Defectos en estructuras cristalinas:

Estructuras que rompen la invariancia traslacional del sólido cristalino:

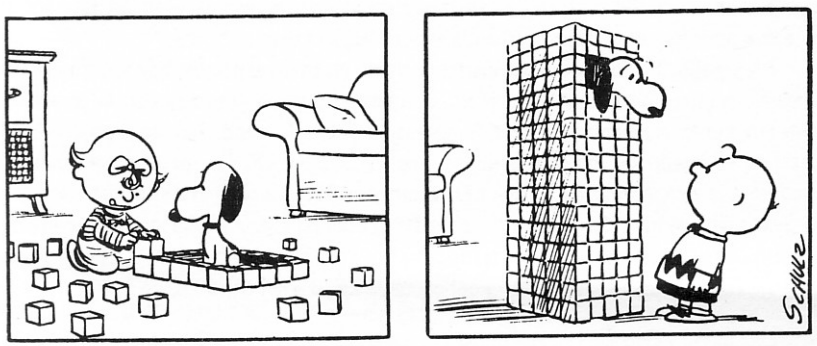
Clasificación según su dimensión:

Puntuales: Vacantes, Impurezas, Intersticios.
Energía de formación.
Difusión.

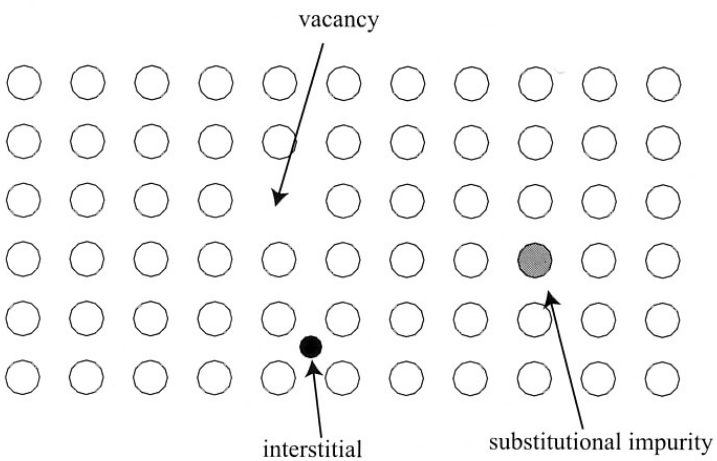
Lineales: Dislocaciones. Tipos. Interacciones. Formación.

Superficiales: Paredes de grano, la superficie del cristal !!

Influencia en: Propiedades Mecánicas, Térmicas, Electromagnéticas, etc....



Defectos puntuales:



Sea E_v la energía necesaria para sacar un átomo del cristal. La probabilidad (a temperatura T) de que en un determinado sitio haya una vacante es:

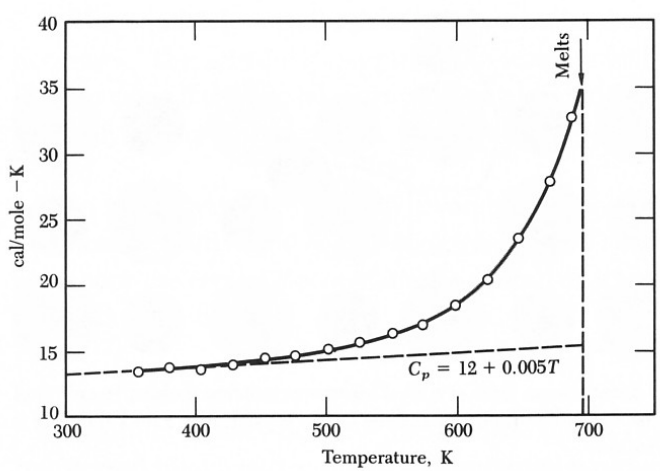
$$P(E_v) \propto \exp(-E_v/k_BT) \quad \text{(Boltzman)}$$

Si tenemos N átomos el número de vacantes en equilibrio n es $\dfrac{n}{N-n} = \exp(-E_v/k_BT)$

Si $n << N$, $n/N = \exp(-E_v/k_BT)$.

P.e. E_v = 1 eV, T= 1000K

$n/N = e^{-12} = 10^{-5}$.



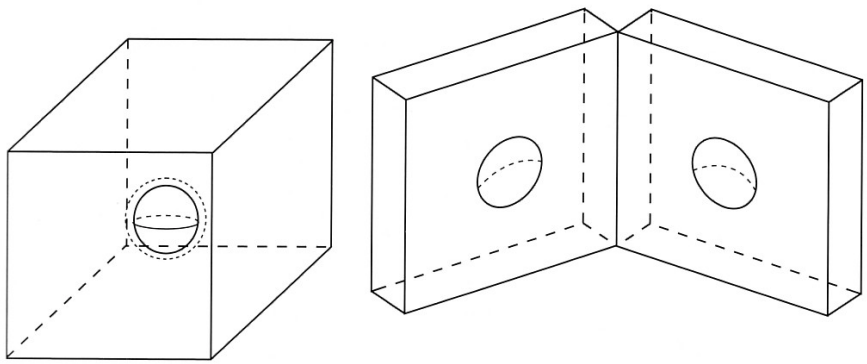
Energía de un defecto puntual (E_v):

Punto de vista elástico: un defecto o una impureza produce una deformación en el cristal lo que supone un incremento de la energía elástica. La deformación se calcula a partir de la ecuación de equilibrio:

$$(\lambda+\mu)\vec{\nabla}(\vec{\nabla}\cdot\vec{R})+\mu\nabla^2\vec{R}=0\,.$$

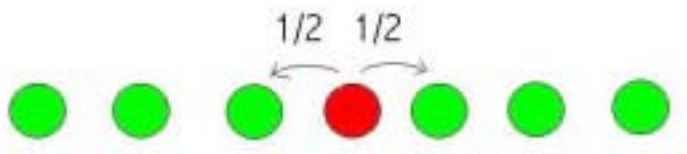
Considerando un defecto con simetría esférica: $\boldsymbol{R}= u_r(r)\,\boldsymbol{r}$ y con las condiciones de contorno $u_r(a) = \delta$ y $u_r(\infty)= 0$ se encuentra (problemas):

$$E_{elastica}=\frac{4\pi Y\delta^2 a}{1+\sigma}$$



Difusión: ¿Cómo se mueven los defectos e impurezas en un cristal? (o cualquier otro objeto aleatoriamente).

Caminata aleatoria ("Random walk"):



Tomemos la probabilidad de saltar a un lado o a otro es ½ .

¿cuál es la probabilidad de que en N saltos (o tiempo $t = N\tau$ donde $\Gamma = 1/\tau$) haya avanzado m sitios o $x = ma$?

$$P(m,N) = \frac{N!}{\left(\frac{N+m}{2}\right)!\left(\frac{N-m}{2}\right)!}\left(\frac{1}{2}\right)^N .$$

Distribución Binomial.

