

Diagramas y transformaciones de fase

3. Soluciones sólidas

M^a Concepción Merino Casals

Departamento de Ciencia de los Materiales e Ingeniería Metalúrgica.
Facultad de Ciencias Químicas. Ciudad Universitaria 28040 Madrid
cmerinoc@quim.ucm.es

Resumen: La mezcla homogénea de dos o más clases de átomos en estado sólido se la conoce como solución sólida. Se denomina solvente la forma atómica más abundante y soluto a la forma atómica menos abundante. Se va a realizar el estudio de cómo se forman las soluciones sólidas y el porqué de su estabilidad. Se explican las distintas formas de expresar la concentración de las aleaciones. Se detallan las soluciones sólidas sustitucionales e intersticiales como las más comunes que se forman en estado sólido. Se explica el ejemplo de la solubilidad del C y del N en las dos estructuras cristalinas del hierro. Por otra parte se definen las fases intermedias, compuestos intermetálicos y fases ordenadas.

Palabras clave: Soluciones sólidas. Soluciones sólidas intersticiales. Soluciones sólidas sustitucionales, Reglas de Hume-Rothery. Fases intermedias. Fases ordenadas. Compuestos intermetálicos.

SOLIDIFICACIÓN DE UN METAL PURO Y DE UNA ALEACIÓN.

Los metales puros mantenidos en condiciones isobáricas solidifican a temperatura constante como vemos en la figura 1 A en el que se presenta la solidificación para el caso de un metal que presenta varias formas alotrópicas en estado sólido como el hierro, fases α , γ y δ . Observamos que no aparece la fase β . Antiguamente se denominaba fase beta a la fase α cuando cambia su magnetismo, pasa de ferromagnético a paramagnético. Como esta transformación no supone un cambio de fase, sino una orientación de los spines de los átomos, se decidió eliminar este nombre de fase beta.

La justificación del distinto comportamiento la vamos a realizar mediante la regla de las fases. En un sistema de un componente a presión constante solo podría haber dos fases en equilibrio y en ese caso sin grados de libertad.

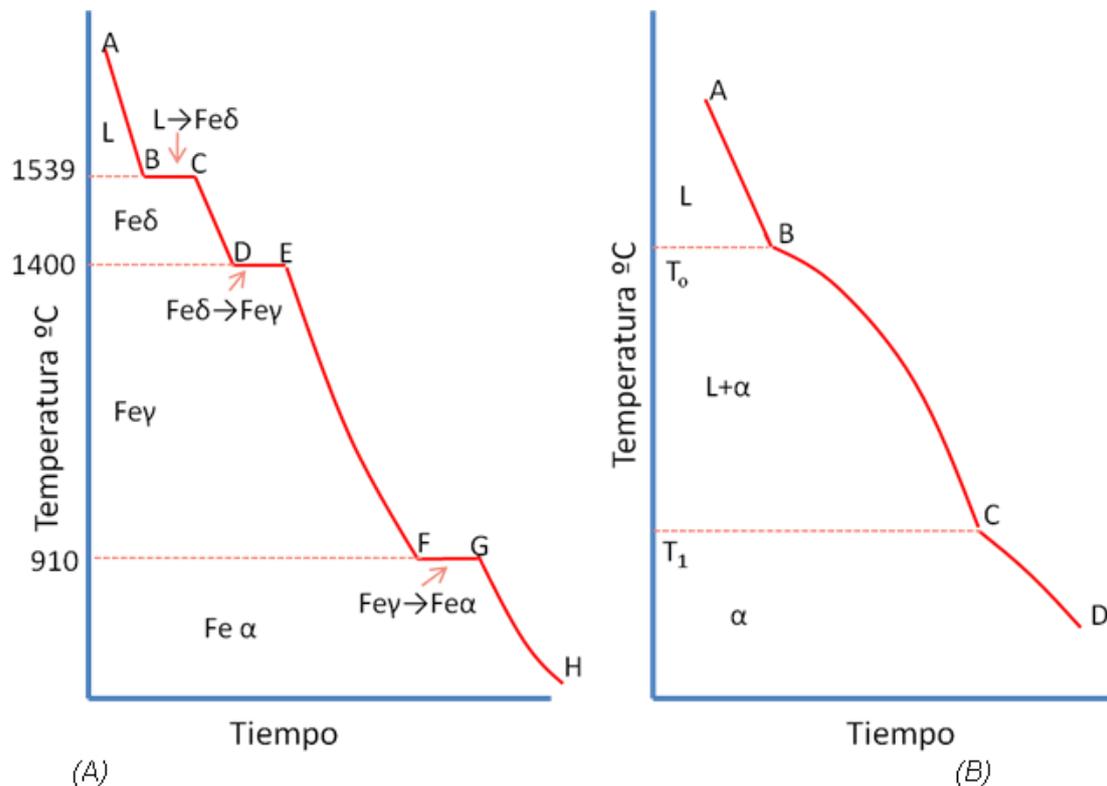


Figura 1. A) Curva de enfriamiento del hierro puro. B) Curva de enfriamiento de una solución sólida.

En el caso del Fe puro a 1539°C comienza la solidificación. El sistema pierde calor pero la temperatura permanece constante. El calor sustraído por el exterior es igual al cedido por el metal al pasar del estado líquido al sólido (calor de solidificación), por lo que la temperatura permanece constante, tramo BC en el diagrama durante un tiempo t . En el punto B comienza la solidificación y en C el Fe es totalmente sólido. La forma sólida de este hierro se denomina Fe δ cuya estructura cristalina es cc con parámetro de red $a = 0,293$ nm medido a 1425°C. A 1400°C vuelve a estabilizarse la temperatura durante un periodo de tiempo t obteniendo el tramo DE, en el punto D comienza la transformación de Fe $\delta \rightarrow$ Fe γ y en el punto E la transformación se ha completado. El Fe γ tiene una estructura ccc con parámetro de red $a = 0,363$ nm. Al seguir extrayendo calor el Fe γ enfría hasta la temperatura de 910°C que se transforma en Fe α , de estructura cc con parámetro de red $a = 0,286$ nm. La fase α y la fase δ del hierro tienen la misma estructura cristalina. Si calentáramos la fase α , sin que se transformara en fase γ , los parámetros de red de la fase δ serían los que tendría la fase α cuando alcanzase la temperatura de estabilidad de la fase δ . Este tipo de transformación se denomina polimorfismo o alotropía. Es por todos conocido, que el agua en estado sólido (hielo) puede mostrar 7 formas alotrópicas. De la misma forma algunos metales tienen una o varias formas alotrópicas, siendo el cambio alotrópico un cambio de estado.

En el caso de la solidificación de las aleaciones, tenemos que al menos la aleación está formada por dos elementos A y B, siendo un sistema de dos componentes. En este caso la aplicación de la regla de las fases establece que si existen dos fases, puede haber un grado de libertad, por lo que la solidificación no es isoterma como en el caso de los metales puros.

Cuando la temperatura es elevada, la fase estable es la fase líquida L, figura 1 B. En esas condiciones los dos componentes forman una mezcla homogénea monofásica. Al enfriar, la curva de enfriamiento T - t sigue el curso exponencial AB, descendiendo la temperatura al transcurrir el tiempo. Cuando se alcanza la temperatura T_0 , comienza la solidificación, por lo que el descenso de la curva se hace menos brusco, hay un cambio de pendiente. La solidificación no es isotérmica y la temperatura varía según la línea BC. Cuando, al alcanzar el valor T_1 (fin de solidificación), solidifica la última gota líquida, la curva de temperatura recupera su curso exponencial CD.

Una aleación solidifica en un intervalo de solidificación definido por (T_0-T_1) . El aporte de calor de solidificación, reduce la pendiente de la curva de enfriamiento T - t. Cuando la temperatura es menor de T_1 la aleación es sólida. Se forma un cristal cuya red cristalina será la propia de uno de los componentes, pero en la red aparece, generalmente distribuido al azar, iones del otro componente formando lo que hemos llamado solución sólida. La forma en la que los átomos de soluto se incorporan a la red del disolvente, puede ser de dos formas: a) sí forman parte del edificio cristalino del metal solvente son solubles y forman las llamadas soluciones sólidas o compuestos y b) si no pasan a formar parte del edificio cristalino serán insolubles. Dentro de las posibilidades de que se aleen podemos tener otros dos casos generales de quien es el soluto y quien es el solvente: a) si tienen la misma red cristalina, el solvente es el que está en mayor proporción y b) si no tienen la misma red cristalina, el solvente es el que conserva su red. Este caso sería el de la aleación 60%Cr40%Ni en el que él Ni mantiene su estructura cristalina ccc, aunque está en menor proporción.

