

00382
/ 19

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE CIENCIAS



**ALGUNOS ASPECTOS DE LA DEFORMACION
PLASTICA DE HALOGENUROS ALCALINOS
CON IMPUREZAS DIVALENTES
(KCl : Eu²⁺)**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:

**DOCTOR EN CIENCIAS
(FISICA)**

PRESENTA:

EDUARDO CARRILLO HOYO

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**

1986



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

I N D I C E

INTRODUCCION	... 1
CAPITULO 1 : CEDENCIA EN HALOGENUROS ALCALINOS	... 4
1.1 Estructura cristalina y deslizamiento	... 5
1.2 Dislocaciones y deslizamiento	... 10
1.3 Esfuerzo de cedencia como característica mecánica	... 21
1.4 Cedencia en KCl puro y monocristalino	... 31
CAPITULO 2 : ADICION DE IMPUREZAS CATIONICAS DIVALENTES	... 39
2.1 Modelo de fases metastables en sistemas MX: R ²⁺	... 42
2.2 Obstáculos mecánicos "esperados" en KCl: Eu ²⁺	... 64
2.3 Cristales de KCl: Eu ²⁺	... 66
2.4 Obstáculos "observados" en KCl: Eu ²⁺ por técnicas ópticas	... 68
2.5 Cedencia en KCl: Eu ²⁺	... 74
CAPITULO 3 : ANALISIS DEL ENDURECIMIENTO	... 84
3.1 Endurecimiento por solución y precipitación	... 86
3.2 Discusión de resultados mecánicos en KCl: Eu ²⁺	...101
3.3 Determinación de la solubilidad en KCl: Eu ²⁺ por Resonancia Paramagnética Electrónica	...109
3.4 Consideraciones sobre la forma y tamaño de los precipitados	...114
3.5 El esfuerzo de cedencia como respuesta promedio a la interacción entre dislocaciones y obstáculos	...120
CAPITULO 4 : CONCLUSIONES	...124
APENDICE A : COMPATIBILIDADES ANGULARES ENTRE CELDAS RX ₂ Y ESTRUCTURA TIPO NaCl	...128
APENDICE B : MODULO DE CORTE Y EL CONTENIDO DE IMPUREZAS	...130
APENDICE C : DISLOCACIONES EN KCl	...133
REFERENCIAS	...135

INDICE DE TABLAS

Tabla I	Propiedades físicas de halogenuros alcalinos (parámetro de red, peso molecular y T de fusión)	... 6
Tabla II	Sistemas de deslizamiento en halogenuros alcalinos	... 8
Tabla III	Radios y polarizabilidades iónicas	...11
Tabla IV	Energía de falla de apilamiento en planos {110} y {111} de halogenuros alcalinos	...16
Tabla V	Esfuerzo de corte crítico en halogenuros alcalinos puros, en ensayos de compresión a T ambiente	...25
Tabla VI	Dependencia de las constantes elásticas C_{ij} con la temperatura en halogenuros alcalinos	...33
Tabla VII	Valores medidos de C_{ij} en halogenuros alcalinos	...36
Tabla VIII	Varillas de nucleación y plateletas de agregación en estructura tipo NaCl	...48
Tabla IX	Valores de relajación de primeros vecinos aniónicos de la impureza divalente en halogenuros alcalinos	...52
Tabla X	Coeficiente de expansión térmica lineal de halogenuros alcalinos	...54
Tabla XI	Celdas unitarias de dihaluros RX_2 y radios iónicos libres de R^{2+}	...56
Tabla XII	Varillas de nucleación para sistemas $MX:RX_2$...59

INTRODUCCION

La promisorias utilidad de los halogenuros alcalinos (MX), como ventanas de láser de alta potencia reactivó, durante la década pasada, el interés sobre los métodos de endurecimiento de estos cristales (Armington y col., 1973; Sibley y col., 1973).

Entre los métodos útiles, que además permiten la retención de una serie de propiedades ópticas de estos cristales, se encuentra la adición de impurezas catiónicas divalentes (R^{2+}). Los primeros trabajos sobre el tema, se remontan a los estudios de Edner (1932), Schönfeld (1932) y Metag (1932), quienes detectaron un incremento en la dureza de estos sistemas, con contenidos de impureza tan pequeños como 10^{-4} % mol (= 1 ppm molar).

No obstante el tiempo transcurrido desde entonces, aún quedan sin respuesta definitiva una serie de interrogantes, de las que hemos seleccionado aquéllas para las que el presente trabajo propone algún criterio o solución:

- 1) ¿Qué obstáculos al deslizamiento de dislocaciones, son los responsables del endurecimiento en el sistema $MX:R^{2+}$?
- 2) ¿Cuál es la utilidad de un diagrama de fases para estos sistemas, si la concentración de impureza es tan pequeña?, y en tales casos ¿cómo establecer el límite de solubilidad?
- 3) ¿Qué efecto puede tener el cambiar la matriz MX o la impureza R^{2+} en el comportamiento de la cedencia, como función del tratamiento térmico y la temperatura de ensayo?
- 4) ¿Es posible relacionar varias técnicas indirectas (mecánicas, ópticas y magnéticas) para analizar las fases intermedias o metastables observadas en algunos sistemas por técnicas directas (rayos X y microscopía electrónica)?
- 5) ¿Hasta dónde es posible predecir un comportamiento mecánico en un sistema $MX:R^{2+}$ no estudiado, con base a las respuestas a las preguntas anteriores?

Como punto de partida, hemos considerado los estudios realizados por *Watkins (1959)*, *Cook y Dryden (1960, 1962)* y *Dryden (1963)*. En ellos se examinaron los sistemas NaCl: Mn^{2+} , NaCl: Ca^{2+} , KCl: Sr^{2+} y KCl: Ba^{2+} ; con ayuda de técnicas de absorción dieléctrica y resonancia paramagnética electrónica (RPE), los autores llegaron a los siguientes resultados:

- (i) la impureza divalente se incorpora sustitucionalmente en los sitios catiónicos de la red MX;
- (ii) basta un tratamiento térmico de templado desde 500°C para obtener soluciones sólidas, en las que la impureza se asocia a una vacancia catiónica, generando un dipolo I-V (impureza-vacante);
- (iii) para las concentraciones utilizadas (10^{-4} % mol) y temperaturas altas, los dipolos I-V se mantienen aislados;
- (iv) para tratamientos térmicos de recocido a temperaturas entre 20 y 300°C , se observa una disminución en la señal asociada al dipolo, indicando así el inicio del proceso de agregación.

Si bien los resultados anteriores son válidos en tales sistemas, hay que tener cuidado al generalizarlos a otros sistemas. En buena medida, el presente trabajo pretende sistematizar una técnica experimental que permita discriminar el grado de aplicabilidad de las conclusiones anteriores, evitando con ello los errores que son comunes en muchos de los trabajos publicados en esta área.

Por otra parte, *Johnston (1962)* destacó la importancia del tratamiento térmico en la modificación de la dureza en cristales LiF: Mg^{2+} . Así, se empezó a sugerir que las diferencias en la respuesta mecánica de los sistemas MX:R^{2+} , se debían a cambios en el estado de agregación de la impureza divalente.

Desde entonces a la fecha, este campo de investigación ha generado una gran cantidad de estudios que podemos agrupar en dos categorías:

- a) aquellos que proponen "caminos de agregación" para la impureza, desde que se encuentran formando dipolos aislados, hasta que constituye determinada fase metastable o bien, la fase de equilibrio;
- b) aquellos estudios que centran su interés en la definición más adecuada para el perfil de la fuerza que el obstáculo ofrece al deslizamiento de las dislocaciones.

Es claro que cada una de las etapas de agregación, propuestas por los trabajos del primer grupo, deben asociar un perfil de fuerza característico, por lo que el avance en el conocimiento mecánico ha quedado sujeto al conocimiento de la estructura de los obstáculos.

Desafortunadamente, las concentraciones tan reducidas en el contenido de impureza divalente son una limitante en la determinación de la estructura de las fases intermedias de agregación. Por esta razón, son escasos los estudios realizados con técnicas directas (rayos X y microscopía electrónica de transmisión), e incluso, es posible encontrar errores en algunos de ellos y que se han propagado en aquellos trabajos que empleen técnicas de tipo indirecto (absorción óptica, luminiscencia, espectroscopía Raman, densitometría, etc...).

Ante esta situación, se decidió utilizar al sistema KCl: Eu^{2+} para seguir, a manera de gufa para el caso general, las variaciones de la cedencia plástica junto con la información obtenida mediante técnicas ópticas y de RPE por el grupo de Estado Sólido del IFUNAM.

Debido a que se eligió el esfuerzo de cedencia como respuesta mecánica de interés, el Capítulo 1 hace una presentación breve de los factores que pueden alterar el valor de esta variable. Se incluyen los resultados experimentales obtenidos en cristales puros de KCl.

Por la necesidad de enfrentar el problema de caracterización de la morfología y estructura de los obstáculos posibles para el movimiento de dislocaciones, se construyó un modelo geométrico, aplicable a todos los sistemas MX: R^{2+} y que considera compatibilidades en tamaño y ángulos entre la celda RX_2 y la estructura MX; este modelo se desarrolla en detalle en el Capítulo 2 y Apéndice A. Dicho capítulo contiene además los resultados de las observaciones ópticas y mecánicas para el sistema KCl: Eu^{2+} .

En el Capítulo 3 se analizan las implicaciones de los resultados mecánicos con relación al tipo de interacción dislocación-obstáculo y a la solubilidad del sistema. Se incluye también el estudio experimental de RPE tendiente a definir la solubilidad en el intervalo de temperaturas comprendido entre 200 y 600°C.

Finalmente, a manera de conclusiones, el Capítulo 4 reúne las respuestas que este trabajo da a las preguntas planteadas al inicio de la Introducción.

CAPITULO 1

CEDENCIA EN HALOGENUROS ALCALINOS

Los halogenuros alcalinos exhiben, de manera notable, las características de anisotropía e inhomogeneidad de la deformación plástica o permanente. Estas características han sido compatibles con el mecanismo de deslizamiento entre dos bloques o zonas del sólido, por lo que dicho mecanismo constituye el principal responsable de la deformación en halogenuros alcalinos monocristalinos.

Reusch (1867) fue quien primero reportó la existencia de marcas superficiales en cristales de sal de roca deformados. Ewing y Rosenhain (1899) atribuyeron tales marcas a la intersección entre la superficie cristalina y los planos sobre los que se producía el deslizamiento.

Posteriormente, Joffé y Kirpítcheva (1922) analizaron la deformación plástica de monocristales de cloruro de sodio a temperatura ambiente. Durante el ensayo mecánico emplearon rayos X para obtener patrones de Laue de las muestras deformadas y llegaron a los siguientes resultados:

- 1) invariancia en la orientación relativa entre las partes o bloques deslizantes (INHOMOGENEIDAD DE LA DEFORMACION);
- 2) existencia de una selección natural del plano y dirección de deslizamiento (ANISOTROPIA Y SISTEMA DE DESLIZAMIENTO);
- 3) detección de deformación plástica desde el momento en que el esfuerzo aplicado presenta un valor umbral en su componente de corte sobre el sistema de deslizamiento (ESFUERZO CRITICO DE CORTE, τ).

Una vez aceptado el deslizamiento entre planos cristalinos, como principal responsable de la deformación plástica, conviene destacar las características geométricas de los elementos del sistema de deslizamiento, lo que nos obliga a abordar el tema de estructura en halogenuros alcalinos, con objeto de establecer la manera como un estado de agregación puede obstaculizar el deslizamiento, o dicho de otra manera, la manera como puede endurecerse este tipo de sólidos.

1.1 ESTRUCTURA Y DESLIZAMIENTO

Los halogenuros alcalinos presentan sólo dos estructuras cristalinas:

i) Tipo NaCl. - Celda cúbica F (centradas en caras). A cada punto de la red se asocian dos iones de signo opuesto, M^+ y X^- . Debido al carácter no direccional del enlace iónico, la asociación de esta pareja de iones no es única, pudiendo considerarse cualquier pareja de primeros vecinos unidos por un vector de la familia $(a/2) \langle 100 \rangle$, siendo "a" el parámetro reticular. Es común describir esta estructura en términos de dos enrejados cúbicos F, constituidos cada uno por un solo tipo de ión y con una traslación relativa igual a $(a/2) \langle 100 \rangle$.

ii) Tipo CsCl. - Celda cúbica P (primitiva). A cada punto de la red se asocia un par iónico, no único, conectado por un vector de la familia $(a/2) \langle 111 \rangle$. Similarmente a lo que ocurre con la estructura anterior, suele describirse esta estructura en términos de dos enrejados cúbicos simples, uno para M^+ y otro para X^- y con una traslación relativa igual a $(a/2) \langle 111 \rangle$.

Con excepción de los sistemas CsCl (T. $< 450^\circ\text{C}$), CsBr y CsI, todos los halogenuros alcalinos cristalizan en la estructura tipo NaCl. Por esta razón, en el presente trabajo sólo consideraremos de interés esta estructura, ya que es la correspondiente al sistema KCl.

Las Figuras # 1.a y b muestran las celdas unitarias de las estructuras mencionadas y la Tabla I indica el valor de "a".

Buerger (1930a,b) determinó, y en algunos casos redeterminó, los sistemas de deslizamiento de varios cristales cúbicos deformados a temperatura ambiente. Llamó primarios a tales sistemas, después de observar la activación de otros, secundarios, asociados a ensayos mecánicos de alta temperatura o con esfuerzo aplicado en direcciones diferentes.

La Tabla II muestra los sistemas de deslizamiento observados en halogenuros alcalinos, en el que resalta el hecho de que la dirección de deslizamiento del sistema primario, corresponde a la de mayor compacidad para el caso de estructuras tipo NaCl.

TABLA I

Propiedades físicas de halogenuros alcalinos				
	F	Cl	Br	I
Li	4.02 Å 25.94 1118 °K	5.13 Å 42.39 878 °K	5.49 Å 86.85 823 °K	6.00 Å 133.84 722 °K
Na	4.62 Å 41.99 1266 °K	5.63 Å 58.44 1074 °K	5.96 Å 102.90 1020 °K	6.46 Å 149.89 934 °K
K	5.34 Å 58.10 1131 °K	6.28 Å 74.56 1043 °K	6.59 Å 179.01 1007 °K	7.05 Å 166.01 954 °K
Rb	5.64 Å 104.47 1068 °K	6.54 Å 120.92 991 °K	6.85 Å 165.38 966 °K	7.33 Å 212.37 1020 °K
Cs	6.01 Å 151.90 955 °K	7.02 Å * 168.36 918 °K	4.29 Å * 212.81 909 °K	4.56 Å * 259.81 903 °K

X

M

a (Å), parámetro de red ← "Crystals structures", 1951, 1,
de MX Wyckoff R., Interscience Publ.

m, peso molecular ← "Handbook of Chemistry and Physics"
de MX 1982-1983, 63^a ed., Ed. R. Weast &
M. Astle, CRC Press.

T_f (°K), temperatura de fusión de MX " "

* estructura tipo CsCl, las demás son estructuras tipo NaCl

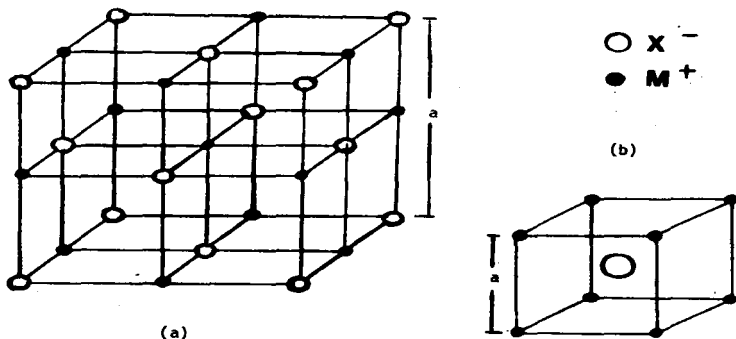


Figura # 1.1 (a) Celda unitaria de estructuras tipo NaCl, cúbica F. (b) Celda unitaria de las estructuras tipo CsCl, cúbica P.

En la Figura # 1.2 pueden apreciarse los elementos de los sistemas primario y secundario del deslizamiento, para el caso de estructuras tipo NaCl. Puede observarse que cualesquiera de estos planos que se desplace respecto a otro en un vector $(a/2) \langle 1\bar{1}0 \rangle$ verá inalteradas sus configuraciones iónicas inicial y final.

En el sistema primario, la dirección $\langle 1\bar{1}0 \rangle$ corresponde a la dirección más corta y simple del deslizamiento, ya que en su punto medio se ponen en contacto iones de signo distinto ocasionando así una reducción en la energía potencial. En cambio, en el sistema secundario, a la mitad del deslizamiento $\langle 1\bar{1}0 \rangle$ se destruye completamente el amarre electrostático y la única manera de evitar la inestabilidad del cristal es aceptando que la polarizabilidad

TABLA II

Sistemas de deslizamiento en halogenuros alcalinos

Cristal	Sistema primario dirección plano	Sistema secundario dirección plano	Referencia(s)
LiF	< 110 > { 110 }	< 110 > { 001 }	Gilman, 1959; Budworth y Pask, 1963; Gutmanas y Nadgornyi, 1970
LiCl	< 110 > { 110 }	< 110 > { 001 }	Macmillan y Smith, 1966
LiBr	< 110 > { 110 }	< 110 > { 001 }	Macmillan y Smith, 1966
NaF	< 110 > { 110 }		Buerger, 1930a; Gilman, 1959
NaCl	< 110 > { 110 }	< 110 > { 001 }	Joffé y Kirpitchenko, 1922
	< 110 > { 110 }		Dommerich, 1934; Stokes, 1966; Kear y col., 1966; Gutmanas y Nadgornyi, 1970
	< 110 > { 110 }	< 110 > { 111 }	Hesse, 1965
NaBr	< 110 > { 110 }		Buerger, 1930a
NaI	< 110 > { 110 }		Buerger, 1930a
KCl	< 110 > { 110 }		Buerger, 1930a
	< 110 > { 110 }	< 110 > { 001 }	Gutmanas y Nadgornyi, 1970
KBr	< 110 > { 110 }		Buerger, 1930a; Bassett, 1958
	< 110 > { 110 }	< 110 > { 001 }	Gutmanas y Nadgornyi, 1970
KI	< 110 > { 110 }		Buerger, 1930a
	< 110 > { 110 }	< 110 > { 001 }	Gutmanas y Nadgornyi, 1970
RbCl	< 110 > { 110 }		Buerger, 1930a
RbI	< 110 > { 110 }	< 110 > { 001 }	Gutmanas y Nadgornyi, 1970
CaCl	< 001 > { 110 }		Dobson y Wilman, 1962
CaBr	< 001 > { 110 }		Johnson y Pask, 1964
CaI	< 001 > { 110 }		Urusovskaya y Tyagaradzhian, 1965
		< 110 > { 112 }	Urusovskaya y col., 1971

Para los halogenuros alcalinos no enlistados, no se encontró referencia alguna sobre estudio de su sistema de deslizamiento.

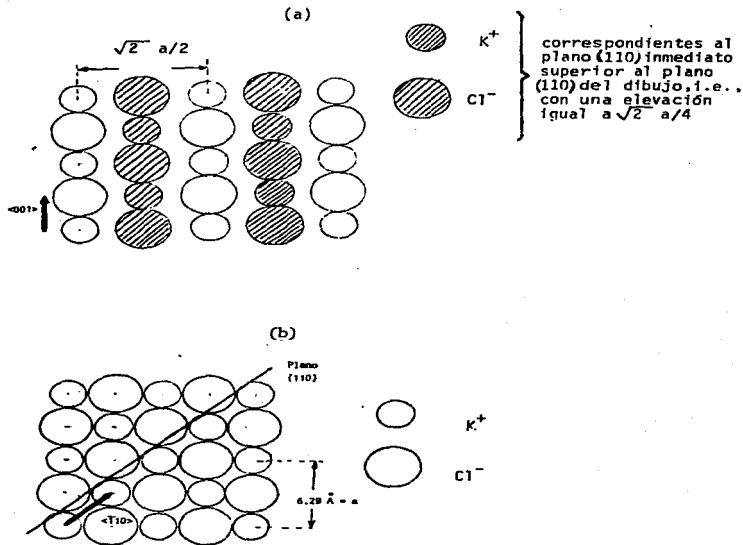


Figura # 1.2 Configuraciones iónicas en KCl. (a) Planos {110} contiguos, en los que se exhibe la "imposibilidad eléctrica" para el deslizamiento en dirección $\langle 001 \rangle$. (b) Plano {100} en el que se indican un plano y una dirección posibles de deslizamiento.

de los iones contribuye a la fuerza impulsora del deslizamiento. Esto equivale a conceder que existe una capacidad de distorsionar la densidad de carga externa generando entonces una componente covalente en un amarre supuestamente iónico puro. La Tabla III presenta los valores de polarizabilidad de los iones, según varios autores y en diferentes unidades; también se incluyen algunos reportes sobre los radios iónicos y que será material de discusión posterior.

Buerger (1930b) investigó posibles correlaciones entre la operación de un sistema particular de deslizamiento y propiedades de los iones. Encontró que la razón de los radios catión-anión no era un factor importante, pero sí lo era la polarizabilidad. Concluyó que el sistema secundario era más fácil de activar en sistemas que presentaban una polarizabilidad elevada, mientras que el deslizamiento sobre los planos compactos $\{110\}$ se presentaba en sistemas de polarizabilidad pequeña.

Sin embargo, esta conclusión o modelo encuentra dificultades para explicar el caso de cristales mixtos KCl-KBr, pues según este esquema, la adición de un ión de mayor polarizabilidad debiera aumentar la probabilidad de operación del sistema secundario de deslizamiento, cosa que no se observa mientras no se alcancen temperaturas tan altas como en el cristal KCl puro.

1.2 DISLOCACIONES Y DESLIZAMIENTO

Volterra (1907) y *Somigliana (1914)* iniciaron el estudio de las propiedades elásticas de macrodislocaciones en medios elásticos, isotrópicos y continuos. Sin embargo, fue hasta 1934 cuando la dislocación dejó de ser una curiosidad matemática para convertirse en el defecto estructural más importante para explicar la deformación plástica de sólidos cristalinos.

La existencia de las dislocaciones fue postulada antes de su observación directa. Tal implicación fue el resultado de un conjunto de discrepancias, entre valores calculados y aquellos medidos, para diferentes propiedades de sólidos cristalinos considerados como perfectos.

Las discrepancias más importantes fueron las siguientes:

TABLA III

Radios y polarizabilidades iónicas

	Radios iónicos (Å)						Polarizabilidades ($\text{cm}^3 \times 10^{24}$) (u.a.)		
	Pauling, 1960	Goussay y Adriaen, 1960	Fumí y Tosi, 1964	Tosí y Fumí, 1964	Spišák, 1969	Denn y Chvoj, 1982	Tolman y col., 1953	Gilman, 1959	Greenwood, 1970
Li^+	0.60	0.94	0.94	0.90	0.92		0.03	0.03	0.08
Na^+	0.95	1.17	1.24	1.21	1.18	1.2085	0.41	0.18	0.2
K^+	1.33	1.49	1.54	1.51	1.50	1.5137	1.33	0.84	0.9
Rb^+	1.48	1.63	1.68	1.65	1.65	1.6319	1.98	1.4	1.8
Cs^+	1.69	1.86	1.83	1.80	1.90		3.34		2.8
F^-	1.36	1.16	1.16	1.19	1.13		0.65	1.0	1.0
Cl^-	1.81	1.64	1.62	1.65	1.65	1.6115	2.97	3.7	3.1
Br^-	1.95	1.80	1.76	1.80	1.81	1.7426	4.17	4.8	4.2
I^-	2.16	2.05	1.97	2.01	2.05	1.9442	6.44	7.1	6.3

- i) la intensidad en patrones de difracción de rayos X (Friedrich y col., 1912),
- ii) la velocidad de crecimiento en sólidos cristalinos (Volmer, 1921),
- iii) la eficiencia de la superficie cristalina, como fuente de defectos puntuales (Smakula, 1930) y
- iv) el esfuerzo crítico necesario para la deformación de metales (Orowan, 1934; Polanyi, 1934; Taylor, 1934) .

Si bien la dislocación fue capaz de resolver este tipo de discrepancias, tuvo que enfrentar otro problema. A pesar de ser un defecto inherente al crecimiento cristalino (Tiller, 1958), no existía en la abundancia necesaria para explicar los porcentajes de deformación logrados en los sólidos, por lo que fue necesario modelar la generación de dislocaciones durante el proceso de deformación (Frank y Read, 1950).

En el contexto de la deformación por deslizamiento entre bloques, la dislocación puede visualizarse en términos de un deslizamiento interrumpido en el interior del sólido. Si designamos por \vec{b} al vector representativo o característico de la traslación y sobre el plano de deslizamiento establecemos la parte que ha sido desplazada y la que no, tendremos una línea frontera o límite que separa ambas partes. En cada punto de esta línea (DISLOCACION) podemos definir un vector unitario tangente, de manera que asignamos un carácter a la dislocación según el ángulo que formen los vectores \vec{b} y $\vec{\tau}$:

- a) dislocación de borde si \vec{b} y $\vec{\tau}$ son ortogonales,
- b) dislocación helicoidal o de tornillo, si \vec{b} y $\vec{\tau}$ son paralelos,
- c) dislocación mixta, para los casos restantes.

Con base en este esquema, es posible asociar una energía elástica por unidad de longitud Γ :

$$\Gamma = \frac{1}{2} \alpha G b^2 \quad \dots(1.1)$$

α es un factor geométrico que depende del carácter de la dislocación y G es el módulo elástico de corte del sólido .

Empleando estos elementos, Burgers (1939) desarrolló de manera trascendental una serie de trabajos tendientes a establecer apropiadamente el vector \vec{b} a partir de la distorsión provocada por la dislocación. Por tal razón, se acostumbra designar a \vec{b} como el vector de Burgers del defecto.

Las subsecuentes teorías de endurecimiento, se han restringido a proponer alguna manera efectiva que impida el movimiento de las dislocaciones, evitando así la propagación del deslizamiento entre bloques.

Existen diferentes obstáculos que pueden frenar o anclar a una dislocación, algunos son intrínsecos al movimiento y otros están relacionados con algún tipo de defecto.

Con referencia a los intrínsecos, debemos mencionar que una dislocación desliza en el plano definido por su vector ortogonal $\vec{\tau} \times \vec{b}$. En el caso de dislocaciones helicoidales este plano no está definido unívocamente, por lo que se le considera una dislocación con mucha mayor movilidad que la correspondiente al caso de dislocaciones de borde.

Si el plano de deslizamiento coincide con un plano compacto del cristal (i.e., algún plano de su sistema de deslizamiento), se considera que la dislocación es móvil. En aquellas situaciones en que no se presenta esta coincidencia, el deslizamiento requiere activación térmica y se refiere a la dislocación como inmóvil o sesil.

Aún cuando la dislocación se encuentre contenida en algún plano compacto, debe superar la resistencia intrínseca del enrejado cristalino, compuesta por el potencial cristalino y su interacción con el campo de energía del defecto. El esfuerzo necesario para superar esta barrera, se denomina esfuerzo Peierls (o Peierls-Nabarro, según otros autores) y de él nos ocuparemos en la siguiente sección.

En cuanto a los obstáculos asociados a los distintos defectos cristalinos, puede afirmarse que cada tipo de defecto da lugar a una teoría de endurecimiento, según las características de interacción entre dislocación y defecto:

- i) defectos puntuales : endurecimiento por solución;
- ii) defectos lineales o dislocaciones : endurecimiento por trabajado;
- iii) defectos superficiales (fronteras de grano principalmente) : endurecimiento por policristalización;
- iv) defectos volumétricos : endurecimiento por precipitación y/o dispersión.

En el presente trabajo se desea resaltar aquellos aspectos de endurecimiento que permitan discriminar entre endurecimiento por solución y

endurecimiento por precipitación, ambos posibles aún para concentraciones de impurezas divalentes tan pequeñas como 10^{-4} % mol.

La utilización de muestras monocristalinas nos permite descartar la interacción dislocación-fronteras de grano. La selección del punto de ceden-cia como respuesta mecánica de interés, nos permite eliminar la interacción dislocación-dislocación en nuestro análisis de endurecimiento.

Respecto a la interacción dislocación-precipitado, supondremos que sólo es importante la interacción elástica, ya que no consideraremos la posibilidad de precipitados con carga eléctrica neta.

En cuanto a la interacción dislocación-defecto puntual, debemos ser más cuidadosos y preguntarnos la posibilidad de que una dislocación en halogenuros alcalinos posea carga eléctrica neta, pudiendo entonces sentir efectos tanto elásticos como eléctricos por la presencia de dipolos I-V.

Analicemos entonces, con cierto detalle, las configuraciones iónicas alrededor de algunas dislocaciones en la estructura del cloruro de potasio.

Las Figuras # 1.3 muestran las posiciones de los iones para una cara (001), tanto en el caso de un cristal perfecto como en presencia de una dislocación de borde con vector de Burgers $\vec{b} = (a/2) [1\bar{1}0]$ y vector unitario $\vec{t} = [001]$. También se ilustra la configuración iónica asociada al desplazamiento de la dislocación en un vector $\vec{b} / 2$.

Ninguna de las posibles maneras de crear una dislocación como la de la Figura # 1.3 b) implica la violación de la neutralidad eléctrica local (Sprackling, 1976). Si observamos con cuidado, el exceso que pudiera adjudicarse a la cara que muestra la figura, se vería compensado por un exceso de signo contrario después de apilarla encima la siguiente cara (001).

En la Figura # 1.4 a), se muestran tres posibles posiciones (I, II y III) para una dislocación helicoidal con $\vec{t} = (1/\sqrt{2}) [1\bar{1}0]$ y proyectada sobre el plano (110). La configuración correspondiente a la posición III, según Hirth y Lothe (1968), es la de menor energía entre las tres propuestas (Figura # 1.4 b). Al igual que en el caso de la dislocación de borde, no existe una carga eléctrica neta asociada a este defecto lineal.

Las dislocaciones mostradas hasta ahora, son dislocaciones perfectas, es decir, poseen un vector de Burgers igual a un múltiplo entero de un

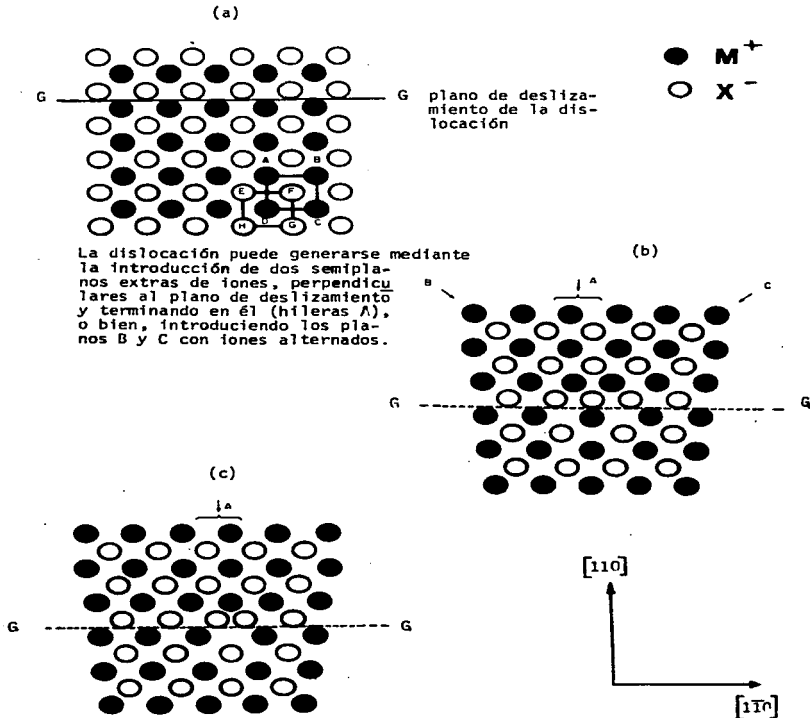


Figura # 1.3 Configuraciones iónicas en la estructura de KCl. (a) Cara (001) en un cristal perfecto. (b) Dislocación de borde (110) $[\bar{1}\bar{1}0]$. (c) La misma dislocación, después de desplazarse $5/2$ a la derecha. (Sprackling, 1976)

vector de traslación de la red.

En cuanto a dislocaciones parciales, éstas son poco probables en los halogenuros alcalinos. Fontaine (1967) examinó las posibles fallas de apilamiento, típicamente asociadas a dislocaciones parciales o imperfectas; encontró que la de menor energía en estructuras cúbicas F correspondía a planos (111) y que si bien preservaba la distancia entre vecinos más cercanos, también contenía una alta inestabilidad eléctrica, viéndose reducida la probabilidad de su existencia en los sólidos iónicos.

La Tabla IV presenta los valores de energía de falla de apilamiento, ζ , para las caras (110) y (111) de varios halogenuros alcalinos.

TABLA IV

Cristal	Energía de falla de apilamiento $\zeta/J\text{-m}^{-2}$ en planos (110) y (111)	
	(110)	(111)
	ζ_{te6}	ζ_{exp}
LiF	¹ 0.330	² 0.390
NaF	¹ 0.220	
NaCl	¹ 0.195	² 0.235
NaBr	¹ 0.180	
NaI	¹ 0.157	
KCl	¹ 0.161	² 0.135
KBr	¹ 0.149	
KI	¹ 0.128	

¹ Fontaine [1967] ; ² Mohamed y Langdon [1974]; ³ Fontaine y Haasen [1969]

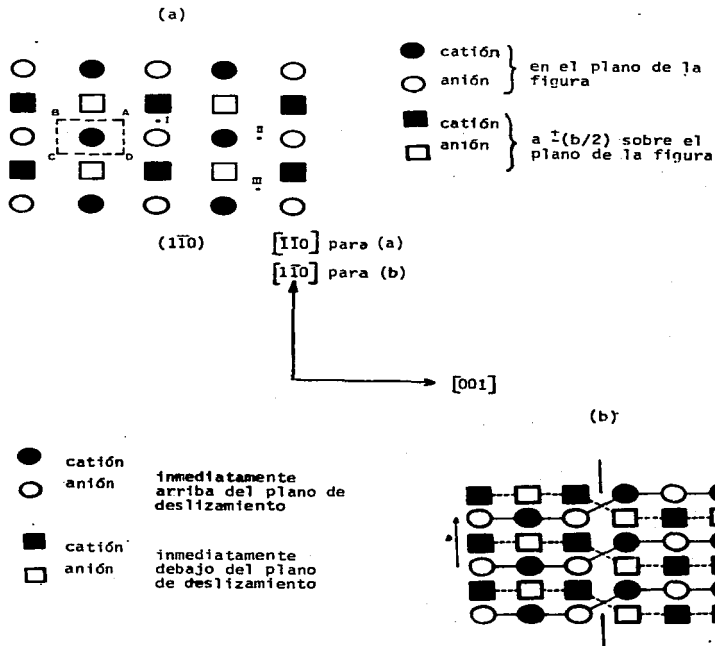


Figura # 1.4 Configuraciones iónicas en KCl. (a) Plano (110) que muestra tres posibles sitios para la emergencia de una dislocación helicoidal. (b) Configuración correspondiente a la dislocación de tornillo en el punto III de la figura (a). (Sprackling, 1976)

De lo expuesto hasta aquí, el endurecimiento asociado a dipolos I-V no contiene contribución eléctrica en tanto las dislocaciones a considerar sean perfectas.

Sin embargo, se ha mencionado ya que entre las "habilidades" que se atribuyeron a estos defectos lineales, se encontraba la de servir como fuente y sumidero de defectos puntuales. El que una dislocación absorba átomos de impureza sustitucional o intersticial, así como incorpore o emita vacancias a lo largo de su línea, implica la aparición de "quiebres" o muescas en la misma. En tal situación, la dislocación presenta algunos segmentos que exhiben un carácter distinto al de la dislocación original. Pueden provocarse quiebres que obliguen, en algunas partes, a que la dislocación salga de su plano original de deslizamiento y ocupe uno paralelo a él, llamándose "codo" (jog) a tal tipo de muesca. Es posible que se presenten muescas que mantengan a la dislocación en el mismo plano de deslizamiento, constituyendo entonces un quiebre denominado "terrazza" (kink).

Tanto los codos como las terrazas, aunque éstos en menor medida, pueden reducir significativamente la movilidad de la dislocación y, en general, requerir el auxilio de procesos difusivos para lograr o continuar la deformación plástica.