Esta probabilidad es simétrica $P(m,N) = P(-m,N)$ luego $\langle x \rangle = 0$, sin embargo $\langle x^2 \rangle = 2a^2N = 2(a^2\Gamma)\, t$.

Si definimos el coeficiente de difusión $2D$ como la constante de proporcionalidad

$$D = (a^2\Gamma)$$

Ecuación de difusión (I) : Ecuación maestra.

$$\frac{\partial P(n,t)}{\partial t} = \sum_{n'} \left[\Gamma_{n'n} P(n',t) - \Gamma_{nn'} P(n,t) \right]$$

$P(n,t) \equiv$ probabilidad de que el sitio n tenga una partícula en el tiempo t.

$\Gamma_{nn'} \equiv$ probabilidad de salto de n a n'o (nº de saltos)/tiempo

Sea la concentración partículas $c(x,t) \propto P(n,t)$. Entonces, la ecuación maestra queda:

$$\frac{\partial c(x,t)}{\partial t} = -\Gamma_{i,i+1} c(x,t) - \Gamma_{i,i-1} c(x,t) + \Gamma_{i+1,i} c(x+a,t) + \Gamma_{i-1,i} c(x-a,t)$$

Ahora $c(x \pm a,t) = c(x,t) \pm \frac{\partial c}{\partial x} a + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} a^2 \pm .....$ Y sustituyendo queda

$$\boxed{\frac{\partial c}{\partial t} = \Gamma a^2 \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}}$$

Ecuación de difusión.

Ecuación de difusión (II): la corriente de partículas es proporcional al gradiente de concentración (1ª ley de Fick).

Se δn el número de partículas que atraviesan una superficie que separa los puntos de concentración $c(x+a)$ y $c(x)$. El número de partículas que atraviesa en un tiempo δt es:

$\delta n/a = -\Gamma\, \delta t\, [c(x+a) - c(x)]$ y sustituyendo queda

$$\frac{\delta n}{\delta t} = j = -\Gamma a^2 \frac{\partial c}{\partial x}$$

En 3 dimensiones

$$\boxed{\vec{j} = -D\vec{\nabla} c}$$

Como se conserva el número de partículas se cumple la ecuación de continuidad:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = -\vec{\nabla} \cdot \vec{j}$$

y tomando la divergencia de la 1ª Ley de Fick

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

2ª Ley de Fick o Ecuación de difusión

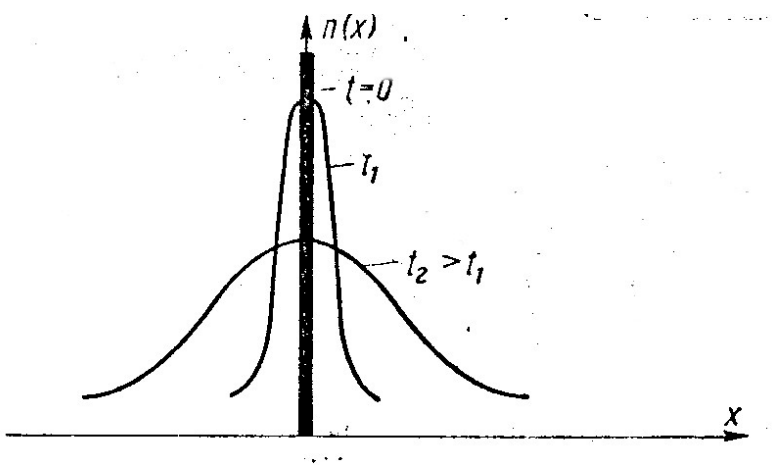
Solución de la ecuación de Difusión (en dimensión 1) : $$\frac{\partial c}{\partial t} = D\frac{\partial^2 c}{\partial x^2}$$

Tomemos la transformada de Fourier de $c(x,t)$: $$\tilde{c}(k,t) = \int_{-\infty}^{+\infty} c(x,t)e^{-ikx}dx.$$

Que sustituido da $$\frac{\partial \tilde{c}(k,t)}{\partial t} = -Dk^2\tilde{c}(k,t)$$ cuya solución es $$\tilde{c}(k,t) = c_0 e^{-Dk^2 t}$$

donde tomamos como condición inicial $c(x,0) = \delta(x)$ i.e. todas las partículas están en el plano $x = 0$ en el instante inicial. Luego $c_0 = 1$. Tomando la transformación inversa obtenemos:

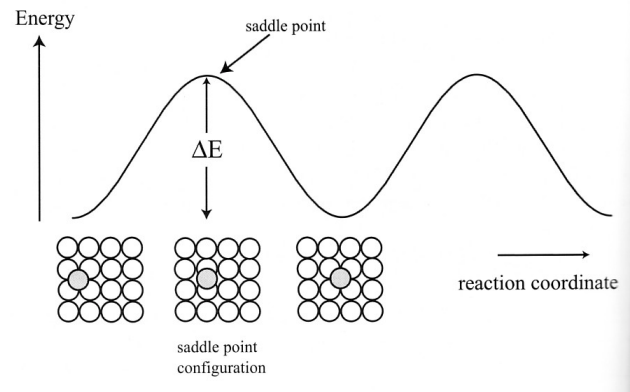
$$c(x,t) = \frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-Dk^2 t}e^{ikx}dk = \frac{1}{2\sqrt{\pi D t}}e^{-x^2/(4Dt)}$$ Distribución Gaussiana.



$$\langle x \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} xP(x)dx = 0$$

$$\langle x^2 \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} x^2 P(x)dx = 2Dt$$

¿Cuánto vale la constante de difusión *D*?

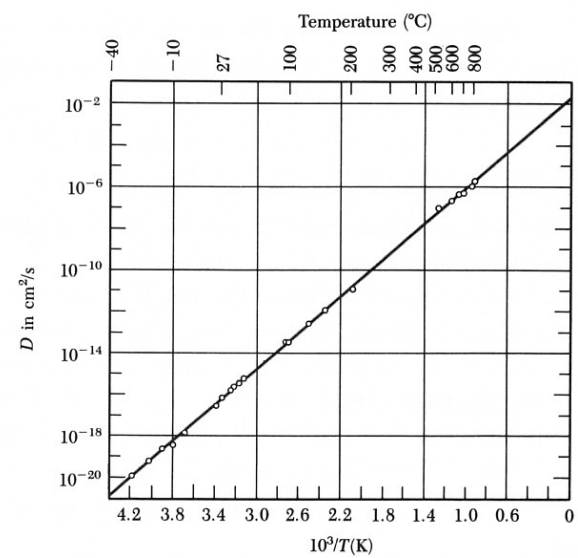


El número de saltos por unidad de tiempo Γ depende de la temperatura.