FORMAS DE EXPRESAR LA CONCENTRACIÓN DE ALEACIONES

Existen varias posibilidades para expresar la concentración de las aleaciones. La primera de ella y la más utilizada es en porcentaje en masa de cada uno de los elementos. El segundo método es el porcentaje atómico, siendo esta forma la que se suelen utilizar en los compuestos intermetálicos, una tercera forma por el volumen de cada átomo, aunque este método no es muy habitual y por último el número de electrones por átomo. Para transformar de una forma a otra de expresar la concentración se utilizan las ecuaciones siguientes:

1. Cálculo de la composición en masa a partir de la composición atómica.

$$P_A = \frac{n_A M_A}{n_A M_A + n_B M_B} \times 100 \quad P_B = \frac{n_B M_B}{n_A M_A + n_B M_B} \times 100$$

2. Cálculo de la composición atómica a partir de la composición en masa.

$$n_A = \frac{P_A/M_A}{P_A/M_A + P_B/M_B} \times 100 \quad n_B = \frac{P_B/M_B}{P_A/M_A + P_B/M_B} \times 100$$

3. Cálculo de la composición en volumen a partir de la composición en masa.

$$V_A = \frac{100}{1 + P_A/P_B \cdot d_A/d_B} \quad V_B = 1 - V_A$$

Siendo

P_A = composición en masa de A y P_B = composición en masa de B

n_A = composición atómica de A y n_B = composición atómica de B

V_A = composición en volumen de A y V_B = composición en volumen de B

d_A = densidad A y d_B = densidad B

M_A = masa atómica A y M_B = masa atómica B

4. Cálculo del número de e^- por átomo a partir de la composición atómica

$$n_e = \frac{(100-x)v_1 + xv_2}{100}$$

Donde v_1 y v_2 = valencias de los metales que se alean y x la composición atómica

Vamos a poner un ejemplo de este último caso. Calcular el número de e^- /at en un latón 70%Cu–30%Zn. El Cu tiene valencia 1+ = v_1 y el Zn valencia 2+ = v_2 . Aplicando

la ecuación, tenemos $n_e^-/\text{at} = \frac{70 \times 1 + 30 \times 2}{100} = 1,3 e^-/\text{at}$

Tipos de soluciones sólidas

Los distintos tamaños de los átomos condiciona la posibilidad de que se formen soluciones sólidas. La clasificación más básica supone dos tipos de soluciones sólidas: A) soluciones sólidas sustitucionales en las que los átomos de soluto reemplazan a los átomos de solvente como el caso de los latones y B) soluciones sólidas intersticiales, los átomos de soluto se colocan en los intersticios o huecos de la red solvente como en el caso de los aceros al carbono, figura 2. Existen por tanto limitaciones a la solubilidad de un componente en otro por lo que las soluciones sólidas tienen intervalos de existencia. Para cualquier composición dentro de este intervalo, el material es totalmente homogéneo tanto en sus propiedades físicas como en sus constantes reticulares.

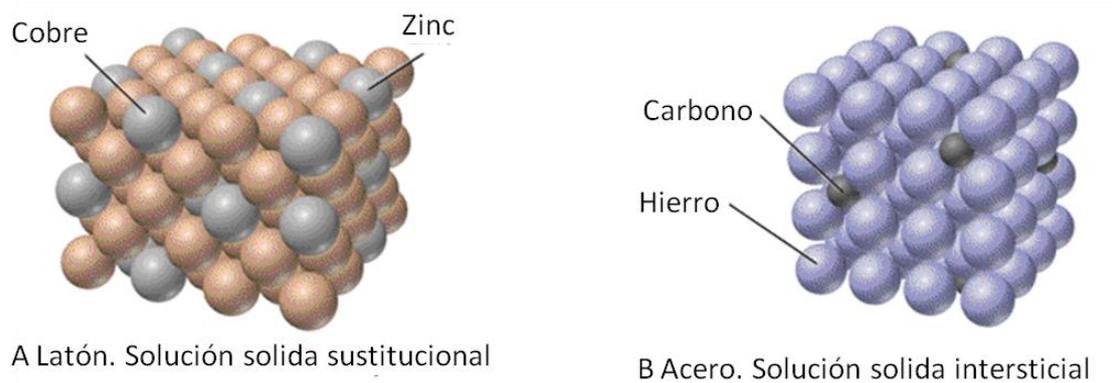


Figura 2. Las dos formas básicas de las soluciones sólidas. A) solución sólida sustitucional y B) solución sólida intersticial.

Una vez establecida la diferencia básica de cada tipo de solución sólida, podemos también enmarcarlas dentro de otra clasificación en función de su posición en los diagramas de equilibrio. Así tenemos las soluciones sólidas completamente miscibles que ocupan todo el intervalo de composiciones que se extienden de un metal a otro, como el caso de las aleaciones Cu-Ni, figura 3

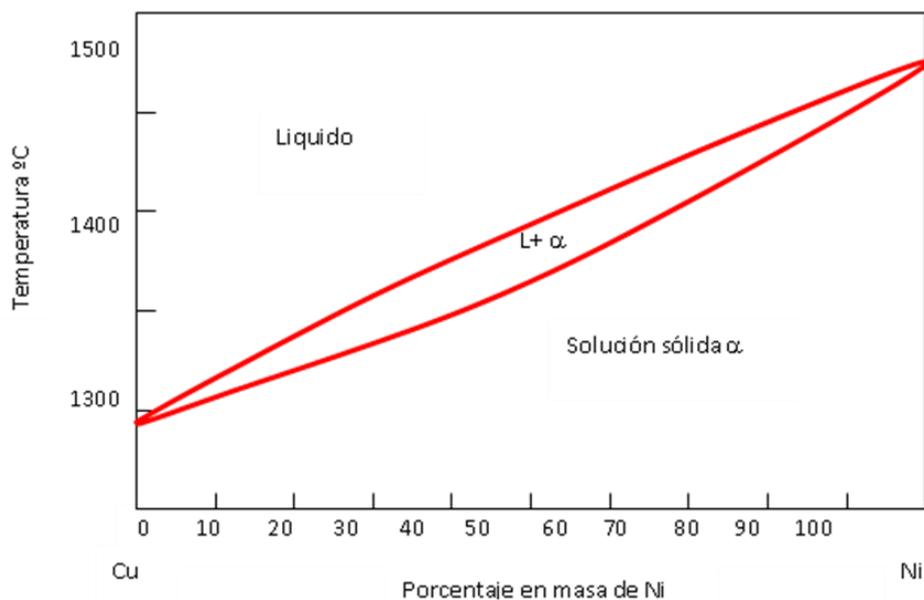


Figura 3. Solución sólida de Cu y Ni. Completa solubilidad en estado sólido.

Soluciones sólidas primaria o terminal, son aquellas en las que el límite del intervalo de solubilidad es uno de los componentes puros. El solvente es el componente puro (extremo) y el soluto el elemento añadido, como vemos en el diagrama Cu-Ag de la figura 4.

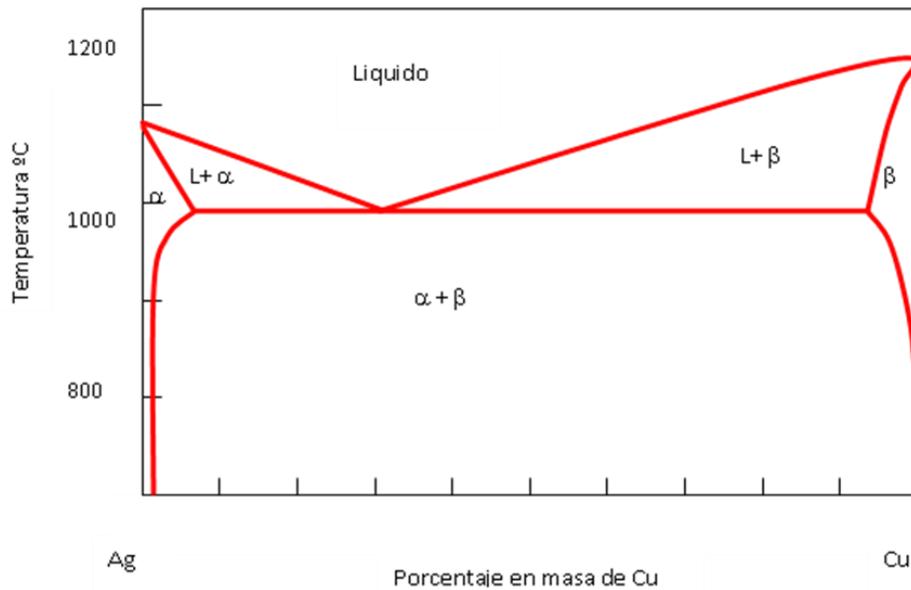


Figura 4. Diagrama de equilibrio Cu-Ag.

Quedarían las soluciones sólidas secundarias en las que los extremos de los intervalos de homogeneidad no se extienden hasta los componentes puros, se denominan fases intermedias. En el caso de la figura 5 donde se representa el diagrama de fases de los latones, Cu-Zn, tendríamos las fases intermedias β , γ , δ y ϵ y las terminales α y η .

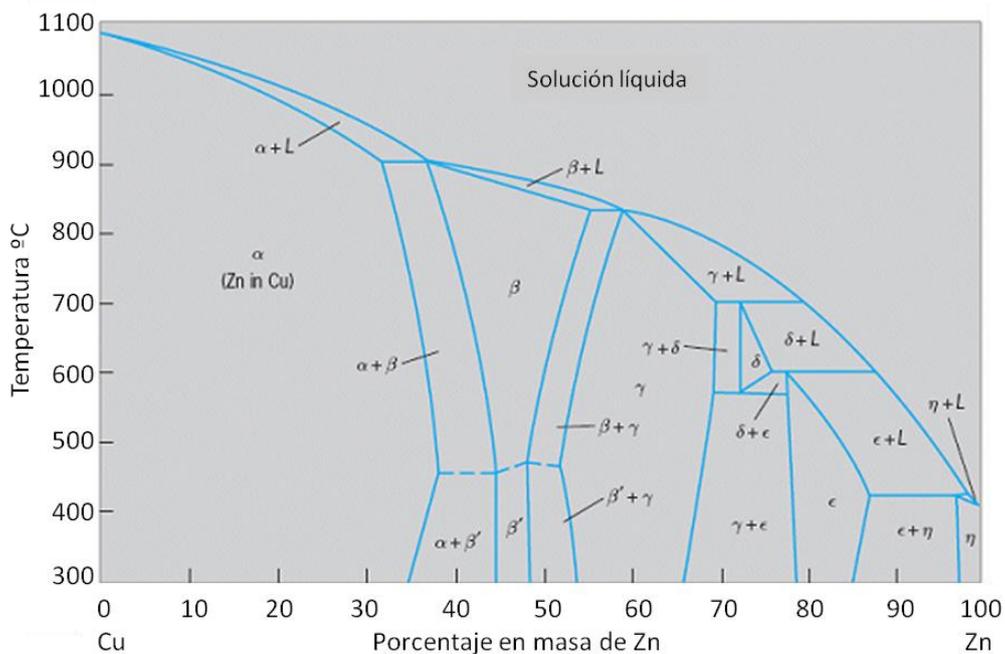


Figura 5. Diagrama Cu-Zn.

