

Tema 5. Disoluciones sólidas. Factores que determinan su formación y técnicas experimentales de caracterización

¿Qué es una disolución sólida ?

Es una fase cristalina que puede presentar composición variable

¿Existen diferentes tipos de disoluciones sólidas ?

Los tipos más sencillos de disoluciones sólidas son

sustitucionales, en las que el átomo o ión que se introduce sustituye a otro átomo o ión de la misma carga en la estructura huésped

intersticiales, en las que las especies introducidas ocupan una posición que normalmente está vacía en la estructura cristalina, con lo que no salen fuera de la estructura átomos o iones

A partir de estos dos mecanismos pueden desarrollarse una considerable variedad de mecanismos de disoluciones sólidas más complejos

cuando se presentan simultáneamente los dos mecanismos, y/o

cuando se introducen iones de carga diferente a los que inicialmente se encuentran en la red huésped

Disoluciones sólidas sustitucionales

Formación de disoluciones sólidas sustitucionales en todo el intervalo de composiciones

Caso de la serie de óxidos formados al reaccionar Al_2O_3 y Cr_2O_3

La estequiometría de la disolución sólida es $\text{Cr}_{2-x}\text{Al}_x\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 2$)

Descripción estructural de la solución sólida

Tanto el Al_2O_3 como el Cr_2O_3 presentan estructura de corindón ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$)

empaquetamiento hexagonal compacto con los iones Al^{+3} o Cr^{+3} ocupando dos tercios de las posiciones octaédricas

En la disolución sólida los iones Al^{+3} y Cr^{+3} están distribuidos al azar en las posiciones octaédricas

Una posición determinada octaédrica puede contener un Al^{+3} o un Cr^{+3} , estando la probabilidad de que sea uno u otro relacionada con la composición

Se puede considerar la posición ocupada en términos de un catión promedio ponderado

¿Requerimientos que deben cumplirse para que se forme disolución sólida sustitucional simple en un intervalo de composiciones ?

Experimentalmente se ha constatado que para la formación de disolución sólida en sistemas metálicos los tamaños de los iones no deben diferir más del 15%

Las diferencias en tamaño de cationes formando soluciones sólidas en sistemas no metálicos es bastante mayor, aunque es difícil cuantificarlo

Discusión de la formación de disoluciones sólidas entre sales de alcalinos

¡La condición necesaria para que dos fases presenten solución sólida en el intervalo completo de composiciones es que sean isoestructurales !

Caso, más frecuente, de solución sólida parcial en un intervalo restringido de composiciones

Sistema $\text{Mg}_2\text{SiO}_4\text{-Zn}_2\text{SiO}_4$

La estructura de la forsterita es de olivino (estructura de empaquetamiento aproximadamente hexagonal compacto) mientras en la willemita las capas de óxido no están dispuestas en empaquetamiento compacto

Aunque ambas estructuras contienen el anión SiO_4^{-4}

El Mg^{+2} esta en coordinación octaédrica en el olivino y el Zn^{+2} en coordinación tetraédrica en la willemita

No obstante, ambos cationes son flexibles en sus requerimientos de coordinación y se adaptan relativamente bien a ambas coordinaciones

Se forman disoluciones sólidas parciales en ambas fases limite con estequiometrías $Mg_{2-x}Zn_xSiO_4$ y $Zn_{2-x}Mg_xSiO_4$

Representación de las disoluciones sólidas

Disoluciones solidas en el sistema Na_2SiO_3 - Li_2SiO_3

En este caso el tamaño del Na^+ es bastante mayor que el del Li^+

Se ha encontrado que más de la mitad del Na^+ puede sustituirse por Li^+ a temperaturas altas formandose $Na_{2-x}Li_xSiO_3$, pero solo el 10 % de Li^+ puede sustituirse por Na^+ en $Li_{2-x}Na_xSiO_3$

¡En general, se observa que en el caso que los iones que participan en la sustitución difieran considerablemente en tamaño es usual que un ión sea sustituido por uno más pequeño, pero es mucho más difícil lo contrario !

Otras sustituciones simples

Silicatos y germanatos, son generalmente isoestructurales formando soluciones sólidas por sustitución de uno en otro

Elementos lantánidos

Soluciones sólidas intersticiales de aniones

Dificultades en este tipo de soluciones sólidas se basan en

La carencia de pares de aniones que tengan un tamaño similar y requerimientos parecidos de enlace coordinación

Disoluciones sólidas CdS-CdSe

Disoluciones sólidas intersticiales

Este tipo de disoluciones sólidas se presenta ampliamente en metales, formándose la disolución sólida al ocupar pequeños átomos, tales como H, C, B, N, etc, posiciones intersticiales en la estructura huésped del metal

Caso del paladio metálico “ocluyendo” hidrogeno gas, PdH_x , $0 \leq x \leq 0.7$

Importancia de la solución sólida de C en la forma γ del hierro en la fabricación del acero

Mecanismos de soluciones sólidas más complejos

Cuando la sustitución de cationes se produce entre cationes de carga diferente, hay cuatro posibles mecanismos