$$\Gamma = \Gamma_0 e^{-\Delta E / k_B T}$$ Ley de Kramers

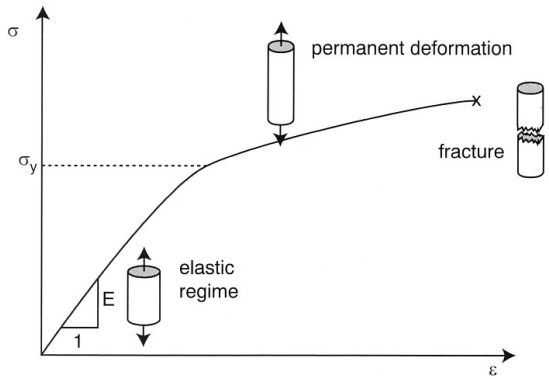
$$\boxed{D = \Gamma a^2 = D_0 e^{-\Delta E / k_B T}}$$

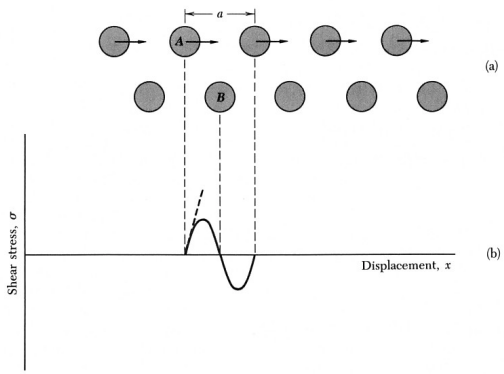
Host crystal	Atom	D_0 cm^2s^{-1}	E eV	Host crystal	Atom	D_0 cm^2s^{-1}	E eV
Cu	Cu	0.20	2.04	Si	Al	8.0	3.47
Cu	Zn	0.34	1.98	Si	Ga	3.6	3.51
Ag	Ag	0.40	1.91	Si	In	16.0	3.90
Ag	Cu	1.2	2.00	Si	As	0.32	3.56
Ag	Au	0.26	1.98	Si	Sb	5.6	3.94
Ag	Pb	0.22	1.65	Si	Li	2×10^{-3}	0.66
Na	Na	0.24	0.45	Si	Au	1×10^{-3}	1.13
U	U	2×10^{-3}	1.20	Ge	Ge	10.0	3.1



"Arrhenius plot"

Deformación plástica: A partir de un cierto punto (punto de fluencia “yield”) la deformación no es reversible.





La deformación permanente (plástica) es consecuencia del deslizamiento de unos planos atómicos sobre otros. ¿qué fuerza teórica debemos aplicar para conseguirlo?.

$\sigma_{xy} = \mu(x/d)$ y extrapolando a la zona no lineal $\sigma_{xy} = \mu(a/2\pi d) \sin(2\pi x/a)$. El valor máximo de esta tensión es $\sigma_C = \mu(a/2\pi d) \approx \mu/10$.

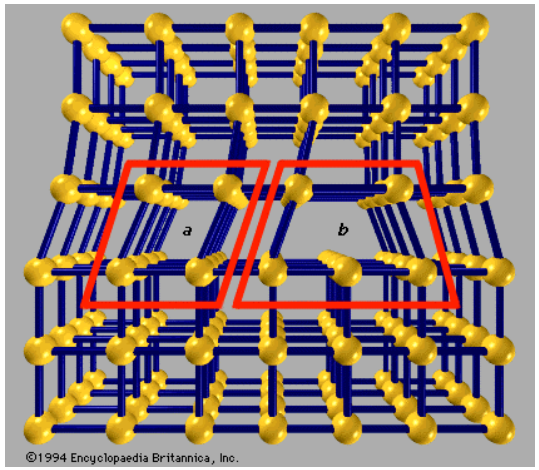
	Shear modulus G, in dyn/cm^2	Elastic limit σ_c, in dyn/cm^2	G/σ_c
Sn, single crystal	1.9×10^{11}	1.3×10^{7}	15,000
Ag, single crystal	2.8×10^{11}	6×10^{6}	45,000
Al, single crystal	2.5×10^{11}	4×10^{6}	60,000
Al, pure, polycrystal	2.5×10^{11}	2.6×10^{8}	900
Al, commercial drawn	$\sim 2.5 \times 10^{11}$	9.9×10^{8}	250
Duralumin	$\sim 2.5 \times 10^{11}$	3.6×10^{9}	70
Fe, soft, polycrystal	7.7×10^{11}	1.5×10^{9}	500
Heat-treated carbon steel	$\sim 8 \times 10^{11}$	6.5×10^{9}	120
Nickel-chrome steel	$\sim 8 \times 10^{11}$	1.2×10^{10}	65

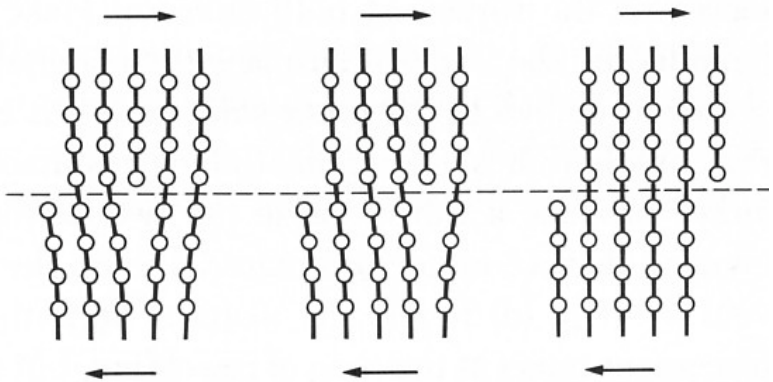
After Mott.

$(G \equiv \mu)$

La predicción funciona ... FATAL.

Dislocaciones: falta una línea completa de átomos.





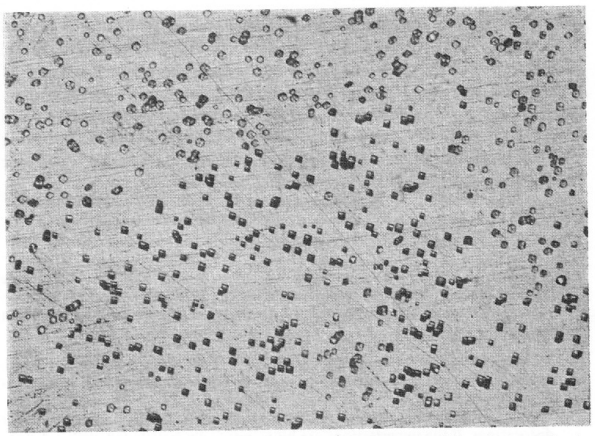


FIG. 4.18. Etch pits on the surface of aluminium show where the dislocations terminate. Note that some etch pits are square while others are hexagonal. These probably correspond to dislocations of differing Burgers' vectors. (Magnification ×210.)