EFFECTO DE UN SEGUNDO ELEMENTO EN LA ESTRUCTURA DE UN CRISTAL

La cuestión que se plantea es que ocurre cuando entra en la red del solvente un átomo de soluto. Se tendrá que producir un equilibrio termodinámico que implica que disminuye la energía libre ΔG . ¿Cuál será la estructura de la aleación?. Para contestar a estas cuestiones vamos a suponer que se mezclan dos tipos de átomos y esto implica que hay tres casos posibles como se muestra en la figura 6:

- a. Que sean indiferentes entre sí, que no se produzca modificación en la energía interna y por tanto ΔU no cambia. Este caso conduce a una mezcla homogénea de ambos tipos de átomos es decir a una solución sólida desordenada, figura 6 A.
- b. Que se produzca atracción entre ellos. Si se atraen entre sí se produce una disminución de la energía interna, ΔU disminuye. En función de los factores que determinan la atracción tendremos dos casos:
 - i. Si los átomos que se mezclan son metales verdaderos se formará una solución sólida ordenada o superretículo, figura 6 B.
 - ii. Si tienen un carácter electroquímico muy diferente se forman compuestos intermetálicos.
- c. Si se repelen mutuamente la energía interna aumenta. En este caso se produce la separación en cristales distintos unidos por intercaras comunes, es decir se produce una mezcla de fases, figura 6 C.

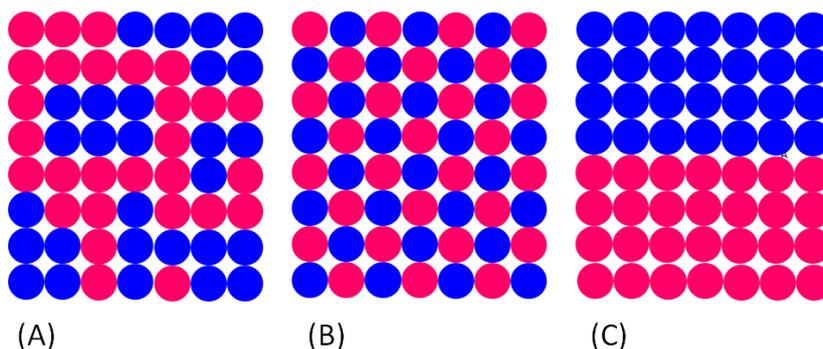


Figura 6. Mezclas de dos tipos de átomos A) solución sólida desordenada, B) ordenada y C) dos fases.

Soluciones sólidas intersticiales

La solubilidad de un soluto intersticial B en otro A, dependerá de la posibilidad de alojar átomos de B en los intersticios de la red cristalina de A sin causar en esta grandes distorsiones. Será mayor si los átomos de B son pequeños frente a los de A. en este caso los solutos con diámetros atómicos reducidos, como H_2 , B, C, O_2 y N_2 , forman

soluciones sólidas intersticiales. Es posible calcular para cada tipo de red la relación entre los diámetros de soluto y solvente (d/D) que nos informa de la posibilidad de formar soluciones sólidas intersticiales.

Red cúbica centrada en caras, ccc

En la figura 7 A, se representa una red ccc, en ella podemos ver que el mayor intersticio se encuentra situado en el centro del cubo. Si situamos los átomos que corta el plano marcado en rojo, podremos ver la esfera que cabría en el hueco dejado por esos cuatro átomos de la red, que sería máximo tamaño del átomo de soluto que cabría en el hueco, marcado en verde, figura 7 B En este caso hablamos de los huecos octaédricos que forman los átomos de solvente y podemos calcular el diámetro de dicho hueco.

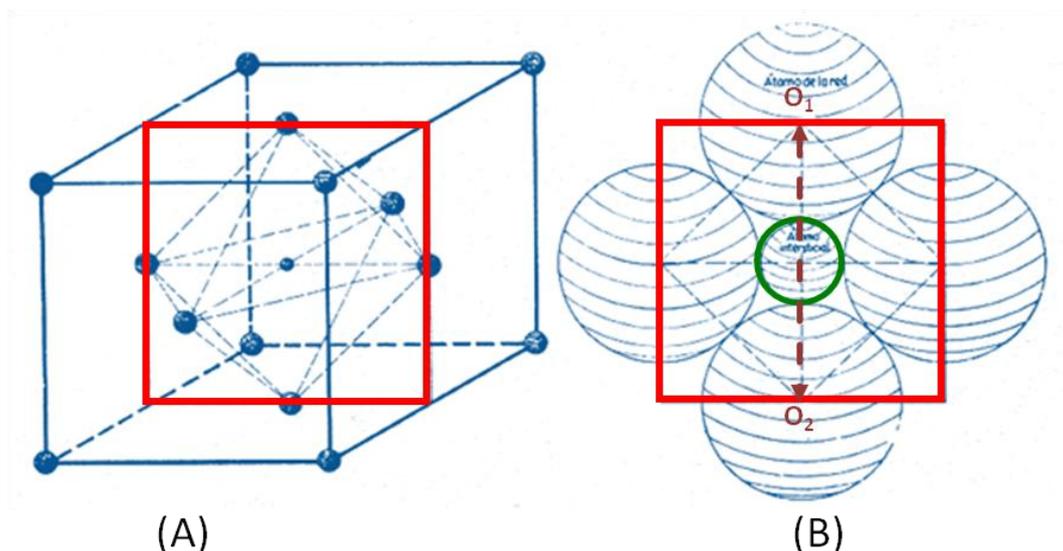


Figura 7. A) Hueco intersticial en la red ccc B) situación de la mayor esfera entre cuatro átomos.

Si D es el diámetro del átomo solvente y d el del soluto, la distancia O_1O_2 de la figura 7 B es $D\sqrt{2}$, luego el diámetro d del átomo de soluto será: $d = O_1O_2 - 2R$. Si lo ponemos en función del diámetro del solvente D , el diámetro del hueco $d = D\sqrt{2} - D = 0,41 D$. Luego la relación diámetro soluto/diámetro solvente máxima es $d/D = 0,41$. Si la relación d/D es menor de 0,41 se producirá una solución sólida intersticial sin producir distorsión. Si por el contrario la relación d/D es mayor de 0,41 la solución sólida intersticial tendrá una con distorsión muy acusada, siendo el valor máximo de la relación d/D , 0,59. Por otro lado si la relación d/D es mucho menor que 0,41, los átomos intersticiales pueden colocarse a $1/4$ del vértice y cada átomo intersticial está rodeado de 4 átomos de solvente. Si se ocupan 8 posiciones se tiene la estructura de la fluorita, figura 8 A y si se ocupan 4 posiciones se forma la estructura de la blenda, figura 8 B.

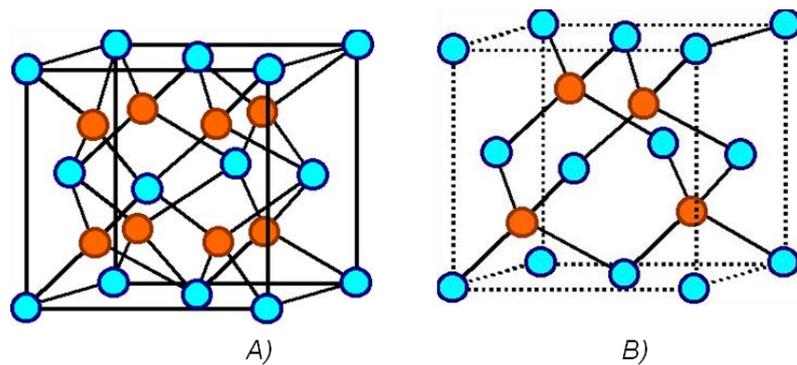


Figura 8. Hueco intersticial cuando la relación d/D es mucho menor de 0,41. A) Estructura de la fluorita y B) Estructura de la blenda.

Podemos calcular la relación de tamaños de los átomos, para ello utilizamos la figura 9. El átomo de soluto está en la posición D. La distancia AD es la suma de los radios de solvente y soluto $R + r$. El radio del soluto es $r = AD - R = \frac{1}{4}a\sqrt{3} - \frac{1}{4}a\sqrt{2} = \frac{1}{4}a(\sqrt{3} - \sqrt{2})$ y por tanto la relación de radios que es igual

a la de diámetros que es $\frac{r}{R} = \frac{d}{D} = \frac{\frac{1}{4}a(\sqrt{3} - \sqrt{2})}{\frac{1}{4}a\sqrt{2}} = 0,266$.

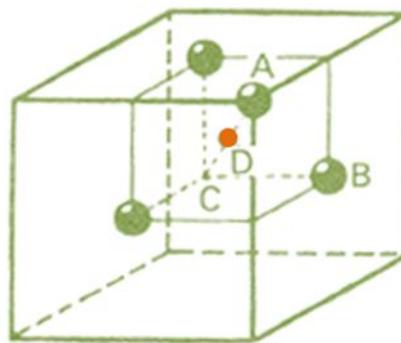


Figura 9. Hueco intersticial cuando la relación d/D es mucho menor de 0,41.

Red hexagonal compacta, hcp

Al ser la red hcp muy similar a la ccc las posiciones intersticiales y los tamaños de los huecos son los mismos.

Red cúbica centrada, cc

Los posibles espacios intersticiales son muy pequeños, por lo que es muy difícil que se forme una solución sólida intersticial. Los mayores intersticios corresponden a

la posición B situada entre 4 átomos, esta posición sería un hueco tetraédrico. La distancia $BC = \frac{1}{4}a$, y $r = AB - R = \sqrt{\left(\frac{a}{2}\right)^2 + \left(\frac{a}{4}\right)^2} - R = \frac{1}{4}a\sqrt{5}$, por lo que $r = \frac{1}{4}a(\sqrt{5} - \sqrt{3})$ y la relación $\frac{r}{R} = \frac{d}{D} = \frac{1}{4}a(\sqrt{5} - \sqrt{3}) / \frac{1}{4}a\sqrt{3} = 0,29$.