La Figura # 1.5 presenta algunos ejemplos de codos para el caso particular de una dislocación de borde en KCl. Pueden apreciarse los diferentes planos (110) que ocupa la dislocación, en virtud de la presencia de los codos.

Se muestran aquí tres tipos de codos:

- i) semicodos (H), provocados por la formación de codo en sólo uno de los dos semiplanos extras;
- ii) codos completos (F), corespondientes a la formación de un codo en cada uno de los dos semiplanos extras;
- iii) semicodos dobles (V), causados por la remoción de un solo ión.

Una característica importante de algunas de las muescas, es la introducción de carga eléctrica neta, a lo largo de la dislocación. Si Q designa a la carga por unidad de longitud atómica de la dislocación, podemos entonces concluir lo siguiente:

$$Q_H = 0 ; Q_F = \pm q/2 ; Q_V = \pm q/4$$

siendo q la valencia de los iones del cristal.

En el caso de dislocaciones de tornillo, algunos codos pueden introducir un exceso de carga $Q = \pm q/4$.

Respecto a las terrazas, éstas también pueden introducir una carga neta de $0, \pm q/2, \pm q/4$.

La Figura # 1.6 muestra una semiteraza para el caso de una dislocación de tornillo idéntica a la de la Figura # 1.4 b).

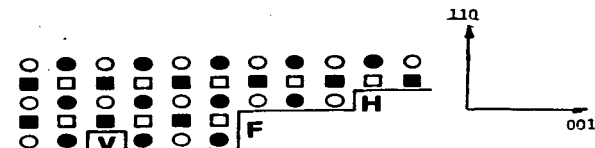


Figura # 1.5 Representación esquemática de un semicodo H, un codo completo F y un semicodo doble V en los dos semiplanos extras de una dislocación de borde en la estructura de KCl. (Sprackling, 1976)

● catión } en el plano del dibujo □ anión } $\sqrt{2} a/4$ debajo del plano
 ○ anión

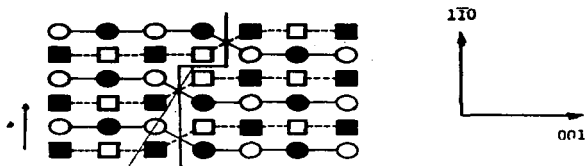


Figura # 1.6 Semi-teraza en una dislocación helicoidal en la estructura de KCl. La dislocación corresponde a la mostrada en la Fig. #1.4 b) y la semiteraza posee una carga negativa virtual. (Sprackling, 1976)

La presencia de quiebres en las dislocaciones ha permitido estudiar el efecto eléctrico en el movimiento de las mismas (KCl: Zuev y col., 1975; LiF: Dupuy, 1965; KBr: Van Dingenen, 1975; NaCl: Huddart y Whitworth, 1973; Tateno, 1979, 1981). En particular, los trabajos de Tateno han permitido afirmar que la distribución de la atmósfera de impureza divalente, y por tanto, la densidad de codos y terrazas, está controlada por el potencial de interacción elástico y no por el potencial eléctrico de la dislocación.

Ante esta situación, podríamos ignorar el efecto de la carga eléctrica de las dislocaciones en halogenuros alcalinos en la respuesta mecánica. Sin embargo, existen dos razones más para adoptar un criterio sobre la importancia del efecto eléctrico. Es sabido que los codos y terrazas se crean de dos maneras posibles:

- i) por difusión de vacancias, intersticiales o sustitucionales hacia o desde la dislocación (Nabarro, 1948) y
- ii) por intersección de dislocaciones que deslizan sobre distintos planos (Mott, 1951).

Sobre el primer mecanismo, es claro que se requieren flujos difusivos, es decir, altas temperaturas que garanticen una aportación significativa del movimiento atómico; respecto al segundo mecanismo, se precisan densidades grandes de dislocaciones, que hagan más probable la ocurrencia de encuentros.

Ambas situaciones son poco probables en el presente estudio. Por una parte, los ensayos mecánicos se realizan a temperatura ambiente y menores; por otra parte, la selección del esfuerzo de cedencia como variable de estudio, restringe la presencia de un número grande de dislocaciones a deslizar.

En conclusión, para el presente análisis de endurecimiento, no se consideró el efecto eléctrico en comparación con el efecto elástico, mismo que se detalla en la sección 3.1.

1.3 ESFUERZO DE CEDENCIA

En materiales frágiles, como los halogenuros alcalinos, se utiliza el ensayo de compresión para determinar la resistencia mecánica. La muestra o probeta se somete a una carga axial, F , que impone una rapidez constante en la deformación, $\dot{\epsilon}$, obligando al paso de la zona elástica a la plástica. Esta transición define la cedencia del material.

La Figura # 1.7 presenta las principales convenciones que se utilizan para definir el valor del esfuerzo de cedencia, con ayuda de la curva esfuerzo σ ($=F/A$) vs ϵ ($=\Delta L/L_0$):

- i) límite proporcional, σ_p , definido como aquel esfuerzo para el cual la gráfica deja de ser lineal;
- ii) esfuerzo de prueba "n", σ_p , correspondiente al valor necesario para producir una deformación del $n\%$ (los valores más comunes para n son 0.1 y 0.2);
- iii) el esfuerzo de cedencia por intersección, σ_c , obtenido por el cruce de las extrapolaciones de la parte elástica y la primera pendiente de la zona plástica (llamada región de deslizamiento fácil).

En el presente estudio, se adoptó la convención (iii) o esfuerzo por intersección y a continuación enlistamos los factores que pueden afectar su valor, no sin antes establecer la relación entre el esfuerzo aplicado y el esfuerzo crítico de corte, responsable del deslizamiento de dislocaciones.

Schmid y Boas (1935) establecieron que el esfuerzo de cedencia era sensible a la orientación relativa entre el sistema de deslizamiento y la dirección de aplicación del esfuerzo. Sin embargo, cuando el esfuerzo aplicado se proyectaba sobre el plano y dirección de deslizamiento, el esfuerzo de corte resultante, τ_c , se convertía en una constante del material. Luego entonces, la cedencia se produciría siempre que la componente de corte, del esfuerzo aplicado, alcanzara el valor umbral o característico. Esta afirmación constituye la Ley de Schmid y la relación entre estas dos variables es la siguiente:

$$\tau_c = \sigma_c \cos \phi \cos \psi \quad \dots (1.2)$$

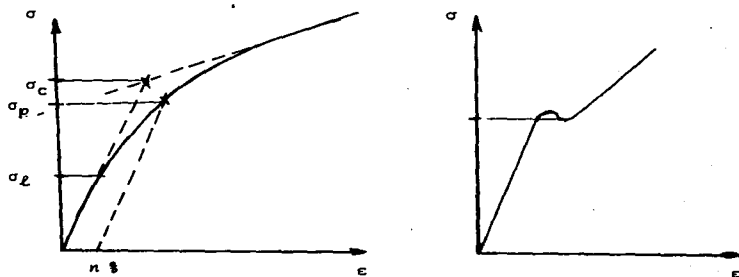


Figura # 1.7 Criterios para la determinación del esfuerzo de cedencia. En el presente trabajo, se adoptó la medida obtenida por la intersección de la parte elástica y la primera pendiente constante de la región plástica.

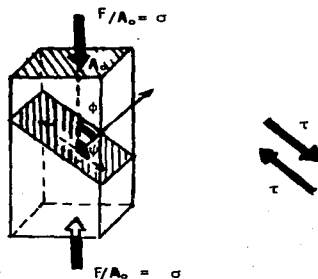


Figura # 1.8 Elementos geométricos para definir el esfuerzo de corte sobre el sistema de deslizamiento.

en la que ψ y ϕ son, respectivamente, los ángulos que forma la dirección de compresión con el plano y la dirección de deslizamiento, como se muestra en la Figura # 1.8.

τ_c representa, en promedio, la fuerza requerida por la dislocación para superar la resistencia que encuentra sobre su plano de deslizamiento, tanto si el cristal es puro, como si existen obstáculos localizados debidos a la presencia de impurezas u otros defectos.

En nuestra caso particular, los factores que afectan el valor de τ_c de halogenuros alcalinos monocristalinos son:

- i) pureza
- ii) temperatura
- iii) rapidez de deformación
- iv) orientación (sistema de deslizamiento operante)
- v) geometría de la probeta
- vi) densidad de dislocaciones

Muchos de ellos están interrelacionados, como veremos a continuación.

i) Efecto de las impurezas.

Entre los trabajos publicados sobre el efecto de impurezas catiónicas divalentes (0.0001 % catiónico) destaca, por su representatividad, el realizado por Frank (1968). En él, se considera que la impureza se incorpora al cristal en forma sustitucional, generando dipolos elásticos I-V.

En tal situación, se definen tres regímenes en el comportamiento de τ_c , de acuerdo a la movilidad del dipolo con la temperatura: para temperaturas inferiores a la ambiente, se considera que la interacción elástica es fundamentalmente entre dislocaciones y dipolos "fijos"; para temperaturas cercanas a la ambiente y un poco mayores, se supone la factibilidad de una reorientación de los dipolos como resultado de la acción del campo elástico de la dislocaciones y la activación térmica en el movimiento del defecto (efecto Snoek); para temperaturas grandes, el dipolo se disocia, con la consiguiente reducción en el efecto de endurecimiento.

Si el contenido de impureza rebasa el límite de solubilidad, es de esperarse que el endurecimiento se deba también a los diferentes estados de agregación del catión extraño, dificultando entonces el análisis de la dislocación y el posible espectro de obstáculos.

Además, debido a la reducida probabilidad de que diferentes laboratorios obtengan cristales "puros" con contenidos similares de impurezas es conveniente, para fines comparativos, definir el endurecimiento por solución y/o precipitación, en términos de la diferencia entre los valores de esfuerzo de cedencia de los sistemas puro e impuro:

$$\Delta\tau = \tau_c - \tau_0 \quad \dots (1.3)$$

Esta definición tiene la ventaja de eliminar el efecto de impurezas "típicas" del proceso particular de crecimiento, así como el efecto de los esfuerzos introducidos por los diferentes tratamientos térmicos.

En la Tabla V se muestran las variaciones que es posible encontrar en la literatura con relación al esfuerzo de cedencia σ_c .

ii) Efecto de la temperatura

El análisis de la dependencia de τ_c con la temperatura, muestra dos regiones (véase Figura # 1.8): una térmica (I), a bajas temperaturas, en la que el esfuerzo de corte decae marcadamente conforme aumenta el valor de T; la otra región (II) es atérmica o insensible a la variación de la temperatura, excepto por la sensibilidad térmica del módulo elástico de corte, G.

El valor atérmico del esfuerzo, τ_G o τ_u , representa el esfuerzo interno o de largo alcance dentro del cristal. Para la región I, se define un esfuerzo efectivo $\tau^* = \tau - \tau_G$, asociado a las interacciones de corto alcance entre dislocaciones y obstáculos.

Es común observar que en el intervalo de temperaturas bajas, se utilizan diagramas $\tau^{*1/2}$ vs $T^{1/2}$. En tal tipo de gráficas, se observa una relación lineal, a partir de la cual se determina el valor T_0 , para $\tau^* = 0$, que resulta ser muy cercano al de la temperatura de transición entre cedencia térmica-atérmica.

Para temperaturas bajas, se considera que el responsable del endurecimiento, tanto en cristales puros como en aquéllos con impurezas, es el mecanismo Peierls (véase la revisión que sobre el tema hicieron Guyot y Donn, 1967). El modelo consiste en suponer un potencial periódico (no el de la red, sino una superposición de éste con el campo elástico de la dislocación) y la subsecuente superación de las barreras Peierls mediante la

TABLA V

Esfuerzo de corte crítico en halógenuros alcalinos "puros",
obtenido mediante ensayo de compresión y a temperatura ambiente.

Cristal	τ_c (MPa)	$\dot{\epsilon}$ (s ⁻¹)	$\dot{\ell}$ (cm/min)	Referencia(s)
LiF	0.75			Nadeau, 1964 [1]
	*1.0	1.6×10^{-5}		Suzuki y Kim, 1975
	*1.7	1.6×10^{-7}		Suzuki y Kim, 1975
	*1.0	2.0×10^{-5}		Gutmanas, 1976
LiCl	1.85			Nadeau, 1964
LiBr	2.60			Nadeau, 1964
NaI	1.10			Nadeau, 1964
NaCl	0.61			Nadeau, 1964
	0.65	1.0×10^{-4}		Skrotzki y Haasen, 1981
	*0.6			Gutmanas, 1976
NaBr	3.05			Nadeau, 1964
NaI	0.47			Nadeau, 1964
KF	1.62			Nadeau, 1964
KCl	0.75			Nadeau, 1964
	*0.9		5×10^{-2}	Akimoto y Sibley, 1963
	1.2			Tyapunina y Tselebrovskii, 1976
	1.1	1.0×10^{-3}	5×10^{-2}	Hopkins y col., 1973
	*1.2	2.0×10^{-4}	5×10^{-2}	Sill y Martin, 1977 [2]
	1.05			este trabajo [3]
KBr	0.66			Nadeau, 1964
	0.5			Skrotzki y Haasen, 1981
	*0.8			Gutmanas, 1976

OBSERVACIONES:

* Valor estimada a partir de las figuras del trabajo mencionado

- (1) En el estudio realizado por Nadeau (1964), no se encontró correlación entre τ_c y el módulo de rigidez G, calculado de la manera siguiente:

$$G = \{ C_{44} (C_{11} - C_{12}) \}^{1/2}$$

- (2) $\ell/w = 4$; $w/s = 1.5$ (el significado de ℓ, w, s se da en la sección 1.3.)
 (3) ℓ/w entre 3.4 y 4.5; w/s entre 1.0 y 1.2, para las diferentes muestras.

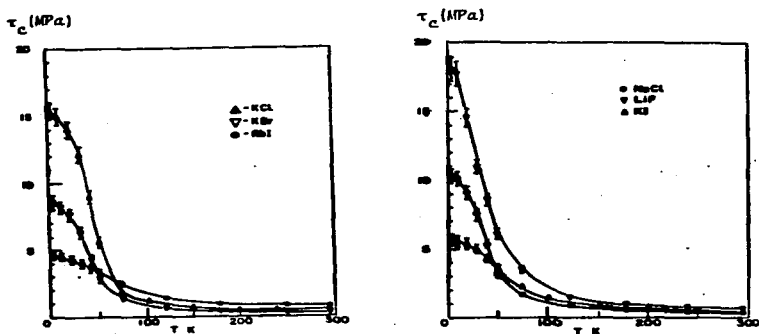


Figura # 1.8 Curvas τ_c vs T para diferentes halogenuros alcalinos puros. (Gutmanas, 1976)

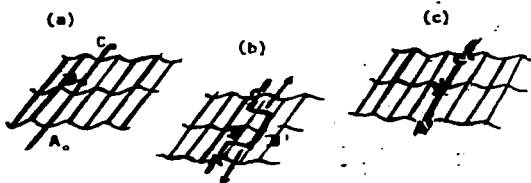


Figura # 1.9 Movimiento de una dislocación, a $T > 0^\circ\text{K}$, mediante la activación térmica en la formación de pares de terrazas. (a) Posición inicial A'B'C' de la dislocación. (b) Formación de un rizo, por fluctuaciones térmicas y a partir de la posición ABC, originada por el esfuerzo externo. (c) Nueva posición A'B'C' ocupada por la dislocación una vez que las terrazas han avanzado a lo largo del valle Peierlis.

la nucleación de una terraza doble en la dislocación, como consecuencia de las fluctuaciones térmicas y su posterior movimiento a lo largo de la línea de dislocación.

Hasta ahora, se ha intentado sin éxito (Skrotzki y Haasen, 1981), establecer un diagrama en coordenadas homólogas que permita dar una descripción del comportamiento $\tau(T)$ que sea válida en general para todos los halógenos alcalinos. Estos autores propusieron las variables τ/G vs T/T_f . El acuerdo no es del todo satisfactorio.

Por considerarlo de interés, aun cuando no central para el presente trabajo, se pretende proponer aquí otra variable homóloga para la temperatura: T/θ_D (θ_D = temperatura de Debye). Simplemente se desea reconocer el papel que puede jugar la red cristalina durante la nucleación térmica de la terraza, en virtud de sus vibraciones térmicas:

- a) para temperaturas igual o mayores a la de Debye, podemos imaginar que cualquier región cristalina se encuentra oscilando con la máxima frecuencia posible (la de Debye), ofreciendo con ello la máxima probabilidad de éxito para un movimiento colectivo equivalente a la formación de una terraza sobre la línea de dislocación;
- b) si aceptamos como válida la relación de Lindemann, en la que la temperatura de Debye es proporcional a la raíz cuadrada de la temperatura de fusión, obtendríamos que la variable T/θ_D es equivalente a $T/T_f^{1/2}$, de manera que no se trataría de un simple factor de escala respecto a los resultados de Skrotzki y Haasen;
- c) es compatible esta proposición con los resultados de Skrotzki y Haasen, en cuanto a que el efecto o ajuste es mejor en el caso en que el deslizamiento se realiza en el sistema $\{100\} \times \{011\}$, que en el caso $\{011\} \times \{011\}$, pues a pesar de que el desplazamiento es igual en ambos ($\sqrt{2}a/2$), la distancia de separación entre planos es más grande en el primer caso, por lo que la ayuda térmica de la fluctuación es más notoria.

En la Figura # 1.10 se presenta el resultado de comparar T_0 (transición térmica-atérmica del esfuerzo de cedencia) con la temperatura de Debye, calculada mediante constantes elásticas extrapoladas a 0°K (θ_D^{el}). Dentro de los errores asociados a la obtención de T_0 , a partir de las figuras de Skrotzki y Haasen, puede afirmarse que el deslizamiento sobre los planos $\{110\}$ es prácticamente insensible a la temperatura de Debye, pero para el

deslizamiento sobre {100}, el acuerdo no solo es razonable sino prometedor para estudios futuros sobre anisotropía plástica de halogenuros alcalinos.

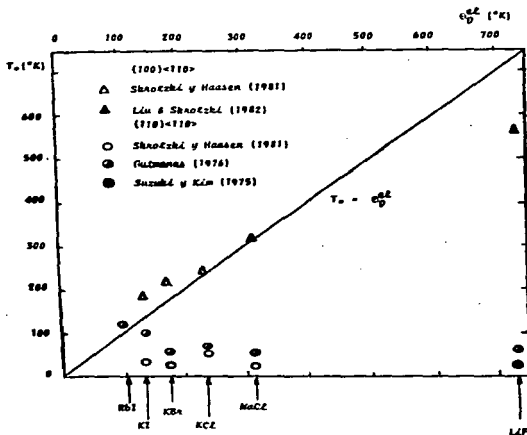


Figura # 1.10 Relación entre temperatura de Debye y la temperatura de transición en las regiones térmica-atérmica de la cedencia en halogenuros alcalinos. Se utilizaron las curvas reportadas por Skrotzki y Haasen (1981), Liu y Skrotzki (1982), Gutmanas (1976) y Suzuki y KIm (1975).

iii) Efecto de rapidez de deformación

Un aumento en la rapidez de deformación ocasiona un incremento en el valor del esfuerzo de cedencia, dentro de la región térmica. Inclusive, se ha reportado para el caso de NaCl, que la temperatura de transición T_0 aumenta con el incremento de la rapidez de deformación, siempre que el sistema operativo sea $\{011\} \langle 0\bar{1}1 \rangle$ (Haasen y Hesse, 1963; Argon y Padawer, 1972).

iv) Efecto de la orientación (anisotropía)

Es, con mucho, el efecto menos estudiado hasta ahora. Seguramente se debe esta situación a la laboriosidad que implica la preparación adecuada de la probeta. El trabajo experimental más relevante sobre este tema, ha sido el de Skrotzki y Haasen (1981), quienes analizan el esfuerzo Peierls en los sistemas: LiF, NaCl, KCl, KBr y KI, tanto cuando opera el sistema $\{100\} \langle 0\bar{1}1 \rangle$ como el $\{011\} \langle 0\bar{1}1 \rangle$. Tras intentar establecer la influencia de la anisotropía y polarizabilidad de los sistemas, llegan a los siguientes resultados:

- 1) el esfuerzo Peierls es mayor para los planos $\{100\}$, es decir, la resistencia intrínseca al deslizamiento es mayor en $\{100\}$ que en $\{110\}$;
- 2) $\tau_p^{(100)} / G = 10 - 14 \times 10^{-3}$, excepto LiF (5×10^{-3})
 $\tau_p^{(110)} / G = 0.5 - 1.9 \times 10^{-3}$, o sea, la resistencia reducida que ofrece el cristal al deslizamiento de la dislocación, es casi un orden de magnitud mayor en el plano $\{100\}$. La correlación entre esfuerzo Peierls y el módulo de corte, G , es particularmente pobre cuando el deslizamiento se realiza sobre el plano $\{110\}$
- 3) $\tau_p^{(100)}$ disminuye en la serie, desde LiF hasta KI, conforme disminuye la polarizabilidad total; $\tau_p^{(110)}$ no muestra una tendencia clara en ningún sentido. Utilizan los siguientes valores de polarizabilidad total, expresadas en 10^{-30} m^3 :
 LiF (0.90), NaCl (3.21), KCl (4.13), KBr (5.25), KI (7.28).

A raíz de estos resultados, se desprende que el efecto de anisotropía puede dar mucha mayor información si el deslizamiento se presenta sobre los planos $\{100\}$.

v) Efecto de la geometría de la probeta

Los cristales que se someten a compresión, tienen la forma de un prisma recto de altura l y base rectangular $w \times s$. Cuando la muestra presenta una relación l/ws pequeña, se observan efectos "de orilla" por la restricción que se impone a la movilidad en los extremos de la probeta (Alden, 1964; Kear y col., 1966), ocasionando con ello un valor elevado en el esfuerzo de cedencia.

Además, si las muestras son razonablemente altas, $l/w = 3$ ($w > s$), τ_c depende entonces de la razón w/s . Fotedar y Stoebe (1971) establecieron que para obtener valores consistentes en el esfuerzo de cedencia y poderlo convertir en un parámetro bien definido, la sección $w \times s$ debería ser casi cuadrada.

Si la razón $l/w < 2$ o ≈ 2 el esfuerzo de cedencia puede resultar engañosamente elevado o dudoso por la dificultad en la alineación adecuada de la probeta con el esfuerzo.

El cociente l/w representa, en alguna medida, la longitud total de deslizamiento, mientras que w/s está asociado al número de sistemas operativos para el deslizamiento.

vi) Efecto de la densidad de dislocaciones

Se sabe que τ_c aumenta conforme se incrementa el contenido de dislocaciones iniciales, ya que es mayor la probabilidad de interacción dislocación-dislocación.

El número de dislocaciones puede verse modificado hasta en dos órdenes de magnitud ($10^4/cm^2$ a $10^6/cm^2$, recién templado), según el tratamiento térmico. Es deseable, por tanto, registrar el efecto del templado y el recocido en la densidad inicial de dislocaciones, con objeto de no confundir su efecto en el endurecimiento atribuido a las impurezas.

Debido a la definición misma de la cedencia, no es de esperarse un aumento del número de dislocaciones durante el ensayo mecánico, debido a que la generación de dislocaciones se presenta dentro del régimen de endurecimiento por trabajo, muy lejano a la región o zona de cedencia, en la curva $\sigma - \epsilon$.

1.4 CEDENCIA EN KCl PURO Y MONOCRISTALINO

a) Crecimiento de los cristales

Los cristales empleados en este estudio se obtuvieron en el laboratorio de Crecimiento de Cristales, del Departamento de Materia Condensada del IFUNAM. Durante el crecimiento se tuvieron las siguientes condiciones:

- i) Método : Czochralski
 ii) Material: Cloruro de potasio marca Merck, con los siguientes porcentajes en peso de su contenido:

KCl ... 99.5	mínimo	Ca ... 0.001
SO ₄ ... 0.003	máximo	Mg ... 0.0005
PO ₄ ... 0.002	máximo	Pb ... 0.0005
N ... 0.001	total	Fe ... 0.0003
Na ... 0.02		
Al ... 0.001		

iii) Crisol: Grafito vidriado

iv) Atmósfera: Argón seco, con presión máxima de 200 mm Hg, que minimiza la contaminación por moléculas de H₂O, O₂ y OH presentes en el aire y que para fines de impurificación controlada con Eu²⁺ reducen la solubilidad de este catión divalente.

v) Impurificación: Se añadieron Y microgramos de EuCl₂ (T_f = 727°C) por Z gramos de KCl (T_f = 776°C) para obtener concentraciones cercanas a Y/Z ppm

b) Evaluación de los cristales puros obtenidos.

i) Impurezas divalentes.- Mediante el análisis por absorción atómica, realizada en el Depto. de Materia Condensada del IFUNAM, se registraron los siguientes contenidos de impureza (µg/g de cristal):

Ca ... 5.70 ppm ; Mg ... 0.84 ppm ; Pb ... 2.90 ppm ; Fe ... 2.35 ppm

ii) Densidad de dislocaciones.- Se utilizó la técnica de ataque químico para determinar la densidad y/o configuración de la población de dislocaciones en cristales recién crecidos y después de un recocido a 200°C durante 24 horas, con objeto de establecer si existía alguna modificación sustancial. Se empleó el reactivo usado por Lubenets

y Kostin (1962) : alcohol etílico absoluto + PbCl_2 ; el ataque se detuvo con acetona. Se utilizaron tiempos de ataque cortos (15-30 seg) con objeto de evitar que se encimaran las figuras de ataque con el consiguiente error en el conteo de la densidad. El apéndice C describe y muestra el aspecto de las superficies recién clivadas y atacadas, registrándose una densidad promedio de $7 \times 10^5 / \text{cm}^2$.

c) Las probetas para ensayo mecánico.

i) Método de fabricación.- Los cristales recién crecidos se seccionaron ortogonalmente al eje de crecimiento, utilizando la tajadora diseñada por Mendoza y col. (1980), obteniéndose discos con espesores entre 0.90 y 1.25 cm.

Mientras fue posible los cortes se realizaron a la mitad de la dimensión expuesta a fin de evitar la introducción de un gran número de dislocaciones por efectos de orilla o acumulación de esfuerzos. En los casos en que se obtuvieron discos con diámetro de 3 cm y espesor de 1.2 cm, fue posible conseguir hasta 50 probetas con una reproducibilidad de 0.02 mm en cada dimensión.

ii) Aspecto geométrico:- Para la dimensionalidad de las probetas, se consideraron los resultados de Bengus y Komnik (1973), quienes analizaron el efecto de las dimensiones y la dureza en la cedencia de cristales de KCl.

Estos autores establecieron que τ_c es insensible al área de la muestra, siempre que ésta sea mayor a 3.5 mm^2 . En cristales más duros (irradiados o impurificados), la cedencia es aún menos sensible a la geometría e incluso a la rapidez de deformación ($\dot{\epsilon} = 5 \times 10^{-3} \text{ cm/min}$).

En nuestro caso, las dimensiones más representativas fueron:

$\ell = 10 \text{ mm}$; $w = 2.50 \text{ mm}$; $s = 2.50 \text{ mm}$, con tolerancias de 0.02 mm

Respecto a los parámetros de "aspecto" se tuvo:

$$3.4 < \ell/w < 4.7 \quad ; \quad 1.0 < w/s < 1.2 \quad \dots(1.4)$$

d) Tratamientos térmicos.

Para comparar la cedencia respecto al valor de pureza, ρ , hubo de someterse a las probetas puras a los mismos tratamientos térmicos de las muestras con impureza. Se realizaron entonces, dos tipos de tratamiento térmico:

i) Templado.- Consistente en mantener al cristal en condición de alta temperatura ($T_T = 500^\circ\text{C}$) durante una hora, extraerlo del horno y enfriarlo bruscamente hasta temperatura ambiente. En este caso se usó una placa de cobre a temperatura ambiente y en atmósfera abierta, sobre la que se depositaron las probetas recién salidas del horno.

ii) Recocido.- Una vez templado el cristal, se introduce en un horno a temperatura inferior a la del templado ($T_R \approx 200^\circ\text{C}$). Después de haber transcurrido un tiempo variable t_R , se extrae el cristal y se deposita en la placa de cobre para su enfriamiento hasta temperatura ambiente.

e) Ensayos mecánicos.

i) Equipo.- Se utilizaron dos tipos de máquina para la compresión de los cristales de KCl puros, aprovechando las facilidades ofrecidas por el Departamento de Física de la Universidad Estatal de Oklahoma (O.S.U.).

Los ensayos a temperatura ambiente y 77°K se hicieron el IFUNAM, empleando una máquina dinámica INSTRON, modelo 1230 que controla la rapidez de cabezal mediante un sistema servohidráulico. La deformación a temperaturas intermedias se realizó en las instalaciones de O.S.U., con ayuda de una máquina INSTRON, modelo de mesa, que regula la velocidad de cabezal a través de un sistema de engranes.

ii) Orientación.- La compresión, en todos los casos, coincidió con la dirección $\langle 001 \rangle$ del cristal, misma que representa el eje de la probeta con forma de prisma rectangular.

En esta condición, la relación de Schmid y Boas nos establece que el esfuerzo aplicado y la componente de corte se ajustan a la expresión:

$$\tau_c = \frac{1}{2} \sigma_c \quad \dots(1.5)$$

iii) Velocidad de deformación.- Se comprimieron las probetas con una velocidad de cabezal de 0.05 cm/min ($\dot{\epsilon}$).

iv) Fricción en los extremos de las probetas.- Con objeto de reducir la fricción presente entre los extremos de la probeta y los cabezales de la máquina, se utilizó polvo de grafito (O.S.U.) o, en el caso de los ensayos efectuados en el IFUNAM, se colocó a la muestra entre dos discos de cuarzo, sujeto cada uno a un cabezal.

f) Resultados

Para analizar el mecanismo operante en el endurecimiento de KCl, es indispensable poder identificar el valor de cedencia atribuible a las im purezas en los diferentes estados de agregación posibles y aquél asociado al cristal puro que ha sufrido el mismo tratamiento térmico.

Como resultado de los ensayos mecánicos en cristales de KCl puro, se obtuvieron los valores siguientes (entre paréntesis, la T del ensayo):

i) Cristales sin tratamiento térmico (recién creados):

$$\sigma_0(294^\circ\text{K}) = 2 \tau_0 = (1.8 \pm 0.1) \text{ MPa} \quad \dots(1.6)$$

ii) Cristales templados desde 510°C:

$$\begin{aligned} \sigma_0(294^\circ\text{K}) &= 2 \tau_0 = (2.1 \pm 0.1) \text{ MPa} \\ \sigma_0(273^\circ\text{K}) &= 2 \tau_0 = (2.2 \pm 0.1) \text{ MPa} \\ \sigma_0(203^\circ\text{K}) &= 2 \tau_0 = (2.5 \pm 0.1) \text{ MPa} \\ \sigma_0(90^\circ\text{K}) &= 2 \tau_0 = (2.7 \pm 0.1) \text{ MPa} \end{aligned} \quad \dots(1.7)$$

después de un ajuste por mínimos cuadrados, podemos aproximar la relación $\tau_0 \cdot T$ a una recta, en el intervalo de temperaturas 294 - 203°K. (aún ajeno a la acción del mecanismo Peierls):

$$\sigma_0(T) = 2 \tau_0(T) = 3.0 - 2.9 \times 10^{-3} T \quad \dots(1.8)$$

con un coeficiente de correlación $r = -0.98$.

iii) Cristales recocidos a 200°C tras un temple desde 510°C: (entre paréntesis se indica el tiempo que permanecieron a 200°C antes de ser enfriados y ensayados a temperatura ambiente):

$$\begin{aligned} T = 294^\circ\text{K} \quad \sigma_0(1\text{hr}) &= 2 \tau_0(1 \text{ hr}) = (1.8 \pm 0.1) \text{ MPa} \\ \sigma_0(24\text{hr}) &= 2 \tau_0(24 \text{ hr}) = (1.5 \pm 0.1) \text{ MPa} \\ \sigma_0(216\text{hr}) &= 2 \tau_0(216\text{hr}) = (1.1 \pm 0.1) \text{ MPa} \end{aligned} \quad \dots(1.9)$$

g) Conclusiones

Hay que destacar la recuperación del material conforme se mantiene a 200°C durante un tiempo t. El valor de cedencia del cristal templado, asociado a los esfuerzos térmicos y dislocaciones introducidos durante el enfriamiento brusco, se reducen a medida que el cristal se mantiene a una temperatura de 200°C. Es sabido que el módulo de corte o rigidez, G, adecuado para homologar esfuerzos de corte en el sistema $\{110\} \langle \bar{1}10 \rangle$ es:

$G = (C_{11} - C_{12})/2$. En este trabajo se utilizó G(T) según *Botaki y col.* (1972), con la expresión empírica de la Tabla VI.

TABLA VI

Coefficientes para las ecuaciones empíricas $C_{ij} = A_0 + A_1 T$, en cristales de halogenuros alcalinos. (Botak A., Gynbu I. y Sharko A., 1972, *Sov. Phys. - Sol. St.* 13, 3096). C_{ij} y A_0 en 10^4 MPa, A_1 debe multiplicarse por $10^{-3}/^{\circ}\text{K}$ para obtener la respuesta correcta en valor y unidades de 10^4 MPa.