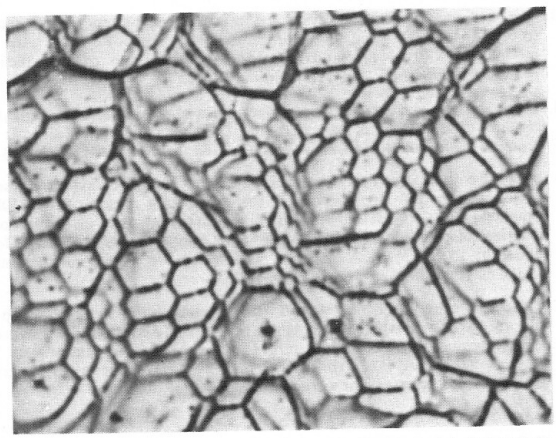
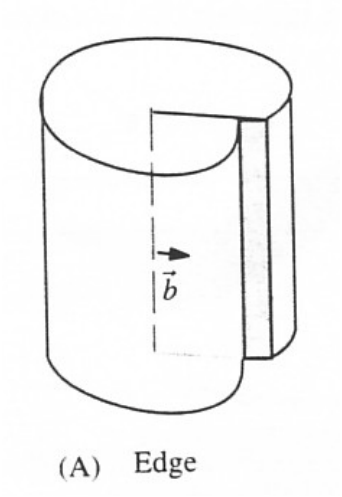
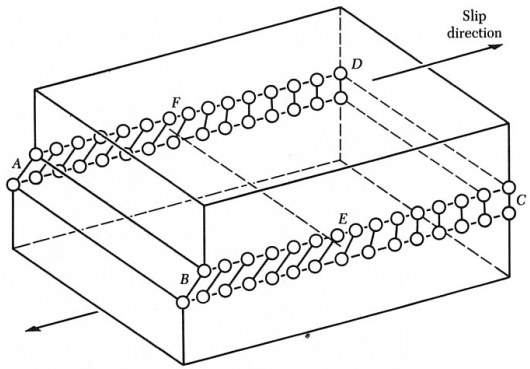


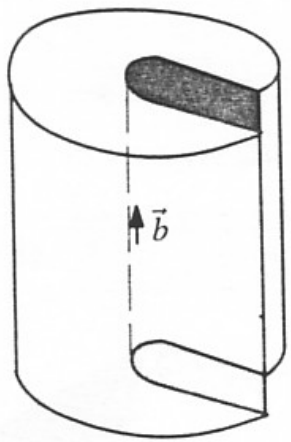
FIG. 4.19. A decorated dislocation network in a transparent crystal of silver bromide. (Magnification ×2875.) (Photo by courtesy of Professor J. W. Mitchell.)

Tipos de Dislocaciones: arista (edge) o helicoidal (screw).

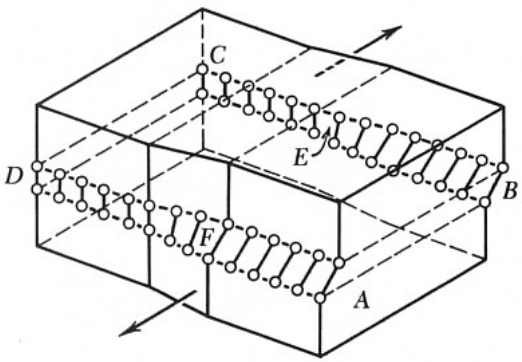


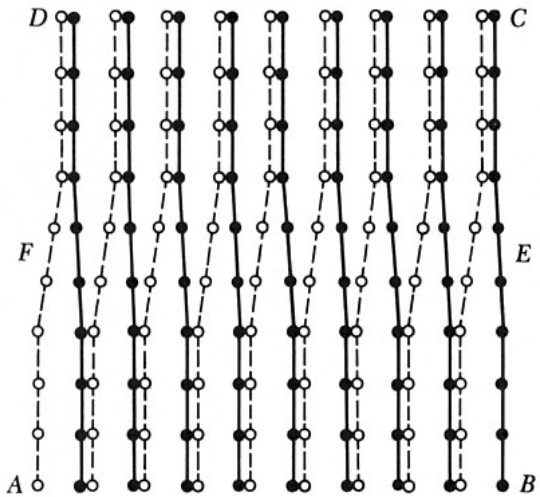
(A) Edge





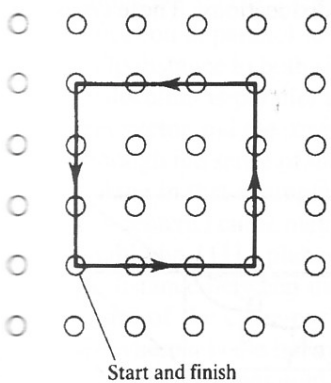
(B) Screw



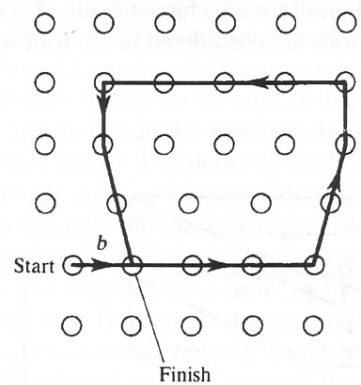


Vector de Burgers ***b***:

Cristal perfecto

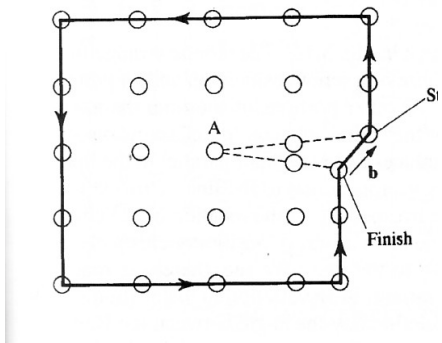


Dislocación arista



$\vec{b} \perp$ línea de la dislocación.

Dislocación helicoidal



$\vec{b} \parallel$ línea de la dislocación.

Se realiza un circuito cerrado en torno a la línea de la dislocación. El vector de Burgers indica el desplazamiento que produce la dislocación.

La definición en la descripción continua es:

$$\vec{b} = \oint d\vec{R} = \oint \left(\frac{\partial \vec{R}}{\partial x} dx + \frac{\partial \vec{R}}{\partial y} dy + \frac{\partial \vec{R}}{\partial x} dz \right)$$

Teoría elástica de dislocaciones: Como en el caso de defectos puntuales una dislocación causa una gran deformación y un campo de tensiones en el cristal.

Solución otra vez de la ecuación de Navier con la condición del vector de Burgers (b).

