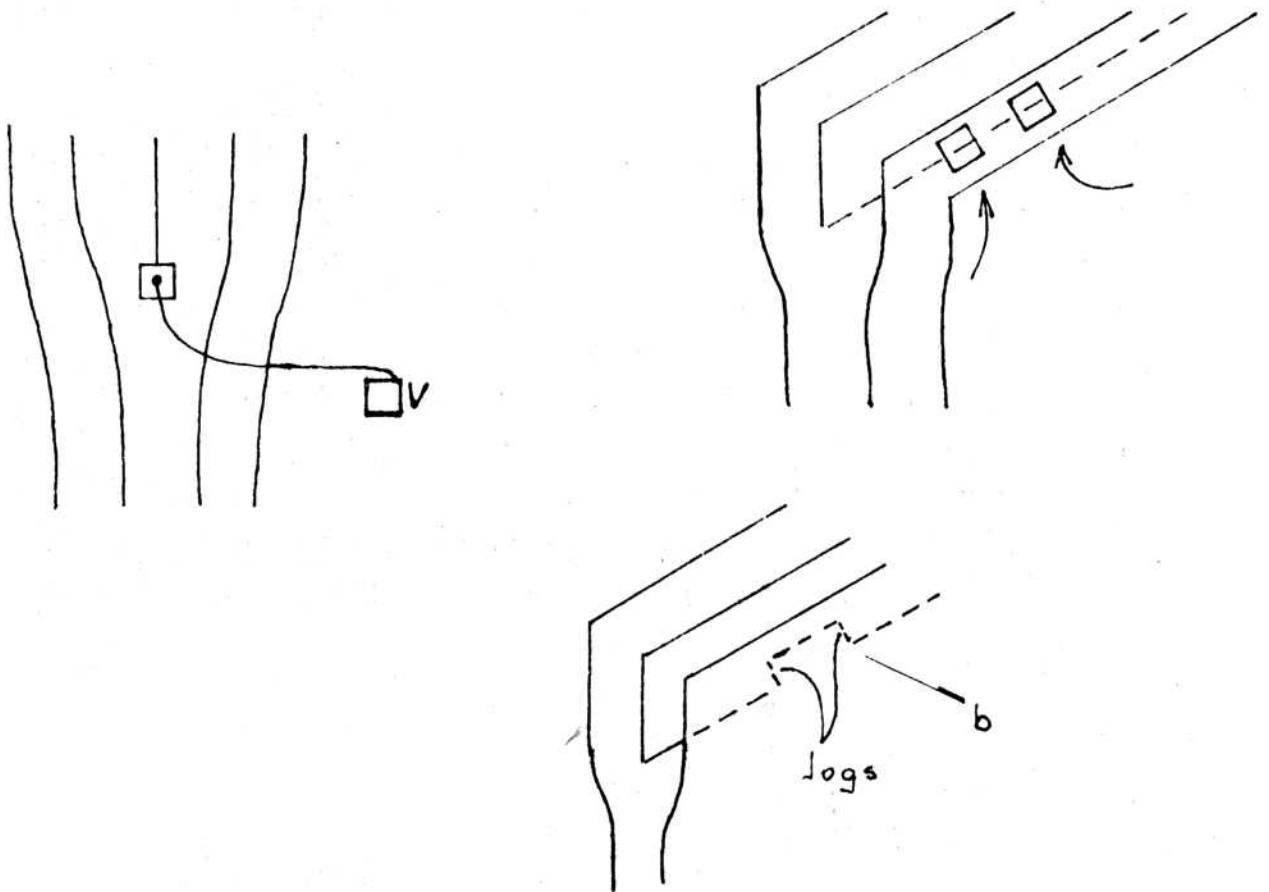


Fig. 43

## 2.12. DEFORMACION Y VELOCIDAD DE DEFORMACION

Sea un elemento de volumen de un cristal como el de la figura 44.

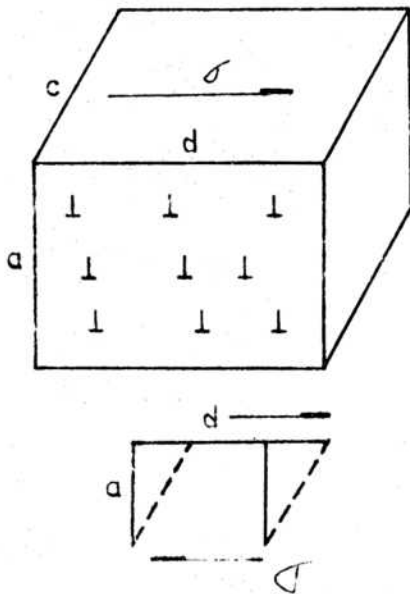


Fig. 44

Al moverse las dislocaciones se produce deformación plástica. Veremos cuál es la relación cuantitativa que liga ambos hechos. Al aplicar la tensión  $\sigma$  cada dislocación se mueve en promedio una distancia  $L$ . El trabajo realizado al mover una dislocación será

$$W = \sigma b c L$$

y si hay  $n$  dislocaciones,

$$W = n \sigma b c L$$

La fuerza externa hace el trabajo

$$W_{ext} = \sigma d c \bar{x}$$

$\bar{x}$  es la distancia que se ha movido, en promedio, la superficie. Para deformación de corte se tiene

$$\bar{\epsilon} = \frac{\bar{x}}{a}$$

o sea  $W_{ext} = \sigma d c a \bar{\epsilon}$ . Como ambos trabajos deben ser iguales, se tiene

$$n \sigma b c L = \sigma d c a \bar{\epsilon} \quad \therefore \bar{\epsilon} = \frac{n b L}{d a} = \rho b L$$

donde  $\rho$  es la densidad de dislocaciones ( $\text{cm}^{-2}$ ).

En un cristal recocido  $\rho \approx 10^8 \text{ cm}^{-2}$ ; luego de deformar  $\rho \approx 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ .

La velocidad de deformación es ahora

$$\dot{\epsilon} = \rho b \dot{L} = \rho b v$$

donde  $v$  es la velocidad de las dislocaciones.

2.13. ENDURECIMIENTO POR TRABAJADOMonocristales puros

Ahora estamos en condiciones de interpretar el diagrama de la figura 45 que corresponde a una curva de tracción de un monocristal fcc

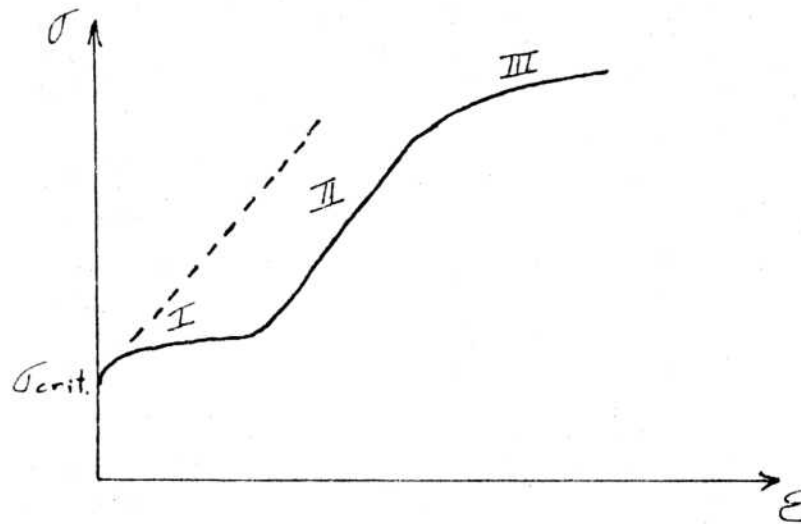


Fig. 45

La curva se considera dividida en tres etapas:

Etapa 1: Región de fácil deslizamiento (easy glide). Aparece inmediatamente después del período elástico que es muy corto (menor que  $\epsilon = 1\%$ ) y se mantiene hasta  $\epsilon \approx 10\%$ . Hay un solo sistema de deslizamiento en operación. De los doce sistemas  $\{111\} \langle 110 \rangle$ , hay uno solo para el cual la tensión resuelta es  $\sigma_{crit}$ . Para todos los demás sistemas,  $\sigma < \sigma_{crit}$ .

En esta etapa el deslizamiento se denomina laminar;  $\sigma$  aumenta poco. El aumento se debe a la pequeña interacción con las pocas impurezas que inevitablemente existen, a la influencia de las superficies y al corte de dislocaciones.

Etapa II: Intersección. Para que la deformación continúe,  $\sigma$  aumenta sensiblemente durante esta etapa, que se denomina zona lineal del endurecimiento por trabajado. El aumento de  $\sigma$  (pequeño pero sensible) durante la etapa I por una parte y la rotación de planos cristalinos que se produce durante la tracción por otra, hacen que  $\sigma$  resuelta llegue al valor  $\sigma_{crit}$  para

otros sistemas de deslizamiento. Entonces el deslizamiento tiene lugar en varios sistemas simultáneamente (deslizamiento múltiple) y la intersección de dislocaciones en movimiento requiere más y más energía, que es provista por el trabajo de deformación.

Si la probeta no está orientada cuidadosamente para el deslizamiento fácil, el diagrama comienza directamente en la etapa II (línea de puntos en la figura 45). El microscopio electrónico muestra densas redes tridimensionales de dislocaciones en esta etapa.

Cuando dos sistemas intersectan puede efectuarse una reacción entre dislocaciones cuyo vector de Burgers no esté en el plano de deslizamiento de los sistemas que reaccionan. Estas dislocaciones se denominan "sessiles". Para mover una dislocación "sessil" es necesario una tensión muy elevada. Es por ello que éstas forman obstáculos para el movimiento de las dislocaciones, las cuales se apilan sobre las sessiles. A medida que se encuentren más dislocaciones (función del aumento en la deformación) se crearán más obstáculos y aumentará la tensión aplicada. Una prueba de que la etapa II es básicamente de intersección está dada por la prolongada etapa I que se observa en los metales hexagonales como Zn, Cd, Mg. En ellos, el único plano de deslizamiento fácil es el basal.

Etapa III: Parabólica - Deslizamiento cruzado. Las líneas de deslizamiento aparecen entrelazadas con líneas cortas de deslizamiento cruzado. El endurecimiento continúa, pero a velocidad menor (cambio de curvatura). Esto se debe principalmente a que las dislocaciones de hélice al efectuar deslizamiento cruzado pueden evitar los obstáculos, pasándose a otro plano. Así se favorecen procesos de aniquilamiento entre dislocaciones de signos opuestos.

Metales con dislocaciones poco extendidas pueden hacer deslizamiento cruzado más fácilmente que los que tienen dislocaciones más extendidas. Por esta razón se ha comprobado que la iniciación de esta etapa está muy vinculada a la energía de falla de apilamiento. Para energías muy altas, el deslizamiento cruzado se ve favorecido y la etapa III comienza a tensiones bajas (caso del Al). Para energías bajas, el deslizamiento cruzado requiere tensiones mayores y por ello la tensión resuelta donde se inicia la etapa III es mayor (caso del Cu).

El aumento de temperatura favorece el pasaje de la etapa II a la III pues la energía térmica se suma a la de deformación.

El diagrama de tracción para monocristales de Fe puro (bcc) se muestra en la figura 46.

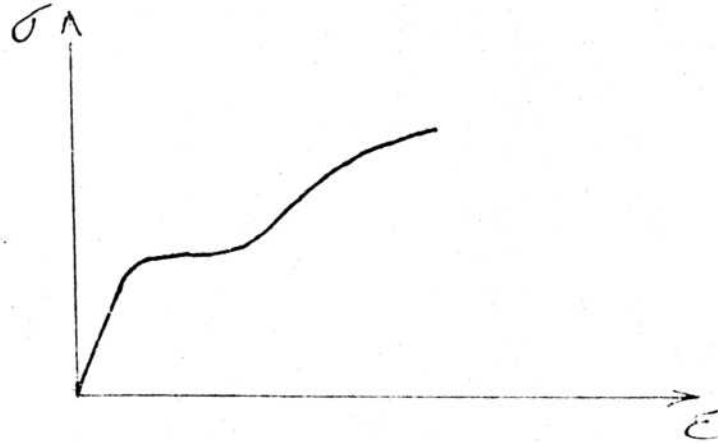


Fig. 46. Monocristal de Fe de alta pureza  $\langle 111 \rangle$

El cristal bcc tiene filas de empaquetamiento compacto que son direcciones de deslizamiento. Cualquier plano que contenga direcciones  $\langle 111 \rangle$  puede ser plano de deslizamiento. Han sido identificados  $\{110\}$ ,  $\{112\}$  y  $\{123\}$ . Estos planos no son de empaquetamiento compacto; la distancia interplanar es más pequeña. El deslizamiento es más difícil (mayor  $\sigma_{crit}$ ). Por estas características geométricas,  $\sigma$  vs  $\epsilon$  muestra una elevada  $\sigma_{crit}$  y una zona lineal pequeña que se corresponde con líneas de deslizamiento onduladas e irregulares.

#### 2.14. ATMOSFERAS DE IMPUREZAS. PUNTO DE FLUENCIA

La interacción entre impurezas y dislocaciones, como veremos, favorece la difusión de las primeras hacia las dislocaciones. Esto da lugar a formación de atmósferas de impurezas alrededor de las dislocaciones (atmósferas de Cottrell). Esta "nube" de impurezas ancla las dislocaciones,

es decir dificulta su movimiento. Este hecho se refleja en las propiedades mecánicas, dando lugar a aumentos de la tensión crítica de deformación.

Un material en el cual las dislocaciones están ancladas se comporta como indica la figura 47.

El material se deforma elásticamente hasta alcanzar una tensión suficiente para liberar a las dislocaciones de sus atmósferas (punto superior de fluencia). Una vez liberadas, las dislocaciones se pueden mover a tensiones menores por lo cual la tensión aplicada disminuye y se presenta una zona denominada punto inferior de fluencia.

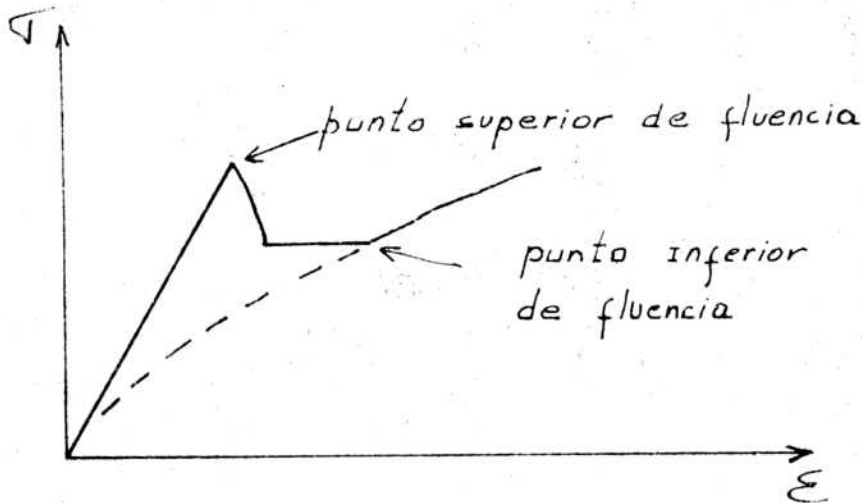


Fig. 47

La fig. 48 corresponde a un monocristal de Fe con C o N.