	C_{ij}	F		Cl		Br		I	
		A_1	A_0	A_1	A_0	A_1	A_0	A_1	A_0
Li	C_{11}	-9.558	13.93	-3.815	5.940	-2.861	4.762	-3.032	3.755
	C_{44}	-2.171	6.906	-0.645	2.695	-0.674	2.057	-0.604	1.551
	$(C_{11} - C_{12})/2$	-3.250	4.509	-1.338	1.965	-2.053	1.598	-1.291	1.147
Na	C_{11}	-5.351	11.340	-3.504	5.814	-3.425	4.964	-2.571	3.792
	C_{44}	-0.571	2.459	-0.153	1.316	-0.249	1.069	-0.201	0.781
	$(C_{11} - C_{12})/2$	-2.491	4.371	-2.272	2.404	-1.463	1.839	-1.215	1.488
K	C_{11}	-4.191	7.712	-3.300	4.798	-2.763	4.294	-2.541	3.499
	C_{44}	-0.186	1.296	-0.123	0.662	-0.107	0.583	-0.063	0.389
	$(C_{11} - C_{12})/2$	-2.045	3.061	-1.770	2.157	-1.443	1.901	-1.444	1.660
Rb	C_{11}	-4.481	6.899	-2.895	4.525	-2.487	3.893	-2.251	3.181
	C_{44}	-0.227	0.999	-0.159	0.511	-0.102	0.409	-0.052	0.283
	$(C_{11} - C_{12})/2$	-2.371	2.761	-1.373	1.925	-1.241	1.719	-1.126	1.431
Cs	C_{11}	—	—	-1.523	4.112	-1.220	3.417	-1.131	3.152
	C_{44}	—	—	-1.062	1.125	-0.931	1.003	-0.924	0.898
	$(C_{11} - C_{12})/2$	—	—	-0.337	1.458	-0.264	1.231	-0.384	1.056

TABLA VII

Constantes elásticas de halogenuros alcalinos, a temperatura ambiente (10^4 MPa)				
	C_{11}	$\frac{1}{2}(C_{11} - C_{12})$	C_{44}	Referencias
LiF	11.42	3.31	6.36	Hart, 1968
	13.2	4.5	6.8	Briscoe y Squire, 1957
LiCl	4.79	1.56	2.50	Botaki y col., 1972
LiBr	3.90	0.98	1.85	Botaki y col., 1972
LiI	2.84	0.76	1.37	Botaki y col., 1972
NaF	11.039	4.40	2.95	Vallin y col., 1966
	9.70	3.65	2.82	Hart, 1968
NaCl	4.85	1.80	1.27	Mitchell y Heuer, 1977
NaBr	3.97	1.45	0.99	Haussühl, 1960
	3.87	1.47	0.97	Bhagavantam, 1955
NaI	3.03	1.07	0.73	Haussühl, 1960
KF	6.56	2.55	1.25	Haussühl, 1960
KCl	4.05	1.69	0.63	Mitchell y Heuer, 1977
	4.09	1.69	0.63	Hart, 1968
KBr	3.98	1.68	0.62	Galt, 1948
	3.80	1.47	0.62	Botaki y col., 1972
	3.46	1.45	0.51	Mitchell y Heuer, 1977
	3.45	1.48	0.51	Hart, 1968
KI	4.28	1.86	0.52	Galt, 1948
	2.75	1.15	0.37	Haussühl, 1960
	2.67	1.12	0.42	Brydeman, 1929
RbF	5.52	2.06	0.93	Haussühl, 1960
RbCl	0.62	0.07	0.62	Haussühl, 1960
RbBr	3.14	1.33	0.38	Haussühl, 1960
RbI	2.56	1.12	0.29	Boleř y Menes, 1960
CsF				
CsCl	3.68	1.40	0.81	Chang y Barsch, 1965
CsBr	3.07	1.13	0.73	Vallin y col., 1964
CsI	2.46	0.87	0.63	Vallin y col., 1964

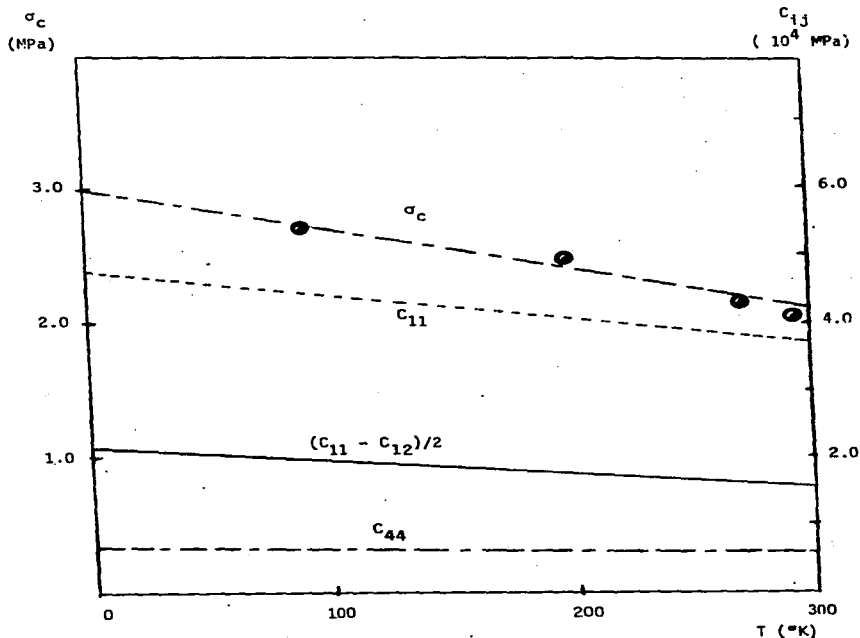


Figura # 1.11 Esfuerzo de cedencia como función de la temperatura del ensayo mecánico de compresión. Puede apreciarse la correlación en los comportamientos térmicos de σ_c y el módulo de rigidez definido por la expresión $\sigma = (C_{11} - C_{12})/2$

Con base a los valores de Potaki y col., se analizó la variación de la variable homóloga σ_0/G , para $G = (C_{11} - C_{12})/2$, en el intervalo entre 50 y 300°K. Podemos dar un valor medio que toca los extremos si se considera el error asociado:

$$\sigma_0/G = (1.33 \pm 0.02) \times 10^{-4} \quad \dots(1.10)$$

Por considerarlos de interés, en la Tabla VII se presentan los valores de constantes elásticas, utilizados por diversos autores, para cristales de halogenuros alcalinos. Recientemente, Mohazzabi y col. (1985) han hecho un estudio de módulo de Young en la dirección $\langle 100 \rangle$ de halogenuros alcalinos con estructura NaCl, a partir del potencial interiónico.

Existen, además, algunos autores (Nadcau, 1964; Johnston y col., 1963; Dryden y col., 1965) que han reportado respuesta mecánica τ/G empleando un módulo de rigidez definido de la siguiente manera:

$$G = \left[(C_{11} - C_{12}) \frac{C_{44}}{2} \right]^{1/2} \quad \dots(1.11)$$

La Figura # 1.11 muestra la recta asociada al comportamiento de la cedencia de KCl puro con la temperatura. Comportamiento que presenta una mejor correlación con el módulo de rigidez definido por $(C_{11} - C_{12})/2$, que con el módulo $G = C_{44}$, empleado con mayor éxito para el caso en que el esfuerzo de corte actúa en planos $\{001\}$.

CAPITULO 2

ADICION DE IMPUREZAS
CATIONICAS DIVALENTES

El procedimiento de impurificación con cationes R^{2+} se realiza mediante la adición de cantidades pequeñas del compuesto RX_2 al fundente MX .

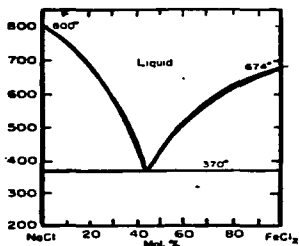
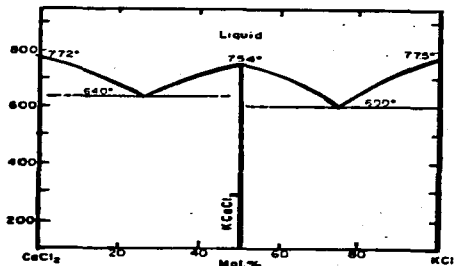
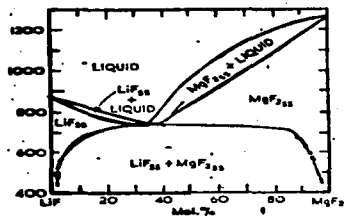
Bastaría entonces referirse al diagrama de fases de estos componentes de aleación para establecer el estado de agregación de la impureza, en condiciones de equilibrio.

Las Figuras # 2.1 presentan algunos ejemplos comunes en sistemas $MX: R^{2+}$. En ellas puede observarse el carácter absoluto del sistema eutéctico en los extremos de pureza del halogenuro alcalino, que no admite la presencia de impurezas en solución. Como única posibilidad, según los diagramas, está la constitución de un compuesto estequiométrico de la forma $M_xR_mX_{2x+2m}$, estable hasta la temperatura eutéctica.

Existen antecedentes de sistemas eutécticos en los que es posible obtener hasta tres etapas distintas de precipitación antes de alcanzar la configuración de equilibrio: Cu-Al, Fe-C. Para lograrlas se requieren condiciones adecuadas en el tratamiento térmico de la aleación.

Para el caso particular de una aleación Cu-Al con pequeños porcentajes de cobre, el proceso consiste en templear desde 500°C y dejar envejecer el sistema a una temperatura menor, p.e. 200°C. La primera etapa es la formación de agregados conocidos como zonas Guinier-Preston tipo I (GP I), que corresponden a agregados extraordinariamente pequeños (≈ 50 átomos de sección transversal) y observables sólo con técnicas refinadas de rayos X.

La segunda etapa, conocida como GP II, se distingue de la primera por poseer una estructura aparentemente ordenada, pudiendo tener una forma esférica o de placa. Como tercera etapa de precipitación se forma la fase Θ' , con composición $CuAl_2$ y coherente con la matriz. La etapa final es la formación de partículas masivas de $CuAl_2$, o fase Θ de equilibrio y que deja de ser coherente al alcanzar un tamaño grande.

(a) NaCl - FeCl₂ (*)(c) KCl - CaCl₂ (*)(b) LiF - MgF₂

(Lilley y Newkirk, 1967)

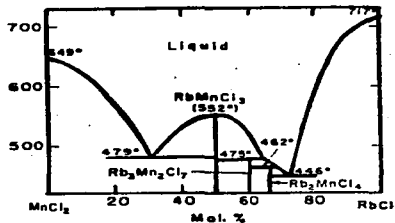
(d) RbCl - MnCl₂ (*)

Figura # 2.1 Diagramas de fase para sistemas MX:R²⁺, en los que es posible encontrar desde eutécticos absolutos, como NaCl:FeCl₂ (a), hasta eutécticos de gran solubilidad, LiF:MgF₂ (b), pasando por aquellos sistemas que presentan uno o varios compuestos estequiométricos intermedios, como KCl:CaCl₂ (c) y RbCl-MnCl₂ (d).
 (*) "Phase Diagrams for Ceramists". Suppl. 1959, AMERICAN CERAMIC SOCIETY

El caso descrito es excepcionalmente complicado, sin embargo, son muy frecuentes los procesos de precipitación de dos etapas. Se inician con la formación de precipitados coherentes y terminan formando partículas incoherentes una vez que han alcanzado un tamaño crítico en su crecimiento. Cuando el estado de agregación modifica la respuesta mecánica del sistema, éste se considera como material endurecible por tratamiento térmico.

A diferencia del sistema Cu-Al, que admite al menos un valor pequeño de solubilidad (5.65 w/o, máxima), la enorme mayoría de sistemas MX:R^{2+} se muestran restringidos en la formación de soluciones sólidas. No obstante, es de esperarse que dicho carácter absoluto de los eutécticos se vea modificado cuando se consideran concentraciones tan bajas como 100 ppm.

¿Hasta dónde llega la solubilidad como función de la temperatura?

No existe en la actualidad una respuesta precisa. El presente autor propone un método para responderla, siempre que la impureza sea paramagnética y se acepte como válido un perfil lineal de la línea de solubilidad (Sección 3.3).

¿Son susceptibles de endurecerse estos sistemas por tratamiento térmico? ¿Qué criterios limitan la utilidad de este endurecimiento?

Varios autores han dado una respuesta afirmativa a la primera pregunta y han tratado de cuantificar, de manera particular, sus sistemas específicos. La segunda interrogante, sin embargo, permanece sin respuesta.

En efecto, existen numerosos ejemplos de las etapas de agregación y la modificación en la respuesta mecánica del material, pero son escasas las observaciones realizadas por técnicas directas, como rayos X (Suzuki, 1961) y microscopía electrónica de transmisión (Guerero y col., 1979).

Las concentraciones tan pequeñas de impureza han obligado a estudiar el problema con técnicas de tipo indirecto: decoración de superficies (Vacamán y col., 1979), absorción óptica y luminiscencia (López y col., 1980), resonancia paramagnética electrónica (Cyminski y col., 1985), corriente térmica (Capelletti y Gainotti, 1976), espectroscopía Raman (de Andrés y Calleja, 1983), microscopía óptica y densitometría (Andreev y col., 1977).

Tales técnicas han generado información complementaria suficiente para confrontarla con el modelo de fases metastables propuesto en la sección 2.1. Según el modelo, hay elementos para suponer que inclusive técnicas tan directas como rayos X, han asignado erróneamente características de orientación para algunos estados de agregación. Con base a la revisión realizada en

más de 25 sistemas $\text{MX}:\text{R}^{2+}$ se puede afirmar que el modelo es plausible.

Con base en él, se proponen también los posibles obstáculos a esperar en el sistema $\text{KCl}:\text{Eu}^{2+}$ (sección 2.2). La sección 2.4 incluye los estudios realizados por luminiscencia y la sección 2.5, aquéllos referentes al comportamiento mecánico.

2.1 MODELO PARA FASES METASTABLES EN SISTEMAS $\text{MX}:\text{R}^{2+}$

Hasta la fecha, la fase intermedia que ha recibido mayor atención es la llamada fase de Suzuki, cuya celda unidad se aproxima al doble de la correspondiente a la matriz MX. La Figura # 2.2 muestra la cara (100) de tal tipo de superred, en la que se alternan impurezas divalentes y vacancias en las posiciones catiónicas.

Debido a que este estado intermedio de precipitación no se observa en todos los sistemas, se han generado una gran cantidad de trabajos tendientes a definir criterios para establecer su existencia. El más aceptado hasta ahora es el de Sors y Lilley (1975), que de manera empírica han establecido que existe fase de Suzuki en aquellos sistemas $\text{MX}:\text{R}^{2+}$ en los que el cociente de radios catiónicos $r_{\text{R}^{2+}}/r_{\text{M}^{2+}}$ es menor a 1.2. Sin embargo, esta condición resulta necesaria mas no suficiente (Anand, 1979).

Suzuki (1955, 1958) estudió el sistema $\text{NaCl}:\text{Ca}^{2+}$ y no encontró tal tipo de fase. Detectó en cambio, la presencia de agregados coherentes con la matriz, de forma plana y paralelos a los planos (111). En forma tentativa menciona también los planos {310} como probables de estar alojando otra familia de agregados de este tipo (plateletas).

Desafortunadamente, a pesar de no existir mayor evidencia sobre esta última asignación, las plateletas (310) han obtenido el consenso en la literatura e inclusive, muchas de las técnicas indirectas han asociado algún tipo de señal a este agregado en particular. Tal situación entorpece el análisis y comparación de una posible teoría o modelo con la "evidencia" experimental.

El modelo que a continuación proponemos aporta criterios alternativos al cociente de radios iónicos para esperar la presencia de la fase de Suzuki en particular, así como de plateletas en general. A diferencia de Sors y Lilley, se considera que los factores determinantes son las coincidencias entre la estructura MX y la celda unidad de RX_2 , tanto en distancias catiónicas como

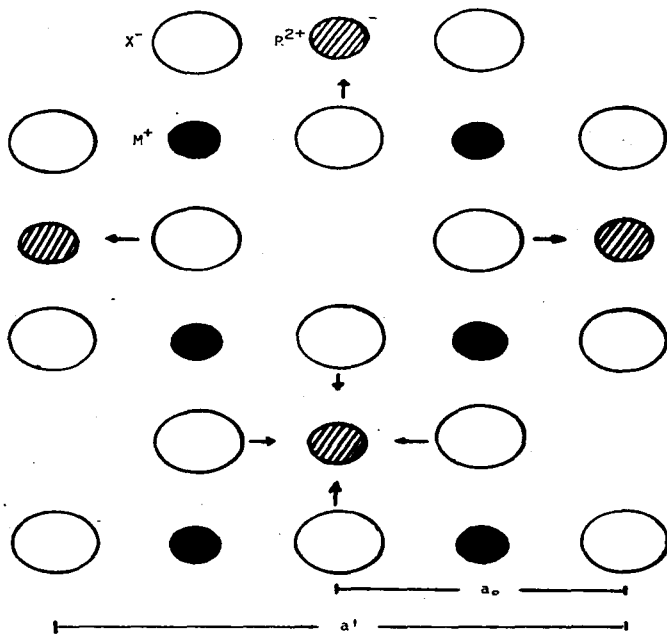


Figura # 2.2 Cara (100) de la celda unidad de la fase de Suzuki. El parámetro de red a' es casi el doble del de la celda de PX , a_0 .

en orientaciones relativas entre vectores que conectan cationes con diferente orden de vecindad.

El modelo incluye aspectos geométricos y elásticos. Estos últimos debidos a las diferencias en tamaño de los cationes, así como la variación del módulo de corte con la concentración de impureza. Para la diferencia de radios iónicos se hace un cálculo simple para ilustrar su poca importancia como factor determinante en el modelo propuesto; en cuanto a cambios en el módulo de corte, el apéndice B de este trabajo ofrece una estimación experimental que permite ignorar este efecto.

Para ilustrar la aplicación del modelo de coincidencias, escogimos al sistema NaCl-FeCl_2 . Según su diagrama (Figura # 2.1 a), por debajo de 370°C , debería observarse una mezcla de dos fases sólidas en equilibrio, NaCl y FeCl_2 puros; sin embargo, *Tsitskishvili* (1985) reporta la presencia de fase de Suzuki como resultado de sus observaciones por espectroscopía Mossbauer.

HIPOTESIS DEL MODELO:

- (1) La impureza catiónica ocupará siempre una posición catiónica de la red MX;
- (2) Se preserva localmente la neutralidad eléctrica para todo estado de agregación (la localidad la definimos dentro del 5° orden de vecinos M-M);
- (3) La impureza R^{2+} nucleará su estado de agregación ubicando parejas R-R en los sitios catiónicos de MX que de alguna manera reproduzcan, dentro de una tolerancia Δ , la celda RX_2 :
 - (i) direcciones M-M que coincidan en tamaño con alguna de las aristas de la celda RX_2 y/o
 - (ii) direcciones M-M que satisfagan las relaciones angulares de la celda;
- (4) Cada dirección M-M en MX que satisfaga los requisitos anteriores, define una "varilla de nucleación" $\langle \text{HKL} \rangle$;
- (5) Las plateletas $\{hkl\}$ se generan por las varillas de nucleación $\langle \text{HKL} \rangle$ contenidas en dicho plano.

i) Aspectos geométricos.

Para el sistema NaCl-FeCl_2 debemos considerar los elementos de estructura siguientes: Estructura MX, cúbica F en la que cada par de cationes M-M se conecta por un vector de la forma:

$$\vec{r}_N \equiv \vec{r}_{M-NM} = (a_0/2) \langle hkl \rangle, \text{ tal que} \quad \dots(2.1)$$

$$h^2 + k^2 + l^2 = 2N; \quad N = 1, 2, 3, \dots$$

donde N es el orden de vecino M respecto al sitio catiónico que sirve como origen.

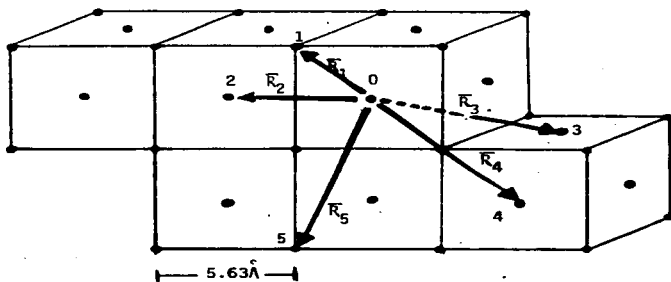


Figura # 2.3 El vector \vec{R}_N unen vecinos X-X de orden II, en la estructura tipo NaCl. Sólo se muestran los vectores que unen vecinos hasta de orden 5. En el caso del sistema NaCl-FeCl₂ la arista del dihaluro es muy cercana al valor del módulo de \vec{R}_2 ($\approx a_0$)

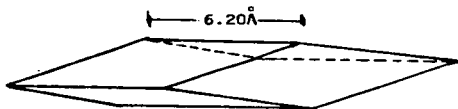


Figura # 2.4. Celda unidad del dihaluro FeCl₂. Romboedral, $a = 6.20 \text{ \AA}$, $\alpha = 33^\circ 33'$ (Kычко{6, 1951}).

En la Figura # 2.3 se muestran las direcciones que unen vecinos M-N hasta de 5° orden. El parámetro de red es $a_0 = 5.63 \text{ \AA}$.

La celda FeCl_2 es romboédral, con aristas $a_1 = a_2 = a_3 = 6.20 \text{ \AA}$ y $\alpha = \beta = \gamma = 33^\circ 33'$, como se ilustra en la Figura # 2.4; los iones ocupan las siguientes posiciones: $\text{Fe}^{2+} (0,0,0)$, $\text{Cl}^- (-u,-u,-u)$, $\text{Cl}^- (u,u,u)$, con $u = 0.25$ y las coordenadas referidas a los ejes de las aristas.

Con estos elementos geométricos podemos investigar si existe una posición de la celda FeCl_2 en la estructura NaCl tal que haya compatibilidad en cuanto a tamaño y orientación. Para un ajuste en tamaño, se requiere que las aristas coincidan con la magnitud de algún(os) vector(es) \vec{R}_{M-N} ; para una compatibilidad angular deben investigarse aquellos vectores \vec{R}_{M-N} que muestran una orientación relativa cercana a la geometría o simetría de la celda RX_2 . El apéndice A del presente trabajo aborda el análisis de la generación de celdas RX_2 a partir de diferentes familias de direcciones o vectores \vec{R}_{M-N} , sólo desde el aspecto de orientación.

Con respecto al ajuste de tamaño entre la celda RX_2 y estructura MX , basta comparar la magnitud de cada una de las aristas de la celda del dihaluro con el tamaño de algún vector o varilla que conecte puntos reticulares con grado N de vecindad. Este procedimiento debe hacerse por cada valor de arista de la celda RX_2 ; en el caso de FeCl_2 , dado que es romboédral, basta una sola comparación ($i=1$) según la condición general:

$$2(a_i/a_0)^2 = N_i (1 \pm \Delta) \quad \dots(2.2)$$

en la que Δ representa la tolerancia convencional aceptable para definir el ajuste y que en este trabajo se consideró $\Delta_{\text{máx}} = 0.20$.

Si la condición (2.2) acepta la posibilidad de dos N's, es decir, dos soluciones dentro de la tolerancia aceptada, se hace necesario discriminar de acuerdo con la condición (2.3):

$$\frac{2(a/a_0)}{\sqrt{2N}} = 1 \quad \dots(2.3)$$

En nuestro ejemplo en particular para $\text{FeCl}_2 - \text{NaCl}$, la condición (2.2) requiere comparar un sólo valor de a_i , obteniéndose:

$$2(6.20/5.63)^2 = 2.42 = 2(1+0.21)$$

La discriminación entre $N = 2$ ó $N = 3$, según (2.3) da como resultado:

$$\frac{2a/a_0}{\sqrt{2} \times 2} = 1.10 \quad ; \quad \frac{2a/a_0}{\sqrt{2} \times 3} = 0.90 \quad \dots(2.4)$$

Así, tanto \bar{R}_2 como \bar{R}_3 difieren de la arista de FeCl_2 en 10%.

Si sólo consideramos varillas $\bar{R}_3 = \frac{a_2}{2} \langle 211 \rangle$ poderíamos observar que además de es posible construir una celda romboedral con ellas, también se cumple que en las posiciones $\pm (1/4, 1/4, 1/4)$ aparecen iones de signo opuesto a los situados en los vértices de la celda. Resulta entonces que las varillas \bar{R}_3 reproducen con gran acierto la celda misra de FeCl_2 .

Si por otra parte consideramos solamente varillas \bar{R}_2 , estaremos en posibilidad de desarrollar un estado de agregación con simetría cúbica, propia de las varillas \bar{R}_2 en la estructura de NaCl .

Para el caso general, cada familia de varillas $\langle \text{HKL} \rangle$ define a su vez una familia de planos $\{hkl\}$ tal que el vector normal $[hkl]$ se construye por el producto: $[hkl] = [\text{HKL}]_1 \times [\text{HKL}]_2$, siendo $[\text{HKL}]_1$ y $[\text{HKL}]_2$ dos elementos de la familia de varillas favorecidas por la condición (2.2).

La Tabla VIII enlista la familia de varillas de nucleación en MX para cada valor de N generado por la condición (2.2), así como la familia de planos (plateletas) "tejidos" por las direcciones o varillas de nucleación. Se relacionan también los tamaños de las varillas y la multiplicidad m_0 de cada una de las familias $\langle \text{HKL} \rangle$.

Siguiendo con el ejemplo del sistema NaCl-FeCl_2 , las varillas \bar{R}_2 generan (véase Tabla VIII) caras $\{100\}$, compatibles con un precipitado tipo fase de Suzuki, como el reportado por *Tsitskishvili* (1985) al utilizar espectroscopia Mossbauer y por *Bannaghan y col.* (1972) quienes emplearon rayos X y microscopía electrónica. En relación al requisito de neutralidad eléctrica local cabe analizar la posibilidad de que la vacancia catiónica asociada a la impureza divalente, se ubique como primer o segundo vecino. *Murrieta y Rulz-Mejía* (1986) han calculado la energía necesaria para formar la vacante en ambos casos y para NaCl:FeCl_2 la menor energía corresponde al primer vecino (Figura # 2.5).

También *Aceltuno y col.* (1984) encontraron que tal configuración era la más estable en este sistema. Estos autores analizaron "caminos de agregación"

para la fase de Suzuki, haciendo notar que la discriminación en torno a la energía de formación de la vacante catiónica, en presencia de la impureza divalente, no bastaba para inferir la presencia de este precipitado. Tal afirmación se ilustra en el sistema $\text{NaCl}:\text{Mn}^{2+}$, en el que se ha detectado fase de Suzuki a pesar de verse favorecida la vacante a primer vecino (Calleja y col. 1980; Bannaghan y col., 1972; Chapman y Lilley, 1975).

TABLA VIII

"Varillas" y "plateletas" de nucleación en sistemas MX: RX_2

N	varilla \bar{R}_N < HKL >	multiplicidad m_o	plateletas (*) {hkl}
1	($a_o/2$) <110>	6	{100} {111}
2	(a_o) <100>	3	{100}
3	($a_o/2$) <211>	12	{110} {111} {210} {311} {531}
4	(a_o) <110>	6	{100} {111}
5	($a_o/2$) <310>	12	{100} {311} {331} {931}
6	(a_o) <111>	4	{110}
7	($a_o/2$) <321>	24	{111} {210} {211} {310} {320} {331} {511} {542} {751} {953} {1171} {1175} {1351}
8	($2a_o$) <100>	3	{100}
9	($3a_o/2$) <110> ($a_o/2$) <411>	6 12	{100} {111} {110} {311} {410} {511} {1753}
10	(a_o) <210>	12	{100} {211} {221} {421}

(*) Las plateletas se han registrado en orden decreciente a la distancia interplanar.

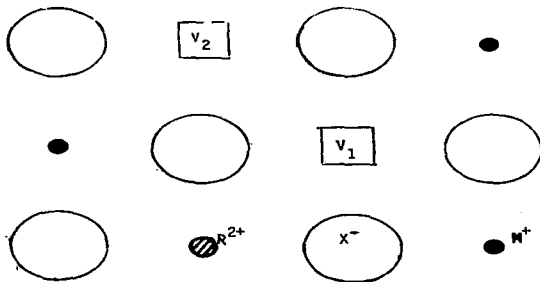


Figura # 2.5 Vacancias catiónicas posibles para preservar la neutralidad eléctrica, alterada por la presencia de un catión divalente. V_1 = vacancia a primer vecino de la impureza; V_2 = vacancia a segundo vecino:

En consecuencia, ubicar la vacante catiónica a segundo vecino en NaCl-FeCl_2 , además de estar favorecida energéticamente, permite preservar la simetría de la familia $\langle \text{HKL} \rangle = \langle 100 \rangle$ en la estructura NaCl y por otra parte, la colocación alternada de vacancias catiónicas e impurezas divalentes a lo largo de direcciones $\langle 100 \rangle$ da autosuficiencia a estas varillas para mantener la neutralidad eléctrica en la matriz MX.

En conclusión, el presente modelo asocia la formación de la fase de Su Suzuki al buen ajuste entre la arista de FeCl_2 y las varillas \bar{R}_2 . El desacuerdo entre una celda cúbica y romboedra, ésta última compatible con \bar{R}_3 lleva a la consideración de que esta varilla es la responsable de la formación del dihaluro pero no de la fase metastable ya referida.

Otros aspectos, como la energía de formación de vacancia a primer o segundo vecinos de la impureza, la diferencia de radios iónicos entre la impureza y el catión de la matriz, la diferencia de carga eléctrica asociada a la impurificación y la temperatura del sistema, solamente introducen

modulaciones sobre los criterios geométricos, como veremos más adelante.

Para aquellos casos en que la celda RX_2 presenta más de un parámetro de red, es posible encontrar más de un valor de N de acuerdo con las condiciones (2.2) y (2.3), complicando así la estructura de plateletas por la posible participación de más de una familia de varillas de nucleación.

Inclusive podrían esperarse precipitados de estructura cúbica, tetragonal u ortorrómbica dependiendo de la competitividad m_o y repeticiones de N en el sistema estudiado, entre las diferentes varillas de nucleación.

ii) Aspectos elásticos.

Debe considerarse que al introducir una impureza divalente en sustitución de cationes monovalentes se producen alteraciones, tanto en la neutralidad eléctrica local como distorsiones asociadas a las diferencias de radios iónicos, muy difíciles de calcular separadamente.

Respecto al efecto eléctrico, podemos adoptar la simplificación de que mientras mayor sea el número de primeros vecinos mayor será el apantallamiento de su influencia eléctrica sobre vecinos de orden más grande. Así, podemos enlistar las plateletas asociadas a las varillas de nucleación en orden decreciente a la distancia interplanar, ya que al aceptar que la densidad del cristal es constante los planos más compactos, o con mayor número de coordinación planar y menor distancia entre primeros vecinos, serán también los más alejados entre sí. De esta forma, los planos de índices grandes son poco densos y en consecuencia causan un apantallamiento eléctrico pequeño con lo que es posible asociarles una densidad de energía mayor que para los planos de índices bajos. Con este criterio fueron ordenadas las plateletas en la Tabla VIII.

Por lo que se refiere a la diferencia de radios iónicos impureza-cación original, el problema admite un tratamiento similar al considerado por *Mott y Nabarro (1948)* al considerar el endurecimiento por solución en soluciones metálicas sustitucionales. Estos autores definieron un parámetro de desajuste en términos de los radios atómicos de la impureza y el solvente; consideraron que la impureza podría representarse por una esfera de radio r_I que entra en un hueco esférico de radio r_S , rodeado por un medio elástico, homogéneo e isotrópico, provocando una distorsión caracterizada por el parámetro de desajuste δ , tal que:

$$r_I = r_S (1 + \delta) \quad \dots(2.5)$$

Pero δ representa también la variación porcentual del parámetro de red como función de la concentración:

$$\delta = \frac{1}{a} \frac{da}{dc} \quad \dots(2.6)$$

La manera como la impureza distorsiona a la celda original, depende, a su vez, de las constantes elásticas del sistema matriz y de la celda resultante de la impurificación:

$$v_r = 3(1 + \chi) \left[\frac{1}{\chi} \cdot \lambda_+ + \frac{1}{\chi + \kappa_1/\kappa} \cdot \lambda_I \right] v_c \quad \dots(2.7)$$

λ_+ y λ_I son los valores de relajamiento alrededor de la impureza y de la vacante catiónica respectivamente; χ es una función del módulo de Poisson de la matriz; κ y κ' son los módulos de compresibilidad de la matriz y de la impureza, respectivamente; v_c es el volumen de la celda del cristal puro y v_r el volumen de la celda nueva.

Es fácil observar que δ admite la representación:

$$\delta = \frac{1}{a} \frac{da}{dc} = \frac{1}{3} \frac{v_r}{v_c} \quad \dots(2.8)$$

Por diversas razones, varios autores han abordado el problema del cálculo del desplazamiento que sufren los halógenos primeros vecinos de la impureza y la vacante catiónica, definidos por $\lambda_I r_0$ y $\lambda_+ r_0$, siendo r_0 la distancia entre catión y primer vecino aniónico = $a_0/2$. Estos valores han sido de interés para diferentes estudios: valores de solución (Bowman, 1971), energía de formación de fase de Suzuki (Sors y Lilley, 1975; Boswarva, 1976), energía de formación de vacante catiónica (Rulz-Mejla y col., 1980), etc... La Tabla IX muestra los valores calculados por estos autores, así como algunas medidas experimentales.

Si integramos la ecuación (2.6) obtendremos una estimación del efecto elástico en el cálculo o asignación del valor N , según la condición (2.2):

$$a = a_0 \exp(\delta c) \quad \dots(2.9)$$

TABLA IX

Valores de relajación de los primeros vecinos aniónicos de la impureza divalente, λ_{-} , y aquéllos de la vacante catiónica, λ_{+} , en halog.alcal.

Cristal	Impureza	λ_{-}	λ_{+}	Referencia	
LiF	Mg ²⁺	0.100		Boswarva, 1976	
	Zn ²⁺	0.064		Boswarva, 1976	
	Eu ²⁺	0.0700	0.1500	Rulz-Mejla y col., 1980	
NaCl	Mg ²⁺	0.0156		Boswarva, 1976	
	Mn ²⁺	0.128		Boswarva, 1976	
		0.120		Sors y Lilley, 1975	
		0.080(*)		Chapman y Lilley, 1975	
		0.088		Boswarva, 1976	
	Cd ²⁺	0.092		Sors y Lilley, 1975	
		0.112(*)		Suzuki, 1961	
	Sr ²⁺	0.0072	0.0892	Bowman, 1971	
		Eu ²⁺	0.0720	0.0890	Rulz-Mejla y col., 1980
			Ba ²⁺	0.0540	0.0892
KCl		Sr ²⁺	0.0794	0.00832	Bowman, 1971
	Eu ²⁺		0.1390	0.0860	Rulz-Mejla y col., 1980
	Ba ²⁺	0.0336	0.0832	Bowman, 1971	

(*) Determinadas experimentalmente por difracción de rayos X.

De los valores de la Tabla IX y para concentraciones tan pequeñas como 500 ppm (5×10^{-4}), la exponencial puede ser confiablemente sustituida por el primer término de la serie, de manera que el efecto elástico es despreciable para propósitos de la condición (2.2).

Algunos sistemas como LiF:Mg²⁺ exhiben una elevada concentración en solución para la que convendría reevaluar el efecto ya mencionado.

Un análisis más detallado del efecto elástico debe incluir las alteraciones de los radios iónicos asociados a la polarizabilidad del cristal solvente y a sus constantes dieléctricas, pues los valores de radio iónico distinguen la situación en que se encuentran libres de aquélla en la que están inmersos en el sólido. Sin embargo, la reducida concentración de impurezas divalentes hace plausible no entrar más en detalle después de haber realizado la revisión de los trabajos de *Dick y Overhauser (1958)* y *Pantelides (1975)*.

iii) Aspectos térmicos.

La temperatura, además de alterar la solubilidad de la impureza en el cristal, incrementa el parámetro de red por efecto de dilatación térmica. Los trabajos de *Sons y Lilley (1975)* y *Toman (1962)* han establecido que un agregado, como la fase de Suzuki en cristales $\text{NaCl}:\text{Ca}^{2+}$ y $\text{NaCl}:\text{Mn}^{2+}$, no corresponde a una fase ordenada totalmente. A temperaturas grandes, obtuvieron intensidades de difracción de rayos X provenientes de planos $\{311\}$ y $\{511\}$ anteriormente ausentes.

Con base en nuestro modelo, la dilatación térmica puede alterar el valor N obtenido por la condición (2.2) provocando la aparición de nuevas familias de varillas de nucleación, y sus respectivas plateletas, o bien, puede ocasionar la supresión de algún agregado metastable. Esta situación podría explicar la llamada "resolución térmica" que muestran muchos de los agregados reportados en la literatura, en cuanto al intervalo de temperaturas en que aparecen y desaparecen.

La condición (2.2) quedaría modificada entonces por el término:

$$a_0 = a_0 (1 + \alpha(T - 20^\circ\text{C})) \quad \dots(2.10)$$

α y a_0 representan el coeficiente de expansión térmica lineal y el parámetro de red medidos a 20°C .

Es de esperarse que el efecto térmico tenga un papel importante durante la etapa de crecimiento, en la que el cristal se encuentra a temperaturas cercanas a la de fusión, por lo que las variaciones de parámetros de red serían de consideración, permitiéndole al cristal "atrapar" impurezas a lo largo de varillas de nucleación que no serían factibles a temperatura ambiente.

Muchos estudios ópticos analizan cristales impurificados recién crecidos ("as grown") y también con algún tratamiento térmico posterior, detectan do cambios en los estados de agregación de las impurezas.

En la Tabla X se muestran coeficientes de dilatación térmica lineal de halogenuros alcalinos. Las variaciones que podemos observar nos permiten suponer que la matriz no tendrá un papel distinto en el modelo de fases si alteramos el catión o anión del halogenuro alcalino matriz, al menos en cuanto al papel que se relaciona con la dilatación térmica.

El coeficiente de expansión térmica lineal, α , se considera igual a un tercio del coeficiente volumétrico correspondiente, β . Su valor depende de la temperatura según la expresión:

$$\alpha = A \times 10^{-5} + B \times 10^{-7} T + C \times 10^{-12} T^2$$

La Tabla X muestra los valores reportados para $T = 20^\circ\text{C}$.

TABLA X

Coefficiente de expansión térmica lineal de halogenuros alcalinos a $T=20^\circ\text{C}$
 α ($^\circ\text{K}^{-1} \times 10^{-5}$)

	F	Cl	Br	I
Li	3.70 ³	4.07 ³	4.67 ³	5.57 ³
Na	3.60 ²	3.97 ⁴	4.23 ⁴	4.55 ⁴
K	3.60 ³	3.71 ⁴	3.87 ⁴	4.08 ⁴
Rb	(3.17) ³	3.28 ³	3.47 ³	3.97 ³
Cs	3.17 ³	4.55 ³	4.79 ³	5.00 ³

¹ "The Infrared Handbook" (1978). Ed. W. Wolfe & G. Zissis. Off. Nav. Res. Dept. Navy, Washington

² "Handbook of Optics" (1978). Ed. W.G. Drisall. Opt. Soc. Am., Ed. McGraw-Hill
 Tosi M. (1964). Solid State Physics 16, p44. Academic Press. ($\alpha = \beta/3$)

⁴ "American Institute of Physics Handbook" (1972). Ed. D.E. Gray, 3^a ed. McGraw-Hill

Con lo hasta aquí mencionado, el estudio de un sistema particular $\text{MX}:\text{R}^{2+}$ requiere, en primer lugar, establecer los elementos que intervienen en la condición (2.2), para determinar los primeros estados de agregación.

iv) Celdas RX_2

Con objeto de establecer la plausibilidad del modelo, se consideraron 12 impurezas divalentes y 16 halogenuros alcalinos. Esta situación obligó a registrar la celda unidad de cada uno de los dihaluros posibles, pudiendo registrarse algunas características generales o "tipo".