El intersticio en la posición H es mucho más pequeño y la relación de diámetros es $d/D = 0,15$.

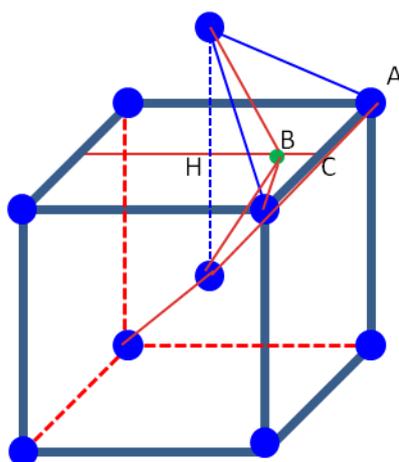


Figura 10. Intersticios en la red cúbica centrada.

Ahora vamos a analizar, qué átomos pueden formar soluciones solidas. Intersticiales. Para ello analizamos los radios atómicos de los elementos como vemos en la tabla 1

Elemento	r_a nm
H	0.46
B	0.97
C	0.77
N	0.75
O	0.60

Tabla 1. Radios atómicos de los elementos.

Sólo estos átomos tienen el tamaño adecuado, al ser átomos pequeños. Otro dato relevante sería el considerar cuáles son los metales solventes más aptos para formar soluciones sólidas intersticiales. Los más adecuados serían los metales ccc y hcp ya que tienen los huecos intersticiales más grandes y los de estructura cc serán poco aptos. Así tenemos el ejemplo del hierro. La solubilidad del C en Fe γ varía con la estructura cristalina ya que el C es muy soluble en Fe γ , siendo la máxima solubilidad del 2% C a 1148°C y en Fe α es prácticamente insoluble, siendo la máxima solubilidad del 0,022% C a 723°C.

Los átomos de soluto intersticiales se disuelven con mayor facilidad en los metales de transición. Así el carbono es prácticamente insoluble en metales que no son de transición, este hecho permite que se puedan utilizar crisoles de grafito para fundir estos metales. Los metales de transición son hierro, vanadio, volframio, titanio, cromo y torio que forman hidruros y carburos. El circonio, manganeso y uranio forman boruros, el níquel y molibdeno nitruros y óxidos. Además el H₂, N₂ y C se disuelven apreciablemente y pueden formar soluciones sólidas primarias intersticiales.

Solubilidad del C y N en hierro cc y ccc

Hemos de considerar en detalle las estructuras cristalinas del Fe ya que la solubilidad de elementos no metálicos como C y N, la difusividad de los elementos de aleación a elevadas temperaturas y su comportamiento frente a la deformación plástica son muy diferentes en las dos fases.

La estructura cúbica centrada, cc es mucho más abierta que la cúbica centrada en caras, ccc. Sin embargo, como vemos en la figura 11, donde representamos la red cc y ccc, 11 A y 11 B respectivamente, tenemos la posibilidad de situar átomos intersticiales entre los átomos de la red. Así tenemos en la figura 11 C el hueco octaédrico que se formaría en ambas redes, figuras 11 F y 11 H y el tetraédrico de la figura 11 D que se forma también en ambas redes como se observa en las figuras 11 E y 11 G. La estructura ccc aunque es más compacta tiene huecos mayores que cc. Los tamaños de los huecos se pueden ver en la tabla 2 en función del radio del átomo solvente y en el caso el hierro solvente. Si evaluamos qué átomos intersticiales cabrían en los huecos del hierro, de acuerdo con los datos de la tabla 1, vemos que solo el hidrógeno es más pequeño que el hueco.

Red	Hueco	Diámetro	Diámetro para el Fe nm
Cc	tetraédrico	2,9r	0.36
	octaédrico	1,5r	0.19
ccc	tetraédrico	2,3r	0.28
	octaédrico	4,1r	0.51

r radio del átomo de soluto

Tabla 2. Tamaño de las mayores esferas que caben en los intersticios de las estructuras cc y ccc.

Los tamaños atómicos de C y N son suficientemente pequeños para que entren en las redes del Fe como solutos intersticiales. Sin embargo, la distorsión que producen estos átomos hace que la solubilidad intersticial sea siempre limitada. En la tabla 3 podemos ver tanto los tamaños de los átomos intersticiales como el del hierro y las solubilidades del C y N en hierro. Datos importantes, al ser estos dos elementos de aleación los que hacen que los aceros sean el material metálico estructural por excelencia.

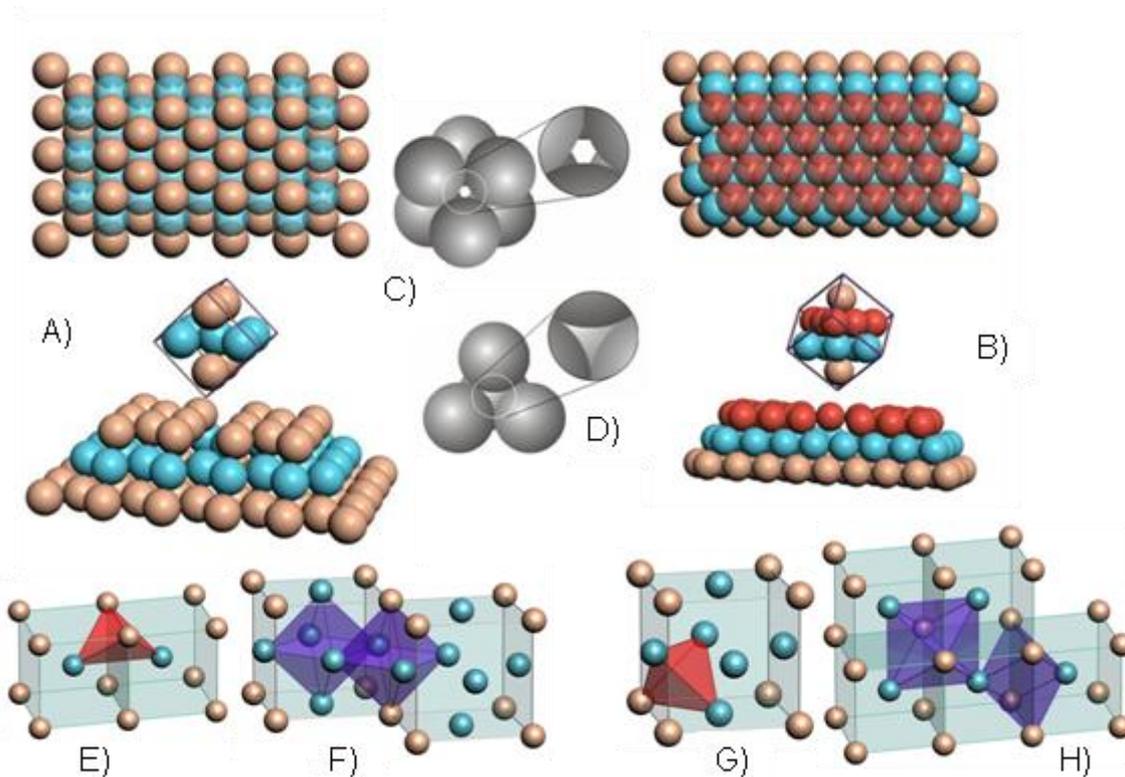


Figura 11. A) Estructura cc. B) Estructura ccc. C) Intersticio octaédrico, D) Intersticio tetraédrico, E) Intersticios tetraédricos en cc. F) Intersticios octaédricos en cc, G) Intersticios tetraédricos en ccc y H) Intersticio octaédrico en ccc.

Elemento	Radio atómico r (nm)	$\frac{r}{r_{Fe}}$	Soluto en la fase del hierro	T °C	Solubilidad	
					%masa	%atómico
Fe α	0.128	1.00	C en Fe γ	1150	2.04	8.8
B	0.94	0.73		723	0.80	3.6
C	0.77	0.60	C en Fe α	723	0.02	0.095
N	0.72	0.57		20	<0.00005	<0.00012
O	0.60	0.47	N en Fe γ	650	2.8	10.3
H	0.46	0.36		590	2.35	8.75
			N en Fe α	590	0.10	0.40
				20	<0.0001	<0.0004

Tabla 3. Tamaños atómicos de los elementos intersticiales en Fe y solubilidades de C y N en Fe α y γ .

Otro dato importante es la posibilidad de que los átomos intersticiales difundan por la red del hierro. En la tabla 4 tenemos los datos de difusión de diferentes elementos de aleación en el Fe α y γ .