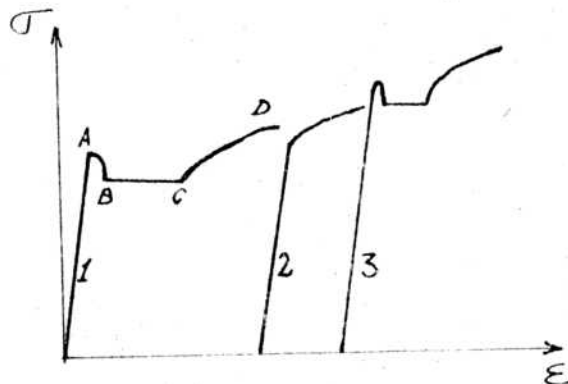


Fig. 48

- a) La tensión cae bruscamente desde el punto de fluencia superior A al inferior B. La región BC indica el flujo plástico que se corresponde con el desplazamiento a través del cristal de una banda de deformación: banda de Luders. Esta banda se mueve mientras  $\sigma \approx$  constante. Después de esta región, empieza la parte "normal" de la curva  $\sigma$  vs  $\epsilon$ .
- b) Si la probeta es descargada e inmediatamente después se la carga otra vez (curva 2) no aparece ninguna caída de tensión.
- c) Si después del ensayo 1 se deja la probeta varios días a temperatura ambiente o algunos minutos a  $100^\circ\text{C}$  y se repite el ensayo, reaparece el fenómeno observado en el ensayo 1, como se aprecia en la curva 3. El fenómeno del punto de fluencia se explica mediante la interacción de dislocaciones con impurezas.

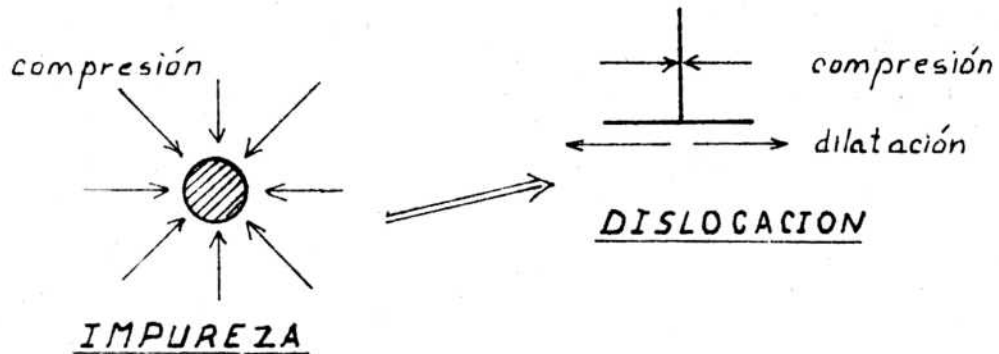


Fig. 49. Interacción dislocación - impureza

Si idealizamos la dislocación como un corte en el cristal, con inserción posterior de un extra plano, vemos que hay compresión por encima del plano de deslizamiento y dilatación por debajo de él. Las impurezas (C y N en hierro) están rodeadas por un campo de tensiones de signo opuesto al existente por debajo del plano de deslizamiento.

Existe una atracción entre impurezas y dislocaciones, la cual tiende a anular las tensiones internas alrededor de la dislocación, haciendo mínima la energía del cristal.

La difusión, activada térmicamente, favorece el movimiento de impurezas hacia las dislocaciones.

Cuando la segregación de las impurezas alrededor de las dislocaciones es pequeña, forman nubes o atmósferas a su alrededor. Cuando la segregación es fuerte, las impurezas precipitan a lo largo de la línea de dislocación,

en forma de partículas cristalinas (carburos o nitruros).

Como la interacción dislocación-nube es atractiva, la dislocación tiende a arrastrar consigo la nube, que no puede seguirla puesto que su velocidad está controlada por el proceso de difusión; en consecuencia aquélla se ve frenada por el "arrastre" de la nube.

Hay dos factores conjuntos que tienden a liberar la dislocación del anclaje de su nube:

- a) liberación térmica de la línea de dislocación.
- b) acción de la tensión  $\sigma$  aplicada.

Una vez liberada, la dislocación necesita menos fuerza para ser movida. De ahí la caída AB.

El punto de fluencia, tal como cabe esperar, decrece con la temperatura. Cuando la segregación es fuerte, las impurezas precipitadas constituyen puntos de anclaje. La línea de dislocación se arquea entre ellos y la tensión aplicada debe crecer hasta que los arcos entre anclajes sobrepasen la tensión crítica, como en el mecanismo de Frank y Read.

Después la dislocación necesita menos fuerza para continuar su movimiento (figura 32).

La elevada tensión que se requiere para liberar dislocaciones de sus nubes se observa muy raramente en la práctica, porque la fluencia se inicia prematuramente en regiones de elevada concentración de tensión, casi siempre en la proximidad de las cabezas de las probetas. Esta deformación localizada se expande al material que circunda las zonas de tensión concentrada, porque el borde entre las regiones deformada y no deformada es a su vez zona de concentración de tensiones. Este borde móvil avanza desde los extremos de la probeta hacia el centro, constituyendo un frente de deformación (frente de Luders), tras el cual van quedando bandas de deformación (bandas de Luders). Mientras el frente se propaga, la tensión es  $\sigma \approx$  constante. Corresponde al tramo BC del diagrama 48. Las bandas de Luders forman un ángulo de aproximadamente  $45^\circ$  con el eje de tracción. Para el tramo CD de la curva la explicación es la correspondiente a la etapa III de los monocristales puros. Naturalmente habiendo impurezas presentes, su efecto es aditivo para el endurecimiento.

## Envejecimiento por deformación

En el experimento graficado por la curva 2 de la figura 48, la fluencia no se presenta porque las dislocaciones ya fueron liberadas de sus anclajes; sólo hace falta la tensión necesaria para seguirlas moviendo. El experimento graficado por la curva 3 ha sido efectuado después que el efecto temperatura-tiempo ha permitido a las impurezas difundir otra vez hacia las dislocaciones y reconstruir el anclaje. Ha reaparecido el punto de fluencia. Este fenómeno se denomina envejecimiento por deformación.

### 2.15. DEFORMACION DE POLICRISTALES

Un monocristal puede ser transformado en policristal por doblado, traccionado, estampado; en general por severo trabajo mecánico.

Aunque la estructura granular que se obtiene en este caso resulta bastante diferente de la que se obtiene por enfriamiento en molde, resulta claro que los bordes de grano en ambos casos significan configuraciones bidimensionales que aumentan la energía total del sólido. Parte de la energía gastada en el trabajado está concentrada en los bordes de grano. Microscópicamente se puede hacer abstracción de la compleja estructura granular, considerar el borde simplemente como un obstáculo para la marcha de las dislocaciones y analizar la interacción entre éstas y aquéllos.

Los mismos bordes de grano pueden ser resueltos como arreglos de dislocaciones. Este punto de vista, aunque útil para interpretar ciertos aspectos del endurecimiento, no debe hacernos dejar de lado el otro, más general: los bordes son regiones bidimensionales de energía almacenada.

El policristal sometido a elevación de temperatura, trabajo de deformación, ataque químico, recibe en su masa o en su superficie (caso del ataque químico) una energía de activación que particularmente en sus dos primeras formas (térmica y mecánica) promueve cambios estructurales por interacción con los bordes de grano. Así podemos tener efectos de rotación, traslación y corrosión de esos bordes.

Lo "nuevo" con respecto a lo estudiado sobre deformación microscópica de monocristales es la desaparición del deslizamiento fácil (fcc y hcp). Naturalmente que un policristal es más duro. Los bordes de grano son nuevos obstáculos para las dislocaciones y ni siquiera las de hélice pueden

sortearlos (a temperatura adecuada) por procesos de deslizamiento cruzado, como lo hacen cuando se encuentran con impurezas.

Si observamos la curva de un monocristal de Cu orientado para deslizamiento múltiple, junto a la de un policristal (ambos de igual pureza) podemos distinguir una de otra porque el endurecimiento del policristal es más rápido (figura 50), pero ambos son de la misma naturaleza.

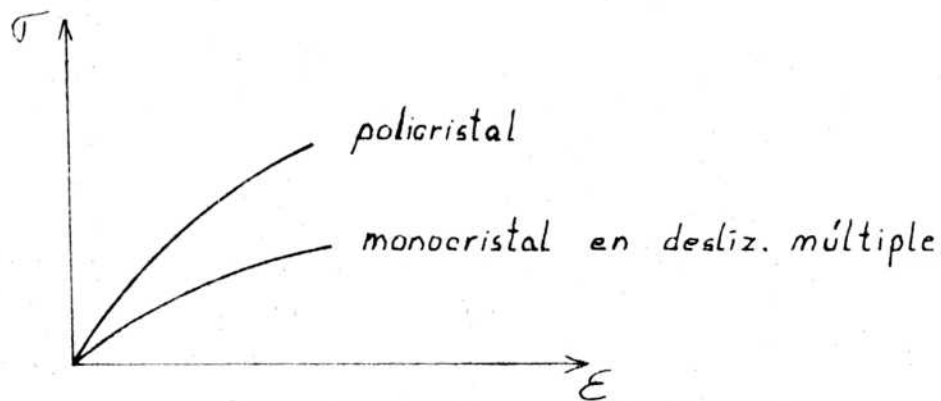


Fig. 50

En el policristal las deformaciones están confinadas dentro de cada grano. Bajo una tensión aplicada, las dislocaciones constituyen apilamientos contra el borde de grano, como lo muestra la figura 51.

Experimentalmente se ha comprobado que el deslizamiento a través de un borde de grano depende del tamaño de grano. Siendo  $\sigma_y$  la tensión de fluencia inferior, se ha verificado que

$$\sigma_y = \sigma_i + k_y d^{-1/2}$$

ec. de Petch

donde

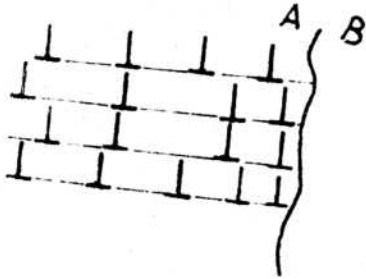
$k_y$  = constante empírica

$d$  = diámetro del grano

$\sigma_i$  = tensión para deslizar dislocaciones. Se la interpreta como una medida de la resistencia intrínseca del material al movimiento de una dislocación.

Esta ec. muestra que el material de grano fino es más resistente a la fluencia que el de grano grueso.

En realidad, esta aseveración es válida solamente para deformaciones de unos pocos por ciento. Para deformaciones mayores, el endurecimiento (aumento de  $\sigma$ ) es casi independiente del tamaño de grano.



A grano en el que hubo deslizamiento  
B grano en el que no hubo deslizamiento

Fig. 51

### 3. DIFUSION

La difusión ocurre en los metales porque los defectos son móviles. Los defectos puntuales más importantes que tenemos que considerar son las vacancias y los intersticiales y aquellos más complejos derivados de éstos, tales como las divacancias, intersticialidades, par intersticial-vacancia, etc.

Por un proceso de activación térmica las vacancias pueden migrar intercambiando su posición con átomos o iones vecinos. En forma similar, los átomos intersticiales pueden migrar saltando de una posición intersticial a otra (mecanismo intersticial directo) o alternativamente, ocupando una posición substitucional empujando al átomo desalojado a una posición intersticial (mecanismo de intersticial ~~ley~~ intersticial indirecto). El resultado neto de esta movilidad de los defectos, sean ellos vacancias o intersticiales, es que los átomos de un sólido están en un estado de continua migración dentro del cristal, permaneciendo solo un tiempo limitado en un sitio de la red antes de moverse a otro (alrededor de  $10^4 - 10^6$  periodos de vibración a temperaturas cercanas al punto de fusión). Si se dan valores razonables a  $\nu$  y  $\Delta H_m$  en la ec. 2 del Capítulo 1, se obtiene  $\tau$  ( $1000^\circ \text{K}$ ) =  $10^8$  saltos/seg. Si todos los saltos efectuados por un átomo dado se hicieran sobre una línea en un mismo sentido, el átomo recorrería del orden de 1 cm en 1 seg lo que en escala atómica es una distancia muy grande. La frecuencia de salto decrece rápidamente con la temperatura; una disminución de T por un factor 2 disminuye la frecuencia de salto por un factor de  $10^5$ .

Es este proceso de transporte de masa relativo lo que llamamos Difusión. Existen dos aspectos en el estudio de difusión en sólidos. Primero es necesario establecer un esquema fenomenológico por medio del cual puedan ser descritas adecuadamente las características macroscópicas de la difusión que son observadas y medidas: flujo de masa y cambios de composición - en términos de parámetros que servirán para caracterizar las propiedades de difusión del sistema en estudio. Tales parámetros - coeficientes de difusión - pueden entonces ser empleados cuantitativamente en discusiones sobre propiedades del estado sólido que implican un transporte de masa macroscópico, como son: sinterización, nucleación, precipitación, oxidación, corrosión y todo tipo de reacción química al estado sólido.

El segundo aspecto consiste en entender el proceso de difusión a nivel atómico relacionando los coeficientes de difusión medidos a las propiedades físicas de los defectos responsables de la misma y a sus características de migración. Como veremos, hay una fuerte evidencia experimental y teórica de que en metales y aleaciones las vacancias constituyen el principal defecto responsable de la difusión. Asimismo dicho conocimiento a nivel atómico permite relacionar el coeficiente de difusión a propiedades que derivan de la movilidad atómica microscópica tales como fricción interna, el recocido de defectos producidos por radiación o trabajado en frío, transformaciones orden-desorden, etc.

### 3.1 FENOMENOLOGIA DE LA DIFUSION

#### Leyes de Fick

Si los átomos en un cristal están continuamente migrando en forma aleatoria de un sitio a otro y si existe un gradiente en la concentración de la especie  $i$  por ejemplo, debe haber un flujo de masa neto de  $i$  en sentido opuesto al gradiente de concentración. Esto es así simplemente porque más átomos se moverán desde regiones de alta concentración a baja concentración que en la dirección opuesta. El "coeficiente de difusión"  $D_i$  de la especie  $i$  se define como el cociente entre el flujo neto  $J_i$  de  $i$  en la dirección del gradiente de concentración a través de un plano dado, dividido por el gradiente evaluado en dicho plano, cambiando de signo, o sea

$$J_i = - D_i \cdot dC_i/dx \quad (1)$$

cuando  $C_i$ , la concentración varía según  $x$ . Esta ecuación, llamada 1° ley de Fick, se obtiene simplemente.

