

DEFECTOS CRISTALINOS EN CRISTALES REALES

Recordemos que nuestra estructura se basa en la escala atómica. Sobre la base de dicha escala precisamos la dimensión de los defectos cristalinos, ver Tabla adjunta.

Por otra parte, los defectos cristalinos no necesariamente son dañinos para efectos prácticos. Ellos simplemente corresponden a un distanciamiento del estado ideal (cristal perfecto). Estos defectos, al ser un elemento más de la estructura de un material, influyen sobre las propiedades de este último. Tengamos presente la relación: estructura/procesos/propiedades. Debemos entonces conocer y controlar los defectos.

Orden	Dimensión	Ejemplos
0	Puntuales	Vacancias Autointersticiales Impurezas disueltas: soluciones sólidas de sustitución o de inserción Defectos electrónicos
1	Lineales	Dislocaciones de borde, helicoidales y mixtas.
2	Superficiales	Bordes de grano (en policristales) Maclas Dislocaciones extendidas Superficies libres
3	Tridimensionales	Poros Partículas de una segunda fase

Ejemplos del rol de algunos defectos sobre el comportamiento de los materiales.

-las vacancias juegan un gran rol en la difusión atómica, particularmente en el caso de cristales densos.

-las dislocaciones, los bordes de grano y las partículas de segunda fase, así como sus interacciones, son importantes en propiedades MECÁNICAS (dureza, tenacidad, etc.)

Fase

Definición de fase: una fase es una región de materia homogénea, cuyas propiedades varían en forma continua con las variables intensivas del sistema.

Variables intensivas de un sistema termodinámico: son aquellas que NO dependen de la masa. Se trata de la Composición, Temperatura y Presión. (Por ejemplo, la cantidad de calor y el volumen dependen de la masa; éstas son variables extensivas)

Si por ejemplo, al aumentar la temperatura (o la cantidad de soluto agregado), se detecta un cambio discontinuo en alguna propiedad (resistividad, longitud, etc), entonces hemos detectado un cambio de fase, el cual habrá que identificar específicamente con experiencias complementarias.

SOLUCIONES SÓLIDAS

Nos interesan las soluciones sólidas, pues en un sólido puede haber disueltos defectos puntuales disueltos (vacancias, impurezas, etc.).

Cuando consideramos la disolución de un elemento químico B en un cristal A, bajo condiciones de equilibrio químico, por cierto que está la posibilidad de que no haya disolución. (Ese elemento podría también ser un compuesto). Pero si hubiese disolución, se formará entonces una solución.

Nos interesan particularmente las soluciones al estado sólido, donde haremos referencia a la impureza B (soluto) y a la matriz A (solvente).

Al incorporar un soluto B a un solvente A, la solubilidad generalmente tiene un límite. Ese límite de solubilidad, bajo condiciones de equilibrio, depende de la pareja A-B y de la temperatura y presión. En el caso de fases condensadas (líquido y sólido) de materiales de enlace fuerte (enlace primario), tal límite podría ser constante dentro de un amplio rango de valores de presión.

Nótese que los conceptos de soluto y solvente, así como de solubilidad y límite de solubilidad, son comunes a las soluciones líquidas y a las sólidas. También lo es el hecho de que si a una solución le agregamos soluto más allá de su límite de solubilidad, aparecerá una segunda fase diferente de la solución inicial. Así podrán coexistir dos fases: la solución inicial y una segunda fase. Si a un solvente le agregamos soluto, más allá del límite de solubilidad de la fase

inicial, esta última estará saturada en soluto y coexistirá con una segunda fase. Mientras existan estas dos fases, la fase inicial **conservará** su composición única de saturación, a esa temperatura y presión. También la segunda fase conservará su composición fija de saturación en el rango de coexistencia de las dos fases. Las dos fases estarán saturadas dentro de ese rango. Dentro del rango bifásico, si se aumenta el soluto, sólo cambiará la cantidad relativa de las fases presentes, no su composición.