Solvente	Soluto	Energía de activación Q (kJ mol ⁻¹)	Factor de frecuencia (cm ² s ⁻¹)	Coefficiente de difusión D _{910°C} (cm ² s ⁻¹)	Rango de temperatura (°C)
Fe γ	C	135	0.15	1.5 10 ⁻⁷	900-1050
	Fe	269	0.18	2.2 10 ⁻¹³	1060-1390
	Co	364	3.0 10 ²	24.0 10 ⁻²²	1060-1250
	Cr	405	1.8 10 ⁴	58.0 10 ⁻¹² (a 1050°C)	1050-1250
	Cu	253	3.0	15.0 10 ⁻¹¹	800-1200
	Ni	280	0.77	7.7 10 ⁻¹³	930-1050
	P	293	28.3	3.6 10 ⁻¹²	1280-1050
	S	202	1.35	1.5 10 ⁻⁹	1200-1350
	W	376	1.0 10 ³	12.0 10 ⁻¹² (a 1050°C)	1050-1250
	Fe α	C	80	6.2 10 ⁻⁴	1.8 10 ⁻⁶
N		76	3.0 10 ⁻³	1.3 10 ⁻⁶	
Fe		240	0.5		700-750
Co		226	0.2	2.1 10 ⁻¹¹	700-790
Cr		343	3.0 10 ⁴		
Ni		258	9.7	3.7 10 ⁻¹¹	700-900
P		230	2.9	2.0 10 ⁻¹⁰	860-900
W		293	3.8 10 ²		

Tabla 4. Datos de difusión de los elementos de aleación en Fe α y γ

SOLUCIONES SÓLIDAS SUSTITUCIONALES

Algunos sistemas binarios son capaces de formar soluciones sólidas en cualquier proporción de los elementos A y B. En otros sistemas las solubilidades respectivas (de A en B o de B en A) son muy limitadas. Se pueden establecer cuáles van a ser las condiciones para que está solubilidad sea o no limitada. Para ello se evalúan las reglas de Hume–Rothery que estudian las características que determinan la extensión del intervalo de solubilidad. Si se cumple, no se puede afirmar con toda certidumbre que la solubilidad va a ser alta, pero es muy probable. El incumplimiento de tales condiciones permite anticipar una solubilidad baja. Los factores que determinan la solubilidad son cuatro que se han de evaluar consecutivamente.

1. Factor tamaño atómico

Hume y Rothery establecieron que si la diferencia entre los tamaños de los átomos de soluto y solvente es inferior a $\pm 14\%$ existe una elevada probabilidad de que se pueda formar una solución sólida sustitucional con elevada solubilidad. Los que caen fuera serán con seguridad, escasamente solubles y para los que se sitúan en el interior del intervalo pero cerca de su frontera, no pueden hacerse afirmaciones seguras.

El cálculo del intervalo de solubilidad es:

$$\text{factor tamaño atómico} = \frac{r_{\text{solute}} - r_{\text{solvente}}}{r_{\text{solute}}} \times 100 = < 14\%$$

Solute	Máxima solubilidad		Factor tamaño atómico	
	Ag	Cu	Ag	Cu
Cd	42.5	1.7	+3.1	+16.5
Zn	40.2	38.4	-8.0	+4.2
Be	3.5	16.6	-22.9	-12.9

Tabla 5. Solubilidades de Cd, Zn y Be en Ag y Cu.

Como se observa en la tabla 5 el factor tamaño atómico es favorable para el Cd y Zn en plata y Zn y Be en cobre. De acuerdo con esto la solubilidad del Cd y Zn en Ag es algo mayor del 40% y muy baja en el caso del Be. Para el disolvente Cu, solo la solubilidad del Zn es elevada y el Be, que está cerca del límite la solubilidad, es solo del 16.6%.

En un principio el diámetro atómico se define como las distancias interatómicas en los cristales puros. Medidas más precisas dieron que, los iones estaban relativamente separados como el caso del Mg, su diámetro atómico es de 0,2 nm y tiene una distancia interatómica de 0,32 nm, mientras que en otros, los iones aparentemente se interpenetran.

Hume-Rothery los llamó "lagunares" y "llenos". Estas singularidades no descalifican la regla del 14% sino que más bien ayudan a justificar algunas desviaciones. La presencia en una aleación sólida de átomos de soluto sustitucionales, cuyo diámetro es muy diferente del disolvente, provoca una profunda distorsión de la red cristalina lo que sugiere una solubilidad limitada. La diferencia de tamaño produce deformaciones en la red cristalina lo que implica que los solutos que producen una mayor reducción en las constantes elásticas por átomo disuelto son aquellos que se disuelven más difícilmente.

2. Factor de valencia

Si el factor de dimensión es desfavorable, la solubilidad es con seguridad baja, pero, si es favorable, no podemos afirmar que vaya a ser alta. Se ha comprobado que, con un factor de dimensión favorable, la probabilidad más elevada de solubilidad alta se encuentra entre los metales que tienen el mismo número de electrones en la capa externa, es decir, entre metales de igual valencia. La tabla 6 da una idea de cómo se cumple la regla del factor de valencia en las soluciones que tienen como disolvente la Ag y el Cu ya utilizadas como ejemplo en el apartado anterior.

		ϕ atómico nm	valencia	solubilidad	Factor tamaño
Disolvente:	Ag	0.288	1	-	
Soluto:	Cd	0.304	2	42.5	+5.26
	In	0.314	3	20.0	+8.55
	Sn	0.316	4	12.2	+9.21
	Sb	0.323	5	7.2	+11.51
Disolvente:	Cu	0.255	1	-	
Soluto:	Zn	0.275	2	38.4	+6.57
	Ga	0.27	3	20.3	+4.93
	Ge	0.279	4	12.0	+7.89
	As	0.251	5	6.9	-1.31

Tabla 6. Factor valencia.

Consideramos de nuevo los disolventes Ag y Cu con valencia 1, y los solutos que entran dentro del intervalo del factor tamaño. Se observa que la solubilidad se reduce a medida que aumenta la valencia del soluto: Si el soluto es divalente, la solubilidad es aproximadamente igual al 40%. Con soluto trivalente pasa a ser del 20%, con soluto tetravalente del 12% y con soluto pentavalente solo del 8%.

La explicación de estas regularidades se encuentra en la concentración de la nube electrónica. Átomos monovalentes de los disolventes Ag o Cu ceden un electrón de valencia a la nube, como iones Ag^+ o Cu^+ . Las estructuras cristalinas de Ag y Cu están formadas, por igual número de iones fijos que de electrones libres. Los solutos divalentes (Cd en Ag o Zn en Cu) aportan a la nube dos electrones. Puesto que hay como máximo 40 átomos de soluto por 100 átomos de solución la nube electrónica contendrá $60 \times 1 + 40 \times 2 = 140$ electrones. En solutos trivalentes, cada átomo aporta 3 electrones. La máxima solubilidad es de 20 átomos de soluto por 100 de solución, la nube tendrá $80 \times 1 + 20 \times 3 = 140$ electrones. De nuevo si el soluto es tetravalente, la

nube tendrá $88 \times 1 + 12 \times 4 = 136$ electrones y si es pentavalente $92 \times 1 + 8 \times 5 = 132$ electrones.

Se observa que, si el disolvente es monovalente, la nube electrónica no puede pasar de un máximo de electrones aproximadamente 140, es decir, 1,4 veces el número de iones positivos, lo que limita la solubilidad del soluto cuyo valor máximo x vendrá dado por la fórmula $(100 - x) + vx = 140$, donde v es la valencia del soluto. Un exceso de electrones en la nube electrónica, distorsiona esta y que esta perturbación también está limitada, no pudiendo ir más allá de la correspondiente a una concentración electrónica dada.

En aleaciones con un disolvente divalente como el Mg tenemos los datos de las solubilidades en la tabla 7. Podemos ver que la solubilidad sólida de metales cuya valencia es inferior a la del disolvente, es muy reducida y que la solubilidad en estado sólido es muy elevada entre metales de la misma valencia. Por último si los solutos tienen mayor valencia que el solvente, la solubilidad se reduce a medida que la valencia del soluto se distancia de la del solvente.

metal	valencia	solubilidad %
Ag	1	5
Cd	2	100
In	3	20
Sn	4	5
Sb	5	0

Tabla 7. Solubilidades en Mg divalente de diversos metales

3. Factor electroquímico

El tercer factor que ejerce su influencia sobre la solubilidad en estado sólido, cuando tanto el factor de dimensión como el de valencia son favorables, es el factor electroquímico, con el que se mide la disimilitud de propiedades electroquímicas de disolvente y soluto.

Cuando éstas son muy diferentes, es decir, cuando el factor electroquímico es elevado, se restringe la capacidad del sistema para formar soluciones sólidas y se favorece la formación de compuestos intermetálicos entre sus componentes.

Cuando la solubilidad sólida a la temperatura ambiente es reducida, como consecuencia de un factor electroquímico alto, se incrementa la solubilidad elevando la temperatura en virtud de un doble mecanismo: por una parte el aumento de las

oscilaciones térmicas de los átomos del disolvente que favorece la acomodación en su red de átomos del soluto y por otra la elevación de temperatura ayuda a la disociación parcial de los compuestos intermetálicos cuyos átomos pueden ser transferidos a la solución sólida.

4. Factor de red

Cuando los factores de dimensión, valencia y electroquímico son favorables, la solubilidad sólida de un metal en otro se incrementa cuando la estructura cristalina del soluto es igual a la del disolvente, por lo que puede considerarse también un factor de red entre los que son a tener en cuenta al estimar la amplitud del intervalo de concentración en que dos metales forman solución sólida.

FASES INTERMEDIAS

Cuando dos átomos tienen solubilidades limitadas manteniendo la estructura cristalina del solvente, se pueden formar estructuras cristalinas diferentes de los metales puros, para otras composiciones. Existen dos posibilidades: a) que existan en un intervalo de composiciones, es decir que sean soluciones sólidas como el Latón β (47-50%Zn), (figura 5) donde Cu tiene una estructura ccc y el Zn hcp y forman una fase β de estructura cc, y b) que tengan relaciones fijas de átomos es decir que se forman compuestos intermetálicos. El término compuesto se mantiene aunque no obedecen a las reglas de las valencias. Existen varios tipos de compuestos intermetálicos:

1. Compuestos electroquímicos o compuestos llenos.
2. Compuestos factor tamaño.
3. Compuestos electrónicos.

Vamos a comentar las características de cada uno de estos tipos de compuestos intermetálicos.