Consideremos el caso de la Fig. 52. Sea  $L$ , la intersección del papel con un plano del cristal;  $R$  representa un plano adyacente paralelo a  $L$  y separado del mismo por  $a$  que es la distancia de un salto atómico.  $O$  representa un plano paralelo y en el punto medio entre  $L$  y  $R$ . Se supondrá por simplicidad que la concentración de la especie  $i$  varía solamente en la dirección  $x$ ; esto significa que los planos

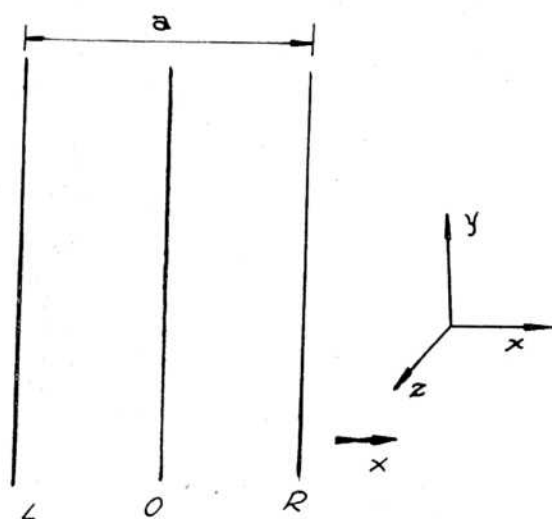


Fig. 52

paralelos a L y R pueden contener diferente número de átomos  $i$  entre sí, pero cada plano tiene una concentración uniforme de dicha especie. Si la concentración de  $i$  fuera la misma en L y R, el número de átomos que saltan por segundo a través de O de izquierda a derecha sería igual al número de saltos de derecha a izquierda y no habría flujo neto. Lo que se desea calcular es el número neto de átomos que se mueve en la dirección positiva de  $x$  por segundo a través de O, por  $\text{cm}^2$  de este plano. Si  $N(R)$

es el número de átomos  $i$  por  $\text{cm}^2$  en el plano R y  $\mathcal{J}$  la frecuencia de salto, el flujo de derecha a izquierda sería  $\mathcal{J}N(R)$  si hubiera un solo camino para cada átomo  $i$  para cruzar el plano O. En general este no es el caso, hay más de un salto equivalente para llevar un átomo de un plano a otro. De modo que el flujo real de derecha a izquierda debe ir multiplicado por un factor  $\alpha$  que depende de la estructura del cristal:

$$J_{i_R \rightarrow L} = \alpha \mathcal{J}N(R) \quad (2)$$

El flujo de izquierda a derecha, de manera similar, será:

$$J_{i_L \rightarrow R} = \alpha \mathcal{J}N(L) \quad (3)$$

Restando la ec.(2) de la (3) se obtiene el flujo neto a través del

plano 0 en la dirección positiva de x:

$$J_i = \alpha J [N(L) - N(R)] \quad (4)$$

La ec. (4) significa que el flujo depende de la frecuencia de salto, de la geometría del cristal y de la diferencia de concentración de átomos  $i$  en planos adyacentes.

En ec.(4) la concentración está dada en número de átomos/cm<sup>2</sup>. Es conveniente pasar a número de átomos/cm<sup>3</sup>. Puesto que los planos L y R distan  $a$ , el volumen tomado por 1 cm<sup>2</sup> de plano es 1 cm<sup>2</sup> ·  $a$  cm. Entonces, si  $C$  es el número de átomos/cm<sup>3</sup>:

$$C_i = \frac{N}{a} \quad \text{o} \quad \begin{aligned} N(L) &= a C(L) \\ N(R) &= a C(R) \end{aligned}$$

lo que da, sustituyendo en la (4)

$$J_i = \alpha J_a [C(L) - C(R)] \quad (5)$$

Si se simplifica la notación poniendo

$$\Delta C_i = C_i(R) - C_i(L)$$

y se divide ambos miembros por  $a$

$$\frac{\Delta C_i}{a} = \frac{C_i(R) - C_i(L)}{a}$$

se obtiene una ecuación que se asemeja a una derivada. En efecto, la derivada de la concentración se define

$$\frac{\partial C}{\partial x} = \lim_{\Delta x \rightarrow 0} \frac{\Delta C}{\Delta x} = \lim_{\Delta x \rightarrow 0} \frac{C(x + \Delta x) - C(x)}{\Delta x}$$

En este caso no se puede tomar el  $\lim \Delta x \rightarrow 0$  puesto que los planos están separados por una distancia finita  $a$ , pero  $a$  es muy pequeña ( $\sim 10^{-8}$  cm) de modo que como aproximación se puede reemplazar  $\Delta C/a$

por  $\partial c / \partial x$ . Entonces la ec. (5) será

$$\frac{\partial C_i}{\partial x} = \frac{C_i(R) - C_i(L)}{a} \quad (6)$$

Reemplazando en la (5) se llega a

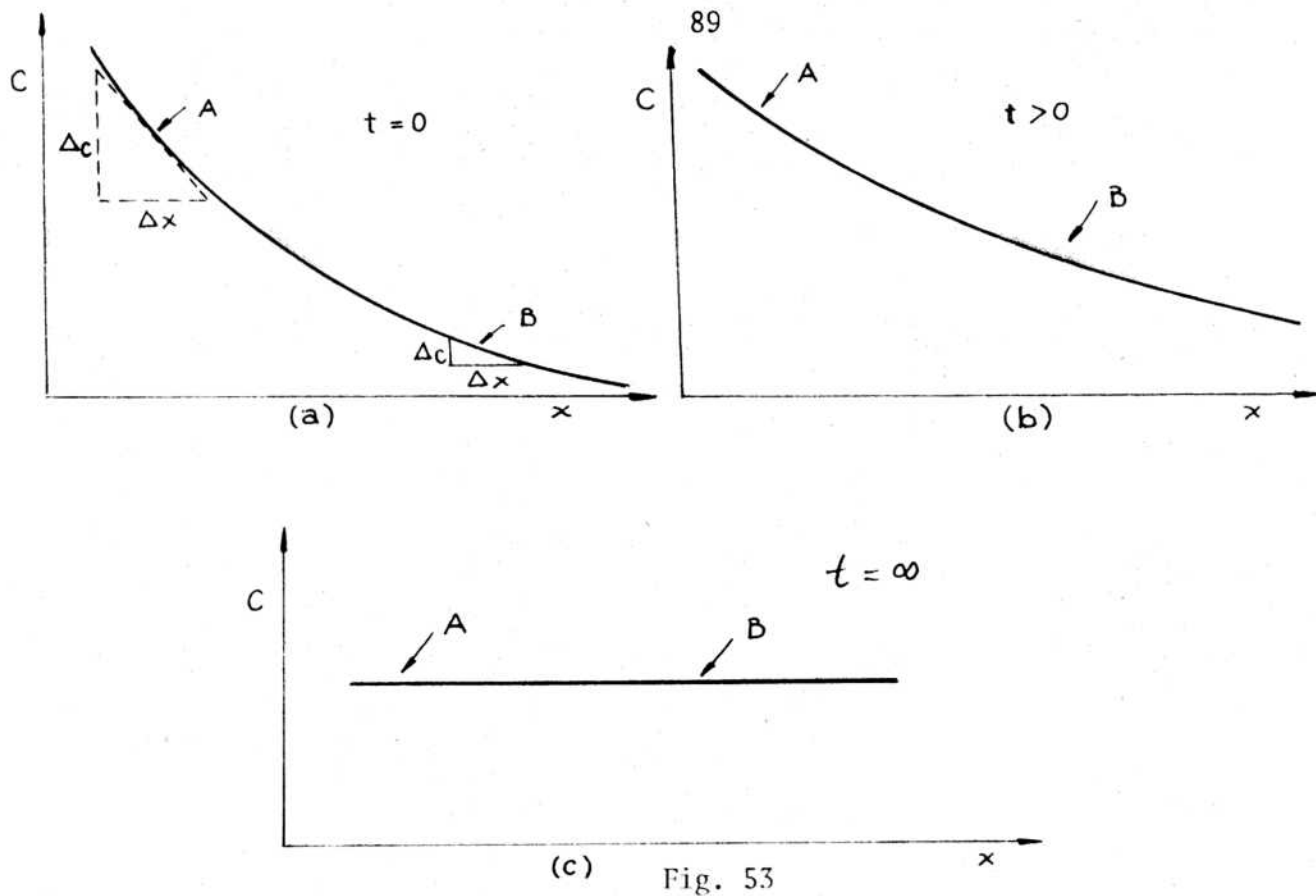
$$J_i = -\alpha a^2 \tau \frac{\partial C_i}{\partial x} \quad (7)$$

Comparando la ec.(7) con la (1) vemos que el coeficiente de difusión para la especie i es

$$D_i = \alpha a^2 \tau \quad (8)$$

Que el flujo sea proporcional al gradiente de concentración cambiado de signo significa que los átomos se moverán en el sentido de disminuir dicho gradiente.

En la Fig. 53 se ejemplifican el significado de la 1° ley de Fick. En esa figura se ha representado la concentración  $C_i$  en una barra sólida en función de  $x$  a lo largo de la barra. El gradiente  $\partial c / \partial x$  en cada punto está dado por la pendiente de la tangente a la curva de concentración. En A el gradiente es grande y negativo, de modo que de acuerdo a la 1° ley de Fick habrá un flujo grande en la dirección positiva de  $x$ . En B el gradiente es negativo pero menor que en A;



habrá un flujo en dirección positiva pero considerablemente menor que en A. El resultado obtenido es que la concentración decrece en A y crece en B. La fig. 53 b muestra el perfil de concentración después que la difusión tuvo lugar durante un tiempo  $t$ . Si se permite que haya difusión durante tiempos muy prolongados ( $t = \infty$ ) la concentración eventualmente se hará uniforme (fig. 53 c).

La ec. (1) con la definición de coeficiente de difusión de la ec. (8) es válida para difusión de una impureza intersticial y también para difusión por intercambio directo o anillo con las definiciones de frecuencia de salto apropiadas para cada mecanismo. La definición de  $D$  de la ec. (8) no es válida, sin embargo, para difusión por mecanismos de vacancias. Para que un átomo salte de derecha a izquierda por un mecanismo de vacancias no es suficiente que en R haya un átomo de energía apropiada, en L debe haber un sitio vacante. La cantidad  $\alpha J^i N(R)$  debe ir multiplicada por la probabilidad de que exista una vacancia en L. Esto es

$$J_{iR \rightarrow L} = \alpha n_v J^i N(R) \quad (9)$$

donde  $n_v$  es la probabilidad mencionada.

La ec. (9) difiere de la (2) solamente en el factor  $n_V$  y un desarrollo completamente análogo al anterior conduce a la ec. (1) con una diferencia en la expresión de D

$$D_i = \alpha a^2 \mathcal{T} n_V \quad (10)$$

El coeficiente de difusión da el flujo de átomos por unidad de gradiente de concentración. Si la concentración se mide en  $n^\circ$  de átomos/cm<sup>3</sup>, la distancia en cm y el flujo en at/cm<sup>2</sup>/seg, D tiene dimensión de cm<sup>2</sup>/seg.

La ley de Fick es formalmente similar a la ley de Fourier para la conducción del calor, la cual puede escribirse:

$$J = \frac{k}{\rho c_p} \cdot \frac{dC}{dx}$$

donde k es la conductividad térmica,  $\rho$  la densidad y  $c_p$  el calor específico. La 'concentración de calor', C, está definida por

$$dC \approx \rho c_p dT \text{ (cal/cm}^3\text{)}$$

La combinación de constantes,  $k/\rho c_p$ , juega el mismo rol que la constante de difusión en la ley de Fick y puede ser llamado constante de difusión para la conducción del calor.

Muchos problemas de conducción de calor han sido resueltos y están planteados en la literatura. Estas soluciones pueden aplicarse directamente a casos correspondientes de la difusión de materia.

La 1° ley de Fick permite calcular D en el caso de una experiencia realizada en régimen estacionario, es decir, cuando el gradiente  $\partial C/\partial x$  es constante en el tiempo. Este tipo de experiencia que se puede realizar para la difusión de un gas a través de una pared sólida - el gradiente es entonces proporcional a la diferencia de presiones de un lado y otro de la pared dividida por el espesor de la misma - no corresponde al tipo de experiencia usual en el estado sólido donde el gradiente, por débil que sea, disminuye con el tiempo.

La 1° ley de Fick no puede ser usada, entonces, para calcular el perfil de concentración en función del tiempo en ningún caso particular,

debido a que no relaciona explícitamente el gradiente de concentración a la velocidad a la cual la concentración cambia con el tiempo en un elemento de volumen fijo del cristal. Tal relación, sin embargo, se puede derivar combinando la 1ª ley de Fick con la ley de conservación de la materia.

Consideremos un elemento de volumen en un cristal - Fig. 54 - cuyas dimensiones sean  $1 \text{ cm} \cdot 1 \text{ cm} \cdot \Delta x \text{ cm}$  siendo  $\Delta x$  mucho menor que  $1 \text{ cm}$ . Este paralelepípedo es perpendicular al eje  $x$  y se considerará por mayor simplicidad que la concentración varía en la dirección  $x$  solamente. Al tiempo  $t$  la concentración en volumen será  $C(t)$ . Puesto que el volumen del paralelepípedo es  $\Delta x \text{ cm}^3$ , éste contiene  $\Delta x \cdot C(t)$  átomos de la especie que difunde. Al tiempo  $t + \Delta t$  la concentración será  $C(t + \Delta t)$  y el volumen considerado contendrá  $\Delta x \cdot C(t + \Delta t)$  átomos.

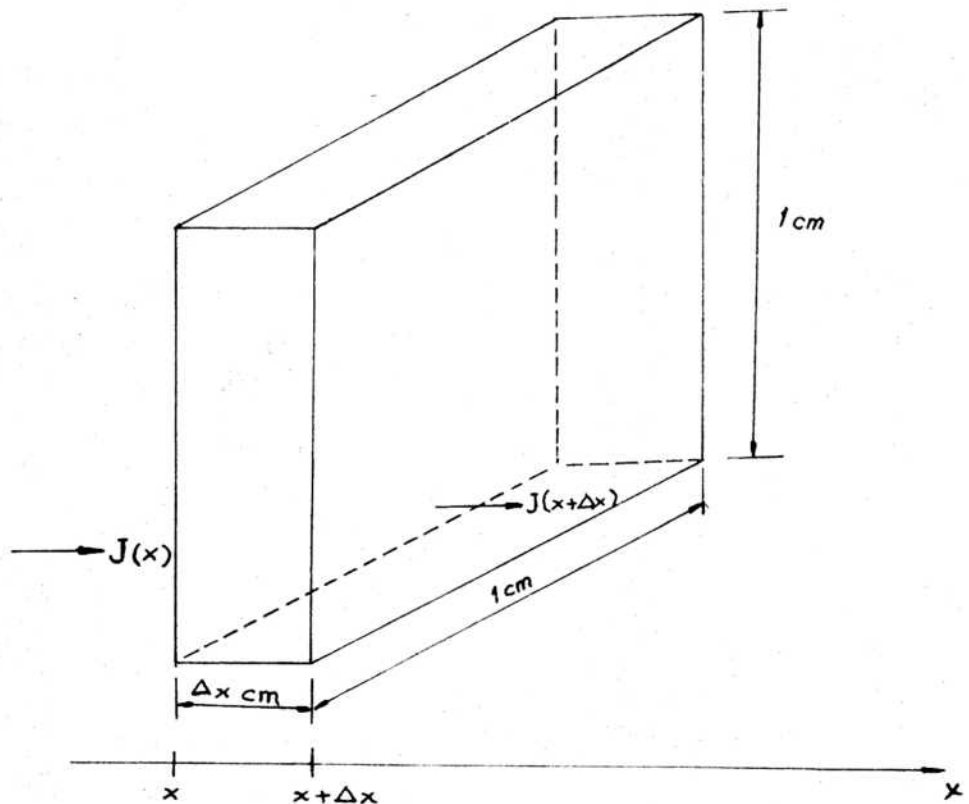


Fig. 54

El cambio en el número de átomos en el paralelepípedo durante el tiempo  $\Delta t$  estará dado por

$$\Delta x \cdot [C_i(t + \Delta t) - C_i(t)] \quad (11)$$

y se debe a que el número de átomos que entró por la izquierda es distinto al que salió por la derecha, puesto que la materia no puede ser creada ni destruída.