La celda particular RX_2 corresponde a alguna de las estructuras siguientes: cúbica, tetragonal, romboedral, ortorrómbica o hexagonal. En una gran mayoría, existe un compuesto que es representativo del tipo de celda de interés. A continuación enlistamos las características de los compuestos "tipo":

- a) Cúbica F ; CaF_2 : Ca en (0,0,0) y los iones F en $(1/4, 1/4, 1/4)$ y $(3/4, 3/4, 3/4)$, o equivalentemente: F en $\pm(1/4, 1/4, 1/4)$.
- b) Tetragonal I; SnO_2 : Sn en (0,0,0) , O en $\pm(u, u, u)$
- c) Romboedral P; $CdCl_2$: Cd en (0,0,0) , Cl en $\pm(u, u, u)$
- d) Ortorrómbica I; $CaCl_2$: Ca en (0,0,0) , Cl en (u,v,0) y (u+1/2, 1/2-v, 1/2)
- e) Hexagonal; $Cd(OH)_2$: Cd(0,0,0) , OH en $(1/3, 2/3, u)$ y $(2/3, 1/3, u)$

Con excepción de la celda hexagonal, todas las celdas tipo presentan un catión divalente entre dos halógenos primeros vecinos, es decir, muestran una cadena $X-R^{2+}-X$, de manera que el argumento dado en favor de $N=2$ para el caso $NaCl-FeCl_2$ es válido siempre que RX_2 no muestre estructura hexagonal.

En la Tabla XI se registran los datos encontrados para las celdas RX_2 así como los radios iónicos libres de las impurezas divalentes. Desafortunadamente, existen huecos en la tabla por no haberse obtenido la información adecuada e incluso algunos compuestos presentan discrepancias en los reportes de dos fuentes de información. En este caso, adoptamos una sola fuente para las celdas RX_2 y en aquellos casos en que el compuesto RX_2 posee una estructura "tipo" se señala con un asterisco (*) junto a la inicial que indica la estructura cristalina.

Con estos datos y las estructuras de halogenuros alcalinos pudo generarse una lista de valores N para cada sistema, permitiendo así predecir las varillas de nucleación del sistema $KCl:Eu^{2+}$ en especial.

TABLA XI

Celdas de dihaluros RX_2 . (R.G.W. Wyckoff [1951]: "Crystal Structures", *J. Inter-science*, N.Y.). Los valores de a_1 están en Å y las celdas correspondientes a estructuras "tipo" se señalan con asterisco (ver texto p.55).

Nomenclatura: C = cúbica, $a_1 = a_2 = a_3$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$; H = hexagonal, $a_1 = a_2 \neq a_3$, $\alpha = \beta = 90^\circ$; $\gamma = 120^\circ$; O = ortorrómbica, $a_1 \neq a_2 \neq a_3$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$; R = romboedrica, $a_1 = a_2 = a_3$, $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$; T = tetragonal: $a_1 = a_2 \neq a_3$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$

	F_2	Cl_2	Sn_2	I_2
Mg (0.65)	T(*) $a_1 = 4.66$ $a_3 = 3.08$	R(*) $a_1 = 6.22$ $\alpha = 33^\circ 36'$	H(*) $a_1 = 3.81$ $a_3 = 6.26$	H(*) $a_1 = 4.14$ $a_3 = 6.88$
Ni (0.72)	T(*) $a_1 = 4.71$ $a_3 = 3.12$	R(*) $a_1 = 6.13$ $\alpha = 33^\circ 36'$	R(*) $a_1 = 6.46$ $\alpha = 33^\circ 20'$	R(*) $a_1 = 6.92$ $\alpha = 32^\circ 40'$
Co (0.74)	T(*) $a_1 = 4.69$ $a_3 = 3.19$	R(*) $a_1 = 6.16$ $\alpha = 33^\circ 26'$	H(*) $a_1 = 3.68$ $a_3 = 6.12$	H(*) $a_1 = 3.96$ $a_3 = 6.65$
Zn (0.74)	T(*) $a_1 = 4.71$ $a_3 = 3.13$	R(*) $a_1 = 6.31$ $\alpha = 34^\circ 48'$	H $a_1 = 6.64$ $a_3 =$	H $a_1 = 4.25$ $a_3 = 6.54$
Fe (0.76)	T(*) $a_1 = 4.67$ $a_3 = 3.30$	R(*) $a_1 = 6.20$ $\alpha = 33^\circ 33'$	H(*) $a_1 = 3.74$ $a_3 = 6.17$	H(*) $a_1 = 4.04$ $a_3 = 6.75$
Mn (0.80)	T(*) $a_1 = 4.86$ $a_3 = 3.28$	R(*) $a_1 = 6.20$ $\alpha = 34^\circ 45'$	H(*) $a_1 = 3.82$ $a_3 = 6.19$	H(*) $a_1 = 4.16$ $a_3 = 6.82$
Cd (0.97)	C(*) $a_1 = 5.40$	R(*) $a_1 = 6.23$ $\alpha = 36^\circ 2'$	R(*) $a_1 = 6.63$ $\alpha = 34^\circ 42'$	H(*) $a_1 = 4.24$ $a_3 = 6.84$

continúa

... sigue

TABLA XI
Celdas de dihaluros RX_2

	F_2	Cl_2	Br_2	I_2
Ca (0.99)	C(*) $a_1 = 5.45$	O(*) $a_1 = 6.24$ $a_2 = 6.43$ $a_3 = 4.20$	O(*) $a_1 = 6.55$ $a_2 = 6.88$ $a_3 = 4.34$	H(*) $a_1 = 4.48$ $a_3 = 6.96$
Sr (1.13)	C(*) $a_1 = 5.78$	C(*) $a_1 = 7.00$	O $a_1 = 9.20$ $a_2 = 11.42$ $a_3 = 4.30$	
Eu (1.12)	C(*) $a_1 = 5.80$	O $a_1 = 8.91$ $a_2 = 7.50$ $a_3 = 4.49$		
Pb (1.20)	C(*) $a_1 = 5.94$	O $a_1 = 9.03$ $a_2 = 7.61$ $a_3 = 4.52$	O $a_1 = 9.52$ $a_2 = 8.04$ $a_3 = 4.72$	H(*) $a_1 = 4.50$ $a_3 = 6.86$
Ba (1.35)	C(*) $a_1 = 6.19$	O $a_1 = 9.33$ $a_2 = 7.82$ $a_3 = 4.70$	O $a_1 = 9.84$ $a_2 = 8.25$ $a_3 = 4.95$	O $a_1 = 10.57$ $a_2 = 8.86$ $a_3 = 5.27$

Los radios iónicos de los cationes divalentes están en Å y de acuerdo con los valores reportados por: "Cristales iónicos, defectos reticulares y no estequiométricos" N.N.Greenwood, 1970, Editorial Alhambra S.A., Madrid.

v) Varillas de nucleación para $MX:R^{2+}$

Con los valores que el modelo predice para cada sistema y después de confrontar con evidencia experimental directa (rayos X y microscopía electrónica de transmisión), puede afirmarse que $N=2$ hace muy probable la existencia de la fase de Suzuki, siempre que tal N esté en alta prioridad respecto a otros valores (sólo se incluyeron N dentro de un 20 %, según (2.2)).

La Tabla XII presenta el conjunto de valores N que satisfacen las condiciones (2.2) y (2.3), dentro de una tolerancia del 20%, para cada sistema de aleación. El primer entero corresponde al mejor ajuste en tamaño y los que le siguen disminuyen el grado de ajuste; se ha subrayado los enteros para los que \bar{R}_N es compatible con la celda RX_2 desde el punto de vista de simetría rotacional (apéndice A).

Con relación a la fase de Suzuki, sólo las varillas \bar{R}_2 , \bar{R}_6 y \bar{R}_{10} contienen una posición aniónica entre los cationes que definen \bar{R}_N , por lo que son sólo aquellas las compatibles con esta fase metastable. Las otras varillas, por el contrario, no favorecen la formación de la fase de Suzuki.

Dado que este estado de agregación ha recibido una atención mayor respecto a otras posibles, se ha incluido un símbolo en la Tabla XII según existan reportes de técnicas directas (rayos X y m.e.t.) acerca de la existencia (●) o no (○) de la fase de Suzuki en el sistema considerado.

Con objeto de incluir la mayor cantidad de información en la Tabla XII, para cada sistema de aleación se ha registrado, en el ángulo superior derecho, el tipo de celda del dihaluro de la impureza utilizada.

Actualmente se está trabajando en el IFUNAM un proyecto para discriminar si el criterio de ajuste de tamaño (condición (2.3)) es más importante que el angular o viceversa. Para ello se están creciendo cristales $KCl:Mg^{2+}$ y $KCl:Ca^{2+}$ que presentan ajuste de tamaño sólo para $N=2$ (varillas 100) aún cuando angularmente debiera favorecerse \bar{R}_3 ; se desea determinar la presencia de fase de Suzuki o algún precipitado con estructura cúbica.

Por otra parte, se están creciendo cristales $KCl:Sr^{2+}$ y $NaCl:Sr^{2+}$ que favorecen varillas \bar{R}_3 por tamaño, pero cabría considerar \bar{R}_2 por el hecho de que $SrCl_2$ posee celda cúbica. No obstante, los sistemas $NaCl: Mg^{2+}$, Fe^{2+} , Mn^{2+} y Cd^{2+} parecen favorecer el criterio de tamaño sobre el angular.

Después de revisar las predicciones del modelo y las evidencias experimentales correspondientes, se le consideró útil para establecer los posibles obstáculos que pudieran presentarse durante el deslizamiento de dislocaciones en el sistema $KCl: Eu^{2+}$. Tal tipo de "predicción" se plantea en la siguiente sección.

TABLA XII

(a)

Varillas de nucleación que predice el modelo para sistemas MX:RX₂

M = Li

	LcF		LcE		LcBn		LcI	
Mg ²⁺	3 <u>1</u> <u>2</u> ●	T	<u>3</u>	R	<u>1</u> 3 2	H	<u>1</u> 3 2	H
Ni ²⁺	3 <u>1</u> <u>2</u>	T	<u>3</u>	R	<u>3</u>	R	<u>3</u> 2	R
Co ²⁺		T	<u>3</u>	R	<u>1</u> 3 2	H	<u>1</u> 3 2	H
Zn ²⁺	3 <u>1</u> <u>2</u> ●	T	<u>3</u>	R	3	H	<u>1</u> 2	H
Fe ²⁺	3 <u>1</u> <u>2</u> ○	T	<u>3</u>	R	<u>1</u> 3 2	H	<u>1</u> 3 2	H
Mn ²⁺	3 <u>1</u>	T	<u>3</u>	R	<u>1</u> 3 2	H	<u>1</u> 3 2	H
Cd ²⁺	4 3	C	<u>3</u>	R	<u>3</u>	R	<u>1</u> 3 2	H
Ca ²⁺	4 3	C	3 3 1 (*)	O	<u>3</u> <u>3</u> <u>1</u> 2 4	O	<u>1</u> 3 2	H
Sn ²⁺	4	C	4 3	C	9 <u>6</u> 4 5 7	O		
Eu ²⁺	4	C	<u>6</u> 4 5 5 2 <u>3</u>	O				
Pb ²⁺	4	C	<u>6</u> 4 7 5 5	O	<u>6</u> 4 5	O	<u>6</u> 4 7 5 2	H
Ba ²⁺	5 4	C	7 5 <u>6</u> 4 2	O	<u>6</u> 7 5 4 2	O	<u>6</u> 4 7 5 2	O

(*) Una repetición del valor N implica que la celda RX₂ presenta dos aristas de distinta magnitud que satisfacen la condición (2.3) para dicho valor de N.

TABLA XII

(b)

Varillas de nucleación que predice el modelo para sistemas MX:RX₂

M = Na

	NaF		NaCl		NaBr		NaI	
Mg ²⁺	<u>2 1 3</u>	T	<u>2 3</u> ●	R	<u>2 1 3</u>	H	<u>2 1 3</u>	H
Ni ²⁺	<u>2 5 3</u>	T	<u>2 3</u>	R	<u>2 3</u>	R	<u>2 3</u>	R
Co ²⁺		T	<u>2 3</u>	R	<u>2 1 3</u>	H	<u>2 1 3</u>	H
Zn ²⁺	<u>2 1</u>	T	<u>3 2</u>	R	<u>3 2</u>	H	<u>2 1 3</u>	H
Fe ²⁺	<u>2 1 3</u> ●	T	<u>2 3</u> ●	R	<u>2 1 3</u>	H	<u>2 1 3</u>	H
Mn ²⁺	<u>1 2 3</u>	T	<u>2 3</u> ●	R	<u>2 1 3</u>	H	<u>2 1 3</u>	H
Cd ²⁺	<u>3 2</u>	C	<u>3 2</u> ●	R	<u>3 2</u>	R	<u>2 1 3</u>	H
Ca ²⁺	<u>3 2</u>	C	<u>1 3 3 2 2</u> ○	O	<u>1 3 3 2 2</u>	O	<u>1 2 3</u>	H
Sn ²⁺	<u>3 4</u>	C	<u>3 4</u>	C	<u>1 7 5 8 4</u>	O		
Eu ²⁺	<u>3 4</u>	C	<u>5 1 4 3</u>	O				
Pb ²⁺	<u>3 4</u>	C	<u>5 4 6 3 1 2</u>	O	<u>5 2 4 3 1</u>	O	<u>1 2 3</u>	H
Ba ²⁺	<u>4 3</u>	C	<u>4 6 5 3 2 1</u> ○	O	<u>4 5 6 3 1 2</u>	O	<u>4 5 6 3 1</u>	O

TABLA XII

(c)

Varillas de nucleación que predice el modelo para sistemas MX:RX₂

M = K

	KF		KCL		KBt		KI	
Mg ²⁺	<u>2 1</u>	T	2	R	<u>2 1</u>	H	<u>2 1</u>	H
Ni ²⁺	<u>2 1</u>	T	2	R	2	R	2	R
Co ²⁺		T	2	R	2	H	2	H
Zn ²⁺	<u>2 1</u>	T	2	R	2	H	<u>2 1</u>	H
Fe ²⁺	<u>2 1</u>	T	2	R	2	H	2	H
Mn ²⁺	<u>2 1</u>	T	2	R	<u>2 1</u>	H	<u>2 1</u>	H
Cd ²⁺	<u>2</u>	C	2	R	2	R	<u>2 1</u>	H
Ca ²⁺	<u>2</u>	C	<u>2 2 1</u>	O	<u>2 2 1</u>	O	<u>2 1</u>	H
Sn ²⁺	1 3	C	3 1	C	<u>6 4 1 3</u>	O		
Eu ²⁺	<u>2 3</u>	C	<u>4 1 3 2</u>	O				
Pb ²⁺	<u>3 2</u>	C	<u>3 1 4</u>	O	<u>3 1 4</u>	O	<u>2 1</u>	H
Ba ²⁺	<u>3 2</u>	C	<u>3 5 1 5</u>	O	<u>3 5 1 5</u>	O	<u>1 4 1 5</u>	O

TABLA XII

(d)

Varillas de nucleación que predice el modelo para sistemas MX:RX₂

M = Rb

	RbF		RbCl		RbBr		RbI	
Mg ²⁺	<u>1 2</u>	T	2	R	2	H	2	H
Ni ²⁺	<u>2 1</u>	T	2	R	2	R	2	R
Co ²⁺		T	2	R	2	H	2	H
Zn ²⁺	<u>2 1</u>	T	2	R	2	H	<u>2 1</u>	H
Fe ²⁺	<u>1 2</u>	T	2	R	2	H	2	H
Mn ²⁺	<u>2 1</u>	T	2	R	2	H	2	H
Cd ²⁺	<u>2</u>	C	2	R	2	R	<u>2 1</u>	H
Ca ²⁺	<u>2</u>	C	<u>2 2 1</u>	O	<u>2 2 1</u>	O	<u>2 1</u>	H
Sn ²⁺	<u>2</u>	C	2 3	C	<u>6 4 5 3 1</u>	O		
Eu ²⁺	<u>2 3</u>	C	<u>1 3 3 4 2</u>	O				
Pb ²⁺	<u>2 3</u>	C	<u>4 1 3 3 2</u>	O	<u>4 1 3 3 2</u>	O	<u>2 1</u>	H
Ba ²⁺	<u>2 3</u>	C	<u>4 1 3 2</u>	O	<u>1 1 3 3</u>	O	<u>3 1 4</u>	O

Para los casos de CsF, con estructura NaCl, se tienen valores de N igual a 1 hasta Fe²⁺, para Mn²⁺ N = 1, 2 y de ahí en adelante N = 2

vi) "Evidencias en contra" del modelo.

La Tabla XII solamente incluye las evidencias experimentales de carácter directo (rayos X y microscopía electrónica de transmisión) con relación a la existencia (●) o inexistencia (○) de la fase de Suzuki en el sistema $\text{MX}:\text{R}^{2+}$. Incluir también las evidencias de tipo indirecto podría falsear cualquier conclusión en torno a la factibilidad del modelo.

A manera de ejemplo de evidencia directa consideremos el sistema $\text{NaCl}:\text{Ca}^{2+}$. En 61, Suzuki (Suzuki, 1958) reporta solamente la presencia de precipitados en forma de plateletas y orientados según los planos {111} y {310} y no observó una superred como lo asociada a la fase de Suzuki. Además, este autor reconoce explícitamente la necesidad de una mayor evidencia experimental para asegurar la orientación {310}.

De acuerdo con nuestro modelo, este sistema ofrece coincidencia de celdas en las varillas definidas por $N = 1,3,3,2,2$, según la condición (2.2). Esto implica que las varillas \bar{R}_2 , sólo por tamaño, son dos veces más favorables que las \bar{R}_2 . Es decir, existen dos aristas de la celda ortorrómbica de CaCl_2 que ofrecen un mejor ajuste con alguna dirección \bar{R}_3 .

La Tabla VIII muestra que tanto las varillas \bar{R}_1 como \bar{R}_3 son ejes de zona de planos {111} por lo que el modelo se ve favorecido según esta evidencia. No así para las plateletas {310}, las cuales tienen como eje de zona a la varilla \bar{R}_2 . Más aún, Yacamán y Bassett (1976) decoraron con oro las caras {100} de cristales recién clivados de $\text{NaCl}:\text{Ca}^{2+}$, después de haber sido sometidos a un calentamiento; aceptando que la impureza difundía a la superficie y generaba sitios de mayor energía respecto al resto, consideraron que el oro decoraba, por adsorción, la morfología de los precipitados. Encontraron varillas con dirección $\langle 310 \rangle$ y las identificaron como traza de las plateletas {310} sobre los planos {100} observados.

Conviene entonces detenemos en estas "evidencias" y analizar la posibilidad de reinterpretarlas según el modelo de coincidencia.

Respecto al trabajo de Suzuki podemos mencionar dos aspectos:

1) la estructura NaCl no puede dar señal de difracción asociada a planos de índices mixtos (pares y nones), condición que presentan las placas {310} propuestas por Suzuki, así como las plateletas {100}, {110}, {210} asociadas a \bar{R}_1 y/o \bar{R}_3 y que no aparecen;

2) el criterio de identificación de índices, basado en distancias interplanares, da una diferencia de 0.08 \AA entre $\{310\}$ y $\{311\}$. Un replanteamiento en la asignación índices requiere la consideración de orientaciones relativas entre las diferentes señales de difracción, por lo que aquí sólo podemos mantener abierta la posibilidad de que el trabajo de Suzuki no descarta al modelo.

Con respecto al trabajo de Yacamán y Bassett, basta observar que cada plano $\{310\}$ deja traza $[310]$ en sólo una pareja de planos: (001) , mientras que $\{311\}$ lo hace en dos parejas: (100) y (001) , de manera que una traza $\langle 310 \rangle$ es dos veces más probable que sea evidencia de plateleta $\{311\}$ que de $\{310\}$. Así, las evidencias "en contra" en NaCl:Ca no parecen ser serias.

2.2 OBSTACULOS MECANICOS "ESPERADOS" PARA KCl:Eu^{2+}

En un sistema bifásico en el que una de ellas se encuentra en baja concentración (menor a 0.01 en volumen), es posible considerar a ésta como un conjunto de partículas finamente dispersas, capaces de obstaculizar el deslizamiento de una dislocación que se mueve por acción de un campo externo.

La naturaleza y relaciones cristalográficas matriz-partícula permiten agrupar las interacciones dislocación-partícula en dos casos límites:

- (i) la partícula es impenetrable por la dislocación, así que no es cortada ni deslizada en la forma en que lo ha sido la matriz (Figuras # 2.6 a,b y c);
- (ii) la partícula es penetrada por la dislocación, provocando que una parte de aquélla y la matriz sufran juntas el deslizamiento asociado al paso del defecto lineal (Figuras # 2.6 d,e y f).

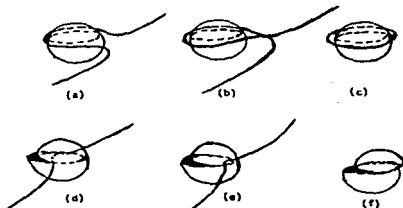


Figura # 2.6 (a)-(c) Aspecto secuencial del mecanismo de Orowan para partículas u obstáculos muy rígidos. (d)-(f) Aspecto secuencial del mecanismo de corte para obstáculos o partículas "suaves".

En el primer caso la dislocación, obligada por el esfuerzo, se curva alrededor de la partícula y sigue hacia adelante, como se muestra en las figuras # 2.6 a, b y c. Alrededor de la partícula queda un rizo de dislocación que separa el área desplazada en la matriz y el área inalterada del obstáculo. Este mecanismo recibe el nombre de quien lo sugirió inicialmente: *Orowan (1948)*.

Las figuras # 2.6 d, e y f muestran el otro caso posible, que puede ocurrir sólo bajo la condición especial de una interfaz partícula-matriz de tipo coherente. De esta manera, la interfaz no presenta ninguna discontinuidad geométrica en el arreglo atómico, de modo que un átomo en la superficie de separación no distingue entre sus primeros vecinos quienes pertenecen a la matriz y quienes están de lado de la partícula.

Podemos encontrar entonces tres tipos de obstáculos (*Gerold, 1979*):

- (i) coherentes: partículas que poseen únicamente interfaces coherentes con la matriz; generalmente presentan forma esférica o cúbica;
- (ii) parcialmente coherentes: precipitados que muestran una interfaz coherente y una incoherente; en el caso en que poseen forma laminar o de placa, la interfaz coherente es paralela a la plateleta, mientras que la intercara incoherente es normal a aquélla;
- (iii) incoherentes: partículas que presentan interfaces incoherentes o sólo semi-coherentes (desajustes geométricos aliviados con la presencia de dislocaciones).

Es claro que las intercara coherentes y semi-coherentes requieren de condiciones de coincidencia importantes entre orientaciones de matriz y partícula. Además, son este tipo de precipitados los que son susceptibles de sufrir procesos de corte al paso de la dislocación, mientras que los incoherentes comúnmente son evitados mediante el mecanismo de *Orowan*.

Con lo aquí expuesto, el sistema $KCl:Eu^{2+}$ es susceptible de analizarse mecánicamente para identificar respuesta mecánica asociada a obstáculos incoherentes o coherentes, según el modelo de la sección anterior.

Staplen-Damm y Dubiel (1980), determinaron, por densitometría, la variación del parámetro de red de KCl por la adición de Eu^{2+} , hasta concentraciones de 350 ppm. Obtuvieron un valor máximo de -4.8×10^{-4} para el cociente $\Delta a/a$ por lo que podemos considerar que la condición (2.2) es suficiente para determinar las varillas de nucleación. Según la Tabla XII(c), las varillas más importantes corresponden a $N=4$, 1 y 3, cada una de las cuales genera plateletas {111}; la fase de Suzuki ($N=2$) es poco probable por la presencia

y competitividad de las otras varillas, que permiten suponer plateletas {100} (N=4 y N=1), {110}, {210}, {311}, {531} (N=3).

Acceptando la posibilidad de estas etapas de agregación, debiera esperarse que una técnica experimental suficientemente "fina" pudiera registrar una señal por cada obstáculo :

- 1) dipolos Impureza-Vacancia catiónica;
- 2) plateletas {111} asociadas a 3 familias de varillas de nucleación;
- 3) plateletas {100} asociadas a 2 familias de varillas de nucleación;
- 4)- 7) plateletas {110}, {210}, {311}, {531} correspondientes a sólo una varilla;
- 8) disolución de impureza EuCl_2 , cuando la agregación haya superado el tamaño crítico de las fases metastables coherentes y ocurra la precipitación asociada al estado de equilibrio, según el diagrama de fases.

Se puede entonces esperar que la cedencia distinga entre obstáculos puntuales (dipolos I-V) que puedan estar fijos (bajas temperaturas) o lo suficientemente móviles para reorientarse y reducir la interacción con la dislocación viajera en condiciones de temperatura mayor; entre plateletas que forman "partículas" coherentes en forma laminar y sujetas a un proceso de corte por parte de la dislocación y finalmente, entre precipitados incoherentes EuCl_2 en los que opere el mecanismo de Orowan.

Debemos buscar entonces las condiciones que garanticen una población inicial de obstáculos mayoritariamente formada por dipolos (cristales templados, siempre que no esté rebasada en mucho la solubilidad), para posteriormente "permitir" la agregación a través de un tratamiento de recocido y poder seguir la cedencia durante dicho proceso.

Para asegurar la existencia de tal espectro de obstáculos en el sistema $\text{KCl}:\text{Eu}^{2+}$, procedimos a obtener cristales con diferentes concentraciones de impureza, a analizar las diferentes "señales" emitidas por fotoluminiscencia según el tratamiento térmico y a registrar la cedencia.

2.3 CRISTALES DE $\text{KCl}:\text{Eu}^{2+}$

Los cristales fueron obtenidos en forma análoga a los cristales puros (véase la sección 1.4a). Para fines de impurificación, fue necesario reducir, primeramente, EuCl_2 a partir de $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, siguiendo la técnica descrita por Cooley y Vost (1946). Se agregó la impureza en mg de EuCl_2 por gramo de cristal KCl. Aquella no se encuentra distribuida homogéneamente,

haciendo necesario determinar la concentración de Eu^{2+} en diferentes zonas del cristal. La Figura # 2.7 muestra los valores promedios encontrados en diferentes zonas del cristal # 511 (N° asignado por el laboratorio de Crecimiento de Cristales del IFUNAM), preparado para una concentración cercana a 200 ppm.

Es fácil apreciar la variación en la concentración de impureza a lo largo de la dirección de crecimiento, siendo mayor en la zona que solidificó al final. El método de determinación de la concentración fue desarrollado por *Hernández y col.* (1979); emplea la técnica de absorción óptica en cristales recién templados y da una estimación de la concentración total de impureza, es decir, incluye dipolos y agregados; además, fue calibrada respecto a la técnica de absorción atómica y no es destructiva.

También puede apreciarse en la Figura # 2.7 que en los casos en que se requieren varias muestras con concentraciones iguales o similares, es conveniente utilizar sólo una zona del cristal, perpendicular a la dirección de crecimiento.

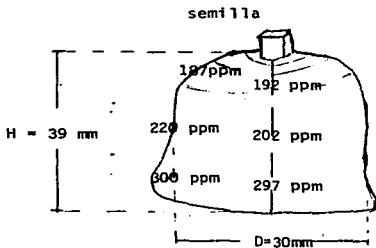


Figura # 2.7 Distribución de la impureza de Eu^{2+} en el cristal de KCl # 511: 80 g KCl + 160 mg EuCl_2 ; presión de argón seco = 100 Torr. Peso final 53.5 g.

2.4 OBSTACULOS "OBSERVADOS" EN KCl:Eu^{2+} POR TÉCNICAS ÓPTICAS

Las propiedades ópticas de los sólidos se determinan por la respuesta de sus electrones ante una radiación incidente. Las técnicas ópticas han resultado de gran utilidad en el estudio de la agregación de impurezas divalentes en cristales iónicos, debido a que una gran cantidad de ellas poseen niveles electrónicos en la brecha energética entre las bandas de valencia y conducción, dando lugar a absorción y emisión en sólidos originalmente transparentes y no radiativos.

La configuración electrónica del europio corresponde a una capa 4f incompleta, con un estado base $4f^7$ ($^8S_{7/2}$). Estos electrones 4f se ven apantallados de los efectos de campos externos gracias a la presencia de los electrones en las capas 5s y 5p.

Para el caso del ión divalente Eu^{2+} , *McClure y Kiss* (1963) establecieron que el espectro de absorción de este ión consistía de dos bandas anchas en la región del ultravioleta. *Reisfeld y Glasner* (1963) obtuvieron los espectros de absorción y fluorescencia en KCl:Eu^{2+} y asociaron la absorción a las transiciones del estado base $4f^7$ a los estados excitados $4f^6 5d^1$.

Quando el ión Eu^{2+} se agrega como impureza al cristal, generalmente se incorpora sustituyendo al catión de la matriz y queda sujeto a la acción del campo cristalino, cuya simetría depende por lo general de la estructura de la red. Para un cristal KCl, el campo cristalino posee simetría cúbica en el sitio de la impureza y su acción rompe la degeneración quinaria del nivel de energía d, provocando un nivel doblemente degenerado e_g y otro, t_g , con degeneración de orden 3. La separación entre ellos la determina la intensidad de la interacción alrededor del catión de impureza y se designa por la expresión $10 Dq$. La Figura # 2.8 presenta el espectro de absorción para un cristal KCl: Eu^{2+} con una concentración de 450 ppm.

Hernández y col. (1980, 1981) realizaron un estudio sistemático de las propiedades ópticas del ión Eu^{2+} en varios halogenuros alcalinos y encontraron que la absorción de KCl:Eu^{2+} mostraba una banda de baja energía, extendida desde 320 a 440nm, centrada en 343 nm y con una estructura escalonada característica y estable a temperaturas tan altas como la ambiente. Determinaron también que la banda de alta energía, centrada en 243 nm, no poseía tal tipo de estructura a menos que se disminuyera la temperatura.

Estimaron un valor $10 D_q = 11,997 \text{ cm}^{-1}$ y establecieron que estas características de la absorción eran poco sensibles al estado de agregación de la impureza, es decir, no variaban de manera significativa con el tratamiento térmico de los cristales estudiados.

Además, aprovechando la inexistencia de estructura en la banda de alta energía, *Hernández y col.* (1979) desarrollaron un método no destructivo para medir la concentración de impureza en el cristal. Calibraron su método con los resultados de absorción atómica para las mismas muestras y pudieron generar valores confiables de la concentración de Europio en matrices de KCl, NaCl y RbCl.

En el presente estudio, se utilizó este método para cristales que habían sido previamente calentados a 500°C durante una hora y templados a temperatura ambiente. Los espectros de absorción se obtuvieron con un espectrofotómetro Perkin Elmer -Coleman EPS-5T de doble haz de registro.

Por otra parte, dado que la absorción no es sensible al estado de agregación, se utilizaron los espectros fotoluminiscente para una energía de excitación constante, $\lambda = 350 \text{ nm}$ que sí muestran alteraciones durante los tratamientos térmicos de templado y recocido.

López y col. (1980) analizaron en detalle la luminiscencia de KCl: Eu^{2+} monocristalino y excitado con luz de 350 nm . Observaron diferentes espectros de emisión según los cristales estuvieran recién templados o hubieran sido recocidos. Las muestras templadas mostraron una banda de emisión con máximo en 419 nm . En contraste, para muestras que tras su crecimiento habían sido almacenadas durante 5 años a temperatura ambiente, la banda de emisión presentaba un máximo a 427 nm , en muestras con una concentración de 270 ppm .

Si los cristales envejecidos a temperatura ambiente, se calentaban en el intervalo entre $90 - 150^\circ\text{C}$, el máximo de la emisión se empezaba a mover de 427 nm a 419 nm . Descompusieron los espectros de emisión en términos de las bandas de 419 y 427 nm y obtuvieron un acuerdo razonable para suponer que la fase precipitada en KCl poseía una resolución térmica tan estrecha como el intervalo $90-150^\circ\text{C}$.

Respecto a la banda de 419 nm , estos autores establecieron que su intensidad no era proporcional al número de dipolos I-V, pues mientras las muestras templadas desde 600°C a temperatura ambiente, no mostraban altera

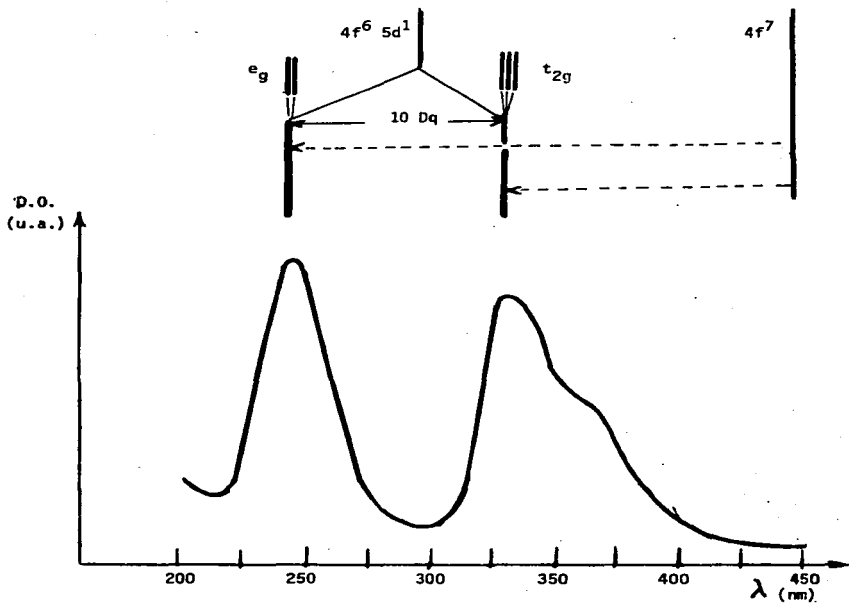


Figura # 2.8 Espectro de absorción óptica de $KCl:Eu^{2+}$ (210 ppm) templado desde $500^\circ C$ a temperatura ambiente. Se indican los niveles energéticos asociados al rompimiento de degeneración del estado $4f^6 5d^1$ por la acción del campo cristalino (intensidad medida por el valor $10 Dq$).

ciones en intensidad y ancho de la banda de 419 nm, para tiempos tan grandes como 1000 hr, la señal de Resonancia Paramagnética Electrónica asociada al dipolo I-V decaía en un 10 %.

En una extensión al trabajo anterior *Rubio y col. (1981)* encuentran que para recocidos a temperaturas mayores de 100°C, es posible nuclear otras fases precipitadas adicionales. En semejanza a las observaciones realizadas en el sistema NaCl:Eu^{2+} y descomponiendo los espectros de emisión para diferentes tiempos de recocido a 200°C, en muestras de 270 ppm, concluyen la existencia de las siguientes bandas:

- i) 410 nm , asociada al cloruro de Europio, EuCl_2 ,
- ii) 419 nm , asociada a dipolos I-V y "primeros agregados" ,
- iii) 427 nm , asociada, tentativamente a un precipitado tipo fase de Suzuki,
- iv) 439 nm y 478 nm, asociadas a plateletas {111} y {310} (?)

A este respecto y con base en el modelo de fases precipitadas de la sección 2.1, consideramos que estas señales corresponden a los valores de N obtenidos por la condición (2.2) para el sistema KCl:Eu^{2+} :

- i) 410 nm , dihaluro, cuando el ajuste o coincidencia de aristas se pierde por el tamaño tan grande del precipitado;
- ii) 419 nm, correspondiente al valor $N = 1$ (dipolos y plateletas {110});
- iii) 427 nm, precipitado asociado a $N = 4$ (plateletas {100});
- iv) 439 nm y 478 nm , asociadas a plateletas {111} (presentes por las coincidencias para $N = 4, 1$ y 3) y a cualquiera de las otras plateletas correspondientes a R_3 : {210}{311} o {531} pero no la {310} .

En el estudio presente, se seleccionaron cristales KCl:Eu^{2+} con impureza catiónica de 200 ppm; los recocidos se realizaron a 200°C después de haber templado a la muestra desde 500°C hasta temperatura ambiente.