1. Compuestos electroquímicos

Se forman cuando uno de los elementos es fuertemente electropositivo y el otro fuertemente electronegativo. Los compuestos más comunes están basados en el Mg y obedecen a la fórmula Mg_2X siendo X, Si, Ge, Sn, Pb. La estabilidad de los compuestos depende de la magnitud de la diferencia electroquímica. En estos casos los intervalos de solubilidad son pequeños y presentan puntos de fusión altos y son similares a compuestos de sales iónicas o covalentes. Además de los compuestos Mg_2X , pertenecen a este grupo CaX y F_2Mg cuyas características más relevantes son que son iónicos, frágiles, con conductividad eléctrica baja (aisladores) y cuya relación $ne^-v/at = 8/3$. Dentro de los compuestos electroquímicos también está el ZnS cuya característica es que es más covalente que iónico y su relación $ne^-v/at = 4$

2. Compuestos factor tamaño

En este tipo de compuestos es el factor tamaño atómico el que predomina en su formación. De esta forma podemos clasificarlos en a) compuestos intersticiales y b) compuestos sustitucionales.

Compuestos intersticiales

Corresponden a compuestos formados por los átomos intersticiales, hidruros, carburos, nitruros y boruros con los metales de transición. Las relaciones de radios atómicos son mayores de 0.41 (para formar soluciones sólidas intersticiales deben ser menores de 0.59). Las composiciones de estos compuestos son del tipo M_4X , M_2X , MX , MX_2 , donde M es el metal de transición y X el átomo intersticial. Estos compuestos son duros, frágiles, y tienen puntos de fusión altos. Los tipos de redes que se forman son función de las posiciones intersticiales y suelen ser cúbicos o hexagonales, de forma que, los metales se sitúan en las posiciones de la red y los no metales en los intersticios. Si la relación de radios es mayor de 0.59 se forman estructuras complejas como Fe_3C .

En la tabla 8 vemos las posibles posiciones de los átomos intersticiales, cuando se ocupan todas las posiciones o no.

Posiciones	Huecos octaédricos $r = 0,41R$	100%	MX NaCl
		$\neq 100\%$	M_2X M_4X
	Huecos tetraédricos $r = 0.22R$	100%	CaF ₂ fluorita
		50%	ZnS blenda
Restricción $r = 0,59R$			

Tabla 8. Posiciones de los átomos intersticiales.

Compuestos sustitucionales

Estos compuestos se forman cuando la diferencia de radios atómicos está comprendida entre el 20% – 30% o cuando la relación r_A/r_B está entre 1,1 – 1,6. En este caso se llena mejor el espacio si forman las fases Laves de estequiometría AB_2 .

Cada átomo A tiene 12 vecinos B y 4 A y cada átomo B tiene 6 átomos vecinos iguales y 6 distintos.

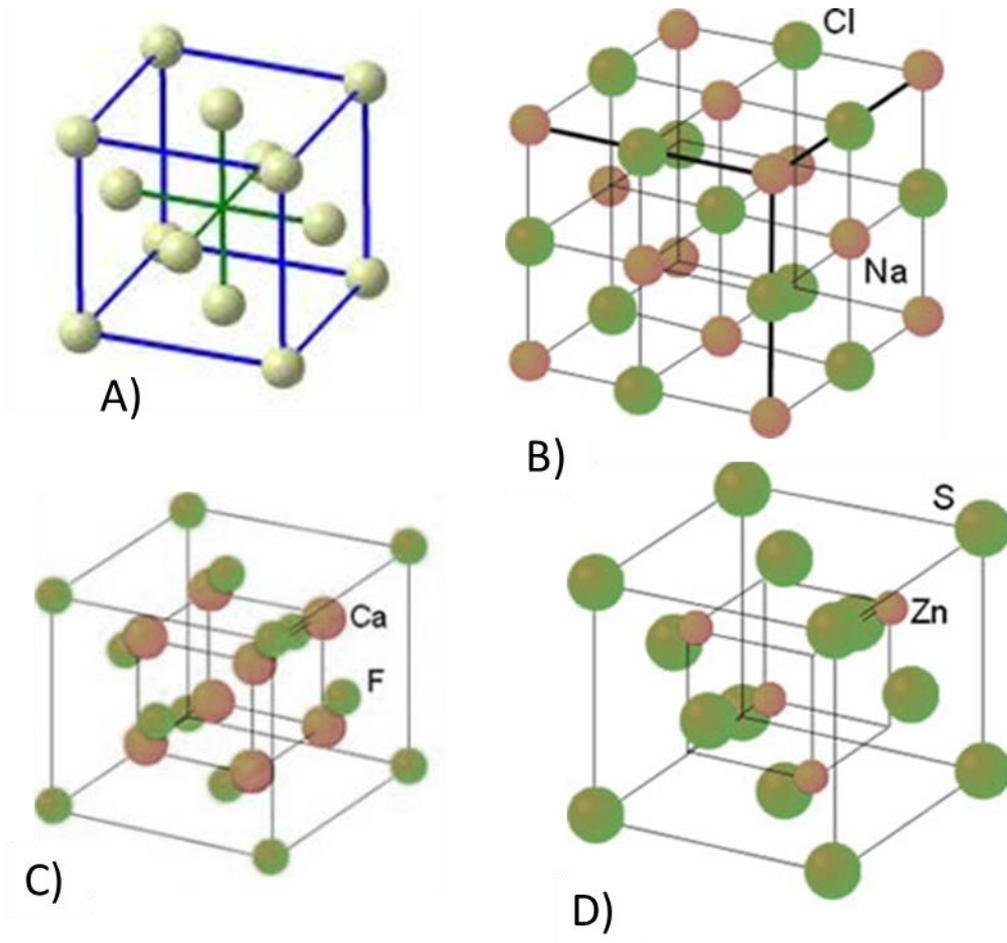


Figura 12 Compuestos intersticiales formados en una red ccc. A) red ccc original. B) estructura NaCl, todos los sitios octaédricos llenos C) estructura CaF₂ todos los sitios tetraédricos llenos D) estructura ZnS, la mitad de los sitios octaédricos llenos.

El número de coordinación medio es 13,33, mayor que el empaquetamiento compacto. Estos compuestos son isomorfos con MgCu₂ (cúbico), MgNi₂ (hexagonal), o MgZn₂ (hexagonal). Estas fases se forman por las diferentes maneras de unirse los tetraedros que originan las distintas estructuras. En la tabla 9 tenemos algunos de los compuestos intermetálicos que tienen estructuras de fases Laves.

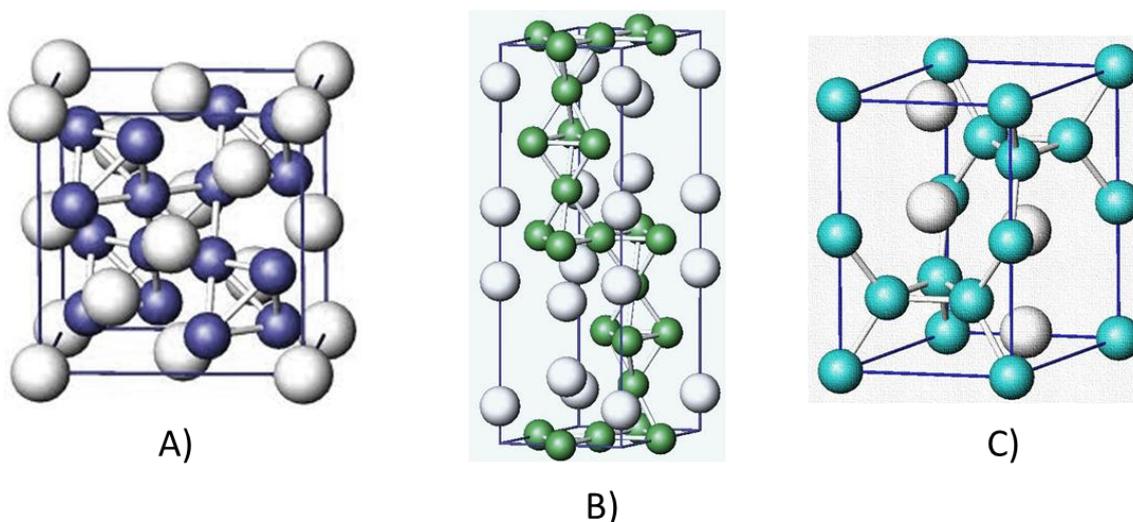


Figura 13. (a) Red de la estructura del $MgCu_2$, sistema cúbico (b) Red de la estructura $MgZn_2$, hexagonal (c) Red de la estructura del $MgNi_2$, hexagonal.

El intervalo de homogeneidad es estrecho. Se debe a los condicionantes geométricos de las estructuras más que a efectos del carácter iónico de los compuestos, ya que los compuestos iónicos tienen un índice de coordinación bajo y las fases Laves muy alto.

Tipo $MgCu_2$	Tipo $MgNi_2$	Tipo $MgZn_2$
AgBe ₂	BaMg ₂	NbCo ₂ *
BiAu ₂	Nb (Mn o Fe) ₂	TaCo ₂ *
NbCo ₂	TaMn ₂	TiCo ₂
TaCo ₂	Ti (Mn o Fe) ₂	ZrFe ₂
Ti (Be, Co o Cr) ₂	UNi ₂	
U (Al, Co, Fe o Mn) ₂ Zr (Co, Fe o W) ₂	Zr (Cr, Ir, Mn, Re, Ru, Os o V) ₂	

* Con exceso de metal B

Tabla 9. Compuestos intermetálicos con estructura de fases Laves.

3. Compuestos electrónicos

Los metales cobre, plata y oro cuando se alean con metales de los grupos 3 al 12 (subgrupo B) tienen diagramas de equilibrio similares. Tienen las fases α , β , γ , ϵ ..., fases semejantes con distinta composición química y la misma composición en concentración electrónica. Los diferentes tipos de compuestos electrónicos se refieren

a los que se forman en el sistema Cu - Zn de los latones. Así el latón β tiene una concentración electrónica de $n\bar{v}/at$ es $3/2$, es una estructura desordenada (cc). Esta fase se ordena a menores temperaturas teniendo la estructura del CsCl, llamada β' . En las aleaciones Cu - Al la fase β tiene una estequiometría Cu_3Al y su $n\bar{v}/at$ es $6/4$ que es $3/2$, y el Cu - Sn también la fase β cuya estequiometría es Cu_5Sn su $n\bar{v}/at$ es $9/6$ de nuevo $3/2$.