Dislocación helicoidal: en coordenadas cilíndricas $\boldsymbol{R}(r, \theta, z) = u_r \mathbf{r} + u_\theta \boldsymbol{\theta} + u_z \mathbf{z}$

El desplazamiento lleva sólo la dirección z y es función sólo del ángulo θ. Luego

$$u_r = 0, \quad u_\theta = 0, \; u_z = b\,\theta/2\pi.$$

Esta solución cumple $\nabla.\boldsymbol{R} = 0$ y $\nabla^2\boldsymbol{R} = 0$ (compruébalo) y por tanto la ecuación de equilibrio.

En coordenadas cartesianas: $u = u_x = 0$, $v = u_y = 0$, $w = u_z = (b/2\pi)\,\mathrm{arctg}\,(y/x)$
luego el tensor de deformación es: $e_{xx} = 0$, $e_{yy} = 0$, $e_{zz} = 0$, $e_{xy} = 0$ y

$$e_{zx} = -\frac{b}{2\pi}\frac{y}{x^2+y^2} \qquad e_{zy} = \frac{b}{2\pi}\frac{x}{x^2+y^2}$$

Y el tensor de esfuerzos es

$$\tilde{\sigma} = \frac{\mu b}{2\pi(x^2+y^2)}\begin{pmatrix} 0 & 0 & -y \\ 0 & 0 & x \\ -y & x & 0 \end{pmatrix}$$

Calculemos la energía de la dislocación (por unidad de longitud):

La densidad de energía es

$$U = \mu\left(e_{zx}^2 + e_{zy}^2\right) = \frac{\mu b^2}{8\pi}\frac{1}{x^2+y^2} = \frac{\mu b^2}{8\pi r^2}$$

E integrando al volumen del cristal

$$E_{elast.} = L\int_{r_{\min}}^{r_{\max}} \frac{\mu b^2}{8\pi^2 r^2} 2\pi r dr = \frac{\mu b^2}{4\pi}\log\left(\frac{r_{\max}}{r_{\min}}\right)$$

Siendo L la longitud de la dislocación. Las distancias son: r_{min} = radio interno de la dislocación y r_{max} = tamaño del cristal. Y por tanto la energía queda:

$$E_{elast.}/L = \frac{\mu b^2}{4\pi}\log\left(\frac{R}{r_0}\right) \quad (+E_{nucleo})$$

Para una dislocación de arista: la solución es más complicada (ν = Poisson).

$$\sigma_{xx}(x, y) = -\frac{\mu b}{2\pi(1-\nu)} \frac{y(3x^2+y^2)}{(x^2+y^2)^2},$$

$$\sigma_{yy}(x, y) = \frac{\mu b}{2\pi(1-\nu)} \frac{y(x^2-y^2)}{(x^2+y^2)^2},$$

$$\sigma_{xy}(x, y) = \frac{\mu b}{2\pi(1-\nu)} \frac{x(x^2-y^2)}{(x^2+y^2)^2}.$$

$$\frac{E_{strain}}{L} = \frac{b}{2} \frac{\mu b}{2\pi(1-\nu)} \int_{r_0}^{R} \frac{dx}{x} = \frac{\mu b^2}{4\pi(1-\nu)} \ln \frac{R}{r_0}.$$

Energía de interacción entre dos dislocaciones (helicoidales) a distancia *d*:

$$E_{\text{interacción}} = \frac{\mu b_1 b_2}{2\pi} \log\left(\frac{R}{d}\right)$$

Fuerza entre dos dislocaciones (helicoidales) a distancia *d*:

$$F / L = \frac{\mu b_1 b_2}{2\pi d}$$

Fuerza sobre una dislocación por un campo de tensiones (Fórmula de Peach-Koehler):

$$d\vec{F} = \left(\tilde{\sigma}\vec{b}\right)\times\vec{\zeta}dl$$

Donde ζ marca la dirección de la dislocación.

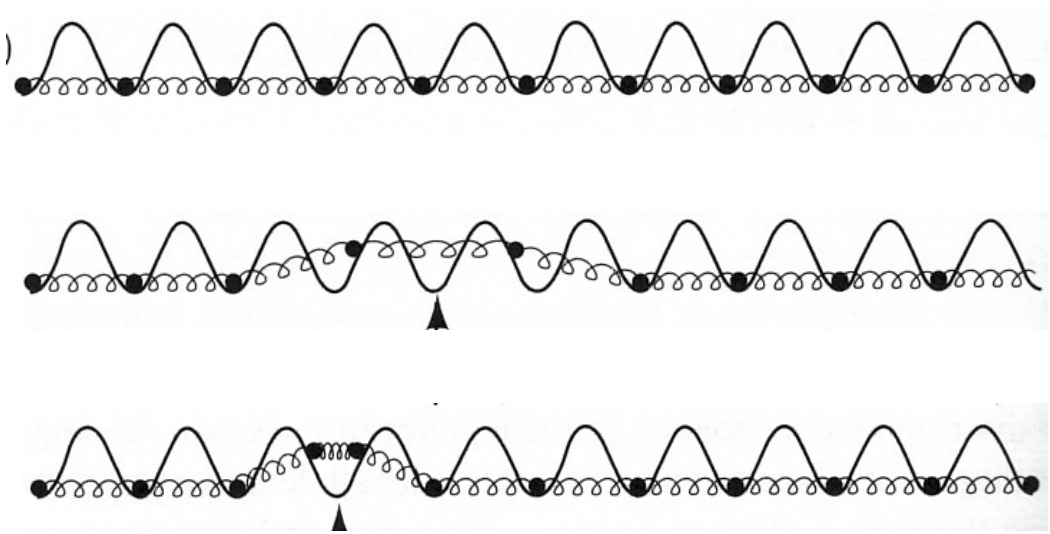
Comprobemos como da el resultado anterior para 2 dislocaciones paralelas helicoidales. Los vectores de Burgers son b_1= (0,0,b_1) y b_2= (0,0,b_2) y la dirección ζ =(0,0,1).

$$\tilde{\sigma}\vec{b}_2 = \frac{\mu b_1}{2\pi(x^2+y^2)}\begin{pmatrix} 0 & 0 & -y \\ 0 & 0 & x \\ -y & x & 0 \end{pmatrix}\begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ b_2 \end{pmatrix} = \frac{\mu b_1 b_2}{2\pi(x^2+y^2)}\begin{pmatrix} -y \\ x \\ 0 \end{pmatrix}$$

$$(\tilde{\sigma}\vec{b}_2)\times\vec{\zeta} = \frac{\mu b_1 b_2}{2\pi(x^2+y^2)}\left(x\vec{i}+y\vec{j}\right) \text{ y } \left|(\tilde{\sigma}\vec{b}_2)\times\vec{\zeta}\right| = \frac{\mu b_1 b_2}{2\pi d}$$

Teoría atomística (Peierls) : Modelo de Frenkel-Kontorova.

Según la aproximación elástica a las dislocaciones $\sigma_c = 0$ i.e. Cualquier fuerza finita mueve la dislocación. Sin embargo, es fácil ver que es necesario aplicar una fuerza distinta de cero si el sólido no es un continuo. Veámoslo en 1d.



