

Soluciones Sólidas

1. Introducción

Hemos visto las estructuras cristalinas de varios elementos puros (Fe, Cu, C diamante, etc.), así como de algunos compuestos no metálicos de composición definida (NaCl, SiO₂, etc.). Lo que abordaremos ahora son soluciones sólidas basadas en elementos puros, particularmente en elementos metálicos.

En relación con los metales, lo más frecuente es que se empleen industrialmente aleaciones metálicas (combinación de elementos metálico preferentemente), más que metales puros. En esas aleaciones puede haber varios tipos de fases, y frecuentemente una de esas fases (que a veces es la única presente) es una solución sólida. Una fase es una región de materia homogénea; al estado sólido, ella tiene asociada composición, estructura cristalina y propiedades que le son propias. Ejemplos de metales comercialmente puros que se emplean industrialmente son los conductores eléctricos usuales, normalmente hechos de Cu o bien de Al. Entre las aleaciones metálicas simples, constituidas por una única fase se encuentra la aleación de aluminio 5083; en este caso la fase presente es esencialmente una solución sólida de sustitución de Mg disuelto en una matriz de Al (CCC); esta aleación se emplea, por ejemplo, para fabricar cascos de lanchas; admite ser conformada plásticamente y ser soldada, además tiene una buena resistencia a la corrosión. Otro ejemplo de solución sólida es el latón utilizado para fabricar vainillas de municiones, por embutido profundo (para lo cual se requiere una gran ductilidad); se trata de una aleación de 30% en peso de Zn disuelto en Cu (CCC). Hay otras aleaciones muy complejas, como la superaleación base níquel denominada Inconel 718, utilizada en componentes de motores a reacción; ella incluye unos 10 elementos en su composición nominal y varios tipos de fases coexistiendo, algunas de las cuales son cerámicas (no metálicas).

Así, el tipo más sencillo de aleación es el de solución sólida. Una solución sólida es un cristal que consta de dos o más elementos que están atómicamente dispersos, formando una única estructura (fase); este material no tiene una composición única: por ser una solución, hay un rango de solubilidad. Un caso básico importante es cuando un elemento (impureza) está disuelto en el cristal (matriz) de un segundo elemento (solución binaria: de dos elementos).

Obviamente, la unión entre elementos metálicos no se puede hacer a temperatura ambiente por falta de movilidad atómica; por ello las aleaciones se preparan preferentemente fundiendo, y luego solidificando y enfriando. Hay otros procedimientos que aprovechan la movilidad atómica al estado sólido; en este caso hay que calentar (sin fundir) o bien hay que deformar muy severamente.

2. Tipos de soluciones sólidas

Las soluciones sólidas se clasifican en *sustitucionales* e *intersticiales*, ver Figs. 1 y 2.

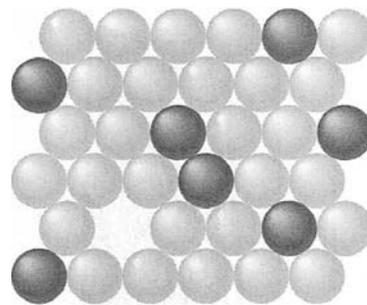


Fig. 1 Solución sólida de sustitución

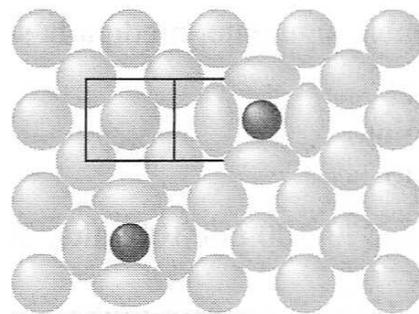


Fig. 2 Solución sólida de inserción

2.1 Soluciones sólidas de sustitución

En las soluciones sólidas de sustitución, los átomos de soluto (impureza) sustituyen, en términos de posición, a átomos de la matriz (cristal madre o solvente). Para este tipo de solubilidad los dos átomos deben ser similares en radio atómico, estructura cristalina, electro-negatividad y valencia.