En la **sustitución de un catión por otro de mayor carga**, se puede alcanzar la electroneutralidad mediante dos mecanismos

Mecanismo de creación de vacantes cationicas

Disolución de CaCl_2 en NaCl

En este mecanismo se produce la sustitución de Na^+ por Ca^{+2} en la estructura de NaCl , manteniendo la electroneutralidad mediante la sustitución global $2\text{Na}^+ \rightarrow \text{Ca}^{+2}$

Siendo la estequiometría de la disolución sólida, $\text{Na}_{1-2x}\text{Ca}_x\text{Cl}$

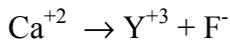
Experimentalmente se ha detectado que a $600\text{ }^\circ\text{C}$ $0 \leq x \leq 0.15$

Disolución de Al_2O_3 en MgAl_2O_4

Mecanismo de creación de aniones intersticiales

Disolución de YF_3 en CaF_2

En este mecanismo se produce la sustitución de Ca^{+2} por Y^{+3} en la estructura de CaF_2 , manteniendo la electroneutralidad mediante la sustitución global



La estequiometría de la disolución sólida se expresa, $\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{F}_{2+x}$

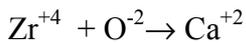
Oxidación de UO_2

En la **sustitución de un catión por otro de menor carga**, se puede alcanzar la electroneutralidad mediante dos mecanismos

Mecanismo de creación de vacantes aniónicas

Disolución de CaO en ZrO_2

En este mecanismo se produce la sustitución de Zr^{+4} por Ca^{+2} en la estructura de ZrO_2 , manteniendo la electroneutralidad mediante la sustitución global



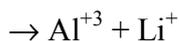
La estequiometría de la disolución sólida se expresa, $\text{Zr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{O}_{2-x}$

Experimentalmente se determina $0.1 \leq x \leq 0.2$

Mecanismo de creación de cationes intersticiales

Formación de las fases denominadas “sílice rellena”, que son fases en las que la estructura de la sílice (cuarzo, cristobalita o tridimita) ha sido modificada por sustitución parcial

En este mecanismo se produce la sustitución de Si^{+4} por Al^{+3} en la estructura de SiO_2 , manteniendo la electroneutralidad mediante la sustitución global Si^{+4}



La estequiometría de las disoluciones sólidas se expresa, $\text{Li}_x\text{Si}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_2$

Experimentalmente se determina $0 \leq x \leq 0.5$

Se presentan composiciones especiales para $x=0.5$ (LiAlSiO_4 , eucryptita), y $x=0.33$ ($\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$, espodumena)

Mecanismo de doble sustitución

Sustitución de **dos cationes de la misma carga** simultaneamente



Sustitución simultanea de **catión y anión con las mismas cargas**



Sustitución simultanea de **dos cationes de distinta carga**



Sustitución de **catión y anión con diferentes cargas** simultaneamente

Disoluciones sólidas en el sistema Si-Al-O-N (SIALON)

Las disoluciones sólidas se derivan del Si_3N_4 , cuya estructura tridimensional consiste en tetraedros de SiN_4 unidos por vertices, estando cada nitrogeno en coordinación plana y constituyendo el vertice de tres tetraedros SiN_4

El mecanismo de la disolución sólida es la doble sustitución de Si^{+4} por Al^{+3} y de N^{-3} por O^{-2}

La estequiometría de la disolución sólida se expresa, $(Si_{3-x}Al_x)$
 $(N_{4-x}O_x)$

Comentarios generales sobre los requerimientos para la formación de soluciones sólidas

Los factores que gobiernan la formación de disoluciones sólidas se comprenden sólo cualitativamente, por lo que es difícil hacer predicciones sobre su formación y extensión

En condiciones de equilibrio termodinámico las disoluciones sólidas tienen una energía libre menor que cualquier fase o conjunto de fases

Es posible preparar disoluciones sólidas metaestables, en condiciones de no equilibrio, mediante técnicas de preparación no convencionales

Caso de las disoluciones sustitucionales de Li^+ , Na^+ , Ag^+ y Cs^+ , en β -alúmina ($\sim\text{NaO}_2 \cdot 8 \text{Al}_2\text{O}_3$)

¡Es de destacar la posibilidad de introducir iones con cargas muy diferentes cuando se alcancen los requerimientos de tamaño !

Disoluciones sólidas de Li^+ y Ti^{+4} en Li_2TiO_3

Disoluciones sólidas de Li^+ y Nb^{+5} en LiNbO_3

Otros ejemplos de sustitución de cationes de distinta carga pero de tamaño similar,, caso del Na^+ por P^{+5} en $\text{Na}_5\text{ZrP}_3\text{O}_{12}$

Métodos experimentales para estudiar disoluciones sólidas

Los datos de interés para las posibles disoluciones sólidas son

Formación de solución sólida

Límite de solubilidad

Mecanismo de formación de la solución sólida

Difracción de rayos X

Análisis cualitativo de fases presentes

Detección de fases secundarias

Determinación de la composición de la disolución sólida (extensión)

Medidas precisas sobre el patrón de difracción de rayos X

Determinación de espaciados de las líneas de difracción en función de la composición

Cálculo de parámetros en función de la composición

Contracción o expansión de la celda unidad en función de la composición

¡En general en la formación de disoluciones sólidas en un intervalo de composiciones se observa la variación de la posición e intensidad de las líneas de difracción de polvo de rayos X en las diferentes fases disoluciones sólidas !