Cristal perfecto

Dislocación positiva

Dislocación negativa

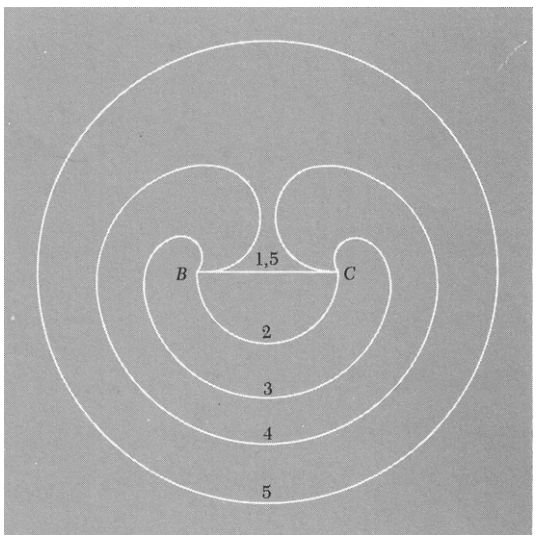
La fuerza para mover una dislocación se denomina de Peierls-Nabarro.

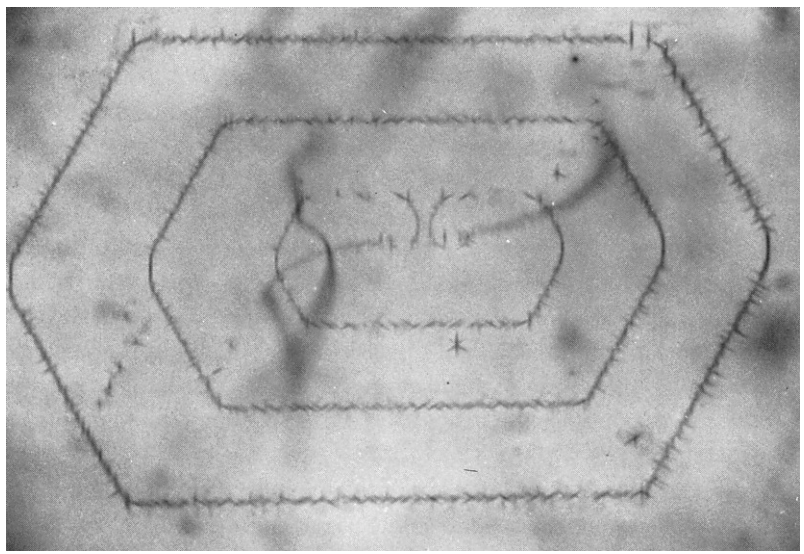
Formación de dislocaciones:

Las dislocaciones se forman en el proceso de cristalización. La densidad de dislocaciones puede variar entre 10^{+2} y 10^{+12} dislc/cm^2. Pero se deben multiplicar en el proceso de deformación.

Una dislocación solo puede terminar en la superficie, en otra dislocación o en un vacante o impureza. La dislocaciones quedan ancladas (“pinning”) por los campos de tensiones que crean las vacantes.

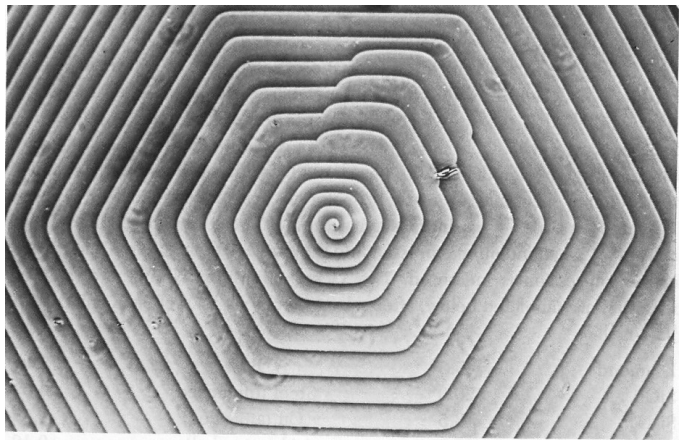
Un mecanismo de formación de dislocaciones son las fuentes de Frank-Read

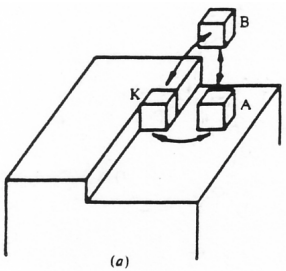


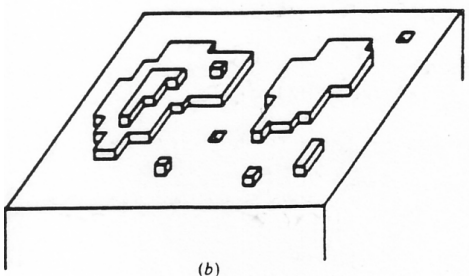


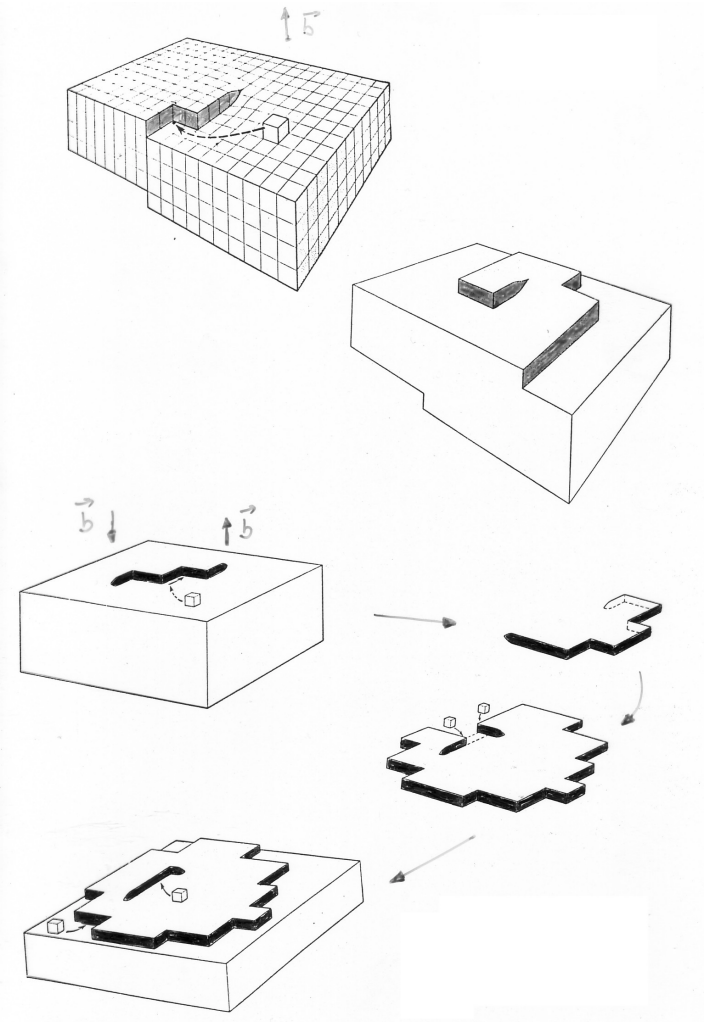
Dislocaciones y crecimiento cristalino:

Cuando una dislocación helicoidal termina en una superficie se convierte en un punto de nucleación para el crecimiento del cristal. Burton, Cabrera y Frank propusieron en 1956 un mecanismo parecido al de las fuentes de Frank-Read.