Nótese que en un sistema binario A-B, basta expresar las composiciones en términos de B, pues la composición en términos de A se calcula por diferencia. Ejemplo: se tiene una aleación Cu- 8%p. Al; ¿cuál es su composición en peso de Cu?. Respuesta, obviamente, 92%p. Cu. Por convención, la composición se expresa en términos del segundo componente de la pareja A-B. Así, si hacemos referencia a un sistema B-A, se empleará el componente A para expresar la composición.

Una solución conocida: la salmuera

Es útil considerar, como analogía, la formación de salmuera, que es una solución de sal común disuelta en agua.

Consideremos que siempre estamos bajo condiciones de equilibrio químico.

Supongamos que trabajamos a Presión y Temperatura constantes, y que el límite de saturación del NaCl en el H₂O es **L** [%p. NaCl]. Lo anterior significa, por ejemplo, que de cada 100 g de salmuera saturada, L g son de NaCl, resto, (100 – L) g, son de agua..

Combinemos distintas proporciones de NaCl y H₂O, en distintos recipientes. Sin pérdida de generalidad, imponemos que el contenido total de cada recipiente pese 100 g. La cantidad **total** de NaCl en peso, agregada a cada recipiente o sistema, queda dada por la variable **W_T** [%p. NaCl]. Así, por ejemplo, si **W_T = 5** para un recipiente, eso significa que en ese sistema hay 5 g de NaCl, resto 95g de agua.

Ordenemos los recipientes según **W_T** creciente.

Por otra parte, definamos también:

- **W_S** [%p. NaCl] el porcentaje en peso de NaCl disuelto en la salmuera. (Note que una parte del NaCl total agregado al recipiente podría no disolverse, de haber sido superado el límite de saturación de la salmuera).

X_S, la fracción en peso de salmuera en el sistema. Por ejemplo, esto significa que si **X_S = 0,09** en peso, entonces de cada 100 g de mezcla, 9 g estarán como salmuera, y el resto (91 g) como la segunda fase. (**X_S = 0,09** ⇔ 9%p. de salmuera). Si en el sistema hubiese dos fases presentes, salmuera y NaCl, entonces: **X_S + X_{NaCl} = 1**. La suma de las fases presentes tiene siempre que completar el sistema (sumar 1, o 100%).

Cuando **W_T ≤ L**, habrá una sola fase, y se cumplirá para la única fase salmuera **W_S = W_T**. Además, obviamente, como todo el sistema es sólo salmuera, **X_S = 1**.

Observe que, cuando se cumpla **W_T > L**, ya no toda la sal del sistema podrá estar disuelta en la salmuera; en el sistema del ejemplo, en el fondo del recipiente precipitará una segunda fase, rica en NaCl. Mientras más sal agreguemos, menos fase líquida (salmuera) habrá en el sistema, **X_S** disminuirá, teniendo en cuenta que el sistema siempre pesa 100 g. YA en el campo bifásico, al quitar agua y agregar sal, **X_S** disminuirá linealmente con **W_T**, hasta llegar a **X_S = 0**; y todo será NaCl.

Problema propuesto

Para la mezcla de sal y agua, dados el dato **L** y las variables ya definidas **W_T** y **W_S**, y suponiendo condiciones de equilibrio químico, responda las siguientes preguntas:

-Para una mezcla de composición **W_T ≤ L** ¿cuánto vale **W_S**? ¿Cuántas fases hay presentes en el sistema? ¿Cuántos gramos de salmuera hay en 100 de mezcla?

-Para una mezcla de composición **W_T ≥ L** ¿cuánto vale **W_S**? ¿Cuántas fases hay presentes en el sistema? ¿Cuántos gramos de salmuera hay en 100 g de mezcla?

-Haga un gráfico de composición **W_S** en función de **W_T**, cubriendo todo el rango de **W_T**.

-Haga un gráfico de fracción composición **X_S** en función de **W_T**.

-Responda fundadamente las siguientes preguntas, suponiendo que va agregando sal al agua, bajo condiciones de equilibrio: a) Si aún no aparece la segunda fase, ¿cuál es la composición de la salmuera? b) Si ya estuviese presente la segunda fase, ¿cuál es la composición de la salmuera? b) ¿cómo se detecta el momento preciso en que se saturó la salmuera?