Los espectros de emisión se obtuvieron a temperatura ambiente, con excitación de 350 nm y empleando un espectrómetro de fluorescencia Perkin Elmer modelo 650-10 S con lámpara de Xenón de 150 W. La resolución en todas las medidas es 2 nm o mejor.

Las Figuras # 2.9 a), b), c), d) y e) muestran los aspectos del espectro de emisión de muestras templadas (500°C) y recocidas a 200°C durante 0.25, 59, 275, 426 y 1276 hrs respectivamente.

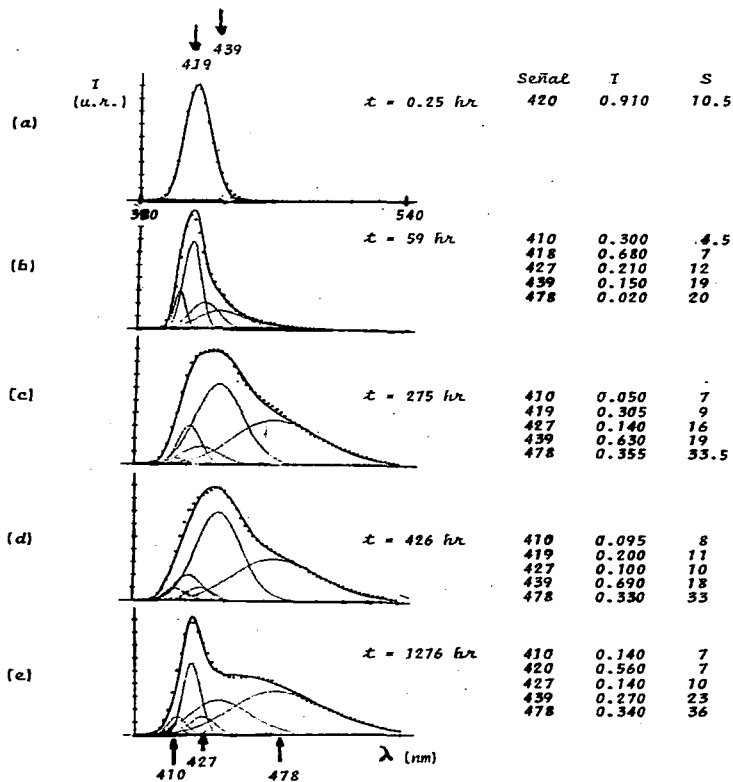


Figura # 2.9 Espectros de emisión de KCl:Eu^{2+} (200 ppm) templadas desde $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ y recocidas a $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante el tiempo t . Se declaran las intensidades I y semianchos S de las gaussianas asociadas a estados de agregación.

Con cada espectro de emisión se muestran las "señales" (gaussianas) componentes respectivas. En todos los casos la descomposición se hizo man teniendo constantes las posiciones de los centros en 410, 419, 427, 439 y 478, con tolerancias de 1 nm; se variaron los valores de intensidad y seriancho y se trató de utilizar el número mínimo de señales o curvas componentes.

En las Figuras # 2.9 , la ordenada se expresa en unidades relativas, por lo que no pueden hacerse estimaciones cuantitativas y absolutas sobre las concentraciones de los estados de agregación.

De manera cualitativa es posible apreciar la evolución de las señales ópticas conforme transcurre el tiempo de recocido. En particular, puede apreciarse que la plateleta correspondiente a 439 nm es predominante en los espectros de 275 y 426 hrs, pero a medida que continúa el recocido, se incrementa la población de la plateleta asociada a 478 nm y persiste la señal asociada a dipolos I-V, en 419 nm, seguramente como una manifes tación de la condición de solubilidad de equilibrio para $KCl: Eu^{2+}$ a 200 °C.

En este sistema, nos inclinamos a asociar la señal de 478 nm a plate letas {111} por ser comunes a las varillas de nucleación R_4 , R_1 y R_3 , mientras que las plateletas {210}, {311} y {531} son propias sólo de R_3 .

Los planos {111}, por ser los más compactos, son los más lejanos entre sí en el conjunto mencionado, de manera que a pesar de verse muy favorecida la probabilidad de nucleación en ellos, se requiere un conjunto con siderable de tales planos para dar una señal suficientemente intensa en la emisión. Debiera esperarse que esta señal fuera la última en aparecer y cre cer durante las primeras etapas de agregación, tal como se comporta la emisión a 478 nm.

En la sección 2.5 se aborda el estudio del efecto de estas etapas de agregación en el endurecimiento del cristal.

2.5 CEDENCIA EN $KCl: Eu^{2+}$

El propósito de un estudio mecánico en este tipo de sistemas es la obtención de una correlación entre los estados de agregación de la impureza y el endurecimiento que provocan.

De acuerdo con la Tabla XII c) , el sistema $KCl:Eu^{2+}$ presenta 4 direcciones posibles para las varillas de nucleación, por lo que es de esperarse un espectro amplio de obstáculos al deslizamiento de dislocaciones, según el tratamiento térmico a que se sometan los cristales.

Los estudios mecánicos realizados por *Sill y Martin (1977)*, en este mismo sistema, pueden servir como referencia en algunos aspectos del análisis de la cedencia, sin embargo, desde nuestro punto de vista, hay que señalar como importante el que no establecieron una caracterización detallada del estado de agregación y en su proceso de crecimiento cristalino utilizaron directamente el compuesto $EuCl_3$, incluyendo así otros posibles estados de agregación, distintos a los obtenidos en nuestras muestras.

Dada la diversidad de obstáculos esperados y registrados en las observaciones luminiscentes, se procuró "aislar" o favorecer la población de algún(os) estado(s) de agregación particular y determinar el nivel de endurecimiento asociado.

Con este fin se utilizaron tres tipos de muestras:

- i) cristales recién templados, asociados a una población mayoritaria de dipolos I-V aislados entre sí, o bien, que conservan características individuales a pesar de estar apareados con otro dipolo;
- ii) cristales templados y posteriormente recocidos durante tiempos diferentes, en condiciones que permitieron asociar señales luminiscentes propias a etapas de agregación (i.e., plateletas);
- iii) cristales recién crecidos, sin tratamiento térmico subsecuente ("as grown") y que exhiben la presencia de un conjunto grande de agregados.

Los procedimientos de preparación, tratamiento térmico y ensayo mecánico de las muestras fueron descritos en 1.4 c), d) y e).

A continuación presentamos los resultados mecánicos obtenidos y su análisis o discusión se aborda en la sección 3.2, después de haber hecho referencia a los avances teóricos en este tipo de estudios.

a) Cedencia como función de la concentración total de impureza.

El obstáculo mejor caracterizado hasta ahora es el llamado dipolo I-V, el cual crea un campo de distorsión con simetría ortorrómbica. El eje [011] del dipolo intersecta una de las posibles direcciones de deslizamiento de una dislocación contenida en un plano (011). Así, el campo elástico, generado por el defecto, puede interactuar con el campo de la dislocación móvil, ya sea de carácter de borde o de tornillo, provocando un efecto endurecedor. Este obstáculo puede ser reorientado de manera que disminuya la energía de interacción (efecto Snoek), sin embargo, tal proceso requiere de una movilidad del dipolo propia de un mecanismo activado térmicamente. En condiciones de temperaturas bajas, la movilidad no permite una reorientación del defecto y el endurecimiento puede exhibir un comportamiento distinto.

Ante esta situación, se procedió a "aislar" al dipolo como estado mayoritario de la impureza catiónica y se deformó al cristal a dos temperaturas distintas: 294°K y 78°K (Figura # 2.10).

La generación de dipolos aislados se procuró mediante un calentamiento de 1 hora a 510°C y un templado subsecuente, colocando las muestras sobre una placa de cobre a temperatura ambiente. La concentración de la impureza se determinó previamente, utilizando el método de Hernández y col. (1979) para la señal de absorción de alta energía:

$$c(\text{ppm}) = 13.6 \times \frac{2.303 \times D.O.}{\text{espesor}(\text{cm})}$$

Los ensayos mecánicos se realizaron a compresión, empleando la máquina Instron 1230 del IFUNAM, con una rapidez de cabezal igual a 0.05 cm/min.

La señal luminiscente correspondió a un espectro de emisión del tipo de la Figura # 2.9 a), por lo que se consideró que la población mayoritaria de obstáculos estaba constituida por dipolos I-V.

La Figura # 2.10 muestra los resultados obtenidos, en los que se ha añadido la respuesta mecánica asociada a cristales recién crecidos, en los que la agregación de las impurezas ha reducido significativamente la concentración total de dipolos, seguramente hasta un valor cercano a su estado de equilibrio.

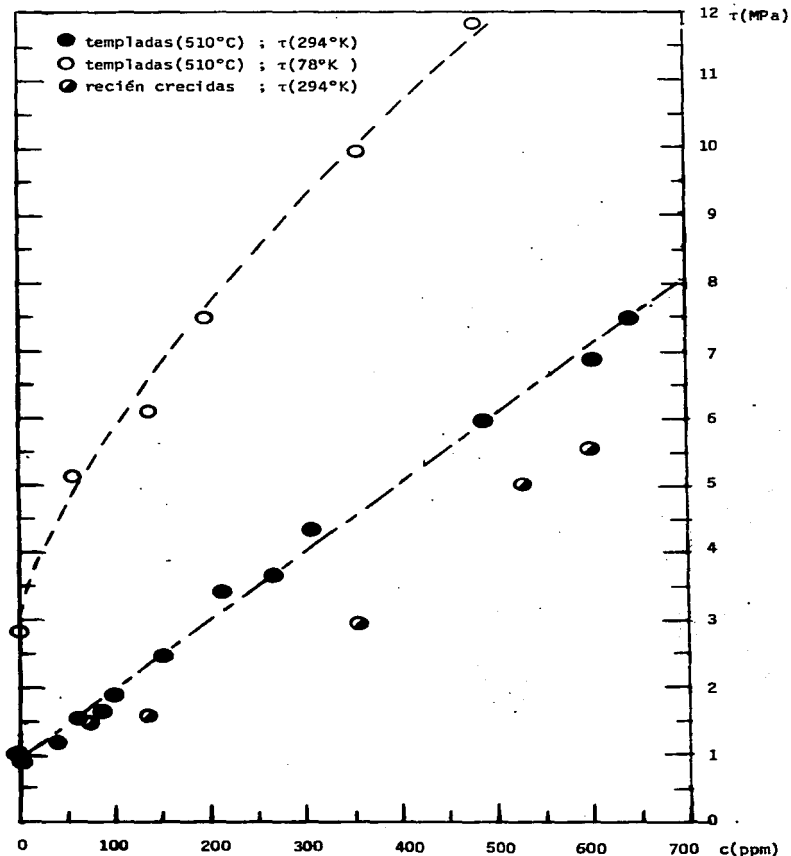


Figura # 2.10 Dependencia de la cedencia con la concentración de impurezas en KCl:Eu^{2+} , para diferentes temperaturas de ensayo y tratamientos térmicos.

Los valores de concentración que aparecen en el eje de las abscisas corresponden a porcentajes en peso, microgramos de Eu por gramo de cristal de KCl. Para obtener el porcentaje atómico, se debe multiplicar por 0.49, que representa el cociente del peso molecular de KCl (74.56) y el peso atómico del Europio (151.36). Este se indicará con la notación c_{at} .

La ordenada representa el esfuerzo de corte τ_c a la cedencia, para cristales recién crecidos (●) y deformados a temperatura ambiente; cristales recién templados desde 510°C y comprimidos a temperatura ambiente (●), así como los ensayados a temperatura de nitrógeno líquido o 77°K (○).

En todos los casos, la determinación de la concentración de impureza se realizó en cristales "gemelos" a las probetas de ensayo mecánico, es decir, de la misma zona de las muestras clivadas y, en los casos que así lo permitieron, directamente en las probetas de ensayo. Antes de cada determinación del contenido de impureza, la muestra se mantuvo una hora a 510°C y se templó a temperatura ambiente.

Los resultados de compresión a temperatura ambiente para muestras templadas, exhiben una dependencia lineal con la concentración c (ppm) :

$$\tau_c = (0.95 + 0.01 c) \text{ MPa} ; (r = 0.998) \quad \dots(2.11)$$

Una dependencia lineal, como la aquí obtenida, está en acuerdo con los resultados de *Sill y Martin* (1977), quienes estudiaron el endurecimiento en cristales templados desde 650°C y con concentraciones entre 40 y 420 ppm.

Para cristales recién crecidos, sin tratamiento térmico posterior, se observa un nivel de endurecimiento menor al de los cristales templados desde concentraciones mayores a 100 ppm aproximadamente, sugiriendo que a temperatura ambiente ya se ha rebasado la solubilidad y, en consecuencia, ha disminuido la concentración de dipolos respecto al valor que poseen las muestras recién templadas para una misma concentración total de impureza.

En estos ensayos a temperatura ambiente se observó que alterar la rapidez de cabezal en un factor 2 (de 0.05 a 0.10 cm/min), no provoca un cambio en la pendiente $\tau_c(c)$. En cambio, para velocidades de cabezal más pequeñas (2×10^{-4} cm/seg), *Sill y Martin* encontraron que duplicar la velocidad de cabezal altera la pendiente en un factor 3.

Para la deformación a 77°K de cristales recién templados se obtuvo:

$$\log \tau_c = 0.02 + 0.39 \log c ; (r = 0.991) \quad \dots(2.12)$$

Sin embargo, un ajuste lineal $\tau = A + B c^n$, con $n=0.39$, predice un valor de cedencia de -0.23 MPa para el cristal puro. Otros ajustes, que dieron mejor coeficiente de regresión, fueron:

$$\tau = 1.47 + 0.46 c^{1/2} \quad (r=0.993) \quad \dots(2.13)$$

$$\tau = 2.97 + 0.14 c^{2/3} \quad (r=0.996) \quad \dots(2.14)$$

Debido a que los ajustes se realizaron sin usar el dato experimental $\tau_0 = 2.85$ MPa, éste puede utilizarse como criterio para establecer que la expresión (2.14) describe apropiadamente la fenomenología de la cedencia a bajas temperaturas.

b) Cedencia como función de la temperatura

Si bien este efecto está bien caracterizado en monocristales puros, no sucede así para el caso de cristales con impurezas divalentes, en el que ocurren dos situaciones extremas: una solución sólida con dipolos I-V y la coexistencia minoritaria de éstos con precipitados. Respecto al primer caso, la Figura # 2.11 esquematiza una curva τ -T para cristales impuros (línea con trazo continuo) y puros (punteada). La región I corresponde al intervalo de temperaturas bajas y refleja el endurecimiento asociado a Peierls e independiente de las impurezas presentes. El régimen II se extiende hasta temperaturas cercanas a la ambiente. En esta zona se considera que el endurecimiento es el resultado de las interacciones elásticas de corto alcance entre las

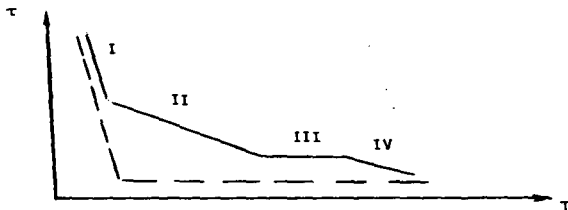


Figura # 2.11 Representación esquemática del comportamiento τ -T para cristales iónicos con impurezas divalentes en solución (dipolos I-V). La línea punteada se refiere a cristales puros (Skrotzki y Haasen, 1987).

dislocaciones móviles y el campo de esfuerzos alrededor de los dipolos fijos. Alrededor de la temperatura ambiente y por encima de ella aparece la zona III, en la que la dureza se asocia al mecanismo Snoek, que involucra la reorientación de los dipolos elásticos en el campo de esfuerzos de las dislocaciones. En esta región la cedencia es independiente de la temperatura y varía linealmente con la concentración de los dipolos.

A mayores temperaturas, cercanas a 500°K, se observa una disminución en el endurecimiento aún cuando este comportamiento no es del todo general, como es el caso de NaCl:Eu²⁺, en que la cedencia vuelve a elevarse (Orozco y col., 1984).

Con relación al endurecimiento provocado por los agregados y precipitados de la impureza, los estudios son menos concluyentes, debido principalmente a la dificultad para caracterizar adecuadamente el espectro de obstáculos.

En el presente trabajo se decidió estudiar el comportamiento τ -T para concentraciones de 200 y 350 ppm (en peso), que exhiben espectros de emisión sensibles a un recocido a 200°C después de ser templados desde 510°C, en que muestran una emisión característica de dipolos I-V (Figuras # 2.9).

Para los cristales de 200 ppm, se utilizaron las instalaciones de O.S.U.* con la limitante de que el diseño experimental permitía sólo tres puntos fríos: 0°C (hielo), -70°C (hielo seco) y -190°C (nitrógeno líquido).

El estudio de la cedencia en cristales de 350 ppm se realizó en las instalaciones del Departamento de Óptica y Estructura de la Materia, de la Universidad Autónoma de Madrid (U.A.M.), España, gracias a la participación de Eligio Orozco durante su estancia en esa universidad. Las características y diseño particulares de las adaptaciones realizadas a la máquina Instron, modelo de mesa, empleada en la U.A.M., pueden consultarse en el trabajo de Zaldo (1984).

En ambos casos se empleó una rapidez de cabezal de 0.05 cm/min. La compresión se realizó a lo largo del eje <001> y los resultados se muestran en la Figura # 2.12. Los cristales fueron previamente templados desde una temperatura cercana a 500°C, lo que permite suponer una población mayoritaria de obstáculos tipo dipolo I-V.

* Oklahoma State University

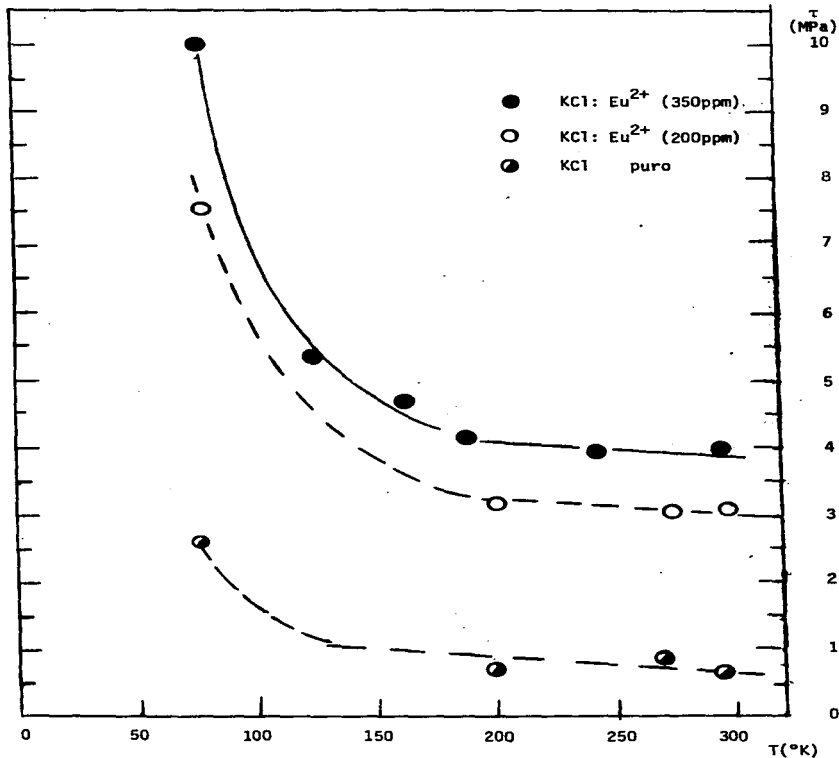


Figura # 2.12 Cedencia como función de la temperatura de ensayo para tres concentraciones distintas de cristales templados desde 510°C.

La Figura # 2.13 muestra, en cambio, la dependencia de la cedencia con la temperatura a la que se realizó la deformación de cristales en los que la agregación ya se ha iniciado.

En todos los casos, después de templar la muestra desde 500°C a temperatura ambiente, la temperatura de recocido del envejecimiento fue de 200°C. Se presentan 5 tiempos de envejecimiento para cristales con 350 ppm de impureza y sólo uno para muestras con 200 ppm. Para temperaturas bajas, las muestras con tiempos grandes de envejecimiento muestran un ablandamiento como resultado de la reducción en la concentración de dipolos I-V aislados, mientras que a temperaturas cercanas a la ambiente prácticamente el endurecimiento es insensible al estado de agregación, con excepción de las muestras de 350 ppm de impureza y envejecimiento cercano a 200 hr a 200°C.

Con objeto de establecer de manera más precisa las consideraciones anteriores, se realizaron los ensayos de compresión a temperatura ambiente para 350 y 200 ppm como función del tiempo de recocido a 200°C. Además, se siguió el endurecimiento a 77°K para un envejecimiento a 200°C de los cristales con 350 ppm. Nuevamente, conviene aclarar que los estudios para C=350 ppm fueron realizados por E. Orozco en las instalaciones de la U.A.M., España.

La Figura # 2.14 reúne los resultados experimentales de este estudio. Puede apreciarse que a temperatura ambiente, efectivamente la cedencia es insensible al estado de agregación de la impureza en las muestras de 200 ppm, estados de agregación detectados a través de los espectros de emisión sirilares a los mostrados en las Figuras # 2.9.

Por otra parte, para las muestras con 350 ppm deformadas a temperatura ambiente, se observa un notable ablandamiento para tiempos de recocido del orden de 100 horas. En las tres curvas, se aprecia un endurecimiento máximo en tiempos muy pequeños de recocido. Este comportamiento también lo presentan los resultados de Sill y Martín (1977) y Suszynska y col. (1979) para recocidos a 737°C y 700°C respectivamente. Endurecimiento asociado a las primeras etapas de agregación pero que la señal luminiscente no puede discriminar de la correspondiente al dipolo.

En la sección 3.2 se presenta un análisis de estos resultados y la manera como pueden inferirse algunos aspectos de la solubilidad del sistema a partir del comportamiento mecánico de las muestras recocidas.

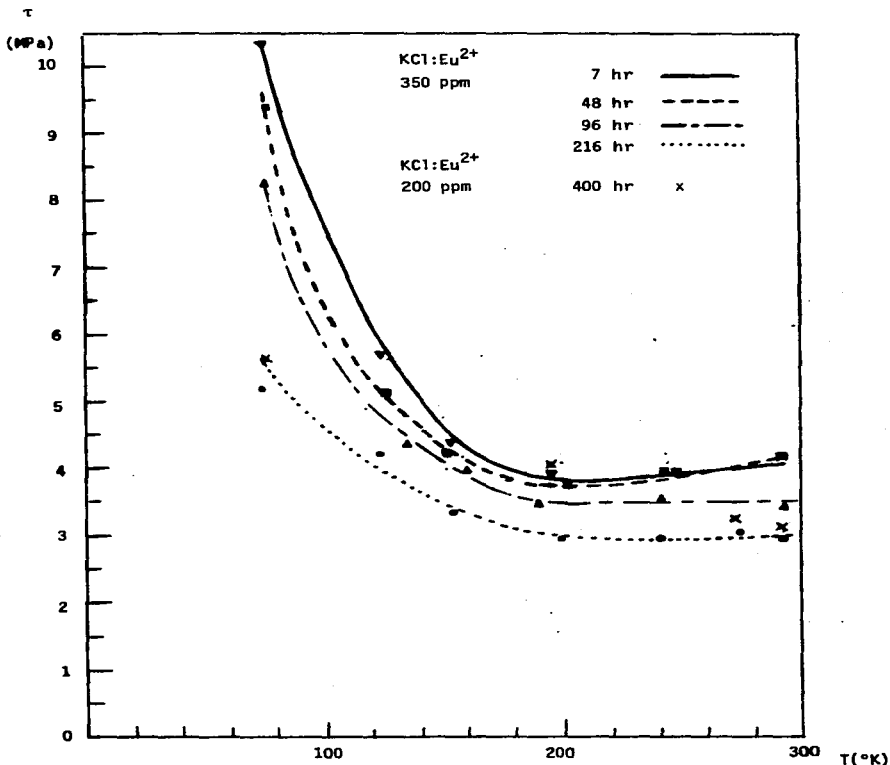


Figura # 2.13 Esfuerzo de cedencia τ como función de la temperatura de ensayo en muestras templadas desde 510°C y recocidas a 200°C durante diferentes tiempos.

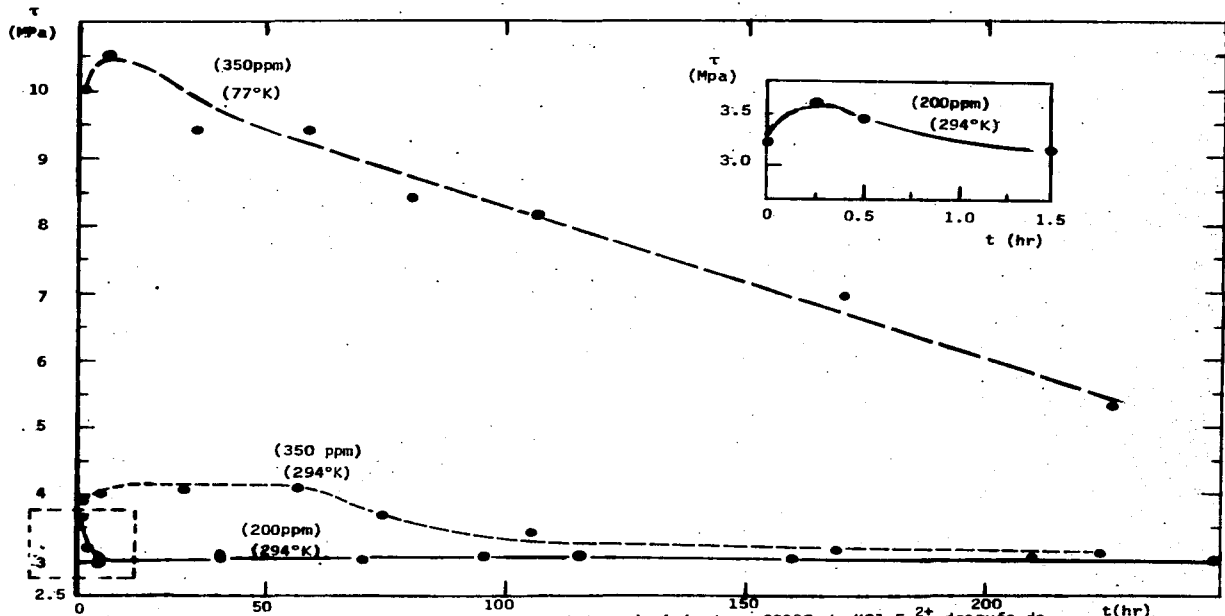


Figura # 2.14 Cedencia como función del tiempo de envejecimiento a 200°C de KCl:Eu²⁺ después de templado desde 500°C. El recuadro es una amplificación de la curva para 200 ppm a tiempos muy cortos.

CAPITULO 3

ANALISIS DEL ENDURECIMIENTO

Los modelos utilizados para explicar el endurecimiento, el esfuerzo de cedencia, en sistemas que presentan solución y/o precipitación, se dividen en dos categorías:

- a) Modelos atórmicos. En ellos se considera el problema de la "liberación" o paso de dislocaciones a través de arreglos de obstáculos puntuales "infinitamente duros" y dispersos al azar sobre el plano de deslizamiento; la dislocación supera los obstáculos mediante el mecanismo de Snoek (caso presente), de Orowan o alguna variante de éstos.

Este tipo de modelos conducen a una relación geométrica entre el esfuerzo σ y $1/L^*$, donde L^* es una longitud característica de la malla de obstáculos, tal como la distancia entre barreras más cercanas en el plano de deslizamiento.

Debido a que tales modelos no pueden explicar la dependencia del esfuerzo con la temperatura, su aplicación se restringe a aquellas regiones en que la cedencia es insensible a la temperatura del ensayo mecánico, tal como la zona III de la Figura # 2.11 y que experimentalmente se obtuvo en el presente trabajo, según la Figura # 2.12.

- b) Modelos térmicos. Implican la existencia de barreras que pueden superar se por la ayuda de activación térmica para el movimiento de las dislocaciones. Al aplicar un esfuerzo τ sobre la dislocación, ésta se presiona contra las barreras energéticas de los obstáculos. Sus alturas u_c están distribuidas estadísticamente y están determinadas primeramente por la naturaleza del obstáculo. En segundo lugar, las alturas se ven alteradas por el campo local de esfuerzos que actúa alrededor de las dislocaciones ancladas. De esta forma existirá un espectro en los tiempos de espera que debe permanecer una dislocación o segmento de ella para superar el obstáculo por activación térmica:

$$\tau^* = \frac{1}{v_D} \exp(u^*/kT) \quad \dots(3.1)$$

en la que t^* representa el tiempo de espera del segmento de dislocación anclada, ν_D es la frecuencia de Debye, k la constante de Boltzmann, T la temperatura y u^* el valor de la altura "crítica".

Para KCl en particular, la frecuencia de Debye es $\nu_D = 5 \times 10^{12} \text{ seg}^{-1}$, $(k/h)\nu_D, \nu_D = 230^\circ\text{K}$. Así, en caso de que los saltos atómicos den lugar a una deformación plástica apreciable, los tiempos de espera deberán ser del orden de segundos o minutos y en consecuencia, sólo podrán ser superadas aquellas barreras con alturas menores o iguales a u^* :

$$u^* \approx m k T, \quad m = 33 \quad \dots (3.2)$$

Las configuraciones de obstáculos con alturas apreciablemente menores a u^* serán transparentes para fines de endurecimiento, mientras que aquellas que excedan una cierta altura permanecerán sin activarse, "congeladas", y no podrán incluirse entre las causantes de la plasticidad (Felltham, 1974).

Este tipo de modelos son aplicables a la región II de la Figura # 2.11, obtenida en el caso presente en la Figura # 2.12.

La sección 3.1 reúne de manera más amplia el desarrollo de las teorías de endurecimiento por solución-precipitación. Con base en ellas se analizan las curvas experimentales obtenidas, pudiendo establecer algunas características específicas de los obstáculos encontrados en KCl:Eu²⁺ (sección 3.2).

La sección 3.3 ofrece una alternativa para determinar la solubilidad en este sistema, compatible con los resultados mecánicos, "sugerida" por ellos y determinada por resonancia paramagnética electrónica (RPE).

En la sección 3.5 se aborda el problema de promediar la presencia de diferentes obstáculos para explicar los valores de cedencia del material.

3.1 ENDURECIMIENTO POR SOLUCION Y PRECIPITACION

El primer paso para endurecer un material puro por medio de aleación, consiste en formar una solución sólida con los átomos de impureza. El endurecimiento por solución se definirá según el incremento del esfuerzo de cedencia como consecuencia de la presencia de los átomos extraños.

Una segunda etapa de endurecimiento consiste en sobresaturar la solución sólida y utilizar un tratamiento térmico adecuado, o envejecimiento, que provoque la precipitación de una segunda fase debida al exceso de soluto. Este proceso se conoce como endurecimiento por envejecimiento o precipitación. El comportamiento en detalle de un sistema de aleación varía de uno a otro, particularmente con relación a la estructura y morfología de los precipitados y su relación con la estructura de la matriz.

En la sección 2.1 se ha presentado un modelo para suponer la existencia de algunas orientaciones relativas y coherencias entre matriz y precipitados, con objeto de enfrentar una solución general al problema del endurecimiento de halogenuros alcalinos por la presencia de impurezas divalentes.

Un siguiente paso consiste en caracterizar la cedencia del material para diferentes tratamientos térmicos y relacionar tal comportamiento con los estados de agregación de la impureza.

Una teoría de dislocaciones que pretenda abordar el problema del endurecimiento por solución y/o precipitación debe afrontar tres problemas:

- i) calcular las interacciones entre un átomo extraño (o un precipitado particular) y una dislocación sobre su plano de deslizamiento;
- ii) superponer estadísticamente las fuerzas de varios átomos de impureza (varios precipitados) en el entorno de una dislocación flexible y obtener un promedio para la fuerza resistiva que siente la dislocación, por unidad de longitud;
- iii) calcular la velocidad de la dislocación considerando la fuerza resistiva promedio, el esfuerzo aplicado y las fluctuaciones térmicas.

Con este esquema, presentamos un breve resumen de los conceptos más relevantes en cada uno de estos aspectos.

1) Interacción dislocación-obstáculo.

Según la estructura y orientación del obstáculo con respecto al sistema activo para el deslizamiento de la dislocación, es necesario considerar tres tipos de interacción:

- a) Elástica.- Originada por sustituir un volumen Ω del cristal matriz por el obstáculo. La diferencia de tamaños da lugar a un campo de distorsión o deformación ϵ_{ij}^T capaz de interaccionar con el campo de esfuerzos asociado a la dislocación σ_{ij}^T dando lugar a una energía de interacción E^{pe} (pe = paraelástica) definida por la relación de Eshelby (1961):

$$E^{pe} = - \iiint \sigma_{ij}^T \epsilon_{ij}^T dv \quad \dots(3.3)$$

Además, el obstáculo puede presentar alteraciones en los módulos elásticos a su alrededor, creando así una interacción dielástica por desajustes en los módulos elásticos.

Si designamos por η y ξ las variaciones en los cambios macroscópicos que producen los defectos en los módulos de corte, G, y de compresión K ($\eta = d \ln G/dc$; $\xi = d \ln K/dc$), la energía de interacción dielástica E^{de} se expresa (Haasen, 1971) de la siguiente manera:

$$E^{de} = \iiint (\eta w_1 + \xi w_2) dv \quad \dots(3.4)$$

siendo w_1 y w_2 las densidades de energía de la dislocación asociadas a sus campos de corte y dilatación respectivamente (Nabarro, 1967).

Una vez calculada la energía de interacción elástica para la dislocación y obstáculo de interés, puede entonces definirse una fuerza resistiva al deslizamiento:

$$F_j = - \frac{\partial E}{\partial x_j} \quad \dots(3.5)$$

x_j representa la dirección normal a la línea de la dislocación y contenida en el plano de deslizamiento, por lo que cada obstáculo representa, desde el punto de vista elástico, una barrera energética para el paso de la dislocación. El diagrama F_j vs x_j , o simplemente perfil F-x, caracte-

teriza a la interacción o al obstáculo en términos de la fuerza máxima $F_{\text{máx}}$ que éste ofrece al deslizamiento, así como el alcance w de la fuerza resistiva y que permiten clasificar a los obstáculos en duros o suaves y en puntuales o "extendidos" respectivamente.

La Figura # 3.1 muestra perfiles F - v normalizados, para la interacción de una dislocación de borde en KCl con dipolos I-V orientados en las diferentes direcciones $\langle 110 \rangle$ que interfieren con el deslizamiento (Souillard y Veysiere, 1983), cuando $\vec{E} = \vec{k}$ y $\vec{v} = \vec{i}$.

b) Eléctrica.- La evidencia de la existencia de carga eléctrica en dislocaciones en halogenuros alcalinos, hace prever la existencia de una interacción entre aquéllas y los obstáculos que poseen una carga neta.

Los dipolos I-V han recibido especial atención para la estimación de la interacción eléctrica y su efecto en el perfil $F(x)$ elástico. Los trabajos de Frank (1968) y Haasen (1974) han resaltado la importancia de la interacción electrostática en el caso de dislocaciones de borde contenidas en planos $\{001\}$ y $\{111\}$. Mitchell y Heuer (1977) encontraron que el efecto de impurezas aliovalentes en un cristal iónico, en cuanto a su endurecimiento, es mayoritariamente de origen elástico debido a que la interacción electrostática considerada genera un endurecimiento mucho menor al observado experimentalmente.

Sin embargo, para cualquier otro obstáculo deberá identificarse primero su estructura y carga neta a fin de estimar la interacción.

c) Química.- Esta interacción se fundamenta en la posible nucleación de los precipitados sobre las fallas de apilamiento, limitadas por dislocaciones parciales, y reduciendo así la energía asociada al defecto superficial. Esta situación obligaría a la dislocación a viajar junto con esta "atmósfera" (atmósfera de Suzuki), provocando implícitamente un anclaje (Suzuki, 1957).

Los cálculos de Hoagland y col. (1976) sobre la estructura del corazón de una dislocación en halogenuros alcalinos, permiten afirmar que no se favorece la disociación de dislocaciones sobre planos $\{110\}$, por lo que el deslizamiento en sistemas primarios no queda sujeto a esta clase de interacción.