Sea  $J(x)$  el flujo de átomos en la cara izquierda. El número de átomos que entra al paralelepípedo desde la izquierda durante el tiempo  $\Delta t$  será  $\Delta t \cdot J(x)$ . Del mismo modo, el número de átomos que sale por la derecha será  $\Delta t \cdot J(x + \Delta x)$ . El incremento en el intervalo  $\Delta t$  será

$$\Delta t [J_i(x) - J_i(x + \Delta x)] \quad (12)$$

Obviamente las expresiones (11) y (12) deben ser iguales

$$\Delta x [C_i(t + \Delta t) - C_i(t)] = \Delta t [J_i(x) - J_i(x + \Delta x)]$$

y dividiendo por  $\Delta x \cdot \Delta t$

$$\frac{C_i(t + \Delta t) - C_i(t)}{\Delta t} = - \frac{J_i(x + \Delta x) - J_i(x)}{\Delta x} \quad (13)$$

Tomando lím  $\Delta x \rightarrow 0$   $\Delta t \rightarrow 0$  (con la misma salvedad anterior respecto a  $\Delta x \rightarrow 0$ ) se obtiene

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = - \frac{\partial J_i}{\partial x} \quad (14)$$

Usando la 1° ley de Fick la ec. (14) se transforma en

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} (D_i \frac{\partial C_i}{\partial x}) \quad (15)$$

Si  $D_i$  no varía con la posición en la muestra - esto es, si es independiente de la composición o si la muestra es químicamente homogénea como sucede en una experiencia de autodifusión, la ec. (15) se reduce

a

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = D_i \frac{\partial^2 C_i}{\partial x^2} \quad (16)$$

Las ecuaciones (15) y (16) constituyen la 2° ley de Fick. La ec. diferencial (16) se puede resolver cuando se dan las condiciones iniciales y de contorno, obteniéndose la concentración  $C$  como función de  $x$  y  $t$ . Como siempre esta solución contendrá a  $D$ , éste puede calcularse a partir del perfil de concentración obtenido experimentalmente después que se produjo la difusión.

Las ec. (1), (15) y (16) se aplican cuando  $C_i$  varía en la dirección  $x$ . En forma vectorial puede expresarse:

$$J_i = - D_i \text{ Grad } C_i \quad (1a)$$

$$\partial C_i / \partial t = \text{Div}(D_i \text{ Grad } C_i) \quad (15a)$$

$$\partial C_i / \partial t = D_i \nabla^2 C_i \quad (16a)$$

Las ec. (1) y (1a) muestran que  $J$  y  $-dC/dx$  (o  $-\text{Grad } C$ ) están en la misma dirección, lo que ocurre siempre en cristales isótropos. En cristales anisótropos, sin embargo, sólo están en la misma dirección cuando el gradiente de concentración está a lo largo de uno de los tres "ejes principales de difusión". Estos son los ejes principales de simetría en cristales de simetría ortorrómbica o superior. Para la difusión a lo largo de estos ejes podemos definir en base a ecuaciones como la (1) tres "coeficientes principales de difusión",  $D_x$ ,  $D_y$  y  $D_z$ . Generalmente no son iguales entre sí. En consecuencia un gradiente de concentración a lo largo de una dirección  $\underline{r}$  dará origen a un flujo total  $\underline{J}$  que no estará en la misma dirección de  $\underline{r}$ . En estos casos el coeficiente de difusión en la dirección  $\underline{r}$  se define como el cociente  $-J_{11}/\text{Grad } C$ , donde  $J_{11}$  es la componente de  $\underline{J}$  en la dirección  $\underline{r}$ . Un cálculo simple da como resultado:

$$D_{\underline{r}} = l^2 D_x + m^2 D_y + n^2 D_z \quad (17)$$

donde  $l, m$  y  $n$  son los cosenos directores de  $\underline{r}$  con respecto a los ejes principales. De modo que  $D$  en una dirección dada puede ser expresado en función de  $D_x, D_y$  y  $D_z$ .

Los metales anisótropos y las aleaciones tienen muy frecuentemente simetría uniaxial (tetragonal, trigonal, hexagonal).  $D$  es, entonces, el mismo para todas las direcciones perpendiculares al eje único  $z$ , es decir,  $D_x = D_y = D_{\perp}$  y  $D_z = D_{\parallel}$

Si  $\theta$  es el ángulo que  $\underline{r}$  forma con el eje  $z$  ( $n = \cos \theta$ )

$$D_{\underline{r}} = D_{\theta} = D_{\perp} \sin^2 \theta + D_{\parallel} \cos^2 \theta \quad (18)$$

Los flujos de difusión definidos en las ec. anteriores se refieren, para todos los propósitos prácticos, a ejes fijos en el volumen de la muestra. Cuando ocurren cambios de volumen debido a cambios de concentración hay cierta ambigüedad en la elección de los ejes. Para evitarlo, en medidas precisas de difusión, se restringe el rango de concentración de modo que los cambios de volumen sean pequeños.

Hasta aquí se ha supuesto que cada  $J_i$  está determinado por el gradiente de  $i$  solamente. Sin embargo esto no siempre es válido. Experimentalmente se encuentra que cuando varios componentes están difundiendo, el gradiente de concentración de una especie puede influir sobre el flujo de las otras. De modo que una generalización de la 1° ley de Fick, para un sistema con  $N$  componentes sería:

$$J_i = \sum_{j=1}^N D_{ij} dC_j / dx \quad (19)$$

Los coeficientes cruzados  $D_{ij}$  relacionan el flujo de  $i$  al gradiente de  $j$ . Los  $D_{ij}$  no son, sin embargo, todos independientes. Por ejemplo, en una aleación binaria sustitucional debemos tener

$$dC_1/dx = - dC_2/dx$$

y si los flujos se miden respecto a ejes fijos en el volumen de la muestra,  $J_1 = - J_2$ . La ec. (19) es una generalización innecesaria en este caso importante. La difusión está completamente descrita, para

propósitos prácticos de determinación de cambios de concentración, a partir de la ec. (1) con un solo coeficiente de difusión.

$$\tilde{D} = (D_{11} - D_{12}) = (D_{21} - D_{22}) \quad (20)$$

$\tilde{D}$  se llama 'coeficiente de interdifusión química'.

La ec. (19) es necesaria para 3 o más componentes. Puede demostrarse que el número de coeficientes independientes es  $N(N-1)/2$  en el caso general.

### 3.2 AUTODIFUSION Y DIFUSION QUIMICA

#### Efecto Kirkendall

Es necesario distinguir entre 'coeficiente de autodifusión' y 'coeficiente de difusión química' pues hay diferencias importantes entre ellos.

El coeficiente de difusión química describe la difusión que tiene lugar bajo un gradiente de composición química. Puesto que dicho coeficiente varía generalmente con la composición, los cambios de concentración se describen con la ec. (15). El coeficiente de autodifusión se refiere a la difusión en sustancias esencialmente homogéneas químicamente. Se mide utilizando isótopos radioactivos - 'trazadores' - del difundente de modo que la difusión ocurre en un gradiente de composición isotópica solamente y los cambios de concentración son descritos por la ec. (16).

El coeficiente de autodifusión mide, a una composición constante y bien definida, la velocidad de migración de la especie isotópica relativo a la red cristalina. Puede ser determinado para un metal puro o para cada uno de los constituyentes de una aleación. En este último caso los coeficientes difieren, con frecuencia muy considerablemente, y varían con la composición.

Cuando el difundente es un constituyente que disuelve intersticialmente en la aleación, su coeficiente de difusión química también mide su velocidad de migración relativa a la red cristalina.

Para la difusión química en soluciones sólidas sustitucionales

la situación es un poco más compleja. El coeficiente de interdifusión  $\tilde{D}$  para un sistema binario es suficiente para una descripción de los cambios de concentración y su uso implica la igualdad de las velocidades de difusión de las dos especies relativo a ejes fijos al volumen. Sin embargo son de mayor interés sus coeficientes de difusión relativos a la red cristalina. Estos no necesariamente son iguales si la difusión química opera por un mecanismo de vacancias pues una de las especies, digamos A en una aleación AB, puede intercambiar con las vacancias más fácilmente que la otra, B. En este caso, a través de un plano de la red, más átomos A pasarán en una dirección que átomos B en la dirección opuesta: es decir, hay una transferencia de masa neta a través del plano. Hacia un lado del plano la muestra crecerá a expensas del otro de modo que el plano de la red considerado se moverá, respecto a los extremos de la muestra, hacia el lado en que ésta disminuye. Tal movimiento de los planos ocurre efectivamente y el fenómeno se conoce como 'Efecto Kirkendall' por haber sido este investigador quien lo describiera por primera vez.

El efecto Kirkendall se observa experimentalmente como el movimiento de marcadores inertes - por ejemplo alambres finos - incorporados a la muestra antes de la difusión; se supone que ellos reproducen fielmente el movimiento volumétrico de la red en su posición. El flujo neto de átomos a través de un plano es necesariamente acompañado por un flujo igual de vacancias en la dirección opuesta. Este flujo puede ser mantenido por la generación de nuevas vacancias en fuentes, de un lado, y su aniquilación en sumideros, del otro lado del plano. Ambos procesos procuran mantener la concentración de equilibrio de vacancias característica de la muestra a cada composición a lo largo del gradiente. Como fuentes y sumideros, lo más probable es que actúen las dislocaciones generando y aniquilando vacancias por un proceso de trepado. Pero tal generación y aniquilación entraña un incremento y disminución, respectivamente, del número de planos de la red, de modo que provee el mecanismo para ajustar exactamente la expansión y la contracción necesarias para acomodar el flujo neto de átomos.

El efecto Kirkendall es una característica muy importante de la difusión química en soluciones metálicas sustitucionales. Su descubrimiento en 1947 fue de enorme importancia al poner de relieve que la

difusión debe operar por mecanismos de defectos al par que restaba posibilidades a los mecanismos de intercambio directo y anillo previamente considerados probables.

Expresaremos ahora  $\tilde{D}$  en función de los llamados coeficientes de difusión 'intrínseca' o 'parcial'  $D_A$  y  $D_B$  que describen los flujos  $J_A'$  y  $J_B'$  de A y B relativos a los planos de la red local.  $\tilde{D}$  describe los flujos  $J_A = -J_B$  medidos con respecto a ejes fijos al volumen. Si  $v$  es la velocidad de un plano de la red referido a estos ejes

$$J_A = J_A' + v C_A \quad (21)$$

$$J_B = J_B' + v C_B$$

donde  $C_A$  y  $C_B$  son las concentraciones en el plano (átomos/cm<sup>3</sup>). Con  $J_A' = -D_A dC_A/dx$ , etc., y  $dC_A/dx = -dC_B/dx$  encontramos

$$v = (D_A - D_B) dC_A/dx \quad (22)$$

$$J_A = - (c_A D_B + c_B D_A) dC_A/dx = -J_B \quad (23)$$

donde  $c_A$  y  $c_B$  son las fracciones atómicas de A y B ( $c_A = C_A/(C_A+C_B)$ , etc.). Se deduce, entonces:

$$\tilde{D} = (c_A D_B + c_B D_A) \quad (24)$$

$D_A$  y  $D_B$  pueden ser determinados separadamente a partir de mediciones de  $\tilde{D}$  y  $v$ .

La derivación que se ha efectuado supone que el volumen atómico es constante, no cambiando con la composición. Se pueden escribir ecuaciones para  $\tilde{D}$  y  $v$  que tengan en cuenta cambios de volumen y son necesarias en trabajos de precisión cuando aquéllos son apreciables, pero no los consideraremos aquí.

Mucho más importante en la derivación mencionada es la suposición implícita de que la compensación de la diferencia de flujo atómico por el movimiento volumétrico de la red es completo y alcanzado por movimiento solamente a lo largo de la dirección de difusión.

Esta condición ideal no siempre se alcanza en la práctica. Frecuentemente se encuentra porosidad en el lado de la muestra que sufre una pérdida neta de átomos, lo que indica que la contracción no fue adecuada para compensar la pérdida. Los valores medidos de  $v$  serán, entonces, menores que los valores ideales. La porosidad es atribuida a precipitación de vacancias formando agujeros en lugar de ser eliminadas en dislocaciones sumideros, lo que sugiere que puede estar presente una concentración anormal de vacancias como resultado de un flujo neto de vacancias. También se observan frecuentemente cambios laterales en las dimensiones en la zona de difusión: una contracción lateral en el mismo lado en que se observan los poros y una expansión en el otro lado, ambos perturbando la suposición de geometría constante. Tales cambios laterales pueden deberse al trepado de dislocaciones con el vector de Burgers normal a la dirección de difusión y a deformación plástica en respuestas a tensiones creadas por los flujos atómicos desiguales.

Puesto que es difícil tener en cuenta el efecto ~~de~~ todas estas condiciones anormales en la zona de difusión pueden tener sobre los valores medidos de  $\tilde{D}$  y  $v$ , y sobre  $D_A$  y  $D_B$  derivados de aquéllos, siempre existe incertidumbre en los resultados medidos en difusión química. Esto puede minimizarse restringiendo el rango de composición en la muestra. Además la porosidad se puede disminuir o suprimir recociendo bajo presiones moderadas o empleando muestras con un mínimo contenido de impurezas pues hay evidencias de que los átomos de impureza actúan como centros nucleantes de poros. Por contraste, el coeficiente de autodifusión medido con trazadores evita todas estas dificultades asociadas con la difusión en un gradiente químico. Por esta razón y porque pueden ser obtenidos con mayor precisión, las mediciones de autodifusión son preferidas, siempre que sean posibles, en todo estudio básico de procesos de migración en metales y aleaciones.

Entre las experiencias de autodifusión pura y difusión química se pueden ubicar otros tipos de mediciones como se indica en la fig. 55.