En las vecindades de una impureza, siempre los átomos próximos del cristal madre serán afectados, y habrá una distorsión local de la red. Si esta distorsión fuese muy grande, entonces la disolución podría no ser posible. También podría ocurrir que se pudiese disolver sólo una cantidad limitada de soluto pues, al superar dicho nivel, ya la distorsión acumulada podría ser inaceptable para el equilibrio del sistema. En ese momento se alcanzaría el límite de solubilidad de la solución y, de seguir agregando impurezas al sistema podría aparecer, coexistiendo, un segundo cristal, muy diferente de la solución sólida inicial.

La fracción de átomos de impureza que puede disolverse en un cristal de otro elemento, puede entonces variar desde una fracción de porcentaje atómico hasta el 100%. Las siguientes condiciones favorecen una gran solubilidad sustitucional de un elemento en otro, en soluciones metálicas:

1. Los diámetros de los átomos de los elementos no deben diferir en mucho más de un 15 %, aproximadamente.
1. Las estructuras cristalinas de los dos elementos por separado tienen que ser las mismas. (Condición necesaria para que haya solubilidad total, al 100%)
2. No debe haber diferencias apreciables en electronegatividades de los dos elementos, para evitar que se formen compuestos definidos con facilidad.
3. Los dos elementos deben tener la misma valencia.

En la Tabla 1 se observa que el Ni y el Cu son bastantes similares en términos

de los factores indicados. Así es como el Cu y el Ni tienen una solubilidad excepcionalmente alta: ellos presentan solubilidad total al estado sólido. La solubilidad del Zn en Cu también es bastante alta (38.3%p.); recuérdese que las estructuras CCC y HC tienen muchas similitudes. Por otra parte, el átomo de Pb es mucho mayor que el de Cu; ello explica la baja solubilidad del Pb en el Cu (0,1%p.). De hecho, en los policristales de Cu y sus aleaciones, el Pb segrega a los bordes de grano, debilitándolos. La solubilidad del Al en el Cu no excede del 9%p., siendo la diferencia de valencia una limitación de la solubilidad. El átomo de C, que es muy pequeño, no forma soluciones sólidas de sustitución con ningún metal. Solo otra pareja de elementos de la tabla periódica presenta, como el Cu y el Ni, una excepcional solubilidad total al estado sólido: se trata de la pareja de elementos no metálicos Si y Ge, con estructura diamante.

Tabla 1. Datos de interés, de metales y no metales, para la solubilidad de sustitución

Elem.	R[nm]	E.C.	E-	Val.
Cobre	0,128	CCC	1,8	+2
Níquel	0,125	CCC	1,8	+2
Zinc	0,133	HC	1,7	+2
Aluminio	0,143	CCC	1,5	+3
Plomo	0,175	CCC	1,6	+2, +4
Carbono	0,077	Cúbica diamante	2,5	+4
Silicio	0,117	Cúbica diamante	1,8	+4
Germanio	0,139	Cúbica diamante	2,0	+4

2.2 Soluciones sólidas de inserción

En las soluciones sólidas intersticiales, los átomos de soluto se sitúan en los intersticios (espacios) que hay entre los átomos del cristal matriz. Se pueden formar soluciones sólidas intersticiales solo cuando el átomo de la matriz es mucho mayor que el otro, de modo que los intersticios de la matriz sean suficientemente grandes para el tamaño del soluto (impureza).

Ejemplos de átomos que, debido a su pequeño tamaño, pueden disolverse intersticialmente en cristales metálicos, son: H, C, N y O. Nótese que todos estos elementos de Z pequeño, son no metales. Cuando ellos se disuelven en un cristal metálico, siempre lo hacen en una concentración baja, por lo que el material sigue siendo preponderantemente de enlace metálico.