En la figura 5 está recogido el diagrama de los latones donde podemos observar las fases de este sistema. La fase γ de este sistema tiene la composición Cu_5Zn_8 con una estructura cúbica compleja ($52at/red$) y el $n\bar{v}/at$ es $21/13$. La fase ϵ corresponde a $CuZn_3$ de estructura cristalina hcp y $n\bar{v}/at$ de $7/4$. Vamos a ver como algunas fases de otros sistemas tienen estructuras análogas a las de los latones con las mismas relaciones $n\bar{v}/at$, formando compuestos electrónicos.

	$n\bar{v}/at$ 3:2		$n\bar{v}/at$ 21:13	$n\bar{v}/at$ 7:4
Latón β cc	βMn cúbica compleja	hcp	Latón γ cúbica compleja	Latón ϵ hcp
(Cu, Ag o Au)Zn	(Ag o Au) ₃ Al	AgZn	(Cu, Ag o Au) (Zn o Cd) ₈	(Cu, Ag o Au) (Zn o Cd) ₃
CuBe	Cu ₅ Si	AgCd	Cu ₉ Al ₄	Cu ₃ Sn
(Ag o Au) Mg	CoZn ₃	Ag ₃ Al	Cu ₃₁ Sn ₈	Cu ₃ Si
(Ag o Au) Cd		Au ₅ Ag	(Fe, Co, Ni, Pd o Pt) ₃	Ag ₅ Al ₃
(Cu o Ag) ₃ Al			Zn ₂₁	
(Cu ₅ Sn o Si)				
(Fe, Co o Ni)Al				

Tabla 10. Algunas fases seleccionadas de estructuras análogas.

Los compuestos Cu_5Si y Ag_3Al existen con una estructura cristalina diferente para la misma relación $n\bar{v}/at$. Como ejemplo tenemos el compuesto Ag_3Al con una relación $n\bar{v}/at$ de $3/2$, que tiene estructura cúbica centrada a elevada temperatura y pasa a hexagonal compacta a temperatura intermedia y a fase βMn (cúbica compleja) a baja temperatura. (en la tabla 10 se ha puesto la estructura cristalina a baja temperatura).

Para el cálculo de la relación $n\bar{v}/at$, a los metales de transición se les considera con valencia cero. Se debe a que tienen incompleta la banda d por encima de la s completa (2) (8) (16) (2), y pueden absorber electrones de otros átomos para llenar la tercera capa por lo que su efecto neto es cero.

En estos compuestos es el factor tamaño el más importante. Sin embargo en otras fases intermedias hay que tener en cuenta la interrelación de todos los factores.

Los compuestos que se clasifican fácilmente son aquellos en los que el factor predominante se reconoce claramente.

Para compuestos en los que la relación $n\bar{v}/at$ igual a $3/2$ podemos ver la influencia de factores secundarios en su formación: a) tamaño atómico; solo se forman si el factor tamaño $< \pm 18\%$, b) valencia del soluto; al aumentar la valencia se forman estructuras hexagonales compactas del βMn a expensas de la cúbica centrada, c) factor electroquímico; si este es elevado da lugar a que se ordenen hasta el punto de fusión y d) temperatura, un aumento de la temperatura favorece las estructuras cc frente a las hcp o βMn .

FASES ORDENADAS

A temperaturas elevadas en las soluciones sólidas de sustitución los átomos del soluto, que reemplazan en sus posiciones de equilibrio a algunos átomos del disolvente, se encuentran distribuidos prácticamente al azar y cada posición atómica es equivalente y la probabilidad de que una determinada posición en la red contenga un átomo A, será igual a la fracción x_A de átomos A en solución; lo mismo para un átomo B, cuya fracción molar es x_B .

La tendencia a la ordenación o al apilamiento no es sino una manifestación de la que muestra el sistema a adoptar un estado de equilibrio termodinámico. En muchas aleaciones este estado de desorden se mantiene durante el enfriamiento lento del sistema y subsiste a temperaturas bajas. En otras, por el contrario, se alcanza una temperatura en el enfriamiento a la que puede suceder una de estas dos cosas:

- a. Tendencia a la ordenación de los átomos del soluto en la estructura del disolvente mediante una transformación orden-desorden dando lugar a una solución sólida ordenada o super-red.
- b. Tendencia a la concentración o apilamiento de átomos del soluto en determinadas zonas de la solución constituyendo agrupaciones más o menos ordenadas de átomos homogéneos que, pueden actuar como gérmenes que originen la precipitación de una segunda fase rica en B.

La aleación tenderá al orden o al apilamiento si la transformación correspondiente produce una variación de energía libre de Gibbs negativa. Si la energía necesaria para situar un ión de A en un lugar contiguo a otro de B (ϵ_{A-B}) sea menor que las precisas para situar en posiciones contiguas iones iguales (ϵ_{A-A} y ϵ_{B-B}) esto hará que el número de enlaces A-B sea máximo y el de enlaces A-A y B-B mínimo con lo que la energía interna disminuirá. Se producirá la atracción entre iones heterogéneos y de repulsión entre los homogéneos dando una super-red en vez de distribuirse al azar.

Si las energías de enlace ϵ_{A-A} y ϵ_{B-B} son menores que la correspondiente a la unión A-B el número de enlaces A-A y B-B sea máximo y el de enlaces A-B mínimo por lo que la energía interna aumentará, dando lugar a concentraciones o apilamiento (clusters) de átomos iguales provocando la precipitación de la segunda fase rica en B. Si las energías de enlace ϵ_{A-A} , ϵ_{B-B} y ϵ_{A-B} son muy parecidas y los diámetros del disolvente y del soluto son iguales no existirá tendencia apreciable al orden o al apilamiento.

Este efecto será sensible a la temperatura, como se observa en la figura 14 A. A temperaturas próximas a solidus se favorece la solución desordenada, por la contribución de la entropía a la energía libre. A temperaturas inferiores, por debajo de solidus, hay una cierta tendencia al orden se forman pequeñas agrupaciones ordenadas inestables de iones formados por 10 o menos celdas unidad (orden local). Cuando ya la temperatura es bastante menor, la evolución del sistema puede conducir a una fase desordenada, ordenada o bien a la separación de dos fases.

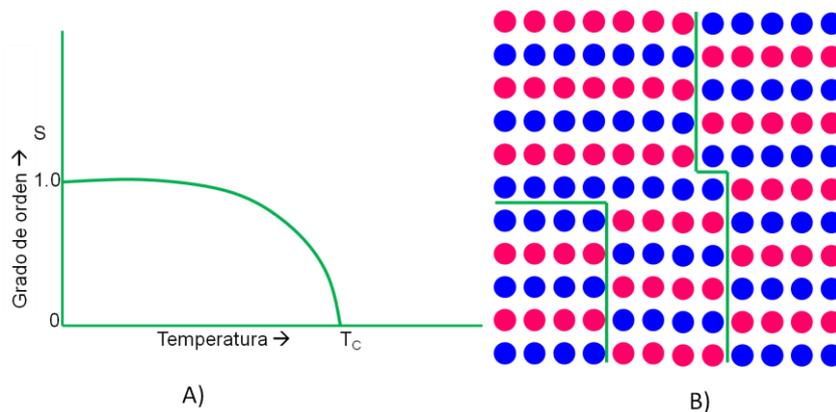


Figura 14. A) influencia de la temperatura en el orden. B) límite de dominio antifase.

Una región ordenada de un cristal se denomina dominio. El mayor tamaño que puede tener un dominio es el del propio cristal cuando lo ocupa por completo, pudiendo coexistir varios dominios como se ve en la figura 14 B.

Un ejemplo de un sistema que presenta superredes es el Cu-Au. Por debajo de la línea de solidus se forma una red cúbica centrada en caras desordenada. A temperaturas ligeramente inferiores se inicia un orden local y a temperaturas todavía más bajas se presentan las regiones en las que se forman estructuras ordenadas.

En tales soluciones el número de enlaces A-B, será $P_{AB} = N_a z x_A x_B$, donde N_a es el número de Avogadro, y z número de enlace por átomo. Si el número real de enlaces A-B es mayor que P_{AB} , la solución se dice que presenta un orden de corto alcance (OCA). El grado de este orden se puede cuantificar definiendo un parámetro del OCA s ,

$$s = \frac{P_{AB(\text{real})} - P_{AB(\text{azar})}}{P_{AB(\text{max})} - P_{AB(\text{azar})}}$$

En este caso como vemos en la figura 15 A tendríamos una solución al azar donde las fracciones molares de A y B son iguales $x_A = x_B = 0,5$. En este caso P_{AB} es aproximadamente igual a 100. En el caso B para la misma aleación con orden de corto alcance P_{AB} es 122. Aplicando la ecuación del parámetro OCA tenemos que es $s = (122-100)/(200-100) = 0.22$.

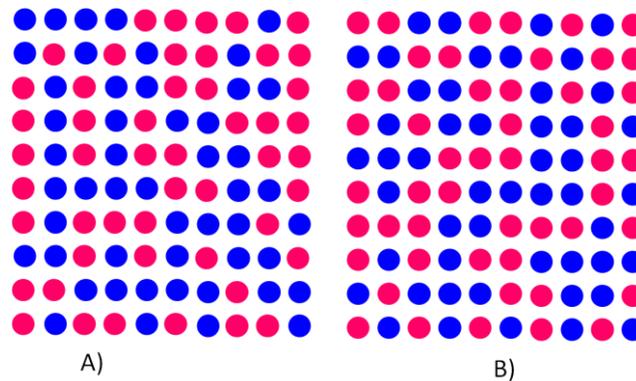


Figura 15 A) solución A-B al azar con un total de 100 átomos y $x_A = x_B = 0,5$, $P_{AB} \approx 100$, $s = 0$. B) la misma aleación con un orden de corto alcance $P_{AB} = 122$, $P_{AB(max)} \approx 200$.