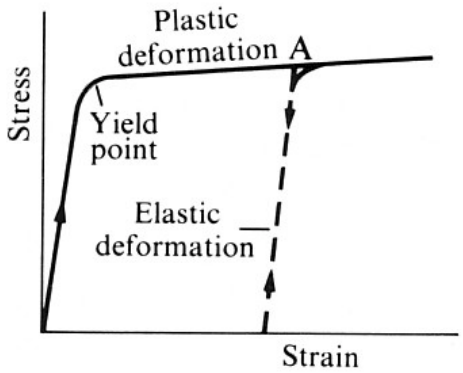


Dislocaciones y Propiedades Mecánicas:

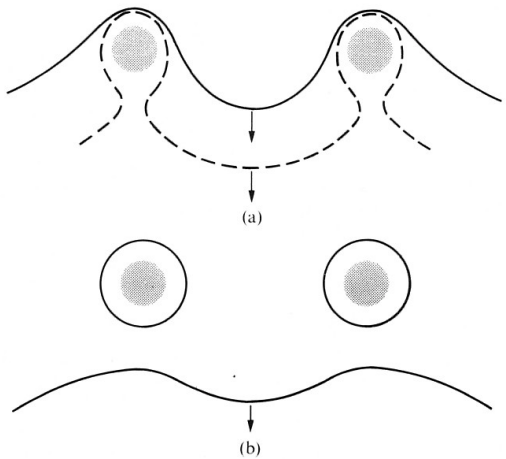
Las dislocaciones controlan la región plástica. ¿Cómo endurecer un material?.

1) Disminuyendo el número de defectos mediante recocidos.

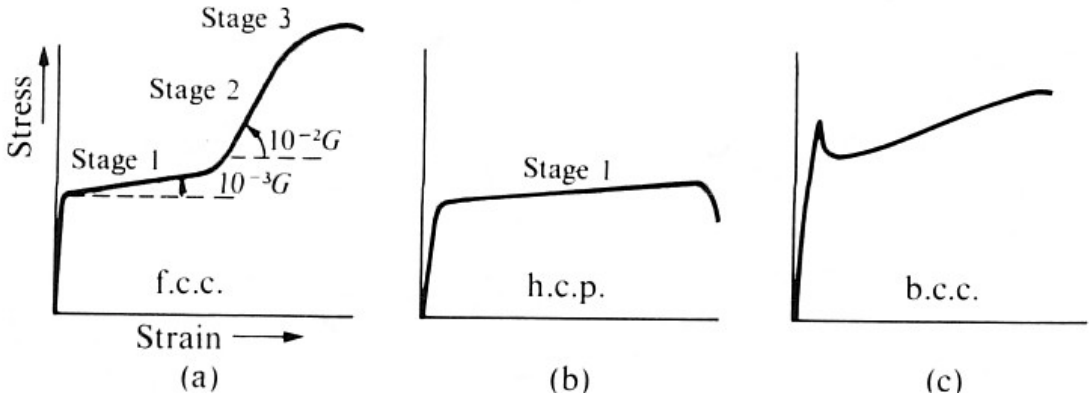
2) Llevándolo hasta la zona plástica ("work hardening"). En la zona plástica se crean un gran número de dislocaciones.



3) Impidiendo que se puedan mover, creando puntos de anclaje. Las impurezas crean un campo de tensiones que ejerce una fuerza de anclaje sobre las dislocaciones.



Curvas típicas Tensión-Deformación (en metales):



1ª etapa: deslizamiento fácil. Se forman muchas dislocaciones y se deforma fácilmente.

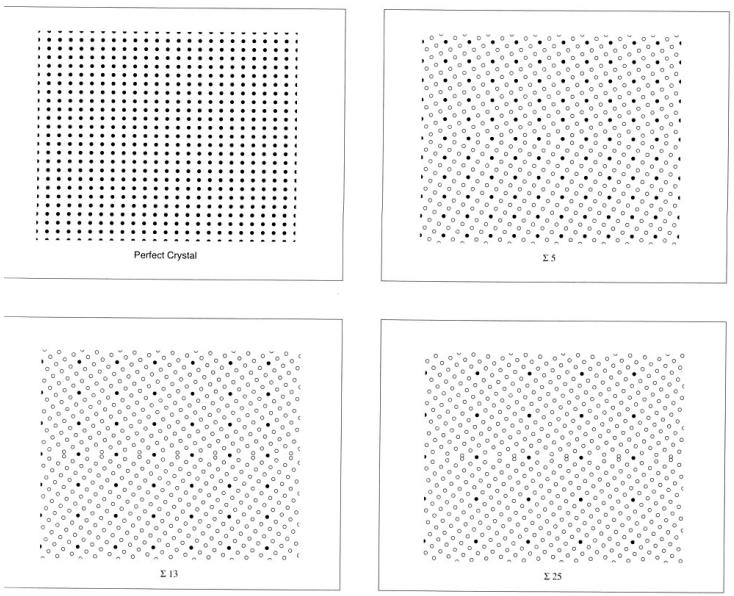
2ª etapa: endurecimiento. Las dislocaciones forman redes que en las que unas se anclan a otras.

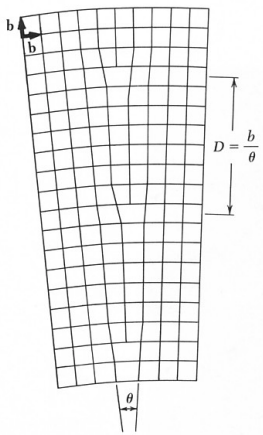
3ª etapa: la tensión es suficientemente grande para superar los anclajes.

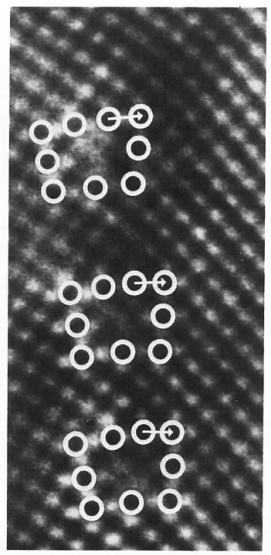
Defectos superficiales:

Defectos de apilamiento: en estructuras compactas fcc (ABCABC...) hcp (ABAB....) se producen fallos en las secuencias p.e. ABCABCBABC..