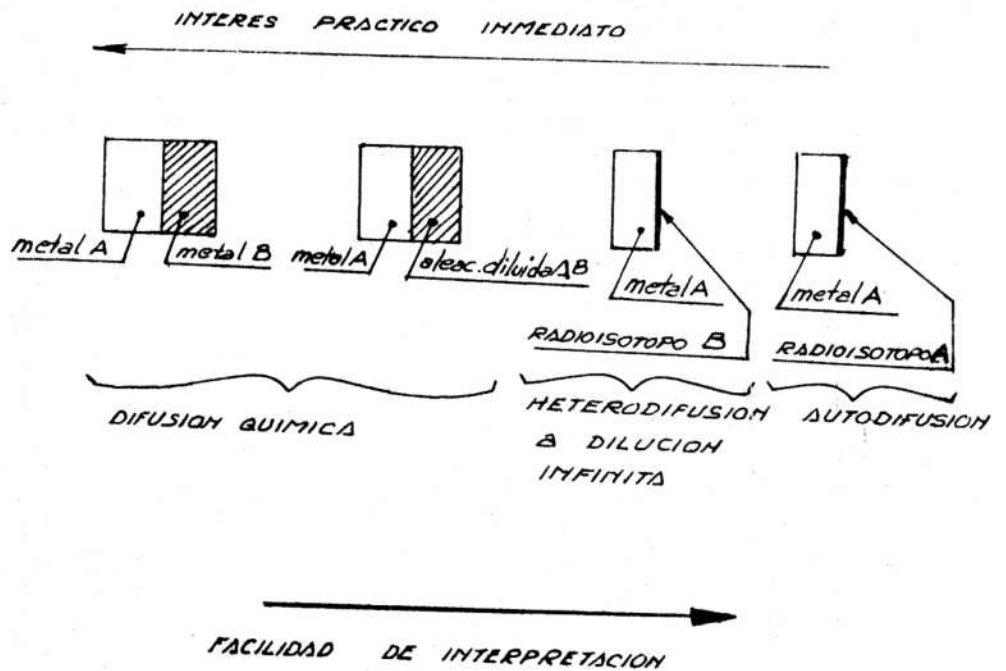


Fig. 55

Como se dijo más arriba, la facilidad de interpretación de los resultados va en sentido inverso al interés práctico inmediato. En la fig. 55 se ha esquematizado una clasificación posible de tales experiencias.

Se reserva el nombre de autodifusión a toda experiencia que, en principio se realiza en ausencia de gradiente químico, o sea que únicamente se produce un intercambio isotópico. Esta condición se verifica en el caso de la difusión de un radioisótopo  $A^*$  en el metal puro A. También en un par de difusión  $AB/A^*B$  o  $AB/AB^*$  teniendo las dos aleaciones que constituyen el par la misma composición química. Pero este tipo de experiencia se ha efectuado muy raras veces (autodifusión de U en sus aleaciones). Generalmente se utiliza la técnica del depósito delgado:  $A^*/AB$ . El gradiente químico inicial rápidamente se hace despreciable pues la cantidad depositada es ínfima y se puede admitir que se trata de un intercambio isotópico.

Si, en cambio, lo que difunde son trazas del elemento B (natural o radioactivo) en el metal puro A, la experiencia se denomina hetero-

difusión. Se diferencia de la difusión química pues la concentración y el gradiente químico de B son pequeños; cuando B es un radioisótopo se cumplen las condiciones de dilución infinita. La diferencia con la autodifusión es menos neta. Si se considera la difusión de B\* en el elemento A puro se habla de heterodifusión, pero si se trata de A con cantidades crecientes de B, sería autodifusión pues ella se realizaría por intercambio isotópico.

Las experiencias efectuadas por medio de pares A/B entre los dos metales de base, o dos de sus aleaciones se denomina difusión química o interdifusión. En general, los dos metales considerados no son completamente solubles entre sí y esto da lugar a la aparición de fases intermedias que complican el análisis del perfil de difusión.

### 3.3 MÉTODOS EXPERIMENTALES

Veremos brevemente algunos métodos experimentales poniendo mayor énfasis en el de depósito delgado que es el de uso más frecuente en mediciones de autodifusión, y en el de par infinito empleado en difusión química.

En el método de depósito delgado, sobre una superficie plana de la muestra se deposita una capa sumamente delgada del difundente - una cantidad  $g$  por unidad de área - por evaporación al vacío, electrodeposición, sputtering, etc. Si  $D$  puede suponerse constante y si el espesor de la capa es  $h \ll (Dt)^{1/2}$ , después de un tiempo  $t$  en el que ha ocurrido la difusión, la concentración del difundente a una distancia  $x$  desde la superficie está dada por

$$C(x,t) = \frac{g}{(\pi Dt)^{1/2}} \cdot \exp(-x^2/4Dt) \quad (25)$$

La ec. (25) es solución de la ec. diferencial (16) resuelta con las condiciones iniciales y de contorno correspondientes a la forma como se desarrolló la experiencia, esto es

$$\begin{aligned} &\text{para } t = 0, x = 0 \quad g \\ &\text{para } t > 0 \quad \int_0^{\infty} C dx = g \end{aligned}$$

La condición  $h \ll (Dt)^{1/2}$  se satisface fácilmente cuando se emplean trazadores radioactivos. Frecuentemente son suficientes unas pocas capas atómicas del difundente. Debido a esto los cambios de composición química en la zona de difusión resultan despreciables después de un tiempo muy corto ( $\ll t$ ) de modo que  $D$  es en realidad constante y se determina a una composición uniforme de la muestra. Después de la difusión se obtiene el perfil de concentración del trazador midiendo la actividad específica de cada una de las capas que se seccionan en la muestra, paralelas al frente de difusión; de la pendiente del gráfico  $\ln \text{act. espec. vs. } x^2$  se obtiene el coeficiente de difusión  $D$ . (Método de seccionamiento directo). O bien, el perfil de penetración se obtiene midiendo la actividad residual de la probeta después de cada seccionamiento (método de la actividad residual o de Gruzin). La solución de la ec. diferencial (16) con estas condiciones de contorno diferirá de la ec. (25) pero también en este caso la determinación de  $D$  se hace a partir de la pendiente de un gráfico que se obtiene experimentalmente. En este método, así como en el de decrecimiento superficial (se compara la actividad total en la superficie  $x = 0$  después de un tiempo  $t$  con la actividad original a  $t = 0$ ) se requiere una integración de la ec. (25) y un conocimiento de las características de absorción de la radiación emitida por el trazador empleado. Por esta razón son considerados menos confiables que el simple método de seccionamiento directo; si bien el de Gruzin puede proveer coeficientes de difusión de precisión comparable cuando se toman los cuidados necesarios. En algunos sistemas suele ser el único método aplicable.

Cuando se utilizan trazadores no radioactivos, la sensibilidad de la microsonda electrónica suele ser suficiente para el método de capa delgada considerado.

Los datos más precisos de difusión existentes en la bibliografía han sido obtenidos usualmente con el método de seccionamiento directo. Es el más importante actualmente para estudios de autodifusión en elementos puros, autodifusión de constituyentes en aleaciones y compuestos y heterodifusión.

Es también el método standard para determinar el 'efecto isotópico' en difusión. Este es la diferencia en los coeficientes de difusión  $D^\alpha$  y  $D^\beta$  de dos isótopos del difundente que tiene masas di-

ferentes  $m^\alpha$  y  $m^\beta$ . En ese caso se miden las actividades específicas  $C^\alpha$  y  $C^\beta$  de los dos isótopos en cada una de las capas seccionadas de la muestra después de la difusión. Un gráfico  $\ln (C^\alpha / C^\beta)$  vs  $\ln C^\alpha$  dará una recta cuya pendiente es  $(D^\alpha / D^\beta) - 1$ .

Por este método, entonces, los únicos requerimientos para obtener el efecto isotópico son: un par de isótopos que puedan discriminarse cuando están juntos, ya sea por diferencia en sus vidas medias o por las energías de la radiación emitida, y una determinación precisa de sus actividades. Mediciones de distancia y tiempos no son necesarias y por esta razón los efectos isotópicos se pueden medir con cierta precisión. Vermeos más adelante la importancia que esto tiene.

En el método de 'par infinito' dos metales o dos aleaciones de composiciones diferentes  $C_1$  y  $C_2$  ( $C_2 < C_1$ ), se ponen en contacto íntimo a través de una interfase plana, por soldadura por ejemplo. La distribución de concentración  $C(x)$  en este par, después de la difusión se determina por medio de un análisis apropiado de las sucesivas capas delgadas cortadas de la muestra, paralelas a la interfase inicial. Cuando el par es efectivamente 'infinito' en el sentido de que las concentraciones permanecen sin cambiar en las superficies externas, y cuando  $D$  puede suponerse constante en el rango de composiciones  $C_1$  a  $C_2$ , la solución de la ec. diferencial (16) da para  $C(x,t)$

$$\frac{C(x,t) - C_2}{C_1 - C_2} = \frac{1}{2} \left( 1 - \operatorname{erf} \frac{x}{2(Dt)^{1/2}} \right) \quad (26)$$

de donde se puede calcular  $D$ . Por supuesto se trata del coeficiente de interdifusión  $\tilde{D}$ .  $x = 0$  es la interfase inicial entre las dos mitades del par.

Esta solución provee un coeficiente de autodifusión cuando  $C_1$  y  $C_2$  representan concentraciones isotópicas diferentes en muestras químicamente iguales.

Generalmente  $\tilde{D}$  varía con la concentración de modo tal que la ec. (26) resulta inadecuada. Sin embargo, no existe una solución analítica general de la ec. diferencial (15) para ningún conjunto de condiciones iniciales y de contorno y se debe recurrir a una solución gráfica conocida como el método de 'Boltzman-Matano'.  $C(x)$  se grafica en fun-

ción de  $x$  y  $\tilde{D}(C)$  se calcula gráficamente a partir de la ec.

$$\tilde{D}(C) = (2t \, dc/dx)^{-1} \int_C^{C_1} x \, dC \quad (27)$$

El origen  $x = 0$  (llamado plano de Matano) se determina usando la condición

$$\int x \, dC = 0 \quad (27.a)$$

y, bajo condiciones ideales, coincide con la posición inicial de la interfase inicial. Esta se marca con partículas o alambres finos insolubles incorporados entre las dos mitades antes de la soldadura del par; actúan como 'marcadores' y permiten observar el movimiento de la interfase inicial (plano de Kirkendall).

Los dos métodos descritos arriba se consideran 'métodos directos' para medir coeficientes de difusión por ser soluciones de las ecuaciones de Fick que definen  $D$ . Pero hay muchas propiedades, distintas al cambio de concentración en un gradiente, que dependen de la movilidad atómica, cuyas mediciones pueden a veces ser usadas para obtener un coeficiente de difusión. Entre tales propiedades se pueden mencionar: fricción interna, resonancia magnética nuclear, sinterización, efecto Mossbauer, scattering de neutrones. Estos métodos 'indirectos' entrañan el uso de modelos atómicos para relacionar las cantidades medidas a  $D$ ; por lo tanto, en la medida en que haya aproximaciones en tales modelos los valores resultantes de  $D$  pueden diferir de los provistos por el uso de métodos directos. Los métodos indirectos emplean muestras homogéneas y, en consecuencia, miden coeficientes de autodifusión. Tienen dos ventajas particulares: primero, frecuentemente permiten efectuar mediciones a temperaturas bien por debajo de las usadas con los métodos directos, de modo que la dependencia de  $D$  con la temperatura puede ser más cuidadosamente establecida. Segundo, los fenómenos medidos pueden ser a menudo relacionados sin ambigüedad a la difusión en volumen solamente, de modo que los  $D$  derivados de ellos están libres de contribuciones debidas a los bordes de grano y dislocaciones. Estas contribuciones son frecuentes en los  $D$  obtenidos a partir de métodos directos. Veremos brevemente la importancia que pueden tener.

### 3.4 DIFUSION EN BORDE DE GRANO Y EN DISLOCACIONES

La velocidad a la que los átomos migran en bordes de grano, dislocaciones o superficies es generalmente mucho mayor que la que se tiene en el volumen de la red cristalina. Para determinar un coeficiente de difusión en volumen se remueve de la muestra, antes de medir  $c(x)$ , la región superficial en la cual el transporte superficial puede haber contribuido a  $c(x)$ . Las contribuciones debidas a bordes de grano pueden ser evitadas trabajando siempre que sea posible con monocristales. Queda, sin embargo, una contribución inevitable debida a la migración a lo largo de dislocaciones, aún en muestras bien recocidas.

El efecto de las dislocaciones puede ser estimado en base a las relaciones de Hart y Mortlock. Si la 'distancia recorrida en la difusión',  $L$ , (es decir  $(Dt)^{1/2}$ ) es mucho mayor que el espaciado promedio entre las dislocaciones,  $l$ , la ecuación de Fick y su solución apropiada seguirá siendo válida pero con un coeficiente de difusión medido,  $D$ , efectivo

$$D = D_V(1-f) + D_d f \quad (28)$$

$D_V$  es la difusividad en volumen y  $f$ , la fracción de sitios en y cerca de las dislocaciones en las cuales la difusividad es  $D_d$ . Un valor típico de  $f$  es  $\approx 10^{-8}$  (densidad de dislocaciones  $\sim 10^6 \text{ cm}^{-2}$  y área efectiva  $\approx 10^{-14} \text{ cm}^2$ ) de modo que la contribución de las dislocaciones al  $D$  medido excederá  $\sim 1\%$  (próximo al límite detectable) cuando  $D_d/D_V \approx 10^6$ . Esto ocurre a temperaturas inferiores a un medio de la temperatura de fusión  $T_F$  de modo que los recocidos para obtener  $D_V$  se efectúan siempre bien por encima de  $1/2 T_F$ . A temperaturas menores el incremento de  $D$  debido a las dislocaciones se puede observar como una ligera curvatura hacia arriba en el gráfico de Arrhenius. La ec. (28) puede usarse para estimar  $D_d$  a partir de aquellos incrementos.

En el caso de impurezas atraídas a dislocaciones con una energía de unión  $B_d$ , el segundo término de la (28) contiene un factor adicional  $\exp B_d/kT$ . En estos casos las dislocaciones pueden comenzar a contribuir sobre el valor medido de  $D$  a temperaturas mayores que en la autodifusión en metales puros.

Si en la ec. (28) reemplazamos  $D_d$  por  $D_{gb}$  ésta se puede aplicar a coeficientes de difusión incrementados por la presencia de bordes de grano, siempre que el tamaño de grano  $l$  sea mucho menor que  $L$ ;  $f$  es ahora la fracción de sitios en bordes de grano. En policristales bien recocidos la contribución de borde de grano a  $D$  es despreciable solamente a temperaturas mayores de aproximadamente  $0.75 T_P$ . Para material de grano muy fino el límite puede ser más alto aún. La materia puede ser transportada por difusión en borde de grano o por dislocaciones a distancias mucho mayores que por difusión en volumen solamente, y desde los bordes de grano o dislocaciones pasa en parte a las regiones adyacentes. A tales distancias  $C(x)$  difiere por supuesto de los valores descritos por la solución apropiada de la ec. de Fick para difusión en volumen. Por ejemplo, el gráfico de penetración de  $\ln C(x)$  vs  $x^2$  que se representa para determinar  $D$  por el método de depósito delgado, frecuentemente muestra una desviación de la linealidad a grandes valores de  $x$  con una curvatura hacia arriba. Existen soluciones de la ec. de Fick para determinar coeficientes de difusión en borde de grano; ellas muestran que a distancias mayores que las alcanzadas por difusión en volumen solamente  $\ln C$  ( $C$  es ahora la concentración media en  $x$ ) es proporcional no a  $x^2$  sino a  $x$  o  $x^{6/5}$ , según el modelo que se tome.

De las pendientes de los gráficos  $\ln C$  vs  $x$  o vs  $x^{6/5}$  se determina el producto  $\delta D_{gb}$ , siendo  $\delta$  el ancho efectivo del borde de grano. Este es el método más común de medir  $D_{gb}$ , usando muestras policristalinas con  $L \gg l$  o, 'bi-cristales' especialmente preparados con el borde a lo largo de la dirección de difusión.