Un ejemplo importante de soluciones sólidas intersticiales son las formadas por el C disuelto intersticialmente en $Fe\alpha$ (CC, ferrita) y en $Fe\gamma$ (CCC, austenita). En la Fig. 3 se indican los rangos de temperatura en que existen estos estados alotrópicos del Fe puro.

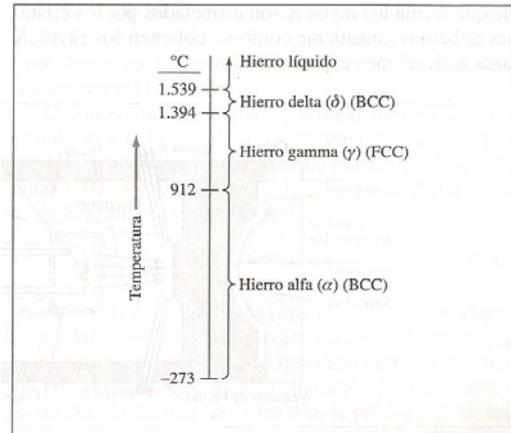


Fig. 3 Estructuras cristalinas del Fe puro.

El radio atómico del $Fe\gamma$ (CCC) es de 0,129 nm, mientras que el del C es de 0,075 nm, por lo que existe una diferencia de radios atómicos del 42%p; todos estos son valores aproximados que dependen de la temperatura. Sin embargo, pese a esta diferencia, solo es posible una solubilidad intersticial máxima de 2,08 %p.C (y a 1.148 °C). La Fig. 2 ilustra esquemáticamente la distorsión que provocan átomos intersticiales en una matriz. El radio del mayor intersticio en el $Fe\gamma$ (CCC) es de 0,053 nm (para el cálculo, ver la Figs. 4 y 5). Puesto que el radio del átomo de C es de 0,075 nm, no es sorprendente que la solubilidad máxima del C en $Fe\gamma$ sea apenas de 2,08%p.

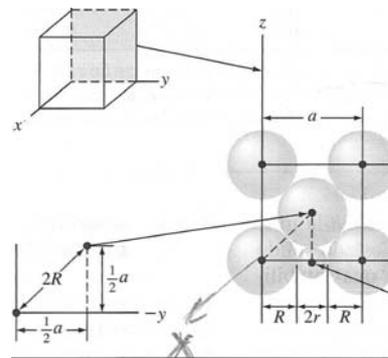


Fig. 4 Esquema para el cálculo del tamaño r de los espacios intersticiales en un cristal CCC.

Por otra parte, el cristal $Fe\alpha$ (CC) es menos denso que el cristal $Fe\gamma$ (CCC), y la solubilidad intersticial del C es menor en el cristal menos denso ($Fe\gamma$, CCC). Sin embargo, para la solubilidad, lo que interesa es el tamaño de los intersticios específicos donde se ubicará el C y no la densidad global de la matriz, ver Fig. 5. En el $Fe\alpha$ (CC), el radio del mayor intersticio es solamente de 0,036 nm, por lo que, por debajo de 723 °C, apenas un 0,025%p.C puede disolverse intersticialmente en el Fe.

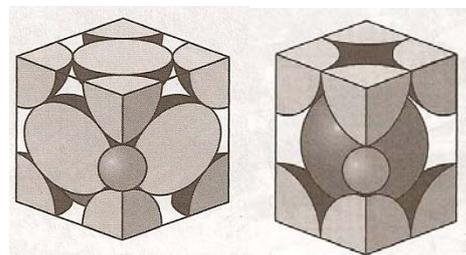


Fig. 5 La distorsión del C intersticial es menor en el cristal $Fe\gamma$ (CCC), izquierda, que en el cristal $Fe\alpha$ (CC), derecha.

Fuente principal: texto de W.F. Smith, Cap. 4.