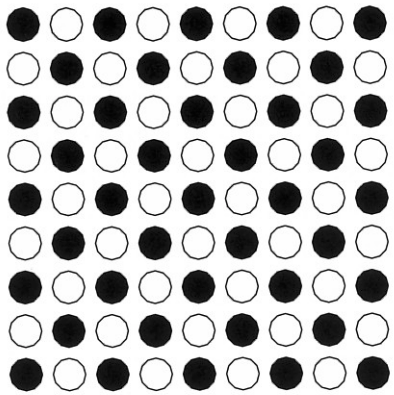
Fronteras de grano: en policristales, separan zona cristalinas con distinta orientación. Las de ángulo pequeño se pueden ver como redes de dislocaciones.





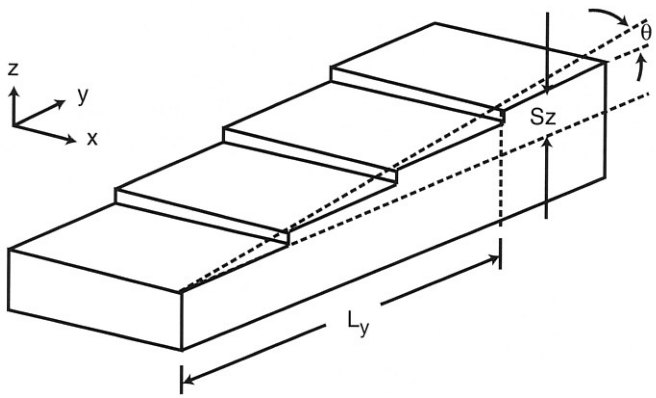


Superficies Cristalinas: la superficie libre no tiene la misma estructura que dentro del sólido. Al cambio de estructura se llama reconstrucción.



Superficie (100) de un cristal FCC. Los puntos blancos están por debajo de los puntos negros. Reconstrucción √2x√2.

Terrazas.

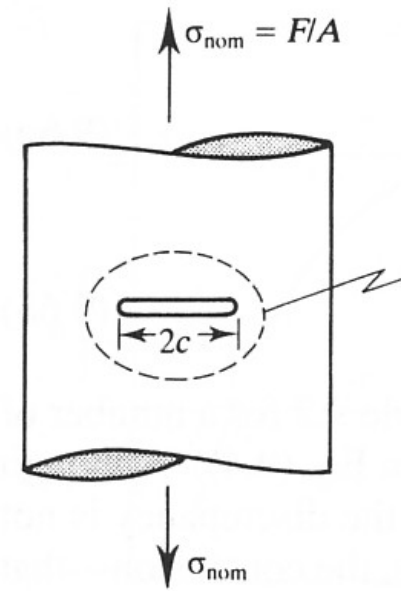


Fractura:

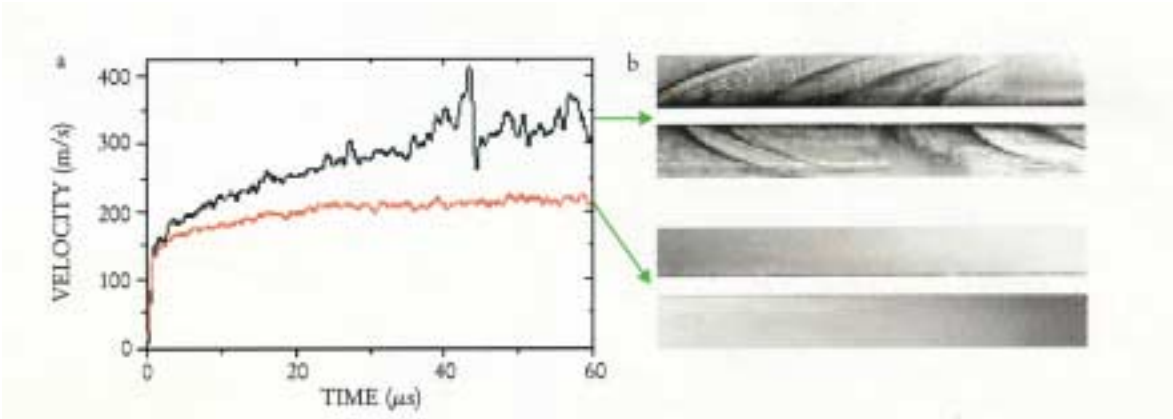
Frágil: se produce al final de la zona elástica.
Dúctil: se produce al final de la deformación plástica.

Frágil: se produce por la propagación de pequeñas “grietas” que se ya están dentro del cristal. La forma y las condiciones para la propagación no son conocidas.

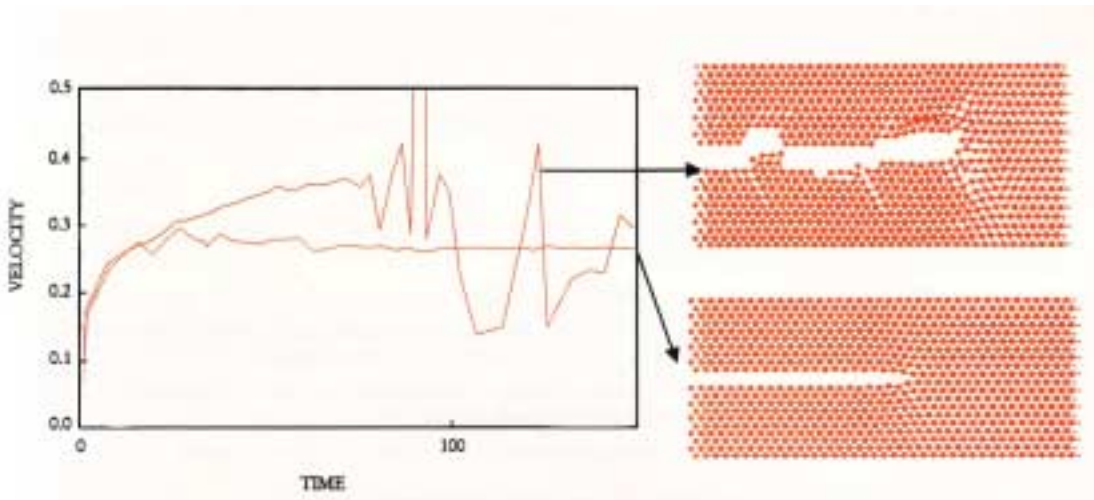
Criterio de Griffiths: determina el tamaño crítico para que una “grieta” se propague y rompa el cristal.



¿cómo se propaga el frente de la fractura?



Experimento.



Simulación