

## ME-32A

### Concentración de vacancias al equilibrio y

### Movilidad atómica en un cristal por el mecanismo de vacancias (Cinética)

#### Nomenclatura

$n$ :	Número de vacancias
$N$ :	Número de átomos
$n+N$ :	Número total de sitios
$C_v$ :	Concentración de vacancias, $C_v = n/(n+N)$ . Sin embargo, para una solución diluida de vacancias en el cristal, se cumple satisfactoriamente $C_v = n/N$ .
$C_v^*$ :	Concentración de vacancias al equilibrio.
$G$ :	Energía libre de Gibbs
$R_a$ :	Número promedio de saltos de un átomo del cristal, por unidad de tiempo
$R_v$ :	Número promedio de saltos de una vacancia del cristal, por unidad de tiempo.
$E_v$ :	Entalpía o calor necesario para formar una vacancia, para una solución diluida de vacancias en el cristal. Depende de la intensidad del enlace.
$E^*$ :	Entalpía o calor necesario para que migre una vacancia, para una solución diluida de vacancia en el cristal. Depende de la intensidad del enlace.
$\nu$ :	Frecuencia de la vibración atómica de los átomos del cristal. Propiedad del elemento.
$M$ :	Número de coordinación del cristal, o número de primeros vecinos. Característica del cristal.
$k$ :	Constante de Boltzmann
$N_0$ :	Número de Avogadro
$R$ :	Constante de los gases, con $R = N_0 k$

#### Desarrollo

Consideremos la movilidad atómica en un cristal denso por el mecanismo de vacancias, propia de los metales puros y de las soluciones sólidas de sustitución. (El mecanismo es cómo ocurren los fenómenos). En este caso, cada vez que se mueve un átomo desde una posición a otra de la red, una vacancia se mueve al lugar de la red que ocupaba tal átomo. Por lo tanto, por unidad de tiempo, el número total de saltos atómicos es igual al número total de saltos de las vacancias. En consecuencia, se cumple:

$$R_v n = R_a N$$

de donde:

$$R_a = (n/N) R_v$$

Nos interesa llegar a determinar el valor de  $R_a$ , el cual se relaciona con el importante fenómeno de difusión atómica al estado sólido). Para ello calcularemos primero separadamente el valor de cada uno de los dos multiplicandos del segundo miembro de la ecuación anterior:  $(n/N)$  y  $R_v$ .

Bajo condiciones de equilibrio químico, impuesto por  $G$  mínimo, se tienen que  $C_v^*$  es un valor pequeño, y aproximadamente igual a  $n/N$ . Sabemos que al aumentar la temperatura, la concentración de defectos al equilibrio crece. Esto es particularmente evidente e importante en el caso de las vacancias. (En la expresión  $G=H-TS$ , el término entálpico  $TS$  (de desorden) se hace más importante). Así, se puede demostrar que:

$$C_v^* = e^{-E_v^*/(kT)}$$

Como  $C_v^*$  es siempre pequeño, se habla de una solución diluida de vacancias en el cristal. Es una solución, porque las vacancias están separadas unas de otras, y es diluida porque su concentración es baja. (Veremos que un número grande de  $C_v^*$ , cuando la temperatura es muy elevada, es decir, próxima a la temperatura de fusión del cristal, es aproximadamente 1/1000. Esto significa, una vacancia cada mil átomos).

Además  $R_v$ , que también corresponde al número de átomos que en una unidad de tiempo saltan a una vacancia que se está desplazando, se expresa por:

$$R_v = A e^{-E_v^*/(kT)}$$

donde  $A$  es aproximadamente igual a  $A = M \nu$

Observe que A se puede interpretar como el número total de intentos (fallidos y exitosos), por unidad de tiempo, de que los átomos que están en la primera vecindad de una vacancia dada salten a ella. Por otra parte,  $e^{-E^*/(kT)}$  es la probabilidad, dada por la distribución de Boltzmann, de que un átomo vecino a una vacancia salte a ella, superando la barrera  $E^*$ ; así,  $e^{-E_v/(kT)}$  es la probabilidad de que un intento de salto atómico sea exitoso.

Finalmente, suponiendo condiciones de equilibrio químico y teniendo en cuenta que se trata de una solución diluida:

$$R_a = (n/N) R_v$$

$$R_a = A e^{-E_v/(kT)} e^{-E^*/(kT)}$$

$$R_a = A e^{-(E_v + E^*)/(kT)}$$

Cabe señalar que mientras más fuerte sea el enlace:

- $E_v$  será mayor, es decir será más difícil formar una vacancia
- $E^*$  será mayor, es decir será más difícil mover un átomo (y la vacancia asociada).

Observaciones muy importantes:

El equilibrio químico se relaciona con minimizar G. Por lo demás, en la realidad no siempre se está al equilibrio estable, sino que al equilibrio metaestable. Para evolucionar efectivamente hacia el equilibrio, los átomos deben moverse.

La cinética tiene que ver con la movilidad de los átomos y con la velocidad de este movimiento (tiempo). La cinética está estrechamente relacionada con la temperatura y con las barreras a superar. Si la cinética es nula, es decir, si la movilidad atómica es nula, nunca se podrá llegar al equilibrio. Para llegar al equilibrio, los átomos deben poder moverse y hay que darles tiempo suficiente como para que el sistema llegue a la situación de equilibrio requerida por G.

### Problema propuesto

**Considere** un cristal de cobre, cuyos datos son:

Estructura cristalina: CCC;

$N_0 E^* = 29$  [kcal/mol];  $N_0 E_v = 20$  [kcal/mol];  $v = 10^{15} / 12$  [s<sup>-1</sup>];  $T_f = (1083 + 273)$  [K]

Otros datos de interés:  $R = 2$  [cal/(mol K)];  $N_0 = 6,02 \cdot 10^{23}$  partículas/mol

**Se pide:** calcule los valores de las magnitudes especificadas en la primera columna de la tabla adjunta, para cada una de las temperaturas indicadas en la primera fila de esa misma tabla. Con sus resultados, complete la tabla. Deje para el final el cálculo de la variable estimadora D[b].

Recuerde que debe trabajar con la escala absoluta de temperaturas T [K].

	Cero absoluto: 0 [K]	Temperatura ambiente: (27+273) [K]	0,4 $T_f$ [K] 524 [K]	0,6 $T_f$ [K]= 814 [K]	Temperatura típica de laminación industrial del Cu: (800+273) [K]	Algo por debajo de la temperatura de fusión: 1350 [K]
$C_v^*$ [n/N]						
D[b].						
$R_v$ [saltos / s]						
$R_a$ [saltos / s]						

Nota: las temperaturas 0,4  $T_f$  [K] y 0,6  $T_f$  [K] definen un rango de temperatura de los sólidos llamado rango tibio.

**Definición:** D es un estimador entre dos vacancias vecinas, y se mide en número de distancias interatómicas b. Puede asumir un modelo simple de distribución de las vacancias en el cristal; por ejemplo, puede considerar que las vacancias forman una superred cúbica simple. También puede aproximar, en esta estimación, la celda del Cu a una celda cúbica simple. En tal caso las vacancias estarán sólo en los vértices de dichas superceldas y un buen estimador de D será el tamaño de esa arista. Obviamente, D es función de  $C_v^*$ . En el caso de un cristal como el cobre, b es el diámetro atómico, su unidad de medida.