El coeficiente de difusión en dislocaciones  $D_d$  ha sido determinado a partir de medidas de  $D_{gb}$  efectuadas en bordes de bi-cristales de bajo ángulo a través de un análisis de los resultados describiendo el borde de grano como un ordenamiento de dislocaciones.

### 3.5 TEORÍA ATÓMICA DE LA DIFUSIÓN

Hemos dicho al comienzo que el fenómeno macroscópico de la difusión es el resultado neto de los desplazamientos sucesivos de cada átomo de una posición de la red a otra a través del cristal. Este movimiento es referido a veces como 'camino aleatorio' de átomos en la red. El propósito de la teoría atómica de la difusión es reproducir las ecuaciones de Fick obtenidas expresando las constantes que contienen en términos de características atómicas.

Consideremos un sistema en el que opera la difusión y supongamos que al tiempo  $t > 0$  existe un gradiente de concentración para una de las especies atómicas de dicho sistema. Sea  $f(X,t,C(x))$  la probabilidad relativa de que después de un tiempo  $t$  un átomo de esta especie haya migrado una distancia neta  $X$ , medida en la dirección de  $x$ , habiendo partido al tiempo  $t = 0$  de una posición donde la concentración es  $C(x)$ .  $f$  dependerá de  $C(x)$  puesto que las propiedades de la difusión varían con la concentración. Consideremos un plano en  $x_0$  normal al eje  $x$ . El número total de átomos originalmente a la izquierda de  $x_0$  ( $x < x_0$ ) al tiempo  $t = 0$  que se encontrarán a la derecha ( $x > x_0$ ) después de un tiempo  $t$  es

$$\int_{-\infty}^{x_0} C(x) dx \int_{x_0-x}^{\infty} f(x,t,C(x)) dx$$

Una expresión similar da el número total de átomos que al tiempo  $t = 0$  estuvieron en  $x > x_0$  pero que después del tiempo  $t$  están en  $x < x_0$ . La diferencia entre las dos expresiones da la transferencia neta de átomos a través del plano, es decir,  $J_x t$ , siendo  $J_x$  el flujo promedio.

Si se desarrollan  $C(x)$  y  $f(X,t,C(x))$  en el entorno de sus valores para  $x_0$  las integrales pueden calcularse, obteniéndose

$$J_x = C(x_0) \frac{\langle X \rangle}{t} - \frac{\partial C}{\partial x} \frac{\langle X^2 \rangle}{2t} - C(x_0) \frac{\partial}{\partial x} \frac{\langle X^2 \rangle}{2t} + \text{términos de orden superior} \quad (29)$$

$\langle X \rangle$  y  $\langle X^2 \rangle$  son el desplazamiento medio y el desplazamiento cuadrático medio de los átomos que difunden, después de un tiempo  $t$ . O sea

$$\langle x^n \rangle = \int x^n f(x,t,c(x)) dx \quad (30)$$

La ec. (29) es general y de ella pueden desarrollarse relaciones para la difusión química y la autodifusión. Veremos primeramente la autodifusión.

### 3.5.1 Autodifusión. Factor de correlación

Para la autodifusión,  $J_x$  es el flujo del trazador en un sistema químicamente homogéneo.  $\langle X^2 \rangle$  es, entonces, constante de modo que el tercer término de la ec. (29) es nulo. Si no actúa un campo eléctrico u otra fuerza impulsora sobre los átomos, el primer término también es nulo pues  $f(X,t,C(x)) = f(-X,t,C(x))$  y  $\langle X \rangle = 0$ . La ec. se reduce a la ley de Fick con el coeficiente de autodifusión

$$D_x = \frac{\langle x^2 \rangle}{2t} \quad (31)$$

Esta es la ec. de Einstein para la difusión, básica para toda la teoría de la difusión. En cristales isótropos  $D_x = D_y = D_z = D$  y

$$D = \frac{\langle R^2 \rangle}{6t} \quad (32)$$

donde  $\langle R^2 \rangle$  es el recorrido cuadrático medio según el vector desplazamiento total  $\underline{R}$ , de los átomos difundentes, en el tiempo  $t$ . Ahora bien, cada  $X$  es la suma de una secuencia de componentes  $x_i$  de vectores desplazamientos proveniente de saltos individuales efectuados por un átomo,  $n$  en promedio, en el tiempo  $t$ . Por lo tanto

$$\langle x^2 \rangle = \left\langle \left( \sum_{i=1}^n x_i \right)^2 \right\rangle = n \langle x_i^2 \rangle \left[ 1 + \frac{2n(\langle x_i x_{i+1} \rangle + \langle x_i x_{i+2} \rangle + \dots)}{n \langle x_i^2 \rangle} \right] \quad (33)$$

$\langle x_i x_{i+j} \rangle$  es el valor medio del producto de la componente de un salto por la componente del salto  $j$ -ésimo siguiente, del mismo átomo. La ec. (31) puede escribirse entonces

$$D^* = \frac{1}{2} \mathcal{J} \langle x_i^2 \rangle f \quad (34)$$

donde  $\mathcal{J} = n/t$  es el número de saltos de cada átomo por unidad de tiempo y  $f$  es la cantidad entre corchetes en la ec. (33).  $f$  se llama 'factor de correlación' y es de mucha importancia en la teoría de la difusión.

Si los saltos sucesivos ocurren al azar, en el sentido de que sus direcciones son completamente independientes unas de otras, cada  $\langle x_i x_{i+j} \rangle$  será nulo pues siempre podremos agrupar un término de la forma  $x_i x_{i+j}$  con otro de la forma  $x_i (-x_{i+j})$  pues los dos saltos son igualmente probables. En este caso los saltos se dicen no correlacionados y  $f = 1$ . Sin embargo, en procesos de migración por defectos, el salto de un átomo está influido en parte por la dirección del salto anterior. Los  $\langle x_i x_{i+j} \rangle$  no son nulos y  $f$  difiere de uno. Consideremos la difusión por vacancias. Cuando un átomo ha efectuado un salto intercambiando con una vacancia, ésta está inmediatamente disponible para que dicho átomo efectúe un segundo salto en dirección opuesta al anterior. La probabilidad de que esto ocurra es claramente mayor que la probabilidad que tiene la vacancia, migrando por la red, de saltar en la misma dirección que en el salto anterior. Pares de saltos consecutivos en la misma dirección ocurren con una probabilidad menor que la aleatoria y pares de saltos en direcciones opuestas, con mayor probabilidad. Estos últimos se anulan entre sí de modo que no conducen a un desplazamiento neto de átomos; en consecuencia  $D$  es menor que lo que resultaría de saltos todos al azar, y  $f$  es menor que 1.

Efectos de correlación similares se aplican a saltos de átomos que migran por un mecanismo intersticial indirecto y, en general, a todos aquéllos que implican el intercambio de un átomo con un defecto. En todos estos casos  $f < 1$ .

La difusión por un mecanismo intersticial simple, por migración de un átomo disuelto intersticialmente desde una posición intersticial a otra, no implica un defecto. Si la concentración de intersti-

ciales es suficientemente baja, todas las direcciones de salto son igualmente probables y  $f = 1$ . Sin embargo cuando la concentración aumenta, ciertas direcciones pueden resultar bloqueadas por tener sitios adyacentes ocupados. En este caso nuevamente la probabilidad de pares de saltos en direcciones opuestas se ve favorecida y  $f$  se hace menor que 1.

En metales puros, los saltos sucesivos de los propios defectos puntuales, siempre que su concentración sea baja, serán claramente aleatorios y  $f = 1$ . Efectos estéricos pueden ocurrir entre defectos cuando están en altas concentraciones y producir efectos de correlación con  $f < 1$  como se dijo en el caso de migración por intersticial simple. Una vacancia puede por ejemplo intercambiar con mayor facilidad con una especie de átomos que con los otros. Esto produce una migración de vacancias no aleatoria y  $f < 1$ .

Existen varios métodos para calcular  $f$  pero el desarrollo de los mismos escapa a los alcances de este curso. Diremos simplemente que para autodifusión  $f$  es función del mecanismo y la estructura del cristal. En la Tabla I se dan los valores para los distintos casos.

TABLA I

| MECANISMO                                      | ESTRUCTURA            | $f$   |        |
|--|-----------------------|---|--------|
| Vacancias                                      | diamante              | 0.5   |        |
|  | cúbico simple         | 0.6531  |        |
|  | bcc                   | 0.7272  |        |
|  | fcc                   | 0.7815  |        |
|  | hcp                   | $\left\{ \begin{array}{l} f_x = f_y \\ f_z \end{array} \right.$ | 0.7812 |
|  |                       |   | 0.7815 |
| Divacancias                                    | bcc                   | 0.347 a 0.487   |        |
|  | fcc                   | 0.458   |        |
| Intersticial indirecto                         | fcc                   | 0.80 colineal   |        |
|  |                       | 1.00 no-colineal  |        |
|  | bcc                   | 0.66 colineal   |        |
|  | (sitios octaédricos)  | 0.932 no-colineal I   |        |
|  |                       | 1.0 " " II  |        |
| 0.912 " " III                                  |                       |   |        |
| Intersticial simple }<br>intercambio directo } | todas las estructuras | 1   |        |

La determinación del efecto isotópico -mencionado en el párrafo referido a métodos experimentales- permite calcular el factor de correlación y determinar, en consecuencia, el mecanismo operante. De ahí la importancia de poder medir el efecto isotópico con buena precisión.

En el caso de difusión en aleaciones, el valor del factor de correlación no corresponde unívocamente a un mecanismo dado; es necesario conocer los coeficientes de autodifusión y dependencia de los coeficientes de difusión del solvente y del soluto con el contenido de soluto para corroborar si un mecanismo dado es compatible con los resultados experimentales obtenidos y los modelos desarrollados para f.

### 3.5.2 Difusión Química

En el caso general de la difusión química los tres términos de la ec. (29) necesitan ser considerados.

En el segundo término  $\langle X^2 \rangle / 2t$  se puede considerar, dentro de una buena aproximación, como el mismo  $D^*$  que se mediría en un sistema homogéneo de concentración  $C(x_0)$ . El tercer término en (29) entonces, proviene de la dependencia de  $D^*$  con la concentración. El primer término será distinto de cero ante la presencia de cualquier efecto -en adición de fuerzas externas como campos eléctricos- que induzcan a un átomo a saltar con mayor probabilidad en una dirección que en otra pues en ese caso  $f(X,t,C(x))$  no será igual a  $f(-X,t,C(x))$ . Tales efectos inducirán una corriente de átomos con una velocidad media  $\langle V \rangle = \langle X \rangle / t$ .

Para la difusión por el mecanismo de vacancias en una aleación binaria -es el caso más estudiado- se deben considerar tres contribuciones a la ec. (1): 1) una componente que proviene de la variación de  $D^*$  con la composición; 2) el gradiente de concentración química implica un gradiente en la energía libre por átomo en adición a la que proviene de la entropía de mezcla; 3) la contribución que proviene del flujo neto de vacancias característico de la interdifusión química cuando las dos componentes tienen coeficientes de difusión intrínsecos diferentes, como se vió en 3.2. Habrá, en consecuencia, átomos que

tienen más probabilidad de saltar en contra de la corriente de vacancias que en el otro sentido. Por este 'efecto de corriente de vacancias' o 'wind effect', el flujo de la especie de átomos más rápidos se incrementa levemente y el de la especie más lenta disminuye levemente respecto de los valores que tendrían si las vacancias arribaran con igual probabilidad a cada lado de un átomo.

Teniendo en cuenta estas contribuciones, un desarrollo matemático cuyo detalle no interesa en este curso lleva nuevamente a la ec. de Fick y a la siguiente relación para los coeficientes de difusión intrínseca  $D_A$  y  $D_B$ :

$$\begin{aligned} D_A &= D_A^* \emptyset (1 + V_A) \\ D_B &= D_B^* \emptyset (1 - V_B) \end{aligned} \quad (35)$$

$\emptyset$  es el factor termodinámico

$$\emptyset = \left(1 + \frac{\partial \ln \gamma_A}{\partial \ln C_A}\right) = \left(1 + \frac{\partial \ln \gamma_B}{\partial \ln C_B}\right)$$

y  $V_A$  y  $V_B$  están dados, cuando  $D_A^* > D_B^*$ , por

$$V_i = \frac{C_i (1 - f_i) (D_A^* - D_B^*)}{f_0 (C_A D_A^* + C_B D_B^*)}$$

Para el desplazamiento de los marcadores de Kirkendall y para el coeficiente de interdifusión química  $\tilde{D}$ , resultan las expresiones

$$x_k = 2t (D_A^* - D_B^*) \emptyset f_0^{-1} dC_A/dx \quad (36)$$

$$y \quad \tilde{D} = (C_A D_B^* + C_B D_A^*) \emptyset S \quad (37)$$

donde

$$S = 1 + \frac{(1 - f_0) C_A C_B (D_A^* - D_B^*)^2}{f_0 (C_A D_B^* + C_B D_A^*) (C_A D_A^* + C_B D_B^*)}$$

$f_0$  es el factor de correlación de un metal puro,  $f_A$  y  $f_B$ , el correspondiente a las especies A y B respectivamente. Los factores de correlación se pueden calcular a partir de mediciones de  $D_A$  y  $D_B$  solos pues se obtiene la siguiente relación

$$\frac{D_A}{D_B} = \frac{f_B (1 - f_A)}{f_A (1 - f_B)}$$

junto con

$$c_A f_A + c_B f_B = f_0$$

Cuando los efectos de viento de vacancias o correlación de vacancias se ignoran, los factores  $(1 + V_A)$ ,  $(1 - V_B)$ ,  $S$  y  $f_0^{-1}$  en las expresiones (35)(36) y (37) son iguales a 1 y las ecuaciones resultantes para  $D_A$ ,  $D_B$ ,  $\tilde{D}$  y  $x_k$  se transforman en las conocidas 'ecuaciones de Darken'. Dichas ecuaciones se comprobaron experimentalmente para un número considerable de aleaciones; relacionan los valores medidos de coeficientes de difusión química con los de autodifusión dentro de una precisión satisfactoria teniendo en cuenta las dificultades para determinar los coeficientes de difusión química con precisión y especialmente  $D_A$  y  $D_B$ .

Los factores adicionales introducidos en las ecuaciones de Darken por el efecto de viento de vacancias no pueden diferir en mucho de 1. El mayor efecto se da en  $x_k$ . Este es 1.28 para las aleaciones f.c.c. y 1.37 para las b.c.c.; aquí en consecuencia, es significativo.  $V_A$  y  $V_B$  son positivos de modo que  $D_A$  crece y  $D_B$  decrece respecto a los valores correspondientes a las ecuaciones de Darken.  $S$  es siempre positivo de modo que  $D$  se incrementa siempre, pero solo por unos pocos % en casos típicos. Pero en este campo el desarrollo teórico ha llegado más lejos que lo que las técnicas experimentales permiten comprobar pues las diferencias son pequeñas y quedan enmascaradas dentro de la imprecisión de los resultados experimentales.