Cuando las soluciones tienen composiciones próximas a la relación atómica simple A-B, se puede dar otro tipo de orden, orden de largo alcance OLA. En la solución ordenada las posiciones atómicas no son equivalentes, tenemos posiciones A y B. Se considera una fase diferente (fase ordenada), separada de la solución al azar o quasi al azar. Existen fases ordenadas en el sistema Cu-Zn, la fase β desordenada cc se transforma en fase β' ordenada con la estructura del CsCl. También se forman fases ordenadas en aleaciones Ag (Mg, Zn, Cd), AuNi, NiAl, FeAl, FeCo, PtCu₃, (Fe, Mn) Ni₃, (Mn Fe) Ni₃. En las aleaciones del sistema Cu-Au donde desde la fase ccc desordenada a elevada temperatura se forma una fase CuAu con 50% atómico Cu y 50% atómico Au, ordenada y una fase Cu₃Au con 75% atómico de Cu y 25% atómico de Au también ordenada, o superred.

En la aleación Cu-Au ambos metales tienen estructura ccc y son completamente miscibles en fase líquida. A temperaturas elevadas los átomos de Cu y de Au pueden ocupar cualquier sitio o posición de la red, figura 16 A. A temperaturas bajas, cuando se cumple que $x_{Cu} = x_{Au} = 0,5$, se forma una estructura ordenada, los átomos Cu y Au se disponen en capas alternadas, figura 16 B. Este hecho da lugar a que las posiciones atómicas no sean equivalentes dando lugar a una superred CuAu.

Si la relación atómica Cu/Au es de 3/1, se forma otra superred de Cu₃Au figura 16 C. Cada super-red ha de ser considerada como una verdadera fase estable dentro de intervalos definidos de composición y temperatura. Estas superestructuras, Cu₃Au y CuAu, solidifican de forma congruente y la transformación se produce a 390°C en el caso de Cu₃Au que pasa de estructura ccc con orden local a la misma estructura ccc ordenada. En el caso de CuAu la transformación se produce a 410°C dando una

superestructura ortorrómbica (CuAu II) formada por diez cubos que se transforma posteriormente en el enfriamiento, a 385°C, en una super-red tetragonal (CuAu I), formada por capas alternadas de átomos de oro y cobre en la que la relación a/c es de 0,93.

El valor de la entropía de mezcla en estructuras con OLA, es muy pequeña (ya que la entropía es una medida del desorden), y al aumentar la temperatura el grado de orden disminuye de forma que por encima de cierta temperatura crítica, desaparece todo orden. Esta temperatura es un mínimo cuando la composición coincide con la ideal requerida para la formación de la superred.

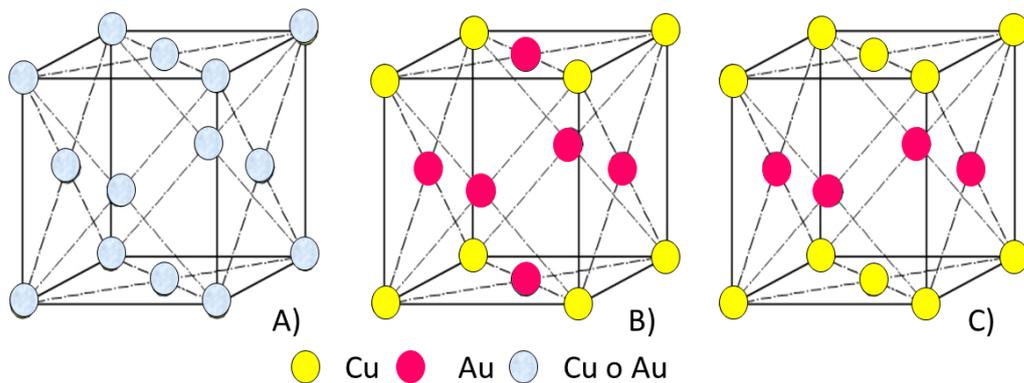


Figura 16. Estructuras sustitucionales ordenadas en el sistema Cu-Au: A) alta temperatura la estructura desordenada B) super-red CuAu C) superred Cu₃Au.

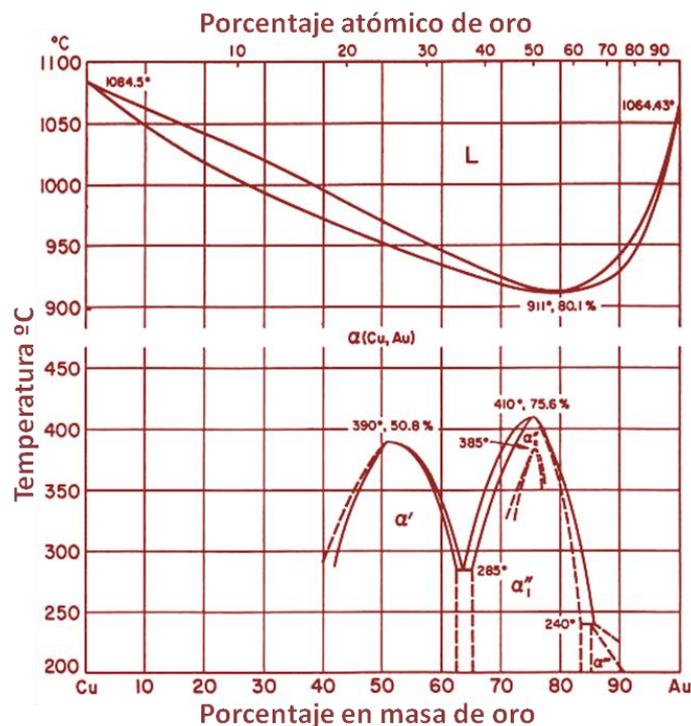


Figura 17. Parte del diagrama de fases Cu-Au mostrando las regiones donde las superredes Cu₃Au y CuAu son estables.

Se puede tener OLA (aunque no en toda la solución) cuando composición global del sistema se desvía de la ideal para el orden, por la presencia de vacantes o sitios equivocados. Es más fácil romper o interrumpir el orden en estos casos al aumentar la temperatura y la temperatura crítica es más baja, figura 17. La temperatura crítica a la cual desaparece el OLA aumenta al hacerlo la entalpía de mezcla. En muchos sistemas la fase ordenada es estable hasta la temperatura de fusión.

En la figura 18 se muestra una superred CuAu. En ella vemos que el orden no es perfecto en cada una de las celdas unidad, sino que este se produce en un número limitado de celdas donde la relación 1:1 o 3:1 se mantiene.

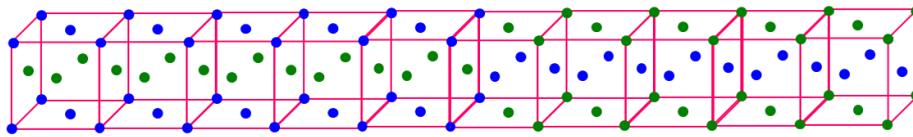


Figura 18. Una celda unidad de la superred ortorrómbica de CuAu.

Existen otros ejemplos de estructuras ordenadas como se muestran en la figura 19, donde se muestran los compuestos que tienen cada uno de los tipos de redes.

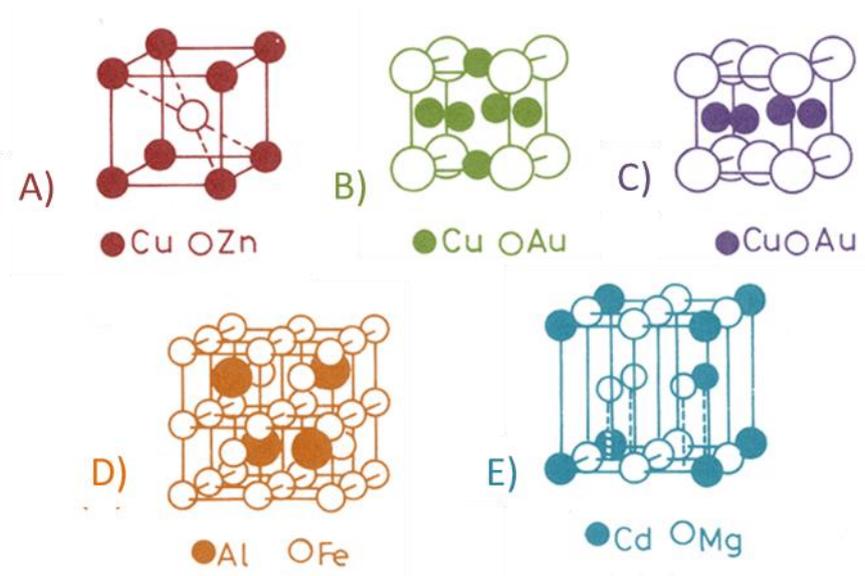


Figura 19. Las cinco redes ordenadas más comunes, ejemplos de las cuales son: A) $L2_0$: CuZn; FeCo, NiAl, FeAl, AgMg; B) $L1_2$: Cu_3Au , Au_3Cu , Ni_3Mn , Ni_3Fe , Ni_3Al , Pt_3Fe ; C) $L1_0$: CuAu, CoPt, FePt; D) $D0_3$: Fe_3Al , Fe_3Si , Fe_3Be , Cu_3Al ; E) $D0_{19}$: Mg_3Cd , Cd_3Mg , Ti_3Al , Ni_3Sn .

BIBLIOGRAFÍA DE CONSULTA

Hansen, M. 1958. Constitution of binary alloys. McGraw-Hill.

Porter, D.A. and Easterling, K.E. 1992. Phase transformations in metals and alloys. 2nd edition. Chapman & Hall, London.

Reed Hill, R. E. 1979 Principios de metalurgia física, México, CECSA.

Recibido: 5 mayo 2011.

Aceptado: 25 febrero 2012.