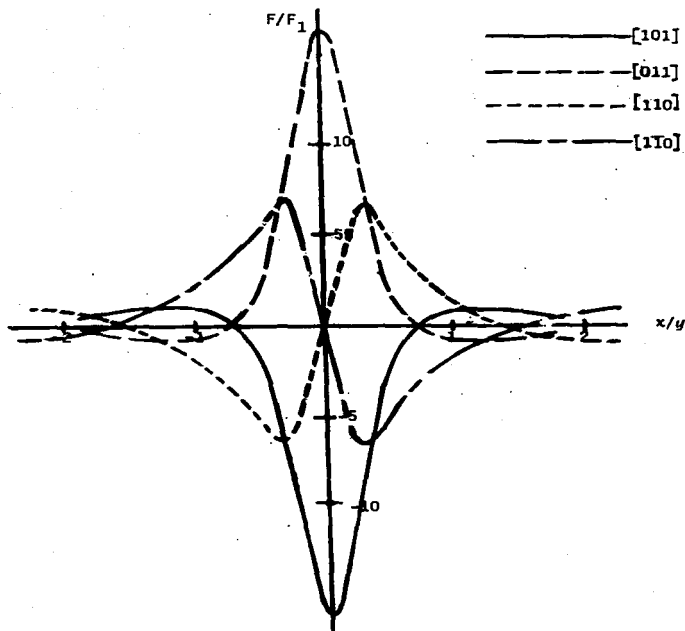


Figura # 3.1 Perfil $F(x) \rightarrow x$, en coordenadas normalizadas, para la interacción entre una dislocación de borde y dipolo I-V con diferentes orientaciones posibles, en una matriz de KCl (Soullard y Veyssiere, 1983).

ii) Movimiento de dislocaciones a través de una distribución de obstáculos

Comúnmente, la cedencia se define como el esfuerzo necesario para provocar un valor umbral y convencional de deformación plástica, sin embargo, en los modelos que abordan el problema del deslizamiento de una dislocación a través de un plano poblado de obstáculos, la cedencia se define como el esfuerzo mínimo necesario para que la dislocación pueda atravesar el plano en consideración (Foreman y Makin, 1966, 1967; Kocks, 1967; Kham y col., 1972).

A temperatura de 0°K , la superación del obstáculo por la dislocación debe realizarse exclusivamente por efecto del trabajo mecánico debido al esfuerzo externo aplicado. Mientras mayor sea la temperatura, mayor será la ayuda que puedan prestar las fluctuaciones térmicas a la superación de la barrera energética ($F-x$).

Consideraremos primeramente las ideas asociadas a una superación meramente mecánica.

Mott y Nabarro (1948) abordaron el problema de endurecimiento por envejecimiento de metales debido a la presencia de solutos sustitucionales. En su análisis, determinaron que sólo las dislocaciones de borde eran efectivas para incrementar el esfuerzo de cedencia y llegaron a una expresión entre el valor del esfuerzo y la concentración de impureza, independiente del espaciado entre los obstáculos. Resultado que era contrario a la evidencia experimental que mostraba que para partículas incoherentes la cedencia dependía proporcionalmente al inverso de la distancia entre partículas. Aún más, si se consideraba una distribución al azar de las partículas, el efecto neto sobre la dislocación completa sería cero, es decir, no se explicaría el endurecimiento. Fueron ellos mismos, quienes propusieron la idea de que la dislocación no debía considerarse rígida sino flexible y su movimiento entonces sería el resultado de deslizamientos locales o por segmentos, independientemente del resto de la dislocación. De manera análoga con la tensión superficial, Mott y Nabarro introducen el concepto de tensión lineal Γ para una dislocación, es decir, ésta línea tenderá siempre a acortar su longitud para reducir su energía.

Dan para Γ un valor aproximado $\Gamma = Gb^2$, en el que G es el módulo de corte y b la magnitud del vector de Burgers de la dislocación.

Así, una dislocación curva no puede estar en equilibrio mecánico a menos que se encuentre afectada por un esfuerzo. Si τ representa el esfuerzo necesario para mantener en equilibrio a un segmento de dislocación con radio de curvatura λ , es fácil mostrar (Honeycombe, 1974) que se satisface la relación:

$$\tau = \frac{G b}{\lambda} \quad \dots(3.6)$$

El hecho de que el radio de curvatura de una dislocación sea inversamente proporcional al esfuerzo actuante, ayuda a explicar el efecto de la dispersión (distribución más fina) del precipitado, pues al reducirse la distancia entre partículas de segunda fase, se limita el valor máximo de λ y mientras más pequeño sea este valor, mayor será el esfuerzo necesario para que la dislocación pueda avanzar.

Fue Friedel (1964) quien primero introdujo conceptos estadísticos elementales al problema del deslizamiento de la dislocación en presencia de obstáculos puntuales. Conforme el esfuerzo aplicado disminuye, se incrementa el radio de curvatura de los arcos de la dislocación anclada en los obstáculos. Consecuentemente, la longitud promedio de la cuerda subtendida por el arco de dislocación entre obstáculos vecinos, l , aumenta conforme se reduce el esfuerzo. Friedel estimó la influencia de este efecto según la expresión (3.7):

$$l = (2\Gamma a^2 / \tau cb)^{1/3} \quad \dots(3.7)$$

en la que Γ representa la tensión lineal de la dislocación, a^2 es el área por átomo de matriz en el plano de deslizamiento, τ es el esfuerzo de corte aplicado, b el vector de Burgers y c es la concentración de defectos puntuales expresada en fracción atómica. a^2/c representa entonces el área que debe barrer una dislocación por cada uno de los obstáculos que encuentra sobre el plano de deslizamiento.

En ausencia de activación térmica (0°K), son dos los modelos más aceptados para el tratamiento estadístico del movimiento de la dislocación en presencia de una distribución de obstáculos. Modelos que presentamos a continuación.

a) Teoría de Fleischer para el endurecimiento por solución

Fleischer (1961, 1964) consideró que el deslizamiento de la dislocación estaba controlado por los átomos de impureza (u obstáculos puntuales) próximos a ella por ambos lados. En ausencia de esfuerzo de corte externo, la dislocación adoptaría una posición de fuerza neta total nula, según los diferentes perfiles $F-x$ de los obstáculos distribuidos alrededor de la dislocación. Conforme se aplica un esfuerzo de corte, la dislocación se enfrenta en varios de sus segmentos a una resistencia característica de cada obstáculo, separado uno de otro por el valor promedio ℓ .

Al aumentar el valor del esfuerzo de corte, ℓ modifica su valor hasta que la dislocación siente la fuerza máxima del perfil $F-x$ en cada uno de los obstáculos que toca ($T = 0^\circ K$), fuerza que una vez superada le permitirá moverse libremente. Así, cuando se alcanza el esfuerzo de cedencia, se cumple la condición:

$$\tau_c b \ell(\tau_c) = F_{\max} \quad \dots(3.8)$$

Utilizando la expresión de Friedel para ℓ , según (3.7) se obtiene:

$$\tau_c = \left(F_{\max}^{3/2} / ba(2\pi)^{1/2} \right) c^{1/2} \quad \dots(3.9)$$

Los resultados de Fleischer se fundamentan en una interacción donde la dislocación toca a los obstáculos bajo condición de máxima fuerza resistiva, F_{\max} , o no los toca. En realidad existe una distribución de fuerzas actuando sobre la dislocación. La teoría de Fleischer no trata explícitamente la estadística de la interacción, en su lugar emplea cantidades ya promediadas desde un principio (τ_c , ℓ). Los cálculos computacionales de Foreman y Mahin (1966, 1967) y Kocks (1966) mostraron, sin embargo, que las relaciones (3.7) y (3.9) sí eran aplicables para el caso de obstáculos puntuales y "blandos" o poco rígidos.

Conviene establecer, en este momento, que la rigidez del obstáculo se define en términos del ángulo que deben arquearse los brazos de la dislocación anclada por el defecto, alrededor de éste, antes de que la línea corte o se libere del obstáculo. La Figura # 3.2 ilustra la configuración dislocación-obstáculo en la que la fuerza de resistencia de éste se ve alcanzada por el valor del esfuerzo de corte a través del efecto de la tensión

lineal. Si la dislocación corta al obstáculo o se libera de él cuando el ángulo entre sus brazos es ψ , entonces este parámetro define la rigidez del obstáculo. $\psi = 0$ implica un obstáculo infinitamente duro y deberá ser completamente rodeado por la dislocación para superarlo según el mecanismo de Orowan; en cambio $\psi = \pi$ nos indica un obstáculo muy blando o débil. En su trabajo, estos autores utilizaron la aproximación de tensión lineal, en la que $\Gamma = Gb^2/2$

Fuerza total ejercida por el obstáculo sobre la línea de dislocación:

$$F_o = G b^2 \cos \psi / 2 \quad \dots (3.10)$$

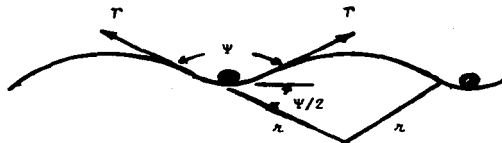


Figura # 3.2 Configuración dislocación-obstáculo en equilibrio inestable. La fuerza que ejerce el obstáculo sobre la dislocación corresponde al valor que en sentido opuesto ejerce el esfuerzo externo sobre la línea del defecto. Se ha utilizado un arreglo cuadrado de obstáculos.

b) Teoría de Labusch

Con anterioridad al problema mecánico, Labusch (1969) analizó el caso análogo del anclaje del flujo magnético en superconductores tipo II, debido a la presencia de obstáculos distribuidos al azar.

Respecto al problema del anclaje de las dislocaciones, consideró que la tensión lineal era la responsable de que la dislocación interactuara con un número mayor de obstáculos, dada su flexibilidad y una concentración de éstos mayor a la supuesta por Fleischer. En consecuencia, la fuerza resistiva que los obstáculos oponen simultáneamente a un segmento de dislocación no es igual a la simple suma de $F_{\text{máx}}$, que cada uno puede ofrecer,

Según el modelo, un segmento de dislocación queda sujeto a un número de interacciones con intensidad entre F y $F + dF$, definido por el término: $\bar{\rho}(F) dF$, en el que $\bar{\rho}(F)$ representa una función de distribución de los obstáculos.

En caso de conocerse el perfil de interacción $F(x)$, suponiendo a la dislocación a lo largo del eje Z y con plano de deslizamiento ZX , es posible redefinir la función de distribución $\bar{\rho}(F)$ en términos de una función de distribución $\rho(x)$, en la que x es la distancia obstáculo-dislocación proyectada sobre el plano ZX , y que permita realizar en forma equivalente un promedio sobre x en vez de hacerlo sobre F ($\bar{\rho}(F)dF = \rho(x)dx$).

En tanto el esfuerzo externo σ no genere una componente τ sobre el plano de deslizamiento, mayor al valor de cedencia τ_c , la condición de equilibrio mecánico debe garantizar que la fuerza promedio $\langle F \rangle$ que ejercen los obstáculos sobre un segmento unitario de dislocación sea igual a la fuerza por unidad de longitud que ejerce el esfuerzo externo:

$$\tau b = \langle F \rangle = \int \bar{\rho}(F) F dF = \int \rho(x) F(x) dx \quad \dots(3.11)$$

Luego entonces, el problema se reduce a encontrar una expresión para $\rho(x)$ que en condiciones de cedencia, $\rho_c(x)$, permita obtener la relación entre el esfuerzo de cedencia y la concentración de los obstáculos.

Para ello, Labusch (1970) considera el desplazamiento de una dislocación paralela al eje Z a lo largo de la dirección X , ocupando la posición 2 después de haber ocupado la posición 1, según la Figura # 3.3a en presencia de un obstáculo repulsivo situado en el origen de coordenadas.

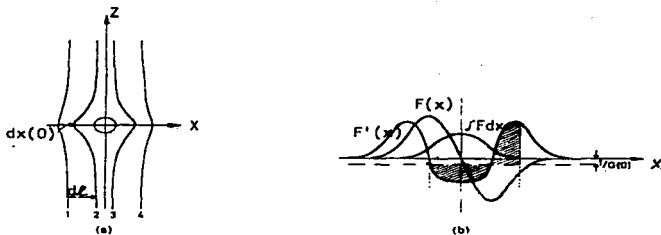


Figura # 3.3 a) Posiciones ocupadas por una dislocación actuada por un esfuerzo externo en dirección $+x$ en presencia de un obstáculo repulsivo situado en el origen del plano de deslizamiento (ZX) y actuando en dirección $-x$. b) Distribución asimétrica ρ respecto al perfil $F(x)$ de un átomo extraño. En el intervalo $x_1 < x < x_2$, definido por la construcción gráfica $\rho = 0$. (Haasen, 1979).

El desplazamiento de la dislocación en regiones lejanas al obstáculo es independiente de z e igual a $d\ell$. Conforme nos acercamos a $z=0$, a lo largo de la dislocación, el desplazamiento en x es una función de z , $dx(z)$. El contorno de la dislocación puede entonces escribirse en términos de una función que mida la "respuesta" o "retraso" de la línea debido a la acción de una fuerza puntual en $z=0$:

$$d\ell - dx(z) = G(z) dF = G(z) \frac{dF(x)}{dx} dx \quad \dots(3.12)$$

En $z=0$

$$d\ell - dx(0) = G(0) F' dx(0) \quad \dots(3.13)$$

$G(z)$ es la función que satisface la ecuación de equilibrio local para el contorno de la dislocación sujeta a un esfuerzo externo unitario y puntual $\delta(z)$, a una fuerza promedio de los obstáculos ($\alpha G(z)$) y a la fuerza restaurativa asociada a la tensión lineal de la dislocación y al radio de curvatura del defecto en el punto de interés:

$$\Gamma (d^2G/dz^2) - \alpha G(z) + \delta(z) = 0 \quad \dots(3.14)$$

$\alpha = \int \rho(x) \frac{dF'}{dx} dx$, representa la curvatura promedio del potencial de interacción del obstáculo (en caso de tratarse de una combinación de varios osciladores armónicos, α sería la constante k equivalente de un resorte).

La solución a la ecuación (3.14) es una función de Green de la forma:

$$G(z) = \frac{1}{2(\alpha\Gamma)^{1/2}} \exp(-(\alpha/\Gamma)^{1/2} |z|) \quad \dots(3.15)$$

En estado estacionario de superación de obstáculos para el esfuerzo de cedencia τ_c , la razón de densidades $\rho_c(0)$ de segmentos de dislocación que "esperan" frente al obstáculo y la densidad promedio $\bar{\rho}_c = c/a^2$ es el inverso de la razón de las velocidades en tales puntos (Haasen, 1978) es decir:

$$\rho_c(0)/\bar{\rho}_c = \bar{v}/v(0)$$

Así, derivando respecto al tiempo (3.13), se obtiene la expresión buscada para $\rho_c(x)$:

$$\rho_c(x) = \frac{c}{a^2} (1 + G(0)F'(x)) \quad \delta \quad \rho_c = 0 \quad \dots(3.16)$$

el valor nulo garantiza que la densidad de obstáculo, por definición no nula, no sea inconsistente para los casos en que $1 + G(0)F'(x)$ sea negativa.

Parece razonable que la pendiente del perfil $F(x)$ determine cuántas dislocaciones pueden detenerse en él. La Figura # 3.3 b muestra gráficamente la relación de ρ_c con el perfil y forma de la barrera de potencial. La región sombreada entre x_1 y x_2 marca la zona en que $\rho_c = 0$, de manera que $\int \rho_c(x) dx$ no se altere. Es esta asimetría en $\rho_c(x)$ la que ocasiona un valor no nulo de τ_c cuando se integra con un perfil simétrico en $F(x)$.

Si despreciamos el primer término de ρ_c en (3.16) obtenemos de la ecuación (3.11) y (3.15) la expresión:

$$\tau_c b = \frac{c}{a^2} \frac{1}{2(\alpha\Gamma)^{1/2}} \frac{1}{2} F_{\text{máx}}^2 \quad \dots(3.17)$$

con

$$\alpha = \frac{c}{a^2} \frac{1}{2(\alpha\Gamma)^{1/2}} \int_0^{F_{\text{máx}}} \frac{F}{3x} dF$$

Normalizando el valor de F por $F_{\text{máx}}$ y x por el alcance w del perfil $F(x)$ (w distancia del obstáculo al plano de deslizamiento), Labusch (1970) obtiene:

$$\tau_c b = \frac{F_{\text{máx}}^{4/3} w^{1/3}}{a^{4/3} \Gamma^{1/3} 2} \frac{1}{(4I)^{1/3}} c^{2/3} \dots (3.18)$$

con I igual a un número:

$$I = \int_0^1 \frac{\partial (F/F_{\text{máx}})}{\partial (x/w)} dF/F_{\text{máx}}$$

El haber despreciado el primer término en (3.16) limita la validez de (3.18) para los casos en que:

$$F_{\text{máx}} a^2 / T c w^2 \gg 4 I \dots (3.19)$$

es decir, soluciones relativamente diluidas y obstáculos no muy débiles. Labusch y Schwarz (1976) analizaron el efecto de obstáculos débiles no puntuales. Distinguieron entre obstáculos con espesor z_0 paralelo a la dirección de la dislocación y obstáculos con profundidad x_0 perpendicular a la dislocación en el plano de deslizamiento. Encontraron que en general z_0 no tiene ningún efecto, mientras que el efecto por x_0 se mide mediante un parámetro adimensional $n_0 = (x_0/a) (2cT/F_{\text{máx}})^{1/2}$.

Mediante cálculos computacionales, estos autores muestran que existe una transición continua entre los resultados de Fleischer para obstáculos puntuales ($n_0 \ll 1$) y los de Labusch para obstáculos extendidos. Ambas teorías aplicables a 0°K.

La teoría de Labusch permitió, por primera vez, calcular la superposición de fuerzas de diferentes obstáculos sobre una misma dislocación. Si cada uno se caracteriza por una densidad ρ_i , una concentración c_i y una fuerza máxima $F_{\text{máx}}^{(i)}$ con un valor idéntico de alcance w , entonces:

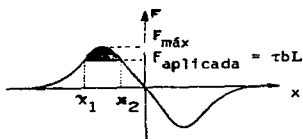
$$\tau_c b = \frac{w^{1/3}}{2(4I\Gamma)^{1/3} a^{4/3}} (c_1 F_{\text{máx}}^{(1)2} + c_2 F_{\text{máx}}^{(2)2})^{2/3} \dots (3.20)$$

c) La temperatura y la activación térmica en el deslizamiento

Para temperaturas no nulas, se observa que el esfuerzo de cedencia disminuye respecto al valor correspondiente a 0°K , $\tau_c(0)$. Esta reducción se atribuye al auxilio que ofrecen las fluctuaciones térmicas para la superación de la resistencia mecánica del obstáculo, el cual presenta una fuerza máxima de resistencia $F_{\text{máx}}$ con un valor mayor al esfuerzo aplicado.

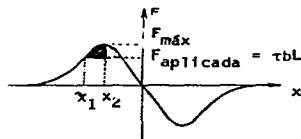
En condiciones de esfuerzo y temperatura constantes, se define una energía de activación en términos del perfil de interacción $F-x$ entre dislocación y obstáculo. Las Figuras # 3.4 representan en forma sombreada el área bajo la curva $F(x)$ que representa a la energía de activación Δg , según se adopte la convención de que la dislocación puede retroceder una vez superado el obstáculo (Fig. # 3.4 a) o no, en cuyo caso bastará "empujar" a la dislocación sólo hasta la posición de equilibrio inestable representado por $F_{\text{máx}}$ (Fig. # 3.4 b).

$$\Delta g = \int_{x_1}^{x_2} (F(x) - F_{\text{apl}}) dx \quad \dots(3.21)$$



(a)

con "retroceso"



(b)

sin retroceso

Figura # 3.4 Energía de activación (área sombreada) para la superación de un obstáculo por un segmento de dislocación. (a) aceptando la posibilidad de que la dislocación retroceda después de la superación. (b) negando un movimiento de retroceso de la dislocación.

Δg depende del esfuerzo aplicado que presiona a la dislocación en contra del obstáculo hasta x_1 con una fuerza total $F_{ap1} = \tau bL$, siendo L la longitud de dislocación entre dos obstáculos.

Si se incluye una forma explícita para $F(x)$ y se identifica el valor de Δg como mkT en la expresión (3.21), se obtiene una relación entre esfuerzo y temperatura. A manera de ejemplo, ilustraremos lo anterior con el cálculo realizado por *Soullard y Veysiere (1983)* al considerar la interacción entre dipolo y dislocación de borde, adoptando un perfil $F(x)$ tipo triangular. Previamente establecieron la condición de "no retroceso" en el movimiento de la dislocación, por lo que es posible hacer un cambio de variable independiente $x : x^*$ y los límites de la integral quedan así:

$$\Delta g = \int_0^{x_B^*} [F(x^*) - F_{ap1}] dx^* \quad \dots (3.22)$$

en donde x_B^* satisface la condición $F(x_B^*) = F_{ap1}$.

Estos autores parten del perfil triangular:

$$F(x^*) = F_0(1 - x^*/b) \quad \dots (3.23a)$$

$$\Delta g = \int_0^{x_B^*} F_0(1 - x^*/b) dx^* - \tau bLx_B^* \quad \dots (3.23b)$$

Utilizando la relación de Friedel entre τ y L (ec. 3.7), se obtiene:

$$\Delta g = x_B^* F_0 (1 - x_B^*/2b - (\tau/\tau')^{2/3}) \quad \dots (3.23c)$$

Por la definición de x_B^* se debe cumplir que:

$$F(x_B^*) = F_0(1 - x_B^*/b) = \tau bL \quad \dots (3.23d)$$

Al sustituir x_B^* en (3.23c) y reorganizando los términos, se llega a la ec.:

$$\Delta g = (F_0b/2) (1 - (\tau/\tau')^{2/3})^2 \quad \dots (3.23e)$$

Si se utiliza la expresión $\Delta g = mkT$ obtendremos la expresión buscada:

$$(\tau/\tau')^{2/3} = 1 - [T/T_c]^{1/2} \quad \dots (3.23f)$$

con $T_c = F_0b/2mk$ y τ' corresponde al valor del esfuerzo para $T=0^\circ K$.

Podría pensarse que T_c correspondería a la temperatura en que el esfuerzo de cedencia [es nulo], lo que debe recordarnos que los esfuerzos aquí considerados, corresponden a la componente térmica τ^* del esfuerzo de cedencia.

Aceptando una combinación lineal de las contribuciones térmica y atómica del esfuerzo de cedencia [Kocks, 1979]:

$$\tau = \tau^* + \tau_G \quad \dots(3.24)$$

la ecuación (3.23 f) involucra sólo los esfuerzos térmicos τ^* , por lo que debe escribirse correctamente en la siguiente forma:

$$(\tau^*/\tau_a^*)^{2/3} = 1 - (T/T_G)^{1/2} \quad \dots(3.25)$$

en la que T_G constituye el valor de la temperatura para la cual $\tau^* = 0$, es decir, el esfuerzo de cedencia deja de ser sensible a la temperatura y es igual a su componente atómico $\tau_a = \tau_G$, región III de la Figura # 2.11.

Así, T_G puede identificarse con el término T_0 mencionado en la Figura # 1.10 y τ_a^* corresponde al valor de cedencia que excede al componente atómico extrapolado a 0°K, o predicho por la teoría respectiva.

El trabajo de Ono (1968) hizo patente la posibilidad de obtener una misma relación, tipo (3.25), entre τ y T a pesar de utilizar diferentes perfiles $F(x)$ para la interacción entre el obstáculo y la dislocación.

Más aún, Souillard y Veyssière (1983) mostraron que era posible ajustar los datos experimentales del endurecimiento en LiF:Mg^{2+} a varias relaciones lineales, todas válidas estadísticamente, en diferentes diagramas $\tau^{p/q} - T^{1/2}$ (con $p < q$) y $1/2 - T^{2/3}$. De aquí establecieron que no bastaba un ajuste lineal en algunos de estos diagramas para esclarecer el perfil $F(x)$ que controlaba al endurecimiento. Propusieron entonces un criterio adicional: comparar el valor experimental de τ^* con el que predice cada una de las interacciones que ajustan bien los datos experimentales a una relación τ - T . Con esta condición extra la discriminación sobre $F(x)$ será más confiable.

Estos autores concluyeron que el esfuerzo de cedencia mostraba un comportamiento tal que permitía afirmar que la interacción predominante, para el caso en que los dipolos I-V constituyen el obstáculo mayoritario, se debía a las dislocaciones de borde (Figura # 3.1). Por tal razón, utilizaremos este resultado para el análisis del comportamiento de τ^* en los cristales de KCl:Eu^{2+} recién templados, en los que la mayor cantidad de obstáculos la constituyen los dipolos I-V.

Para estudios más específicos sobre el modelaje del paso de dislocaciones a través de una distribución de obstáculos, en presencia de activación térmica, se pueden consultar los trabajos de Gutmanas y Nadgoranyi (1969), Zaitsev y Nadgoranyi (1974), Schwarz (1980) y Schlipf (1982).

iii) Velocidad de la dislocación

En presencia de activación térmica y una vez considerado un perfil específico para la interacción dislocación-obstáculo, puede entonces expresarse la velocidad de la dislocación en términos de una frecuencia de salto ν y la distancia ℓ que avanza la dislocación entre saltos sucesivos y que depende de la estadística utilizada:

$$V = \nu \ell = \nu_0 \ell \exp \left(- \frac{1}{kT} \int_{x_1}^{x_2} (F(x) - \tau b L) dx \right) .$$

3.2 DISCUSION DE LOS RESULTADOS MECANICOS EN KCl:Eu²⁺

Para el análisis de los resultados de los ensayos mecánicos se consideraron separadamente las componentes térmica τ^* y aférmica τ_G o τ_a del esfuerzo de cedencia (ec. 3.24). La primera con relación a la información que ofrece sobre la interacción predominante entre obstáculo y dislocaciones y la segunda, en cuanto a las consideraciones que pueden inferirse sobre la solubilidad en el sistema.

La Figura # 3.5 reproduce los resultados de la Figura # 2.12. En ella se ha indicado explícitamente la descomposición del esfuerzo de cedencia:

$$\tau = \tau^* + \tau_G$$

la componente aférmica τ_G varía con la temperatura sólo a través de la variación respectiva del módulo de corte G .

A su vez, τ_G representa las interacciones de largo alcance entre las dislocaciones y los obstáculos, ya que las interacciones de corto alcance han sido superadas una vez que la energía térmica, kT_c , ha alcanzado el valor suficiente para garantizar la "transparencia" del perfil $F(x)$ del obstáculo existente.

Debido a que el cristal impuro, recién templado, contiene una población mayoritaria de dipolos I-V y primeros agregados en solución sólida (según la señal fotoluminiscente de la Figura # 2.9a), el valor τ_G refleja entonces la suma de sólo dos interacciones: aquella asociada a los dipolos y aquella que corresponde a la interacción dislocación-dislocación, como consecuencia de las dislocaciones presentes o introducidas durante el crecimiento y el tratamiento de templado. Sin embargo, como el cristal puro ha sido sujeto al mismo proceso de crecimiento y templado posterior, y como además sólo se deforma el cristal hasta el punto de cedencia, no es de esperarse que se introduzca un número importante de dislocaciones durante el ensayo, por lo que podemos identificar el esfuerzo de cedencia del cristal puro con aquel que pertenece a la interacción dislocación-dislocación:

$$\tau_G = \tau_{\text{dip}} + \tau_{\text{dis}} \quad ; \quad \tau_{\text{dis}} = \tau_0 \quad \dots(3.26)$$

Veamos primeramente la información que podemos obtener de τ_G .

a) Esfuerzo atómico y características del dipolo.

De las Figuras # 2.12 o # 3.5, podemos afirmar que para temperaturas de deformación mayores a 200°K, la cedencia es insensible a la temperatura de ensayo, al menos hasta 300°K. De esta manera, podemos considerar los resultados $\tau - c$ (ppm) obtenidos a temperatura ambiente para establecer el valor de tetragonalidad del dipolo I-V.

La relación lineal entre τ y la concentración de impureza (ec.2.11 y Figura # 2.10) permite suponer la presencia del efecto Snoek, en el que el dipolo se reorienta como resultado de la interacción elástica con el campo de distorsión de la dislocación y por el favorecimiento de su movilidad a temperatura ambiente. Esta reorientación le permite disminuir la energía de interacción (Schoeck y Seeger, 1959).

La contribución Snoek a la cedencia, fue estimada por Frank (1967):

$$\tau_{\text{dip}} = 6.91 G \Delta \epsilon c_{\text{at}} \quad \dots(3.27)$$

$\Delta \epsilon$ representa la tetragonalidad del defecto (dipolo), es decir, la traza del campo de distorsión generado por su presencia en la matriz, aun cuando también se describe como la diferencia entre las dilataciones provocadas a lo largo de su eje y normal a éste; c_{at} se refiere a la concentración atómica del defecto, que en nuestro caso se obtiene así: $c_{\text{at}} = 0.49 c$ (ppm).

G representa el módulo de corte, igual a $(C_{11} - C_{12})/2$.

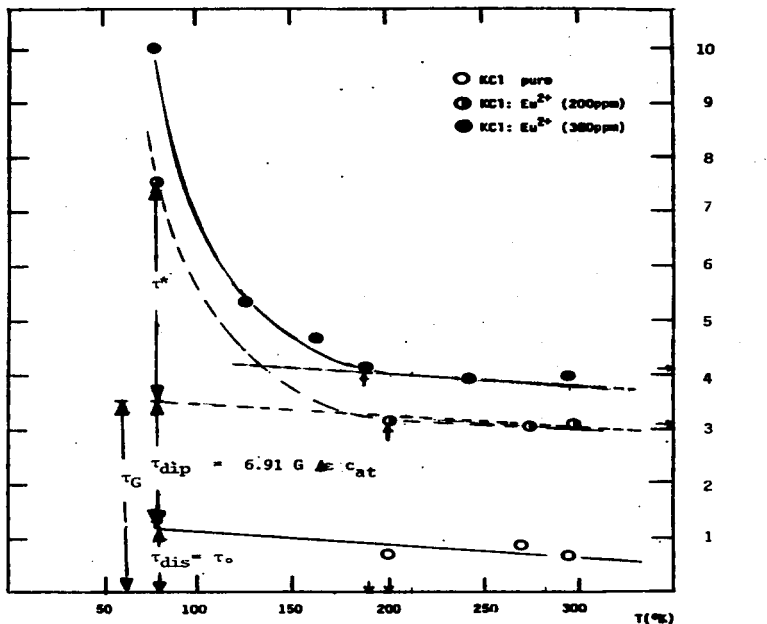


Figura # 3.5 Contribuciones al esfuerzo de cedencia en cristales impuros. El valor de pureza se ha asociado a interacción dislocación-dislocación.

De la ecuación (2.11) y transformando la concentración a porcentaje atómico, obtenemos:

$$\frac{0.01}{0.49} c_{at} = 6.91 G \Delta c_{at} \quad \dots (3.28)$$

recordando que la pendiente en (2.11) está en MPa/ppm ($\text{MPa}/10^{-6}$) se tiene:

$$\Delta c = 0.17 \quad \dots (3.29)$$

(para llegar a este valor, se ha utilizado la cantidad $G = 1.69 \times 10^4$ MPa de la Tabla VII).

Soullard y Veyssiere (1983), a partir de los datos de *Skrotzki y Haasen (1981)*, obtuvieron el mismo valor para el sistema $\text{KCl}:\text{Sr}^{2+}$. Cabe destacar que los radios iónicos de Sr^{2+} (1.12Å) y Eu^{2+} (1.13Å) son muy cercanos, por lo que pudiera considerarse que la contribución elástica al endurecimiento es de origen paraelástico (distorsión por diferencia de tamaños entre catión e impureza) y no la dielástica (distorsión por diferencia de módulos elásticos), según la variación de $c_{11}(c)$ medida en el apéndice B.

b) Esfuerzo atómico y solubilidad.

Es posible estimar alternativamente la tetragonalidad del defecto aún cuando no se cuente con un conjunto de cristales de varias concentraciones necesarias para generar una curva $\tau - c$. Para ello se requiere de una curva $\tau - T$ para la concentración que se tenga y una curva equivalente para el cristal puro. La utilidad del método estará asociada a la cercanía entre la concentración utilizada y el límite de solubilidad del sistema, como veremos a continuación.

Una vez definida la región III o zona atómica de la curva $\tau - T$, podemos emplear el valor de cedencia del cristal puro a cualquier temperatura de dicha zona, así como el valor $G(T)$ correspondiente.

De (1.8) y la Tabla VI obtenemos:

$$\begin{aligned} \tau_0(T) &= (1.50 - 1.45 \times 10^{-3} T) \text{ MPa} \\ G(T) &= (2.157 + 1.770 \times 10^{-3} T) \times 10^4 \text{ MPa} \end{aligned}$$

de manera que, según (1.10) se tiene:

$$\tau_0/G = (0.7 - 1.4 \times 10^{-12} T) \times 10^{-4} = 0.7 \times 10^{-4} \quad \dots (3.30)$$

Sustituyendo en (3.27) se puede entonces concluir:

$$\Delta \epsilon = \frac{1}{6.91 c_{at}} [\tau_G/G - 0.7 \times 10^{-4}] \quad \dots(3.31)$$

Tomando el valor de G a temperatura ambiente como 1.69×10^{-4} MPa, para fines de comparación con (3.29), encontramos:

$$\Delta \epsilon (200 \text{ ppm} = 98 \text{ at}) = 0.17, \quad \text{con } \tau_G = 3.1 \text{ MPa} \quad \dots(3.32)$$

$$\Delta \epsilon (350 \text{ ppm} = 171 \text{ at}) = 0.15, \quad \text{con } \tau_G = 4.1 \text{ MPa} \quad \dots(3.33)$$

La diferencia entre estos valores sólo es atribuible a una posible sobreestimación de la concentración atómica de defectos en el cristal, para el caso de la muestra con 350 ppm. Si disminuye c_{at} aumentará el valor de la tetragonalidad para τ_G y G constantes. Es decir, la concentración de dipolos igual a 171.5×10^{-6} at, pudiera estar rebasando el límite de solubilidad del defecto. En tal situación, podemos afirmar que existe la posibilidad de que 200 ppm, en peso, esté más cerca de este límite que el valor 350 ppm.

c) Componente térmica del esfuerzo y características del endurecimiento.

Después de analizar la región II de la curva τ - T (Figura # 2.11) para la cedencia activada térmicamente en cristales iónicos con obstáculos tipo dipolo I-V, Souillard y Veysiere (1983) dejaron establecido que la interacción elástica que mejor ajustaba los valores experimentales con las implicaciones de un modelo F(x), para 0°K, era aquella que existía entre el dipolo I-V y la dislocación de borde.

Por una parte, la relación $\tau^* - T$ asociada a esta interacción, está expresada según (3.25). Por otra parte, el valor $\tau^*(0^\circ\text{K}) \cong \tau'^*$ queda en términos de constantes elásticas del material, tetragonalidad del defecto y concentración de éste:

$$\tau'^* = \tau^*(0^\circ\text{K}) = 0.107 \text{ M G } (\kappa \Delta \epsilon \phi_e)^{3/2} c^{1/2} \quad \dots(3.34)$$

$$M = \frac{2(1 + \nu)^{1/2}}{1 + A - 2\nu} ; \quad \Xi = \frac{A - 1}{2(1 - \nu)} ; \quad \bar{\nu} = C_{12}/(C_{11} + C_{12}) \quad \text{y } A \text{ es el}$$

factor de anisotropía, definido por $A = (C_{11} - C_{12})/2C_{44}$

κ es una constante propia del sistema considerado $\text{MX}:\text{R}^{2+}$, asociada a la formación del volumen v_f del defecto y al volumen v_c del catión. En su cálculo intervienen los desplazamientos λ_I y λ_+ de los aniones vecinos a la impureza y a la vacante asociada (Tabla IX). Para el sistema $\text{KCl}:\text{Eu}^{2+}$ se consideraron los valores λ_I y λ_+ calculados por *Rulz-Mejía y col. (1980)*; ϕ_e es una constante geométrica adecuada al campo elástico de la dislocación de borde y orientación del dipolo obstaculizante.