Un método alternativo para relacionar los coeficientes de difusión química con los de autodifusión se obtiene a través de las ec. de la termodinámica de procesos irreversibles. El flujo  $J_i$  de cada componente  $i$  se expresa como

$$J_i = \sum L_{ij} \partial \mu_j / \partial x \quad (38)$$

donde  $\mu_j$  es el potencial químico de  $j$ :  $\mu_j = \text{cte (T.P.)} + kT \ln C_j \gamma_j$  y los  $L_{ij}$ , llamados coeficientes de Onsager, forman una matriz cuadrada simétrica:

$$L_{ij} = L_{ji}$$

La ec. (38) puede pensarse como una generalización de la ec. (19) que reconoce a  $\partial \mu / \partial x$  como una expresión más realista que  $\partial c_i / \partial x$  para la fuerza impulsora de un átomo.

En un sistema en equilibrio  $J_i = 0$  solo cuando los potenciales químicos son iguales pero esto no implica necesariamente que las concentraciones sean uniformes. De esta manera se explica la experiencia realizada por Darken quien observó después de un recocido de 13 días a  $1050^\circ\text{C}$ , de un par Fe-0.4% C/Fe - 0.4% C - 4% Si, que el C inicialmente uniforme en concentración, se redistribuyó como lo muestra la fig. 56.

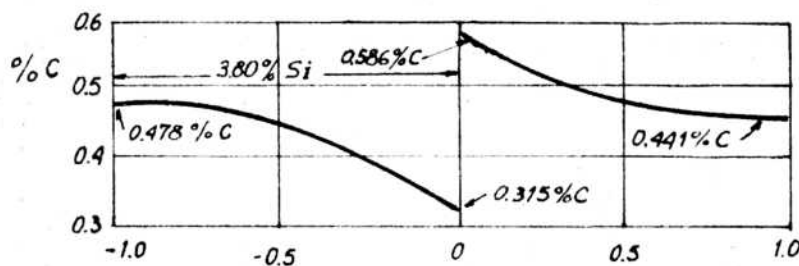


Fig. 56

El agregado de Si aumentó el potencial químico del C el cual por difusión se redistribuyó en la región próxima a la interfase de unión para eliminar el gradiente de potencial químico.

Los coeficientes  $L_{ij}$  son expresión de efectos "cruzados": Flujo

del constituyente  $i$  bajo el efecto de gradiente de potencial químico del constituyente  $k$ , o del gradiente térmico o eléctrico, por oposición a los efectos directos (coeficientes  $L_{ij}$ ) tales como flujo de  $i$  en el gradiente de potencial químico  $\mu_i$  de  $i$  o el flujo de calor bajo el gradiente térmico.

### 3.6 DEPENDENCIA DE $D$ CON LA TEMPERATURA Y LA PRESION

Los coeficientes de difusión se miden generalmente sobre un rango de temperaturas y los resultados frecuentemente obedecen con mucha precisión la ecuación de Arrhenius

$$D = A \exp(-Q/kT) \quad (39)$$

con  $A$  y  $Q$  constantes.  $A$  es el 'factor preexponencial' o 'factor de frecuencia' y  $Q$  es la energía de activación experimental, operacionalmente definida como

$$Q = -k \partial \ln D / \partial (1/T) \quad (40)$$

Para un proceso de autodifusión por vacancias en un metal puro la ecuación (10) de este capítulo, con las ec. (2) y (10) del capítulo 1 dan para el coeficiente de difusión la siguiente expresión

$$D = a^2 \nu f_0 \exp(S_f + S_m)/k \exp(-(H_f + H_m)/kT) \quad (41)$$

$S_f$  y  $H_f$  son la entropía y la entalpía de formación de una vacancia,  $S_m$  y  $H_m$ , las correspondientes de migración.

Si se ignora la muy pequeña variación con la temperatura de  $a^2 \nu$ , ( $f_0$  es constante), de la ec. (40) resulta

$$Q = H_f + H_m \quad (42)$$

es decir, la energía de activación es la suma de las entalpías de formación y de migración de una vacancia.

En un mecanismo en el que no estén involucrados defectos intrínsecos, por ejemplo soluto intersticial que difunde por un mecanismo intersticial simple,  $H_f$  es nulo y  $Q = H_m$ .

Cuando el factor de correlación no es independiente de la temperatura aparece un término adicional en la ec. (42)

$$-C = -k \partial \ln f / \partial (1/T)$$

Esto ocurre generalmente para autodifusión en metales anisótropos y para difusión de soluto y solvente en aleaciones.

Por lo tanto la energía de activación  $Q_i$  para la difusión de una impureza es

$$Q_i = (H_f + H_B) + H_{m_i} - C_i \quad (43)$$

donde  $H_B$  es la entalpía de unión vacancia-impureza y  $C_i = k \partial \ln f_i / \partial (1/T)$ . De las ec. (42) y (43) surge

$$\Delta Q = Q_i - Q = (H_{m_i} - H_m) + H_B - C_i \quad (44)$$

$\Delta Q$  se conoce con suficiente precisión en muchos sistemas metálicos y es un parámetro conveniente para entender la difusión de impurezas en metales.

$C$  (o  $C_i$ ) puede determinarse experimentalmente a partir de mediciones de efecto isotópico sobre un rango de temperatura.

Para discutir la dependencia del coeficiente de difusión con la presión se debe recordar la relación termodinámica  $(\partial G / \partial p)_T = V$ . Entonces

$$\left( \frac{\partial \ln D}{\partial p} \right)_T = - \frac{(V_f + V_m)}{kT} + \left( \frac{\partial \ln a^2 \nu f}{\partial p} \right)_T$$

El último término es generalmente un porcentaje pequeño respecto de los otros dos. Puesto que la variación de  $f$  es nula o despreciable y la de  $a^2$  no se considera cuando todos los  $D$  se miden por el método de seccionamiento a la misma presión -generalmente atmosférica- el

último término es  $\partial \ln \nu / \partial p$ . Este puede aproximarse adecuadamente por el producto de la compresibilidad  $\chi$  y la constante de Gruneisen  $\gamma$ . Mediciones de la variación de  $D$  con la presión dan, en consecuencia, el volumen de activación para la difusión  $V = V_f + V_m$ .  $V_f$  es el cambio de volumen al formarse un defecto y  $V_m$  es el volumen de activación para la migración atómica.  $V_f$  y  $V_m$  pueden ser determinados separadamente en experiencias de templado y recocido efectuadas bajo presión.

Cuando se obtiene un gráfico de Arrhenius recto o cuando  $V$  es constante e independiente de  $T$  y  $P$ , generalmente se supone que opera un solo mecanismo de difusión. Un gráfico de Arrhenius no lineal indica una variación de  $Q$  y  $A$  con la temperatura, pero tales variaciones se piensa que son muy pequeñas en realidad. Si ese no es el caso y si hay una marcada variación de  $V$ , éstos se atribuyen a la existencia de dos o más mecanismos operantes con diferentes energías y volúmenes de activación.

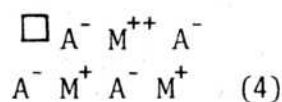
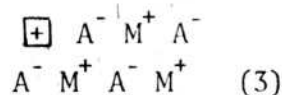
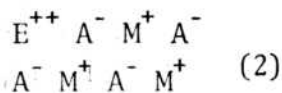
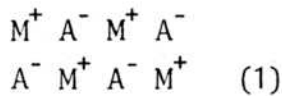
#### 4.1 NOTACION PARA LA DESCRIPCION DE DEFECTOS PUNTUALES

Si bien arbitrario, resulta conveniente unificar la nomenclatura por razón de claridad y comodidad. Se han propuesto varias convenciones para designar los defectos, daremos aquí la de Kroger y Vink que es la más usada en la literatura:

- Se designa con una letra el tipo de defecto :u átomo, v vacancia, M átomo metálico, A anión, C catión, O Oxígeno.
- Con un infrascripto, el tipo de posición que ocupa en la red: i intersticial, M sitio metálico, A sitio aniónico.
- Se designa con un superscripto la carga del defecto con respecto al cristal de referencia: 'carga negativa', 'carga positiva', 'carga 0'.

El cristal de referencia se lo define como una red con la estructura cristalina del cristal real con iones en los nodos del mismo (sitios red), a cada uno de los cuales se le adscribe la carga correspondiente al ión.

En estas condiciones, un ión  $M^+$ , que en el cristal real posee carga +1, en el cristal de referencia se lo considera neutro  $M^x$ , en el sentido de que no posee carga diferente de la del cristal de referencia, vale decir que su carga efectiva es 0 si bien su carga real es +1.



En el cristal de referencia de la figura 1, el primer átomo de la izquierda tiene una carga real +1 pero como tomamos ese como cristal de referencia lo denotamos  $M^x$ , pues con respecto al mismo su carga efectiva es 0.

En 2 tenemos un átomo extranjero con carga real +2 que se alojó en un sitio al cual le corresponde carga +1 por lo tanto su carga efectiva es +1,  $E^{++}$

En 3 tenemos una vacancia neutra  $V^x$  pues la carga del sitio permanece

inalterada. En 4 tenemos una vacancia  $V'$  con carga efectiva negativa pues debemos colocar -1 para que la carga real sea 0. Del mismo modo vemos en 4 un  $M'$  átomo metálico con carga efectiva +1.

## 2. REACCIONES ENTRE DEFECTOS

Dados los distintos tipos de imperfecciones que pueden ocurrir en un cristal, daremos a continuación la formulación algebraica cuando reaccionan entre sí y las reglas a que debemos sujetarnos para que la misma resulte correcta.

a) Regla de la relación entre los distintos sitios.

La relación entre el número de sitios aniónicos y catiónicos en un compuesto iónico es constante, independiente de la composición del mismo, estequiométrica o no.

b) El número total de sitios en una reacción puede cambiar.

c) No se crean sitios en la formación de defectos electrónicos.

d) La masa debe conservarse, considerándose a las vacancias con masa nula.

e) El cristal es neutral, por lo tanto debe conservarse la carga total, tanto la real como la efectiva.

En la descripción de las ecuaciones, solo se tiene en cuenta el estado final e inicial de los átomos.

### Ejemplos

Compuestos estequiométricos, son también- llamados intrínsecos o de desorden interno.

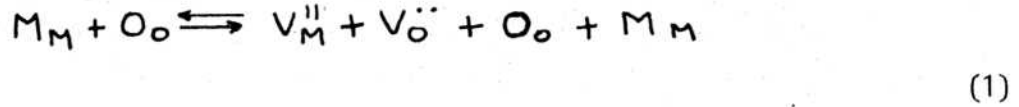
Los principales son:

Defecto Schottky

Consiste en la formación de cantidades equivalentes de vacancias aniónicas y catiónicas. Si la fórmula es  $MA$ , se formará una vacancia catiónica y una aniónica, si la fórmula es  $MA_2$ , se formarán una vacancia catiónica y dos aniónicas.

La formación de una vacancia catiónica implica llevar un átomo

del interior del cristal a la superficie y por lo tanto la creación de un nuevo sitio en la red.



cancelando



Defecto Frenkel

Implica la formación de un número equivalente de vacancias e intersticiales, tanto de aniones como de cationes; en el caso catiónico



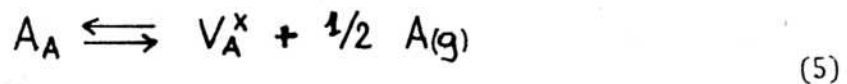
también puede ser



### Compuestos no-estequiométricos

a) Deficiencia aniónica

Sin cambio en el número de sitios, un anión de la red pasa a estado gaseoso

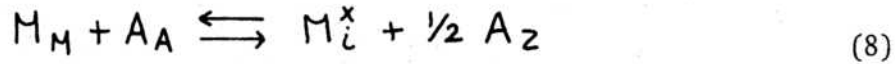


dicha vacancia a su vez puede ionizarse



los electrones  $e'$  pueden ser no-localizados, en cuyo caso pasan a la banda de conducción, o localizados en un catión; la deficiencia aniónica también puede estar provocada por una formación de metales inters-

ticiales



### 3. EQUILIBRIO ENTRE DEFECTOS

Vimos la variedad de defectos posibles en un cristal iónico u óxido y su expresión mediante ecuaciones cuasi-químicas, veremos ahora bajo qué limitaciones podremos interpretar dichas ecuaciones como reacciones entre defectos y cómo extender nuestros conocimientos de termoquímica para aplicarlos a las mismas.

#### Condiciones de equilibrio en una reacción química

Dado un sistema termodinámico con  $n_i$  componentes, sea  $G=U-TS+PV$  la función de Gibbs del sistema, entonces la energía parcial molar será

$$\left. \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_1,\dots} = \bar{G}_i = \mu_i \quad (9)$$

aplicando el teorema de Euler, puesto que la función de Gibbs del sistema debe ser una función homogénea de la masa de los distintos componentes del sistema

$$G = n_1 \mu_1 + n_2 \mu_2 + \dots \quad (10)$$

y el incremento de  $G$  a  $p$  y  $T$  cte.

$$dG)_{T,P} = \mu_1 dn_1 + \mu_2 dn_2 + \dots \quad (11)$$

por otra parte, la condición de equilibrio a  $T, P$  cte. es

$$dG = 0 \quad (12)$$

o sea

$$\mu_1 dn_1 + \mu_2 dn_2 + \dots = 0 \quad (13)$$

si además tenemos en cuenta la ecuación de Gibbs-Duhelm

$$n_1 d\mu_1 + n_2 d\mu_2 + \dots = 0 \quad (14)$$

podemos aplicar estas ecuaciones al cambio de G producido cuando la ecuación de defectos procede



$$\Delta G = (c\mu_c + d\mu_d) - (a\mu_a + b\mu_b) \quad (16)$$

y puesto que queremos llegar a una ecuación para la concentración de defectos, reemplazamos los  $\mu_i$  por su expresión en función de la actividad

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln a_i \quad a_i = \gamma_i n_i \quad (17)$$

donde sabemos que  $\gamma = 1$  cuando la solución es ideal.

Reemplazando en (4.16) por las expresiones (4.17)

$$\Delta G = \Delta G_0 + RT \ln \frac{a_c^c a_d^d}{a_A^a a_B^b} \quad (18)$$

con

$$\Delta G^\circ = (c\mu_c^\circ + d\mu_d^\circ) - (a\mu_A^\circ + b\mu_B^\circ) \quad (19)$$

el cambio de energía libre en el estado standard o de actividades unitarias.

Puesto que por (4.12) la condición de equilibrio es  $\Delta G = 0$  (4.18) queda

$$\Delta G^\circ = -RT \ln \frac{a_c^c a_d^d}{a_A^a a_B^b} \quad (20)$$

colocando

$$K = \frac{a_c^c a_D^d}{a_A^a a_B^b} \quad (21)$$

K es la constante de equilibrio a una temperatura dada y relaciona las actividades de los reactantes.

Expresado en función de la entalpía libre y la entropía

$$-RT \ln K = \Delta G^\circ = \Delta H^\circ - TS^\circ \quad (22)$$

$$K = K_0 e^{-\Delta H^\circ / RT} \quad (23)$$

$$K = e^{\Delta S^\circ / R} \quad (24)$$

#### 4. POTENCIALES QUIMICOS VIRTUALES DE DEFECTOS

Dado un defecto, vamos a definir un potencial químico virtual

$$\xi = \xi + RT \ln a \quad (25)$$

a partir del cual podemos desarrollar una química de defectos. La justificación del mismo no es directa puesto que un potencial químico en principio puede ser medido dejando las concentraciones de las demás especies constituyentes constantes. No sucede así si, por ejemplo, creamos una vacancia catiónica en un cristal iónico aparece inmediatamente una vacancia aniónica o un intersticial. Este inconveniente se supera definiendo el potencial químico del par, en cuyo caso el potencial químico de los constituyentes se define a menos de una constante.

#### 5. ALGUNOS EJEMPLOS DE REACCIONES DE DEFECTOS EN COMPUESTOS INORGANICOS

Si los defectos están muy diluídos y distribuídos al azar podemos

reemplazar las actividades en la constante de equilibrio por las concentraciones, no así si se ordenan y forman complejos, en este último caso, es posible considerar al complejo como una nueva especie.

## 1) Cristales iónicos y óxidos estequiométricos

### a) Defectos Schotky

En MA supongamos que los defectos están doblemente cargados

$$[V_A^{\cdot\cdot}] [V_M^{\prime\prime}] = K_S \quad (26)$$

con  $K_S$  constante de equilibrio

Los corchetes indican que estamos considerando las concentraciones, y cuando las mismas están expresadas en fracciones molares,  $K_S$  está relacionada con las energías y entalpías por mol

$$K_S = e^{-\Delta G_S/RT} = e^{\Delta S_S/R} e^{-\Delta H_S/RT} = K_0 e^{-\Delta H_S/RT} \quad (27)$$

$\Delta S_S$  incluye solamente el cambio en entropía vibracional. La condición de electroneutralidad en estos cristales nos impone

$$[V_O^{\cdot\cdot}] = [V_M^{\prime\prime}] = K_S^{1/2} = K_0^{1/2} e^{-\Delta H_S/2RT} \quad (28)$$

## 2) Cristales no-estequiométricos

Consideraremos el caso de un óxido, pero el tratamiento puede extenderse simplemente a otro tipo de compuesto no-estequiométrico (carburos, sulfuros, etc.), que posea unión predominantemente iónica.

Consideremos un óxido MO estequiométrico, según que la relación O/M sea mayor o menor que 1 diremos que nos encontramos en la zona sub o sobre-estequiométrica del sistema. En cada uno de estos casos se pueden presentar distintos tipos de defectos estructurales, tra-

taremos los más comunes.

a) Subestequiométricos

i) predominio de vacancias aniónicas

$$[V_A^x] p_{O_2}^{1/2} = K_1 [O_0], [V_0^\cdot] n = K_a [V_0^x] \quad (29)$$

$$[V_0^\cdot] n = K_b [V_0] \quad (30)$$

$n = [e']$  concentración de electrones.

Por electroneutralidad

$$n = [V_0] + 2 [V_0^\cdot] \quad (31)$$

resolviendo para  $n$

$$n^3 = K_1 K_a p_{O_2}^{-1/2} (2 K_b + n) \quad (32)$$

Del mismo modo se puede resolver para las vacancias de oxígeno

$$[V_A] = [V_A^x] + [V_A^\cdot] + [V_A^{\cdot\cdot}] \quad (33)$$

b) Predominio de intersticiales catiónicos

Los cationes intersticiales en mayoría van a producir el mismo efecto sobre la estequiometría que el predominio de vacancias aniónicas

$$[M_i^x] p_{O_2}^{1/2} = K_2 [M_M] [O_0] \quad (34)$$

$$[M_i^\cdot] n = K_c [M_i^x] \quad (35)$$

$$[M_i^{\cdot\cdot}] n = K_d [M_i^\cdot] \quad (36)$$

y la condición de neutralidad

$$n = [M_i^\cdot] + 2 [M_i^{\cdot\cdot}] \quad (37)$$

Oxidos deficientes en metal

a) Vacancias metálicas

$$[V_M^x] = K_3 P_{O_2}^{1/2} \quad (38)$$

$$[V_M']_p = K_e [V_M^x] \quad (39)$$

$$[V_M'']_p = K_f [V_M'] \quad (40)$$

y la condición de electroneutralidad

$$p = [V_M'] + 2 [V_M''] \quad (41)$$

## 6. IONIZACION INTRINSECA DE LOS ELECTRONES

Hasta aquí hemos supuesto que los electrones permanecían ligados a los cationes, o en la banda de valencia, pero es posible que éstos sean excitados térmicamente a la banda de conducción, en cuyo caso se produce un agujero electrónico en la banda de valencia, este equilibrio lo podemos formular



y

$$np = K_i \quad (43)$$

si la concentración es grande podemos aproximar la condición de electroneutralidad en esta forma

$$n = p \quad (44)$$

y obtendremos

$$n = p = K_i^{1/2} \quad (45)$$

Podemos observar que para un tipo de desviación de la estequiometría en un compuesto, existen varias reacciones de defectos compatibles con las mismas, la selección de la reacción obedecida por la realidad sólo puede ser hecha mediante experiencias; las mismas pueden medir tanto la concentración de electrones mediante medidas de conductividad eléctrica, o la concentración de defectos, éstas mediante medidas de difusión, densidad, o relajación, tanto mecánica como eléctrica, tanto en un caso como en otro en función de la presión parcial de  $O_2$ .

## 7. TRANSPORTE ELECTROQUIMICO

Hemos visto anteriormente el transporte de partículas en un campo eléctrico, así como en un gradiente de concentración vamos a solucionar ahora el caso en que ambos procesos aparecen simultáneamente.

vimos que 
$$J_i = - D_i \frac{d}{dx} C_i \quad (46)$$

si queremos reducir la ecuación de Fick a una ecuación fenomenológica

con 
$$d \mu_i = kT d \ln C_i \quad (47)$$

y 
$$\frac{\partial C_i}{\partial \mu} = \frac{C_i}{kT} \quad (48)$$

reemplazando en

$$J_i = - \frac{D_i C_i}{kT} \frac{\partial \mu}{\partial x} \quad (48')$$

de donde  $D_i/kT$

es equivalente al coeficiente fenomenológico  $L_i = \frac{D_i C_i}{kT} \quad (49)$

o la movilidad, que es la velocidad promedio que adquiere el átomo sometido a una fuerza unitaria, independiente de la naturaleza de dicha fuerza.

Por otra parte la densidad de corriente de partículas con carga  $Ze$  sometidas a un campo  $E$  es

$$I_i = Z_i e C_i V_i E = -Z_i e C_i V_i \nabla V \quad (50)$$

$$\text{con } -\nabla V = E \quad (51)$$

la corriente total será la suma debida al gradiente de potencial químico y potencial eléctrico:

$$I_i = -C_i V_i \{ \nabla \mu_i + Z_i e \nabla V \} = -\frac{\sigma_i}{Z_i e} \nabla \eta_i \quad (52)$$

donde

$$\eta_i = \mu_i + Z_i e V \quad (53)$$

es el potencial electroquímico.

Debemos distinguir el transporte electrónico, agujeros y electrones, del iónico, cationes y aniones, todos ellos van a contribuir a la corriente total, pero vamos a considerar sus contribuciones por separado,

$$I_{el} = I_{e'} + I_{h'} \quad I_{el} = \frac{\sigma_{e'}}{e} \nabla \eta_{e'} - \frac{\sigma_{h'}}{e} \nabla \eta_h \quad (54)$$

puesto que se encuentran en equilibrio termodinámico, aplicando la ley de acción de masas

$$np = K_i \quad (55)$$

$$\nabla \eta_{h'} + \nabla \eta_{e'} = 0 \quad (56)$$

y

$$I_{el} = \frac{\sigma_{el}}{e} \nabla \eta_{e'} = \frac{\sigma_{el}}{e} \nabla \eta_h \quad (57)$$

$$\text{con } \sigma_{el} = \sigma_{e'} + \sigma_{h'} \quad (58)$$

del mismo modo podemos considerar

$$I_{\text{ion}} = -I_c + I_a \quad (59)$$

y con el mismo razonamiento, suponiendo que la concentración de defectos es pequeña

$$I_{\text{ion}} = -\frac{\nabla a}{Z_a e} \nabla h_a - \frac{\nabla c}{Z_c e} \nabla h_c \quad (60)$$

la corriente total es la suma de  $I_{\text{el}} + I_{\text{ion}}$

$$I_t = I_{\text{el}} + I_{\text{ion}} = \frac{\nabla_{\text{el}}}{e} \nabla h_{e'} - \frac{\nabla_{\text{ion}}}{Z_c e} \nabla h_c \quad (61)$$

en el caso de los óxidos es conveniente expresar  $h_c$  o  $h_a$  en función del potencial químico del átomo neutro para referirlo al equilibrio con la presión exterior de oxígeno y puesto que

$$h_x = h_a + h_{e'} \quad (62)$$

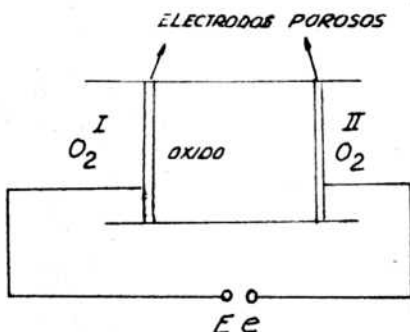
$$I_t = \frac{\nabla_{\text{el}}}{e} \nabla h_{e'} - \frac{\nabla_{\text{ion}}}{Z_a} \nabla \mu_x + \frac{\nabla_{\text{ion}}}{Z_a} \nabla h_{e'} \quad (63)$$

y reagrupando

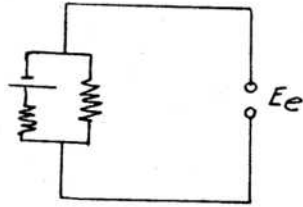
$$I_t = \frac{\nabla_t}{e} \nabla h_{e'} - \frac{\nabla_{\text{ion}}}{Z_a e} \nabla \mu_x \quad (64)$$

con  $\nabla_t = \nabla_{\text{el}} + \nabla_{\text{ion}} \quad (65)$

En estas condiciones podemos ahora determinar la conductividad iónica de un compuesto o conociendo esta última el potencial químico de un gas sobre una de sus paredes conociendo el potencial sobre la otra.



Consideremos el esquema de la figura. Una celda galvánica con electrodos de un mismo metal, y el circuito equivalente correspondiente. Si el circuito en  $E_c$  está abierto



o colocamos un potenciómetro de impedancia infinita, la corriente será nula, y si la atmósfera es de  $O_2$  en ambas paredes

$$\mu_a = \mu_0 = \frac{1}{2} \mu_{O_2}, \quad Z_a = Z_0 = -2, \quad I_t = 0$$

$$\nabla h_{e'} = \nabla \mu_{e'} - e \nabla V = \frac{1}{Z_a} \frac{\bar{t}_{ion}}{\sqrt{t}} \nabla \mu_{O_2} = -\frac{\bar{t}_{ion}}{4} \nabla \mu_{O_2} \quad (66)$$

si integramos esta expresión entre ambos electrodos

$$E_e = V^{\text{II}} - V^{\text{I}} = \frac{\bar{t}_{ion}}{4e} (\mu_{O_2}^{\text{II}} - \mu_{O_2}^{\text{I}}) = \frac{\bar{t}_{ion}}{4e} \ln \frac{p_{O_2}^{\text{II}}}{p_{O_2}^{\text{I}}} \quad (67)$$

puesto que los electrodos son del mismo metal en caso de que  $\bar{t}_{ion}=1$  la medida de la diferencia de potencial será la medida de la diferencia de potencial químico de  $O$  entre las paredes.

Esta última es una importante aplicación de las celdas de estado sólido, que nos permite medir la presión parcial de  $O$  en un sistema.

## APLICACIONES

Teoría de Oxidación de Wagner

Cuando un metal es sometido a un recocido a temperatura  $T$  en presencia de  $O$  se forma una capa de óxido.

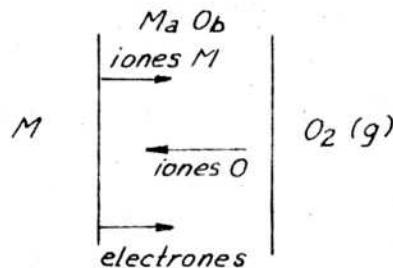
Si el espesor de dicha capa es  $x$ , la velocidad de crecimiento de la misma seguirá una ley del siguiente tipo

$$\frac{dx}{dt} = K_p \frac{1}{x} \quad (68)$$

si integramos

$$x^2 = 2K_p t + C_0 = K' p + C'_0 \quad (69)$$

con  $C_0$  constante de integración



La presión parcial de oxígeno está fijada en ambas superficies, siendo la de  $P_o$  (g) en la superficie del óxido, y en la interfase metal óxido la presión de descomposición del óxido en equilibrio con su metal.

Durante el crecimiento de la capa no hay flujo neto de corriente y por lo tanto  $I_t = 0$

$$I_{ion} = -I_{el} = -\frac{\bar{v}_t}{e} t_{el} \nabla e' \quad (70)$$

introduciendo la expresión para  $\nabla h_{e'}$  dada anteriormente

$$I_{ion} = \frac{1}{Z_a e} \bar{v}_t t_{ion} t_{el} \nabla \mu_o \quad (71)$$

El crecimiento masivo de la capa va a ser proporcional a la corriente iónica total.

Si el óxido tiene por fórmula  $M_a X_b$  con valencias  $Z_c$  y  $Z_a$  el número de molécula formadas por unidad de área y tiempo será

$$\frac{dn}{dt} = \frac{I_{ion}}{b|Z_a|e} = \frac{1}{b|Z_a|^2 e^2} \sigma_t t_{ion} t_{el} \nabla \mu_x \quad (72)$$

para un compuesto  $MaOb$  para el cual

$$|Z_a| = 2 \quad \text{y} \quad \mu_x = \mu_o = \frac{1}{2} \mu_{O_2} \quad (73)$$

resulta

$$\frac{dn}{dt} = \frac{1}{8be^2} \sigma_t t_{ion} t_{el} \frac{d\mu_{O_2}}{dx} \quad (74)$$

integrando sobre un aumento finito  $\Delta x$  de la capa

$$\frac{dn}{dt} = \frac{1}{8be^2} \int_{\mu_{O_2}^i}^{\mu_{O_2}^o} \sigma_t t_{ion} t_{el} d\mu_{O_2} \frac{1}{\Delta x} = k_t \frac{1}{\Delta x} \quad (75)$$

donde  $\mu_{O_2}^o$  y  $\mu_{O_2}^i$  son los potenciales químicos del oxígeno en la superficie  $MO/O_2$  y en la interfase  $M/MO$  respectivamente,  $k_t$  es la constante parabólica de la reacción.

De la fórmula podemos observar que tanto la conductividad iónica como la electrónica pueden ser el proceso que controle la velocidad de crecimiento de la capa.

## BIBLIOGRAFIA

J. FRIEDEL, Les Dislocations.

A.H. COTTRELL, The Mechanical Properties of Matter Dislocations and Plastic Flow in Crystals Theoretical Structural Metallurgy.

J.E. DORN, Energetics in Dislocations Mechanics.

G. SCHOEK, Teoría de Dislocaciones y Defectos.

L.A. GIRIFALCO, Atomic Migration in Crystals.

P.G. SHEWMON, Diffusion in Solids.

J. ADDA et J. PHILIBERT, La diffusion dans les Solids.

A.D. LECLAIRE, Diffusion in Metals.

PER KOFSTAD, Nonstoichiometry, Diffussion, and electrical conductivity in binary metal oxides.

F.A. KROGER, The chemistry of imperfect crystals.