Para el presente trabajo, se consideraron los siguientes valores:

$$M_{\text{KCl}}(80^\circ\text{K}) = 0.751 \quad ; \quad \phi_e = 6.49 \quad ; \quad \kappa_{\text{KCl}:\text{Eu}^{2+}} = 0.937$$

Sustituyendo estos valores, así como el de la tetragonalidad $\Delta c = 0.17$, en la ecuación (3.34), se obtiene el esfuerzo térmico esperado a 0°K :

$$\tau^*(0^\circ\text{K}) = 0.0845 G(0^\circ\text{K}) c_{\text{at}}^{1/2} = 1.275 \times 10^3 \text{ MPa} \times c(\text{ppm})^{1/2} \dots (3.35)$$

El endurecimiento específico, asociado a cada $\text{ppm}^{1/2}$ es entonces:

$$\tau^*(0^\circ\text{K})_{\text{esp}}^{\text{te6}} = 1.27 \text{ MPa/ppm}^{1/2} \dots (3.36)$$

Para comparar este valor con el experimental, procedimos a determinar τ^* a partir de las curvas $\tau - c$ para cristales recién templados y deformados a 78°K y 294°K (Figura # 2.10):

$$\tau^*(78^\circ\text{K}) = \tau(78^\circ\text{K}) - \tau(294^\circ\text{K}) \dots (3.37)$$

Para $\tau(78^\circ\text{K})$ se consideró la relación (2.14) y se incluyó la pareja de datos experimentales (0 ppm, 2.85 MPa), con lo que el ajuste final quedó así:

$$\tau(78^\circ\text{K}) = (2.91 + 0.14 c^{2/3}) \text{ MPa}, \quad r=0.998 \dots (3.38)$$

Con relación a $\tau(294^\circ\text{K})$ se utilizó la expresión (2.11), quedando finalmente:

$$\tau^*(78^\circ\text{K}) = (1.96 + 0.14 c^{2/3} - 0.01 c) \text{ MPa} \dots (3.39)$$

Esta igualdad indica que aún en ausencia de defectos ($c=0$) existe una componente térmica del esfuerzo, igual a 1.96 MPa e INDEPENDIENTE DE LA CONCENTRACION. La observación en detalle de las Figuras # 1.8 y # 2.12 permite considerar que este valor indica la resistencia intrínseca del cristal al deslizamiento de la dislocación ("cola" de la región I en $\tau - T$, mecanismo Peierls).

Se decidió restar este valor y se hizo un ajuste polinomial para determinar la dependencia de τ_{ef}^* (78°K) como función de la concentración:

$$\tau_{ef}^*(78^\circ\text{K}) = 0.29 c^{0.43} \quad \dots(3.40)$$

el exponente es cercano a 0.5, valor que establece la validez de la estadística de Friedel y que nos llevó a buscar un ajuste τ^* con $c^{1/2}$ (Fleischer):

$$\tau_{ef}^*(78^\circ\text{K}) = (0.13 + 0.27 c^{1/2}) \text{ MPa}, (\tau=0.996) \dots(3.41)$$

Proponiendo la validez de la interacción dipolo I-V - dislocación de borde como determinante del endurecimiento, se estableció la dependencia $\tau^* - T$ para los cristales recién de templados con $c=350$ ppm, corrigiendo el valor a 78°K según la expresión (3.41), y adoptando como esfuerzo atómico el valor $\tau_G = 4.1$ MPa, mismo que se utilizó para obtener λ :

$$(\tau^* \times 10^4/G)^{2/3} = 4.58 - 0.326 T, (\tau=0.985)$$

que comparada con la relación (3.25) nos permite identificar términos:

$$\tau^* = \tau^*(0^\circ\text{K}) \left[1 - (T/T_C) \right]^{1/2} \Rightarrow \frac{\tau^*(0^\circ\text{K})}{T_C} = \frac{21.1 \text{ MPa}}{197^\circ\text{K}} \quad \dots(3.42)$$

El valor estimado para $\tau^*(0^\circ\text{K})$ para 350 ppm, suponiendo interacción dipolo-dislocación de borde lo determina la relación (3.36):

$$\frac{\tau^*(0^\circ\text{K}) \tau_{esp}^{te6}}{c} \times (350)^{1/2} = 23.8 \text{ MPa} \quad \dots(3.43)$$

13% mayor al determinado experimentalmente en (3.42), igual a 21.1 MPa.

En cuanto al valor T_C que predice la teoría, este se obtiene al sustituir los esfuerzos específicos a 78°K (para $c=350$ ppm) según (3.41) y el teórico a 0°K, según (3.36), en la ecuación (3.25):

$$\frac{\tau^*(78^\circ\text{K}) / (350)^{1/2}}{\tau^*(0^\circ\text{K}) \tau_{esp}^{te6}} = \frac{0.27 \text{ MPa/ppm}^{1/2}}{1.275 \text{ MPa/ppm}^{1/2}} = 0.21 = 1 - (T/T_C)^{1/2} \cdot 3/2$$

obteniéndose el valor $T_C = 187^\circ\text{K}$, 5% menor al calculado por el ajuste de datos experimentales.

En conclusión, la interacción dipolo I-V - dislocación de borde, explica satisfactoriamente el endurecimiento de cristales recién templados, en los que el dipolo es el obstáculo mayoritario.

d) Componente térmica y la solubilidad en $KCl:Eu^{2+}$

La Figura # 2.13 nos muestra la reducción en τ^* (78°K) como función del tiempo de recocido a 200°C. Si aceptamos que el esfuerzo o endurecimiento específico es una propiedad del sistema $KCl:Eu^{2+}$, independiente del contenido particular de impureza, tendremos que aceptar que tal reducción en la componente térmica de la cedencia se debe a la disminución de la concentración de dipolos I-V, es decir, el límite de solubilidad en $KCl:Eu^{2+}$ a 200°C es inferior a 350 ppm (171.5 at).

Las Figuras # 2.9 nos indican la presencia de fases adicionales a los dipolos I-V y primeros agregados. A su vez, la Figura # 2.14 muestra el decaimiento del esfuerzo de cedencia en cristales envejecidos y ensayados a 77 y 294 °K. En todos los casos se observa un aumento en la dureza a tiempos cortos de envejecimiento, atribuible, según las consideraciones del modelo del Capítulo 2, a plateletas {311}. Este efecto ha sido observado también por *Sill y Martín (1977)* y *Suszynska y col. (1979)* quienes utilizaron temperaturas de recocido mucho mayores (=500°C).

De las tres curvas de envejecimiento de la Figura # 2.14, la que menor variación presenta es la correspondiente a 200 ppm y deformada a temperatura ambiente. Sin embargo, la pequeña reducción del esfuerzo de cedencia, consistente con los valores asintóticos de los envejecimientos de los cristales con 350 ppm y deformados a temperatura ambiente y temperatura de nitrógeno líquido, nos inclinan a pensar que los dipolos I-V y plateletas {310} son los obstáculos más duros, mientras que las subsecuentes etapas de agregación y el crecimiento de las plateletas originales permiten la superación a través de un mecanismo tipo Orowan. Estos nuevos obstáculos son entonces más rígidos pero ablandan al material porque la dislocación los rodea antes de cortarlos.

En la sección 3.4 haremos un breve análisis de la curva # 3.14 en términos del trabajo de *Guyot (1971)*.

En la sección 3.3 se presenta el intento de determinación del límite de solubilidad en $KCl:Eu^{2+}$ y se confronta el resultado obtenido con las "indicaciones" de solubilidad rebasada inferidas de los valores de tetragonalidad (λ en ec. (3.33)), τ_{esp}^* (3.40) y τ^* s de envejecimiento (Figura # 2.14).

3.3 DETERMINACION DE LA SOLUBILIDAD EN $KCl:Eu^{2+}$ POR RESONANCIA PARAMAGNETICA ELECTRONICA (RPE)

La configuración electrónica del átomo de Europio presenta una capa 4f incompleta, con estado base $4f^7$, al que le corresponde un espín $S=7/2$ y degeneración 8. Sus electrones no apareados le proporcionan un momento magnético no nulo, capaz de orientarse por la acción de un campo magnético externo, dándole entonces características de impureza paramagnética.

Cuando se introduce el Europio en la matriz de KCl, el ión divalente queda sujeto a la acción del campo eléctrico cristalino alrededor de la impureza. Si además se aplica un campo magnético estático externo H_0 , el efecto combinado de tales campos rompe la degeneración y origina entonces un espectro de niveles cuyas diferencias en energía dependerán de los niveles i-j considerados.

Si en estas condiciones se aplica un campo magnético alterno H_1 , con frecuencia ν , existirá la posibilidad de generar una resonancia al producirse la transición entre aquellos niveles i-j para los que:

$$h\nu = \Delta E_{ij} \quad \dots (3.44)$$

Experimentalmente, es más sencillo mantener constante la frecuencia del campo H_1 y variar la magnitud del campo H_0 , con lo que se alteran los valores ΔE_{ij} .

El espectro RPE se constituye por las primeras derivadas de las curvas de absorción, asociadas a las diversas transiciones. En el caso específico del sistema $KCl:Eu^{2+}$, el espín $S=7/2$ da lugar a 7 (=2S) transiciones, resultantes de la interacción de los campos cristalino y H_0 con el momento magnético electrónico \vec{S} de la impureza. Esta interacción se describe en el Hamiltoniano del sistema en los términos: $g\beta H \cdot \vec{S} + \sum_n \sum_m b_n^m \sigma_n^m$ (*)

A su vez, cada una de estas 7 señales es en realidad un "paquete" de transiciones, llamadas hiperfinas, y que provienen de la interacción entre los espines electrónico \vec{S} y nuclear \vec{I} ($I=5/2$). Esta interacción se describe a través del término $A \vec{I} \cdot \vec{S}$ del Hamiltoniano. Cada paquete consta de 12 transiciones, 6 (= 2I + 1) por cada uno de los isótopos de Europio presentes: Eu_{151} y Eu_{153} .

(*) g = factor de Landé ; β = magnetón de Bohr ; σ_n^m = componentes del campo cristalino

En los trabajos de Pandey (1967) y Sumita y col. (1978) se establece que el espectro RPE de KCl:Eu es consistente con la simetría ortorrómbica C_{2v} , correspondiente a la condición de que la impureza divalente y la vacante catiónica se encuentren como primeros vecinos (eje $\langle 110 \rangle$). También mencionan que las intensidades de las transiciones son proporcionales a la cantidad de dipolos I-V presentes en el cristal.

Posteriormente, el trabajo de Kawano y col. (1983) analiza el decaimiento del número de dipolos conforme éstos se agregan durante el envejecimiento de cristales de KCl:Eu a temperatura ambiente, utilizando para ello una de las transiciones como gufa para seguir la agregación.

En analogía con Kawano y col., escogimos una transición para determinar, a diferencia de ellos, la solubilidad en nuestros cristales.

Se seleccionó una de las transiciones hiperfinas de Eu_{151} y las medidas se realizaron en las instalaciones del Departamento de Física de la Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa. El equipo empleado fue el espectrómetro Varian, modelo E8 de tipo de reflexión, operando en la banda X (= 9 GHz) y aplicando el campo H_0 en la dirección $\langle 100 \rangle$ del cristal.

La intensidad de la señal se calculó a partir del cociente del área bajo la curva asociada a la transición de interés y el peso del cristal.

Las concentraciones de impureza se determinaron por absorción óptica, siguiendo el método no destructivo de Hernández y col. (1979).

El método propuesto (Carrillo y col., 1986) consiste en calentar cada cristal a una temperatura fija T_s^i durante diferentes intervalos de tiempo Δt_j y en cada caso realizar un templado a temperatura ambiente y una determinación de la señal o intensidad RPE de la transición asociada al dipolo I-V. Posteriormente, el cristal vuelve a colocarse en el horno a T_s^i o no, dependiendo de la variación del valor de intensidad. En nuestro caso particular se dieron los tiempos Δt_j necesarios para que la intensidad no mostrara variaciones mayores del 5%, definiendo dicho valor como señal de dipolo saturada (dss).

Este procedimiento se siguió para cada concentración y de manera análoga se hizo para cada temperatura de interés. En los experimentos realizados a 600°C, la señal dss se alcanzó para tiempos de calentamiento comprendidos entre 30 min (75 ppm) y 180 min (606).

La Figura # 3.6 muestra los valores "dss" como función de la concentración, cuando T_S^1 es igual a 600°C. Utilizamos el criterio de intersección de las rectas asociadas a los comportamientos lineales inicial y secundario para asignar el valor de solubilidad c_s de concentración a la temperatura T_S^1 .

La Figura # 3.7 exhibe los datos experimentales obtenidos a 600, 400 y 200°C. Dado el carácter casi absoluto de muchos de los sistemas eutécticos de aleación MX:RX₂ (Figuras #2.1), ajustamos una recta a nuestros valores y la identificamos como la línea de solvus o solubilidad en el intervalo considerado de temperaturas. La pendiente que obtuvimos fue $m = 2.03$ °K/ppm.

Si aceptamos una insolubilidad total de KCl en EuCl₂, podemos hacer una estimación de la entalpía de solubilidad de Eu²⁺ en KCl, cuyo error crecerá en la medida en que la recta ajustada se aleje de un comportamiento exponencial, mismo que da lugar a la siguiente expresión (Swalin, 1972):

$$\ln c_s = -k \frac{\partial \ln c_s}{\partial (1/T)} \quad \dots (3.45)$$

misma que puede escribirse en términos de la pendiente m encontrada anteriormente:

$$\ln c_s = kT^2/mc_s = 0.14 \text{ eV} , \quad \text{para } T = 875^\circ\text{K} \quad \dots (3.46)$$

Galo (1986) determinó, con anterioridad al presente trabajo, el valor de entalpía para el mismo sistema. Obtuvo un número mayor por un factor 3, $\ln \text{KCl:Eu}^{2+} = 0.42$. En su trabajo, empleó calentamientos isócronos de 30 min a diferentes temperaturas, partiendo de cristales con fases precipitadas y siguiendo el incremento de señal de RPE como función de la temperatura de calentamiento. Utilizó una expresión de Arrhenius entre la intensidad de la señal (proporcional a la concentración de dipolos) y el inverso de la temperatura. Obtiene entonces el valor de la pendiente en la región en que la señal empieza a crecer hasta que se satura y lo identifica con la entalpía de solubilidad. En observaciones anteriores, había determinado que 30 minutos eran suficientes para saturar la respuesta de RPE (valor dss en nuestro trabajo) para valores tan bajos como 100°C.

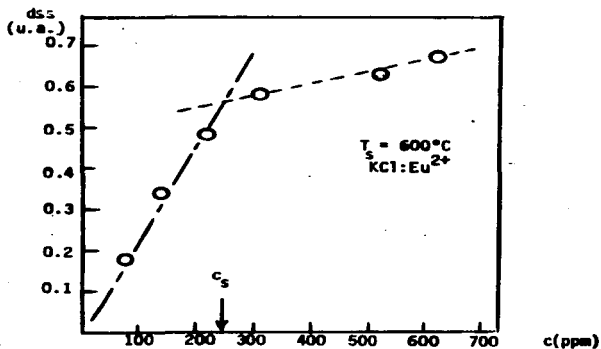


Figura # 3.6 Señal saturada del dipolo (d_{ss}) como función de la concentración total de impureza, en cristales templados desde $600^{\circ}C$.

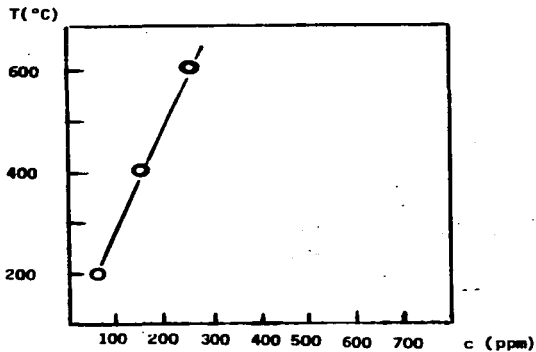


Figura # 3.7 Línea de solubilidad para $KCl:Eu^{2+}$

Después de revisar el trabajo de Galo, observamos que las concentraciones que utilizó estaban en el intervalo comprendido entre 100-150 ppm.

Según la Figura # 3.7, para temperaturas mayores a 300°C todas las concentraciones inferiores a 160 ± 10 ppr están por debajo del valor de saturación, de manera que la entalpía de solución determinada en tales condiciones está sobreestimando el valor real. Esto también podría entenderse a partir de la ecuación (3.46) si se utilizara un valor c_s inferior al real.

Con relación a las medidas del esfuerzo de cedencia en cristales templados, es posible ahora establecer si el cálculo de la tetragonalidad del dipolo $\Delta\epsilon$ es consistente con las implicaciones que pueden generarse a partir de la solubilidad encontrada en KCl: Eu²⁺.

La Figura # 3.5 muestra la región atómica en la cedencia de cristales de 350 y 200 ppm templados desde 500°C. Según la Figura # 3.7, el límite de solubilidad a dicha temperatura es 220 ± 10 ppr, de manera que el cristal con 350 ppr contiene ya fases precipitadas. Así, al calcular la tetragonalidad según la ecuación (3.33), se está utilizando un valor superior al real y se ocasiona entonces un resultado inferior al correcto.

De esta forma, podría determinarse el valor de solubilidad de una impureza divalente a T⁺ para el caso de impurezas no paramagnéticas y que también dan señales ópticas, como el Sr²⁺. Para ello se templarían los cristales desde la temperatura T⁺ y que contendrían diferentes cantidades de impureza, determinadas por absorción atómica; a continuación se determinaría el esfuerzo de cedencia para cada uno, incluyendo el caso de un cristal puro de la matriz de interés y se calcularía la tetragonalidad según la ecuación (3.47) y la cedencia medida a temperatura ambiente:

$$\Delta\epsilon = \frac{1}{6.91 c_{at}} (\tau - \tau_0) / G \quad \dots(3.47)$$

La solubilidad a T⁺ quedaría definida por el valor c_{at} a partir del cual se registraría un decaimiento en el valor de la tetragonalidad.

Con relación al sistema KCl: Eu²⁺, la Figura # 2.13 nos presenta el comportamiento de la cedencia con la temperatura de ensayo para muestras con 350 ppm. Si centramos nuestra atención en la región que contiene a la temperatura ambiente podemos afirmar que existe un apretado que endurece al cristal más de lo que lo hacen los dipolos y que dicho precipitado se

forma en las primeras etapas de precipitación. Esta situación se ve confirmada en la Figura # 2.14, que hace el seguimiento de la cedenencia a temperatura ambiente para cristales templados desde 500°C y recocidos posteriormente a 200°C. Todo indica que el primer agregado crece y/o evoluciona en las primeras 70 horas del envejecimiento y posteriormente da lugar a una reducción en el nivel de endurecimiento, ya sea porque ha superado el tamaño crítico para el cual la dislocación puede rodearlo, según un mecanismo tipo Orowan, o ha modificado su estructura y resulta ahora menos efectivo para bloquear el deslizamiento en el sistema primario de deslizamiento de las dislocaciones.

En la sección 3.5 presentamos la manera de considerar el endurecimiento cuando están presentes dos tipos de obstáculos. Antes haremos algunas consideraciones sobre la forma y tamaño de los precipitados.

3.4 CONSIDERACIONES SOBRE LA FORMA Y TAMAÑO DE LOS PRECIPITADOS

a) Forma

Con base al modelo de coincidencia de celdas RX_2 y MX tanto en tamaños como simetrías, presentado en la sección 2.1, deben esperarse precipitados con facetas paralelas a las plateletas correspondientes a las varillas de nucleación propias del sistema $MX:RX_2$ (Tabla VIII). La morfología dependerá entonces de los valores específicos N_i que satisfagan la condición (2.3): partículas cuboides con estructura cúbica, tetragonal u ortorrómbica según la compatibilidad angular entre las estructuras (ver Apéndice A); de forma alargada si existe una dirección o varilla favorecida respecto al resto y con un valor pequeño de multiplicidad m_a , etc...

De la revisión realizada en los sistemas considerados en las Tablas XII, pueden resaltarse algunas observaciones experimentales realizadas por microscopía electrónica y que dan credibilidad (utilidad) al modelo propuesto:

i) $NaCl:CdCl_2$

Sistema para el que se obtienen los valores $N = 3$ y 2. Es decir, la varilla $\langle 211 \rangle$ ($N=3$) muestra mejor ajuste en tamaño y angularidad que $\langle 100 \rangle$ ($N=2$). Esto nos implica que las plateletas asociadas a la primera: $\{110\}$, $\{111\}$ por ejemplo, son más estables que las de la segunda: $\{100\}$.

El trabajo de Guerrero y col. (1981) confirma lo anterior. Ellos estudian la fase de Suzuki en este sistema utilizando microscopía electrónica de transmisión para cristales con diferentes contenidos de impureza, enfriados lentamente desde temperatura elevada hasta temperatura ambiente. Para concentraciones pequeñas, 170 ppm, los precipitados muestran una forma cuboidal y una coherencia considerable con la matriz. Para mayores concentraciones de impureza, 510-700 ppm, reportan irregularidades en la topografía de los precipitados, así como la transformación incipiente de caras $\{100\}$ en caras $\{110\}$ ó $\{111\}$, en más del 50% de los precipitados observados!

A través de técnicas de campo oscuro determinaron una transformación favorecida hacia los planos $\{111\}$. Argumentan una mayor estabilidad para estos planos debido a la secuencia alternada entre planos $\{111\}$ catiónicos y aniónicos, los primeros como parte del precipitado y los segundos como parte de la matriz, en vez del enfrentamiento entre puros planos del precipitado.

ii) $\text{NaCl}:\text{CaCl}_2$

Para este sistema, la condición (2.3) tuvo que considerar tres parámetros de red, correspondientes a la celda ortorrómbica de CaCl_2 . Se generan los valores $N = 1, 3, 3, 2$ y 2 (Tabla XII). Solamente las varillas R_1 y R_3 son consistentes con un precipitado o geometría ortorrómbica (ver apéndice A) y de ser éstas las únicas presentes debiera esperarse un precipitado con celda tetragonal (R_3 , R_3 y R_1). De estar presentes las tres familias, deberíamos tener una celda monoclinica con las siguientes características:

$$\begin{aligned} \bar{a} = R_1 &= (a_0/2) \langle 110 \rangle & ; & \quad a = 3.98 \text{ \AA} \\ \bar{b} = R_2 &= (a_0/2) \langle 002 \rangle & ; & \quad b = 5.63 \text{ \AA} \\ \bar{c} = R_3 &= (a_0/2) \langle \bar{1}12 \rangle & ; & \quad c = 6.89 \text{ \AA} \end{aligned} \quad \dots (3.48)$$

donde $a_0 = a_{\text{NaCl}} = 5.63 \text{ \AA}$; $\beta = \gamma = 90^\circ$ y $\alpha = 30^\circ 16'$.

Toman (1963), en un estudio con rayos X, reporta la presencia de un precipitado ortorrómbico en cristales $\text{NaCl}:\text{CaCl}_2$ con 0.7% mol de impureza. Declara los siguientes parámetros de red: $a' = 6.10 \text{ \AA}$, $b' = 6.93 \text{ \AA}$ y $c' = 4.00 \text{ \AA}$. Como puede observarse, el modelo predice los valores de $b'(c)$ y $c'(a)$ con un error menor al 1%; no así el otro parámetro de red $a'(b)$ que difiere en 8% respecto al declarado como b según el modelo, ni las relaciones angulares.

iii) $\text{NaCl}:\text{SrCl}_2$

El modelo obtiene los valores $N=3$ y $N=4$ para este sistema, lo que descarta la posibilidad de un precipitado tipo Suzuki.

El estudio de *Bhagavan y col.* (1980), utilizando microscopía electrónica de transmisión, estableció que no se detectaban precipitados o fases de Suzuki de acuerdo a los resultados obtenidos en los patrones de difracción correspondientes. Sólo se detecta superestructura asociada a plateletas con parámetros de red de 3, 4 o más veces el parámetro de red de NaCl.

iv) $\text{KCl}:\text{EuCl}_2$

Aceptando entonces la plausibilidad del modelo de coincidencia de celdas, los valores de N obtenidos para este sistema (4,1,3 y 2) permiten afirmar que es poco probable un precipitado Suzuki debido al mejor ajuste que muestran las varillas asociadas a $N = 4, 1$ y 3 antes que a 2.

Así, el precipitado coherente estará constituido y limitado por planos $\{100\}$, $\{110\}$, $\{111\}$, $\{210\}$, $\{311\}$ y/o $\{531\}$. Respecto a su estructura, ésta admite varias alternativas incluyendo la cúbica, tetragonal y ortorrómbica.

b) Tamaño

Friedel (1956) determinó el tamaño crítico que alcanza un precipitado al momento de perder coherencia con la matriz. Para ello utilizó un balance de energías volumétrica y superficial debidas a la presencia de la nueva fase. La presencia del precipitado distorsiona la red a su alrededor, introduciendo una energía elástica por unidad de volumen E_v ; la pérdida de coherencia implicará la aparición de una energía superficial como consecuencia de la existencia de la nueva interfase. Mientras la energía superficial E_s , necesaria para la formación de la superficie de separación matriz-precipitado, sea mayor a la energía E_v volumétrica asociada a la distorsión, el precipitado se mantendrá coherente en el cristal; conforme el precipitado aumenta de tamaño también lo hacen E_v y E_s pudiendo llegarse a la situación en que la energía de distorsión es lo suficientemente grande como para superar la energía que se requiere para formar la nueva superficie y el precipitado pasa a ser incoherente.

Para fines de simplificación, supondremos un precipitado esférico en todo momento y utilizando las expresiones de Friedel para E_U y E_d obtenemos la expresión del radio crítico al igualar las energías:

$$\begin{aligned} 3 G \delta^2 R_c^3 &= 4\gamma R_c^2 \\ R_c &= 4\gamma / G\delta^2 \end{aligned} \quad \dots(3.49)$$

γ representa la energía superficial; δ es la variación del parámetro de red de la matriz con la concentración; G el módulo de corte y R_c el radio del precipitado al iniciarse la pérdida de coherencia.

Con objeto de hacer una estimación de R_c para el caso de $KCl:EuCl_2$, empleamos los resultados de *Steplen-Damm y Dubiel (1980)* quienes, por densitometría obtuvieron un valor máximo $a_a/a_o = -4.8 \times 10^{-4}$ para concentraciones hasta de 350 ppm. Con este resultado se obtiene:

$$R_c = 3 \times 10^{-7} \text{ (m}^2/\text{N)} \quad \gamma \quad \dots(3.50)$$

La Tabla IV muestra un valor experimental de 0.135 J/m^2 para las caras $\{110\}$ en KCl . Si aceptamos la posibilidad (compatible con las plateletas mencionadas anteriormente para este sistema) de que este plano pudiera representar la orientación de la nueva interfase, puede entonces afirmarse:

$$R_c = 400 \text{ \AA} \quad \dots(3.51)$$

En otros sistemas ha sido posible medir el tamaño de algunos precipitados en condiciones de transición coherencia-incoherencia. Ya sea empleando microscopía electrónica de transmisión (*Guerreiro y col. 1980*): $NaCl-CdCl_2$, 2500-3200 Å; o mediante técnicas de decoración superficial (*Vacamán y col. 1979*): $NaCl:FeCl_2$, 500 Å; $NaCl:MnCl_2$, 1000 Å y $NaCl: CdCl_2$, 1700 Å.

Comparando estos valores con los de $KCl:Eu$, resulta éste el valor más pequeño. Sin embargo, pudiera ser esta pequeñez la causante del comportamiento del esfuerzo de cedencia en las medidas de envejecimiento a $200^\circ C$, reportadas en la Figura # 2.14, para tiempos cortos.

Analicemos esta afirmación a la luz de los resultados del trabajo de *Guyot (1971)*, sobre el endurecimiento debido a precipitados coherentes.

Con anterioridad a Guyot, Páneau y col. (1969) habían estudiado el en durcimiento de metales con precipitados coherentes en condiciones de baja temperatura, reportando que el endurecimiento mostraba un máximo para una fracción constante del precipitado por unidad de volumen. Además de ellos, Gleiter y Hornbogen (1967-1968) y Friedel (1969) explicaron este máximo con base a dos aspectos:

i) flexibilidad de la dislocación, capaz de modificar la distancia efectiva entre precipitados, de acuerdo con el esfuerzo aplicado en la dirección de avance de la dislocación;

ii) resistencia o dureza de los precipitados, los que pueden ser cortados por la dislocación cuando se trata de obstáculos pequeños (Figuras # 2.6 d, e y f), pero que al crecer son más fácilmente superados mediante un mecanismo de Orowan (Figuras # 2.6 a, b y c).

Guyot llega a estos resultados mediante un tratamiento estadístico del movimiento de dislocaciones a través de un arreglo al azar de los obstáculos. Para tamaños pequeños del precipitado, el esfuerzo necesario para cortarlo da un valor menor al necesario para rodearlo, de manera que en esta región la cedencia está controlada por una expresión del tipo:

$$\frac{b\tau_c}{\gamma} = (f/\pi)^{1/2} X_c \frac{\Gamma}{\gamma R_s} \quad \dots (3.52)$$

$\Gamma = \frac{1}{2} Gb^2$ o tensión lineal de la dislocación; f = fracción en volumen del precipitado = $\pi (R_s/D)^2$; X_c es una función de la dureza del precipitado; γ es la energía superficial de la interfase; R_s es el radio del precipitado, "proyectado" promediadamente sobre el plano de deslizamiento, siendo R el radio real y tal que $R_s = R(2/3)^{1/2}$; D es la distancia entre obstáculos para una distribución o arreglo estadístico específico: $D = N_s^{-1/2}$ si se considera un arreglo cuadrado para la distribución de obstáculos, o alguna otra expresión (Kocks, 1967; Dorn y col., 1969).

Si la dislocación realiza un mecanismo tipo Orowan, entonces el esfuer zo de cedencia está condicionado por la expresión:

$$\frac{b\tau_c}{\gamma} = 1.53 \frac{f}{\gamma R_s} (f/\pi)^{1/2} \quad \dots(3.53)$$

Con estas expresiones calcula, para un valor f constante, las curvas τ_c vs R_s (Figura # 3.8), encontrando un valor crítico para el radio R_s tal que para valores menores, el esfuerzo para cortar el precipitado es menor al correspondiente para rodearlo.

Para la región en que la cedencia la determina el mecanismo de corte, se observa un aumento del esfuerzo con el tamaño del precipitado, hasta que se alcanza el valor máximo o crítico R_s en donde se pierde la coherencia y modifica el mecanismo de endurecimiento. La Figura # 3.8 muestra, en coordenadas normalizadas, que para diferentes fracciones en volumen el tamaño crítico es prácticamente constante, por lo que se refiere como tamaño crítico característico del sistema.

En un intento por dar una expresión analítica para la dependencia de la cedencia, por corte, con el tamaño del precipitado, obtiene:

$$\tau_c = K \frac{\gamma^{3/2} R_s^{1/2} f^{1/2}}{b f^{1/2}} \quad \dots(3.54)$$

K disminuye con el aumento de f : $K = 0.95, 0.90, 0.82, 0.76$ para $f = 0.002, 0.01, 0.05, 0.1$ respectivamente ($Kf^{1/2} = 3.8 \times 10^{-7}$; 9×10^{-5} ; 2.05×10^{-3} ; 7.6×10^{-3} , de manera que este producto aumenta conforme f disminuye).

De la Figura # 3.8 se obtiene una condición para el radio crítico real R_c en términos de la abscisa normalizada:

$$1 = (2/3)^{1/2} R_c \gamma / f \quad \dots(3.55)$$

usando $b = (a_0/2) \langle 110 \rangle$, $G(77^\circ K) = 2.02 \times 10^4$ MPa y $\gamma = 0.135$ J/m² se obtiene para KCl:Eu²⁺:

$$R_c = 180 \text{ \AA}$$

¡Casi la mitad del valor obtenido por balance de energías!

Haber obtenido dos valores que difieren en un factor 2, por caminos tan diversos, no excluye la conclusión sobre la pequeñez de los precipitados coherentes y el máximo que se detecta para todos los ensayos de envejecimiento de la Figura # 2.14.

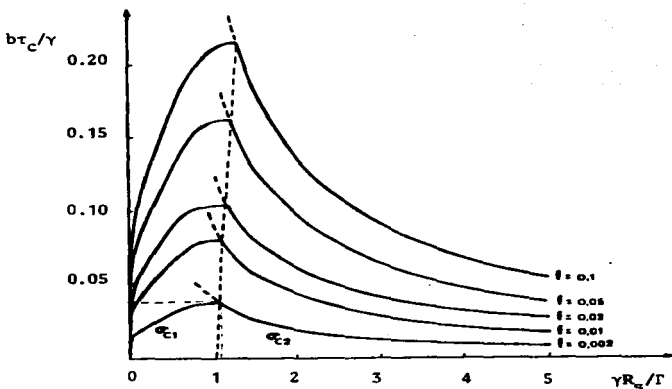


Figura # 3.8 Esfuerzo de flujo (o cedencia) como función del tamaño del precipitado para una fracción constante en volumen f . (Guyot, 1971).

Hay que resaltar que *Sill y Martín (1977)*, así como *Suszynska y col. (1979)*, obtienen también un aumento en el esfuerzo de cedencia de sus cristales para tiempos cortos de envejecimiento pero no hacen mención alguna al respecto.

3.5 EL ESFUERZO DE CEDENCIA COMO RESPUESTA PROMEDIO A LA INTERACCIÓN ENTRE DISLOCACIONES Y OBSTÁCULOS

Entre los trabajos que pretenden simular el comportamiento de una dislocación a través de una distribución de obstáculos, destaca por su sencillez el realizado por *Foreman y Makin (1966, 1967)*, además de que sus resultados permiten estimar de forma indirecta, la rigidez de los obstáculos.

Estos autores simularon en computadora el avance de una dislocación a través de un arreglo aleatorio de obstáculos puntuales, cuya dureza la definen en términos del ángulo ψ presentado en la Figura # 3.2.

La condición de liberación de un obstáculo la establecen en términos de la expresión (3.10) después de haber definido la dureza Ψ_0 del sistema particular.

Al aplicarse un esfuerzo externo la dislocación se arquea según círculos de radio $r = Gb/2\tau$ entre cada par de obstáculos que anclan a la dislocación. No consideran interacciones elásticas entre diferentes segmentos del defecto lineal.

Una vez definida la dureza de los obstáculos, calculan el ángulo entre los brazos de la línea para cada posición de la dislocación y en aquellos casos en que se cumple el criterio de liberación ($\Psi > \Psi_0$), el segmento avanza hasta encontrar otro obstáculo, manteniendo el valor de radio de curvatura de equilibrio para el segmento comprendido o anclado entre los próximos dos obstáculos, según el esfuerzo aplicado. Cuando se presentan segmentos inestables, es decir, cuando la distancia entre obstáculos es mayor que $2r$, estos autores permiten que la dislocación se expanda como un arco circular de radio cada vez mayor hasta tocar un nuevo obstáculo.

Después de que la dislocación ha alcanzado una configuración en la que ya no puede moverse o liberarse en ningún punto, se incrementa ligeramente el esfuerzo externo en $\Delta\tau_j$ y se repite el procedimiento anterior. Este proceso termina cuando después de j incrementos en el valor del esfuerzo, la dislocación ha sido capaz de atravesar todo el plano y se define como esfuerzo aquí que se obtiene como la suma:

$$\tau_c = \tau_0 + \sum_j \Delta\tau_j$$

En sus trabajos, Foreman y Makin consideran una tensión lineal definida por $\Gamma = Gb^2/2$ y la distancia entre obstáculos definida según Friedel (ec. 3.7) excepto por el hecho de que ahí se consideró una tensión lineal igual al doble de la aquí considerada:

$$L = (Gb/N\tau_F)^{1/3}; N = c/a^2 \quad \dots(3.56)$$

Analizaron varios casos:

i) Obstáculos de igual dureza.- En tal caso, el esfuerzo de cedencia está dado por la expresión (3.57):

$$\tau = (Gb/L) (\cos^{3/2} \psi_0/2) (1 - \frac{\Psi - \Psi_0}{5\pi}) = \tau_F (1 - \frac{\Psi - \Psi}{5\pi}) \quad \dots(3.57)$$

en la que Ψ_0 representa la dureza de los obstáculos y L corresponde a la distancia entre aquéllos, si se adopta una distribución reticular cuadrada sobre el plano de deslizamiento.

ii) Obstáculos de distintas durezas.-

Para dos obstáculos débiles o blandos (Ψ_0 grande):

$$\tau^2 = \tau_1^2 + \tau_2^2 \quad \dots(3.58)$$

Para dos obstáculos rígidos o duros ($\Psi_0 = 0$):

$$\tau_1 + \tau_2 > \tau > (\tau_1^2 + \tau_2^2)^{1/2} \quad \dots(3.59)$$

Para el caso de un obstáculo débil y uno duro, encontraron que bastaba un 10% de obstáculos rígidos, en concentración relativa, para elevar el valor del esfuerzo en más del 50%; por el contrario, una población similar de obstáculos blandos no provocaba un decaimiento notorio en el esfuerzo definido por los rígidos.

En el sistema KCl: Eu^{2+} puede mencionarse que de acuerdo con las Figuras # 2.13 y # 2.14, el primer agregado es tan duro como el dipolo y en consecuencia podría registrarse como válida la expresión (3.59) para la simple suma aritmética, en la que τ_1 representa la cedencia asociada al valor de dipolos correspondientes al límite de solubilidad para $T = 200^\circ\text{C}$, mientras que τ_2 estaría asociado a la cedencia debida al precipitado duro (plateletas [311] según nuestro modelo y observaciones por emisión fotoluminiscente).

Si además agregamos la cedencia del cristal puro obtendremos:

Para las primeras 70 horas de envejecimiento a 200°C;

$$\tau_{(294^{\circ}\text{K})} = \tau_0 + \tau_{\text{dip}} + \tau_{\{311\}} \quad \dots(3.60)$$

$$4 \text{ MPa} = 0.95 \text{ MPa} + (6.91 \times 0.17 \times 1.69 \times c_{\text{at}} \times 10^4 \text{ MPa}) + \tau_{\{311\}} \quad \dots(3.61)$$

De la Figura # 3.7 podemos considerar el valor $c_{\text{at}} = 100 \text{ ppm} \times 0.49 = 49 \times 10^{-6}$. Sustituyendo este valor obtenemos una estimación máxima de $\tau_{\{311\}}$:

$$\tau_{\{311\}} = 2.08 \text{ MPa} \quad \dots(3.62)$$

Sin embargo, conforme el tiempo transcurre este precipitado desaparece en beneficio de otros que aparentan ser mucho más blandos.

Es claro que existen muchas simplificaciones y suposiciones en el cálculo anterior. Para caracterizar de una manera más completa a los agregados se requerirá la realización de ensayos mecánicos con concentraciones mayores a las empleadas en este trabajo, procurando un envejecimiento que de mayor tiempo de vida a los precipitados.

Tal investigación constituirá el primer intento real en la cuantificación del endurecimiento asociado a los primeros agregados, razón por la que se propone como etapa subsecuente al presente trabajo.

CAPITULO 4

CONCLUSIONES

a) Resultados

- i) Para cristales de KCl:Eu^{2+} recién templados desde 510°C se observó que el esfuerzo de cedencia atómico τ_G varía linealmente con el contenido de impureza (hasta 660 ppm):

$$\tau_G = \tau_0 + 0.01 \frac{\text{MPa}}{\text{ppm}} c$$

- ii) Para cristales recién templados desde 510°C , el componente térmico de la cedencia, τ^* , exhibe una dependencia cercana a la potencia 0.5 de la concentración, indicando la validez o aplicabilidad del modelo de Fleischer y la estadística de Friedel:

$$\tau^* = 0.29 c^{0.43}$$

$$\tau^* = (0.13 + 0.27 c^{1/2}) \text{ MPa}$$

- iii) Los resultados experimentales, en cristales recién templados, indican un buen acuerdo con el tratamiento de Soullard y Veysiere, lo que implica que la interacción de corto alcance la determinan las dislocaciones de borde y los dipolos I-V.

- iv) Se determinó la solubilidad en el sistema KCl:Eu^{2+} por medio de Resonancia Paramagnética Electrónica. En particular, para 500°C se obtuvo el valor $c_s = 220 \text{ ppm}$
- v) Dicho valor de solubilidad es compatible con los valores de la componente atómica de cristales recién templados, con 350 y 200 ppm.

- vi) El modelo de coincidencia de celdas es compatible con las señales ópticas de los espectros de emisión.
- vii) El modelo de coincidencia de celdas sugiere que la fase de Suzuki se ve favorecida en aquellos sistemas $MX:R^{2+}$ en los que la matriz posee alta polarizabilidad y la impureza tiene un radio iónico menor al cadmio.
- viii) La dependencia del esfuerzo de cedencia con la temperatura, en cristales envejecidos a 200°C , tras haber sido templados desde 500°C , indica la presencia de un primer agregado más duro que el dipolo I-V.
- ix) Los cristales envejecidos a 200°C manifiestan un precipitado coherente que desaparece como tal al llegar a los 200 A.
- b) Sobre las preguntas formuladas en la introducción de este trabajo.
- 1) ¿Qué obstáculos al deslizamiento de dislocaciones, son los responsables del endurecimiento en el sistema $MX:R^{2+}$?
 Para cristales recién templados, se puede establecer que en la mayoría de los sistemas analizados hasta ahora, la interacción de corto alcance entre dislocaciones de borde y dipolos I-V es la que determina el endurecimiento.
 Para cristales envejecidos, se detecta un precipitado más duro que el dipolo, pero se requiere una concentración mucho mayor al límite de solubilidad para poder analizar su efecto en diferentes condiciones. Este precipitado puede modelarse a partir del criterio de coincidencia de celdas reticulares entre MX y RX_2 , usando planos {311}.
- 2) ¿Cuál es la utilidad de un diagrama de fases para estos sistemas, si la concentración de impureza es tan pequeña?, y en tales casos ¿cómo establecer el límite de solubilidad?

La utilidad del diagrama es reducida, prácticamente nula. Sólo si muestra un compuesto estequiométrico intermedio, podrá considerarse válido un ajuste de estructuras para un intervalo grande de temperaturas. La solubilidad se ha determinado, en nuestro caso, mediante técnicas de RPE, pero para impurezas no paramagnéticas sería posible inferir algún valor de solubilidad, según curvas τ -T para varias concentraciones, en cristales recién templados.

- 3) ¿Qué efecto puede tener el cambiar la matriz MX o la impureza R^{2+} en el comportamiento de la cedencia, como función del tratamiento térmico y la temperatura de ensayo?

Son varios. Desde alterar las posibilidades o accesibilidad de precipitados coherentes de gran tamaño (fase de Suzuki) hasta modificar la solubilidad para una impureza dada. En el caso de cristales recién templados, la tetragonalidad del dipolo o campo de distorsión generado por él depende del módulo de corte de la matriz (G) y con ello se puede cambiar el endurecimiento específico asociado al defecto.

La temperatura de ensayo es sensible a la rigidez de la matriz y en el intervalo de temperaturas bajas, algunas redes pueden manifestar antes que otras la presencia del mecanismo de Peierls, lo que habrá de ser tomado en consideración para el análisis de la componente térmica de la cedencia y por ende, de la interacción de corto alcance entre dislocaciones y obstáculos.

- 4) ¿Es posible relacionar varias técnicas indirectas (mecánicas, ópticas, y magnéticas) para analizar las fases intermedias o metastables observadas en algunos sistemas por técnicas directas (rayos X y mic.elec.)? Las consideraciones mencionadas al tratar el tamaño y forma de los precipitados hace ver la plausibilidad del modelo de coincidencia de celdas para las implicaciones de las observaciones realizadas por técnicas directas.

Por otra parte este trabajo, en su conjunto, muestra el uso de las técnicas indirectas mencionadas anteriormente en el estudio de $KCl:Eu^{2+}$.

- 5) ¿Hasta dónde es posible predecir un comportamiento mecánico en un sistema MX:RX₂ no estudiado, con base a las respuestas a las preguntas anteriores?

El nivel de predicción no está ya en saber las fases metastables que pueden presentarse (Tabla XII es una guía para ello), sino en el grado de endurecimiento que cada una de ellas pueda manifestar.

Para responder esta pregunta, se requiere del estudio sistemático de estos sistemas en condiciones de poder seguir el envejecimiento tanto con técnicas ópticas como mecánicas.

Desafortunadamente es escasa la información confiable o reproducible en este tipo de estudio, por lo que esta área constituye una de las posibles continuaciones al presente trabajo.

A P E N D I C E A

COMPATIBILIDADES ANGULARES ENTRE CELDAS RX_2 Y ESTRUCTURA TIPO NaCl

Con objeto de establecer prioridades en las varillas de nucleación para un sistema MX: RX_2 particular, se procedió a generar una celda con la misma estructura que la de RX_2 , pero de tamaño compatible con las varillas R_N definidas en la estructura MX.

Se consideraron los valores mínimos de N en cada caso, manteniendo la idea de que a menor N mayor cercanía se obtiene entre impurezas vecinas y mejor se refleja el inicio de la etapa de precipitación.

RX_2 Romboedral ($|\bar{a}|=|\bar{b}|=|\bar{c}|=a$; $\alpha = \beta = \gamma = \neq 90^\circ$)

Se requieren tres varillas R_3 : $\frac{a_0}{2} \langle 112 \rangle$; $\frac{a_0}{2} \langle 121 \rangle$; $\frac{a_0}{2} \langle 211 \rangle$
con a_0 = parámetro de red MX.

$a = 1.22 a_0$; $\alpha = \beta = \gamma = 33.56^\circ$

N = 3

RX_2 Hexagonal ($|\bar{a}|=|\bar{b}| \neq |\bar{c}|$; $\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 60^\circ$)

Esta celda puede construirse con 2 varillas R_1 y una R_6 :

R_1 : $\frac{a_0}{2} \langle 10\bar{T} \rangle$; $\frac{a_0}{2} \langle \bar{1}10 \rangle$; R_6 : $\frac{a_0}{2} \langle 222 \rangle$

$a = b = 0.71 a_0$; $c = 1.73 a_0$

N = 1, 3

RX_2 Cúbica ($|\bar{a}|=|\bar{b}|=|\bar{c}|=a$; $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$)

Tal tipo de celda se construye con 3 varillas R_2 :

$\frac{a_0}{2} \langle 200 \rangle$; $\frac{a_0}{2} \langle 020 \rangle$; $\frac{a_0}{2} \langle 002 \rangle$

$a = a_0$

N = 2

RX₂Tetragonal ($|\bar{a}| = |\bar{b}| \neq |\bar{c}|$; $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$)

Es posible generar una celda de esta estructura con dos varillas R_1 y una varilla R_2 .

$$R_1 : \frac{a_0}{2} \langle 1\bar{1}0 \rangle ; \frac{a_0}{2} \langle 110 \rangle ; R_2 : \frac{a_0}{2} \langle 002 \rangle$$

$$a = b = 0.71 a_0 ; c = a_0$$

$$N = \underline{1, 2}$$

RX₂Ortorr6mbica ($|\bar{a}| \neq |\bar{b}| \neq |\bar{c}|$; $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$)

Se requieren 3 tipos de varillas, una R_1 , una R_3 y una R_6 .

$$R_1 : \frac{a_0}{2} \langle 0\bar{1}1 \rangle ; R_3 : \frac{a_0}{2} \langle 211 \rangle ; R_6 : \frac{a_0}{2} \langle 222 \rangle$$

$$a = 0.71 a_0 , b = 1.22 a_0 , c = 1.73 a_0$$

$$N = \underline{1, 3, 6}$$

A P E N D I C E B

MÓDULO DE CORTE Y EL CONTENIDO DE IMPUREZAS

En el análisis del comportamiento de la cedencia como función del contenido de impurezas divalentes (Figura # 2.10) y la temperatura del ensayo mecánico (Figura # 2.12) en $KCl:Eu^{2+}$, se ha despreciado el efecto de la posible variación del módulo de corte G con la concentración de impurezas divalentes.

Si bien ésta es una práctica común en este tipo de estudios, no es fácil encontrar en la literatura trabajos experimentales que cuantifiquen lo acertado de tal consideración. Por tal motivo y debido a que en el presente trabajo se ha supuesto que el endurecimiento es el resultado del efecto de las impurezas en la obstaculización del deslizamiento de las dislocaciones y no del cambio en la rigidez G del cristal, se planteó la posibilidad de medir este efecto.

Para un cristal cúbico se utilizan con éxito las técnicas acústicas, consistentes en enviar una señal continua o pulsada y registrar los cambios de fase o retrasos entre la señal de entrada y salida. En el caso particular de que la onda plana viaje en la dirección $[100]$, es posible medir la constante elástica C_{11} del sólido, a través de la expresión (B.1):

$$C_{11} = (C_{11}/\rho)^{1/2} \quad \dots(B.1)$$

en la que C_{11} es la velocidad de la onda longitudinal y ρ representa la densidad del medio (H.F. Pollard (1977). "Sound waves In Solids", Cap. 2, p.29, Edit. Plenum Press).

Dado que el módulo de corte se ha expresado como $G = \frac{C_{11} - C_{12}}{2}$, se consideró representativo asociar la variación de C_{11} con la variación máxima de G, ya que C_{12} disminuiría el efecto de la impurificación.

La medición de C_{11} se realizó en el Laboratorio de Acústica de la Facultad de Ciencias de la UNAM, bajo la asesoría y colaboración del Fís. Andrés Porta. Se utilizó el circuito mostrado en la Figura # B.1. El generador de señal pulsada fue el modelo HP 3310-A, modulado por el oscilador Wavetek mod. 169, el cual envía una señal de 5 Mhz al transductor piezoeléctrico

Sperry con frecuencia de resonancia de 5 Mhz. Tanto el transductor de entrada como el de salida son transductores de contacto. El osciloscopio que registró la variación de fase de las señales de entrada y salida fue de la marca Leader, modelo LB0520A, con frecuencia máxima de registro igual a 35 Mhz.

Los cristales se clivaron de manera que ofrecieran caras (100) a los transductores. El contacto se mejoró gracias a la aplicación de grasa de vacío entre cristales y transductores. El experimento se hizo a T ambiente.

Los valores registrados fueron los siguientes:

Cristal ($\rho=1.9843$ g/cm ³)	longitud L_0 (cm)	retraso temporal entre señales (μ s)	C_{11} (kn/s)	C_{11} (10 ⁴ MPa)
KCl puro	4.11	10	4.11	3.35
KCl:Eu ²⁺ (150 ppm)	1.65	4	4.12	3.38

El cociente de la constante elástica C_{11} , para cristales impuro y puro da un valor de 1.01, de manera que la variación estimada es 1 %.

Dado que el experimento se realizó a temperatura ambiente y que el cristal impurificado posee 150 ppm, podemos comparar el efecto medido con el esperado en el caso de que el módulo de corte hubiera determinado la cedencia (Figura # 2.10).

Para la curva $\tau - c$ (ppm) de cristales recién templados, se tienen los siguientes valores:

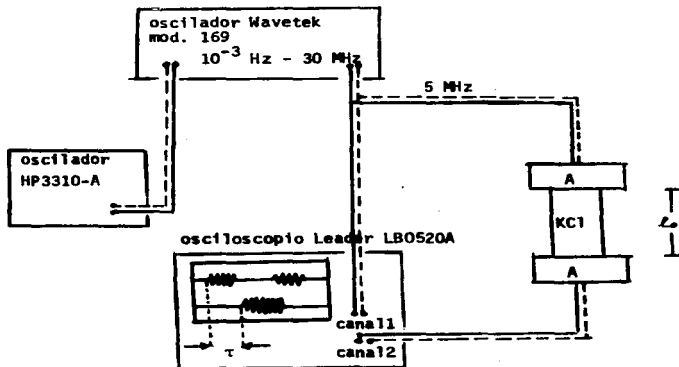
$$\tau_{\text{puro}} = 1.0 \text{ MPa} \quad ; \quad \tau_{150\text{ppm}} = 2.50 \text{ MPa}$$

Ahora bien, si la cedencia estuviera siendo determinada por variaciones en el módulo de corte, deberíamos esperar que la variable τ/G fuera prácticamente constante con el contenido de impureza, por lo que debería cumplir se la siguiente igualdad :

$$G_{150\text{ppm}}/G_{\text{puro}} = \tau_{150\text{ppm}}/\tau_{\text{puro}} = 2.5$$

De manera que la variación medida es cercana a 4×10^3 veces menor a la esperada.

Así, podemos concluir que el efecto dielástico no está alterando el endurecimiento del sistema y en consecuencia es correcto el planteamiento utilizado en este trabajo para analizar el endurecimiento.



A.- transductores de contacto, Sperry, con resonancia a 5 MHz

Figura # B.1 Circuito utilizado para medir el retraso en el pulso que atraviesa monocristales puros e impuros de KCl.

A P E N D I C E C
D I S L O C A C I O N E S E N K C I

Frank (1955) analizó la estabilidad de un enrejado de dislocaciones en cristales recién crecidos, heredando el nombre de red de Frank a la distribución que en forma de malla exhiben algunos sólidos cristalinos al término de su crecimiento (KCl sí lo presenta, no así NaCl).

Amelinckx (1954) estudió con detalle las características de la red de Frank en monocristales de KCl mediante la técnica de decoración y estableció que tal enrejado estaba constituido por un conjunto de celdas en las que la densidad de dislocaciones en el interior era un orden de magnitud menor a la de las paredes que limitaban dichas celdas.

En nuestro caso particular, utilizamos la técnica de ataque químico para determinar las características de la malla, procurando tiempos de ataque muy cortos (30-60 seg) que permitieran disminuir el error involucrado en la medida de la densidad de dislocaciones cuando existen muchas de ellas formando paredes. Se empleó el reactivo de Lubenets y Kostin (1962) : alcohol etílico + $PbCl_2$ en solución saturada; el ataque se detuvo con acetona, por inmersión con agitación.

Las observaciones y fotografías se hicieron con el microscopio metalográfico Reichert MeF-2 del grupo de metalurgia del IFUNAM. El conteo de dislocaciones se llevó a cabo en zonas de $100 \mu^2$ sobre los negativos registrados con aumentos de 100X. La determinación del tamaño promedio del diámetro de las celdas de la malla de Frank, se realizó por el método de intersección de paredes con segmentos orientados al azar y con longitud de 200μ , sobre los negativos ya mencionados.

No se observó modificación en densidad o diámetro de celda entre los cristales recién crecidos y los recocidos a $200^\circ C$ durante 24 horas:

$$\rho = 7 \times 10^5 / \text{cm}^2 \quad ; \quad \bar{D} = 21 \mu$$

Las Figuras # C.1 y C.2 muestran, respectivamente, la distribución de las dislocaciones en KCl recién crecido y recocido a $200^\circ C$. (ambas con aumento de 100X en el negativo).

Amelinckx S. (1954). Acta Met. 6, 34.

Frank F.C. (1955). Proc. Phys. Soc. (Rep. of Bristol Conference, 1954), p.159

Lubenets S.V. y Kostin N.F. (1962). Sov.Phys.-Crystallogr. 7, 259

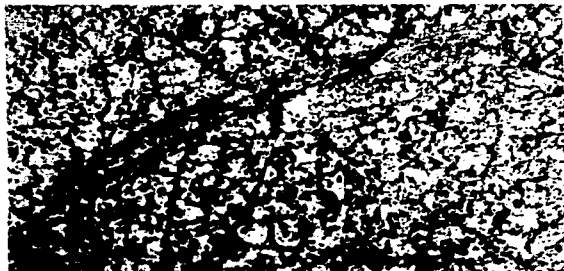


Figura # C.1



Figura # C.2 *



Microfotografías de la superficie de un cristal puro de KCl:
 Figura # C.1 Red de Frank de dislocaciones para un cristal recién crecido.
 Figura # C.2 Cristal recocido a 200°C durante 24 horas, que no muestra
 cambios importantes en su red de Frank ($\rho = 7 \times 10^5 / \text{cm}^2$; $D = (21 \pm 2) \mu$).

- Acciuno P., Cussó F., de Andrés A. y Jaque F. [1984]. Sol. St. Comm. 49, 209
 Akimoto K. y Sibley W.A. [1963]. J. Appl. Phys. 34, 1767
 Alden T.H. [1964]. Trans. AIME 230, 640
 Anand H.R. [1979]. Phys. Stat. Sol. (a) 53, 671
 Andreev G., Hartmanová M. y Klímov K. [1977]. Phys. Stat. Sol. (a) 41, 679
 de Andrés A. y Calleja J. [1983]. Sol. St. Comm. 48, 949
 Argon A.S. y Padaver G.E. [1972]. Phil. Mag. 25, 1073
 Arrington A., Posen H. y Lipson H. [1973]. Electron. Mater. 2, 127
- Bannagan A.J., Hayman D.R. y Pratt P.L. [1972]. Proceed. 7th Int. Symp. on Reactivity of Solids. (Ed. Chapman & Hall). Bristol
 Bhagavan Raju I., Strecker H. y Strunk H. [1980]. J. de Phys. 41, C6-376
 Bassett G.A. [1958]. Phil. Mag. 3, 1042
 Bengus V.Z. y Komnik S.N. [1973]. Strength. Mater. 5, 212
 Bolig D. y Menes M. [1960]. J. Appl. Phys. 31, 1010
 Bosworth I.W. [1976]. Phys. Stat. Sol. (a) 37, 1
 Botaki A., Gyibu I. y Skarbo A. [1972]. Sov. Phys. - Sol. St. 13, 3096
 Bowman Jr. R.C. [1977]. Phys. Rev. 26, 1239
 Briscoe C. y Squine C. [1957]. Phys. Rev. 100, 1175
 Brydeman P. [1929]. Proc. Am. Acad. Art. Sci. 64, 19
 Budworth D.W. y Pask J.A. [1963]. J. Am. Ceram. Soc. 46, 560
 Buerger M.J. [1930a]. Am. Mineralogist 15, 174
 Buerger M.J. [1930b]. Am. Mineralogist 15, 226
 Burgers J.M. [1939]. Proc. Acad. Sci. Amsterdam 42, 293
- Calleja J.M., Ruiz A., Flores F., Velasco V.R. y Lilley E. [1980]. J. Phys. Chem. Solids 41, 1367
 Capelletti R. y Gainotti A. [1976]. J. de Phys. 37, C7-316
 Carrillo F.H., Orozco E.M., Murrieta H.S. y Rubio J.O. [1986]. Aceptado para 5th Europhys. Top. Conf. Lat. Def. in Ion. Cryst., Madrid, España, 8-12 Sept. '86
 Cook J.S. y Dryden J.S. [1960]. Aust. J. Phys. 13, 260
 Cook J.S. y Dryden J.S. [1960]. Proc. Phys. Soc. 80, 479
 Cooley R. y Vost D. [1946]. Inorg. Synth. 2, 71
 Cymanski R., Mugski E., Nowy-Wiechula W. y Wiechula J. [1985]. Phys. Stat. Sol. (b) 129, 601
- Chang Z. y Barach G. [1965]. J. Metals (abst.) 17, 1028
 Chapman J.A. y Lilley E. [1975]. J. Mat. Sci. 10, 1145
- Damm J. y Chvoj Z. [1982]. Phys. Stat. Sol. (b) 114, 413
 Dick E.G. y Overhauser A.W. [1958]. Phys. Rev. 112, 90
 Dobson P.S. y Wilkman H. [1962]. Acta Crystallogr. 15, 556
 Dommerich S. [1934]. Z. Phys. 90, 189
 Donn J.E., Guyot P. y Stefanaky T. [1969]. Phys. of Strength and Plasticity Ed. A.S. Argon (MIT Press) p.133
 Dryden J., Morimoto S. y Cook J.S. [1965]. Phil. Mag. 12, 379
 Dupuy C.H.S. Bull. Soc. fr. Minér. Cristallogr. 88, 533
- Edner A. [1932]. Z. Phys. 73, 623
 Eshelby J.D. [1961]. Progress in Sol. Mech. 2, 89, Ed. I.N. Sneddon y P. Hill, North Holland
 Ewing A. y Rosenhain W. [1899]. Phil. Trans. Roy. Soc. A193, 353

- Feltham P. [1974]. Reviews on the deformation behavior of Materials 1, 1
- Fleischer R.L. [1961]. Acta Met. 9, 996
- Fleischer R.L. [1964]. Strengthening of Metals. Ed. D. Peckner, Reinhold, N.Y.
- Fontaine G. [1967]. J. Phys. Chem. Solids 28, 2553.
- Fontaine G. y Haasen P. [1969]. Phys. Stat. Sol. 31, K67
- Foreman A.J.E. y Makin M.J. [1966]. Phil. Mag. 14, 911
- Foreman A.J.E. y Makin M.J. [1967]. Can. J. Phys. 45, 511
- Fotadar H.L. y Stoebe T.G. [1971]. Phil. Mag. 23, 859
- Frank F.C. [1968]. Phys. Stat. Sol. 29, 391
- Frank F.C. y Read W.T. [1950]. Phys. Rev. 79, 722
- Frank W. [1967]. Z. Naturf. (a) 22, 377
- Friedel J. [1956]. Les Dislocations, Gauthier-Villars, Paris.
- Friedel J. [1969]. Physics of Strength and Plasticity, Ed. A.S.Argon (MIT Press)
- Friedrich W., Knipping P. y Von Laue M. [1972]. Akad. München, Ber., p.303
- Fumi F.G. y Tosá M.P. [1964]. J.Phys. Chem. Solids 25, 31
- Galt J. [1948]. Phys. Rev. 73, 1460
- Galo A. [1986]. Tesis Maestría en Ciencias, UAM-Iztapalapa. No publicada
- Gerold V. [1979]. Dislocations in Solids. V 4, Cap. 15, Ed. F.R.N. Nabarro, North Holland.
- Gilman J.J. [1959]. Acta Met. 7, 608
- Jelster H. y Hornbogen E. [1967-1968]. Mater. Sci. Engng. 2, 285
- Jourary B. y Adrian F. [1960]. Solid State Physics 10, 127. Academic Press
- Keenwood N.N. [1970]. Cristales Iónicos, defectos reticulares y no estequiometría. Ed. Alhambra S.A., Madrid, España.
- Guerrero A., Butler E., Pratt P. y Hobbs L. [1981]. Phil. Mag. (a) 43, 1359
- Gutmanas E. y Nadgorny E.M. [1969]. Sov. Phys. - Sol. St. 10, 1805
- Gutmanas E. y Nadgorny E.M. [1970]. Phys. Stat. Sol. 38, 777
- Guyot P. [1971]. Phil. Mag. 24, 987
- Guyot P. y Donn J. [1967]. Can. J. Phys. 45, 483
- Haasen P. [1974]. J. de Phys. 35, C9-205
- Haasen P. [1978]. Physical Metallurgy Cap. 14, p. 320. Cambridge Univ. Press
- Haasen P. [1979]. Dislocations in Solids 4, Cap.15, p.161. Ed.F.R.N.Nabarro, N.H.
- Haasen P. y Heese J. [1963]. The relations between the structure and Mech.prop. of metals. p.137. Proc.Conf.(Symp.15) Nat.Phys.Lab., Teddington, Londres.
- Hart S. [1968]. J. Phys. D 1, 1227
- Hausuhl S. [1960]. Z. Phys. 159, 223
- Hernández J.A., Cory W.K. y Rubio J.O. [1979]. Jap.J.Appl.Phys. 18, 533
- Hernández J.A., Cory W.K. y Rubio J.O. [1980]. J.Chem.Phys. 72, 198
- Hernández J.A., López F.J., Murrieta H.S. y Rubio J.O. [1987]. J. Phys. Soc. Jpn. 50, 225
- Heese J. [1965]. Phys. Stat. Sol. 9, 209
- Hirth J.P. y Lothe J. [1968]. Theory of dislocations. p.385, McGraw-Hill
- Hoagland R.G., Hirth J.P. y Gehlen P.C. [1976]. Phil. Mag. 34, 413
- Honeycombe R.W.K. [1974]. The plastic deformation of metals. Cap.7, Ed. Edward Arnold
- Hopkins J.R., Miller J.A. y Martin J.J. [1973]. Phys. Stat. Sol. (a) 19, 591
- Huddart A. y Whitworth R.W. [1973]. Phil. Mag. 27, 107

- Johnson L.D. y Pask J.A. [1964]. J. Am. Ceram. Soc. 47, 437
 Johnston W.G. [1962]. J. Appl. Phys. 33, 2050
 Johnston W.G., Nadeau J. y Fleischer R.L. [1963]. J. Phys. Soc. Jpn. (Supl. 1) 18, 7
 Joffe A.F. y Kirpitschev M.W. [1922]. Phil. Mag. 27, 107
- Kamano K., Nakata R. y Sumita N. [1983]. J. Phys. Soc. Jpn. 52, 1402
 Kear B.H., Silverstone C.E. y Pratt P.L. [1966]. Proc. Br. Ceram. Soc. 6, 269
 Klahn D., Austin D., Mukherjee A.K. y Dorn J.E. [1972]. Advances in Applied Probability. Spec. Supl. (1972), 112-150
 Kocks U.F. [1966]. Phil. Mag. 13, 541
 Kocks U.F. [1967]. Can. J. Phys. 45, 737
 Kocks U.F. [1979]. Strength of metals and alloys., Ed. P. Haasen, V. Gerold, y G. Kostorz, Oxford, Pergamon Press.
- Labusch R. [1970]. Phys. Stat. Sol. 41, 659
 Labusch R. y Schwarz R.B. [1976]. Nuclear Metallurgy 20, 650
 Lilley E. y Newkirk J.B. [1967]. J. Mater. Sci. 2, 567
 Liu Z. y Skortzki W. [1982]. Phys. Stat. Sol. (a) 70, 433
 López F.J., Murrieta H.S., Hernández J.A. y Rubio J.O. [1980]. Phys. Rev. B22, 6428
 Lubenets S.V. y Kostin N.F. [1962]. Sov. Phys.-Crystallogr. 7, 259
- Macmillan N.H. y Smith D.A. [1966]. Phil. Mag. 14, 869
 McClure D.S. y Kiss Z. [1963]. J. Chem. Phys. 39, 3251
 Mendoza A., Orozco E., Montemayor J., Soullard J. y Huacuja R. [1980]. Bol. 6, Soc. Mex. Ffs., XXIII Congr. Inv. Ffs., Guadalajara, Jal. México, 24-28 Nov. '86
 Metag W. [1932]. Z. Phys. 78, 363
 Mitchell T.E. y Heuer A.H. [1977]. Mater. Sci. Engng. 28, 81
 Mohamed F.A. y Langdon T.G. [1974]. J. Appl. Phys. 45, 1965
 Mohazzabi P., Oreke B.O. e Ikegwuonu I.P. [1985]. J. Mat. Sci. Lett. 4, 341
 Mott N.F. [1951]. Proc. Phys. Soc. B64, 729
 Mott N.F. y Nabarro F.R.N. [1948]. Report on the Strength of Solids. Phys. Soc. London, p.1
 Murrieta H.S. y Ruiz-Mejía C. [1986]. Por publicarse
- Nabarro F.R.N. [1948]. Strength of Solids, pp. 75-90. Rep. on Conf., H.H. Willis Phys. Lab. Univ. Bristol, Julio 7-9, 1947. The Physical Soc., Londres
 Nabarro F.R.N. [1967]. Theory of crystal dislocations, Clarendon Press.
 Nabarro F.R.N. [1975]. The Physics of Metals, V 2, p. 152, Ed. P.B. Hirsch, Cambridge Univ. Press.
 Nadeau J.S. [1964]. J. Appl. Phys. 35, 1248
- Oso K. [1968]. J. Appl. Phys. 30, 1803
 Orozco E., Soullard J., Zaldo C. y Agullo-López F. [1984]. Phil. Mag. (a) 50, 425
 Orwain E. [1934]. Z. Phys. 89, 605
 Orwain E. [1948]. Discussion in Symposium on Internal Stress in Metals and Alloys, p. 451. Institute of Metals, Londres.

- Pandey S.D. (1967). J.Chem.Phys. 47, 3094
 Pantelides S.T. [1975]. Phys. Rev. 35, 250
 Pauling L. (1960). The nature of the chemical bond. 3^a ed. Cornell Univ. Press
 Pineau A., Lechoisey F., Castagne J.L. y Sindzingre M. (1969). Acta Met. 17, 905
 Polanyi M. (1934). Z. Phys. 89, 660
- Reisfeld R. y Glasner A. (1963). J.Opt.Soc.Am. 54, 331
 Reusch E. (1967). Ann. Phys. Chlm. 82, 441
 Rutz-Mejta C., Oseguera U., Murrieta H.S. y Rubio J.O. (1980). J.Chem.Phys. 73, 60
- Schlipf J. (1982). Phys. Stat. Sol. (a) 74, 529
 Schmid E. y Boas W. (1935). Kristallplastizität. Springer Verlag, Berlin;
 traducido al inglés por F.A. Hughes & Co., 1950
 Schwarz R.B. (1980). Phys. Rev. B 21, 5617
 Schock G. y Seeger A. (1959). Acta Met. 7, 469
 Schönfeld H. (1932). Z. Phys. 75, 442
 Sibley W., Butler C., Hopkins J. y Martin J.J. (1973). NTIS Springfield V.A.,
 p.51, abril
 Sill E.L. y Martin J.J. (1977). Mat. Res. Bull. 12, 127
 Skrotzki W. y Haasen P. (1981). J. de Phys. 42, C3-119
 Smakula A. (1930). Z. Phys. 63, 762
 Somigliana C. (1914). Atti. Accad. Naz. Lincii. Rend. C. Sci. Fis. Mat. Natur. 23, 463
 Sors A.T. y Lilley E. (1975). Phys. Stat. Sol. (a) 27, 469
 Souillard J. y Veysiere P. (1983). Acta Met. 31, 1177
 Sprackling M.T. (1976). The plastic deformation of simple ionic crystals.
 Academic Press.
 Steplen-Damm J. y Dubiel M. (1980). Phys. Stat. Sol. (a) 59, 743
 Stokes R.J. (1966). Proc. Br. Ceram. Soc. 48, 60
 Sumita M., Kawano K. y Nakata K. (1978). J. Phys. Chem. Solids 39, 557
 Suzuki H. (1957). Dislocations and Mechanical Properties of Crystals. Ed. Fisher, Wiley
 Suszynska M., Capelletti R., Czapelski M. y Gainotti A. (1979). Scientific Reports
 of VIMMESS, Vol. XXI, Serie II, Int. Symp. on Ionic Crystals, Russe, 141-156.
 Suzuki K. (1955). J. Phys. Soc. Jpn. 10, 794
 Suzuki K. (1958). J. Phys. Soc. Jpn. 13, 179
 Suzuki K. (1961). J. Phys. Soc. Jpn. 16, 67
 Suzuki T. y Kim H. (1975). J. Phys. Soc. Jpn. 39, 1566
 Swalin R. (1978). Thermodynamics of Solids, Ed. J. Wiley, p.168
 SzalB P.A. (1969). Acta Crystallogr. B 25, 2374
- Tateno H. (1979). J. Phys. Soc. Jpn. 47, 193
 Tateno H. (1981). J. Phys. Soc. Jpn. 50, 1281
 Taylor G.I. (1934). Proc. Roy. Soc. A145, 362
 Tesson J.R., Khan A.H. y Schockley W. (1953). Phys. Rev. 92, 890
 Tiller W.A. [1958]: J. Appl. Phys. 29, 611
 Toman K. (1962). Czech. J. Phys. B 12, 542
 Toman K. (1963). Czech. J. Phys. B 13, 297
 Tskakishvili K.F. (1985). Sov. Phys. - Sol. St. 26, 1730.
 Tyapunina N. y Tselbrouski A. (1976). Sov. Phys. - Crystallogr. 21, 112

- Urusovskaya A.A. y Tyagaradzhian R. [1965]. Sov. Phys.-Crystallogr. 9, 440
 Urusovskaya A.A., Sizova N. y RozhanakLL V. [1977]. Sov. Phys.-
 Crystallogr. 16, 309
- Vallin J., Beckman O. y Salama K. [1964]. J. Appl. Phys. 35, 1222
 Vallin J., Marklund K., Sjöström J. y Beckman O. [1966]. Ark. Fys. (Suecia),
32, trabajo 29, 515
- Van Wingenen E. (1975). Phil. Mag. 31, 1263
 Volmer M. (1921). Z. Phys. 5, 31
 Volterra V. (1907). Ann. Ecole Norm. Super. 24, 401
- Watkins G.D. (1959). Phys. Rev. 113, 79
- Vacanda M.J. y Bassett G.A. (1976). J. Appl. Phys. 47, 2313
 Vacanda M.J., Gómez A.R. y Hirth J.P. (1979). Phil. Mag. 39, 709
- Zaitsev S.I. y Nadgornyy E.M. (1974). Sov. Phys.-Sol. St. 15, 1777
 Zaldo C. (1984). Tesis Doctoral, Univ. Autónoma de Madrid, España.
 Zuev L.B., Gromov V.E. y Aleksankina O.I. (1975). Sov. Phys.- Crystallogr.
19, 553.