Estudio cualitativo de fases en el sistema $MgAl_2O_4-Al_2O_3$

Ley de Vegard, como generalización aplicada a disoluciones sólidas formadas por sustitución o distribución al azar

En este comportamiento se asume que los cambios en los parámetros de celda unidad con la composición están gobernados por los tamaños relativos de los átomos o iones que son activos en el mecanismo de la disolución sólida

Desviaciones de la Ley de Vegard en soluciones sólidas metálicas

En disoluciones sólidas metálicas no parece haber correlación entre las desviaciones observadas y las características estructurales de las disoluciones sólidas

En disoluciones sólidas no metálicas sí se ha observado una correlación entre las desviaciones positivas de la Ley de Vegard y la presencia de dominios de inmiscibilidad en el diagrama temperatura-composición de la disolución sólida

Caso del sistema $Al_2O_3-Cr_2O_3$

Dominio de inmiscibilidad y condiciones de la inmiscibilidad

Variación de los parámetros a y c de la celda hexagonal de la disolución sólida $Al_{2-x}Cr_xO_3$

Explicación de este comportamiento por la disposición de Al (III) y Cr (III) en agregados formando pequeños dominios ricos en Al (III) y Cr (III)

Homogeneidad a nivel macroscópico de las soluciones sólidas

Utilización de la observación experimental de los dominios para predecir desviaciones positivas

Desviaciones negativas en sistemas no metálicos

Relación con las posibles interacciones atractivas entre las dos especies A y

B

Ordenación de cationes cuando las interacciones A-B son muy fuertes originando una superestructura

Estequiometrías usuales en las que se presentan las superestructuras

Ordenación de cationes a distancias cortas para otras estequiometrías o en casos en los que las interacciones A-B son menos fuertes

Dificultad de detección de la ordenación en este caso

Grandes desviaciones de la Ley de Vegard

Cambio de simetría en la solución sólida

Cambio del mecanismo de formación de la solución sólida

Ejemplo de la solución sólida en el sistema $\text{Li}_4\text{SiO}_4\text{-Zn}_2\text{SiO}_4$

Cambio en la pendientes en los parámetros a y b en la composición 1:1

Mecanismo de sustitución catiónica más creación de vacantes en las soluciones sólidas ricas en Zn^{+2}

Mecanismo de sustitución catiónica y ocupación de posiciones intersticiales para las composiciones ricas en Li^+

Espectroscopía infrarroja

El espectro infrarrojo de un sólido está originado por las vibraciones que los átomos realizan alrededor de sus posiciones de equilibrio

Las frecuencias vibracionales de un sólido vienen determinadas por

La masa de los átomos

Las fuerzas que los unen

La geometría del grupo molecular

La geometría de la red cristalina

¡La dificultad en determinar los modos normales de vibración normales del sólido en su conjunto, implica la utilización de aproximaciones para establecer una correspondencia entre los modos vibracionales teóricos y los obtenidos experimentalmente !

Hipótesis de las vibraciones separadas

Relación de algunas de las frecuencias observadas con grupos localizados (iones o grupos coordinados) que vibran independientemente

Resultados excelentes en compuestos con aniones diferenciados: sulfatos, carbonatos, fosfatos, etc.

Inadecuación de la hipótesis cuando dos o más grupos poseen frecuencias vibracionales similares

Factores que determinan las frecuencias vibracionales de un grupo XO_n cuando la hipótesis de las vibraciones separadas es válida

Naturaleza y valencia del átomo central

Factores geométricos

Número de coordinación del átomo central

Desviación de los grupos de simetría ideal

Estado aislado o condensado en el que se encuentran los grupos

Energías vibracionales de algunos grupos XO_4 y XO_6 ($X=Ti, Al, Ge$) aislados y condensados

Un factor específico de las fases cristalinas: acoplamientos vibracionales entre grupos coordinados idénticos presentes en la red

Interacciones significativamente importantes en grupos condensados

Alteraciones en el número y perfil de las bandas en grupos aislados

¡Espectro infrarrojo observado corresponde a la suma de contribuciones de estos diferentes factores, lo que complica su interpretación!

Consideración del caso en que la hipótesis de las vibraciones separadas sea válida

Atribución de las bandas a vibraciones “locales” de iones o grupos coordinados

La presencia de grupos YO_n ($XO_n \rightarrow YO_n$) debe manifestarse mediante bandas específicas

Factores de los que depende la sensibilidad

Diferencia en los dominios de absorción de los grupos sustituyentes y otros grupos presentes en la estructura

Intensidad intrínseca debida a los grupos coordinados presentes en la solución sólida

Sensibilidad del espectro infrarrojo a la presencia de un elemento extraño en solución sólida

Bandas finas

Ausencia de acoplamientos vibracionales

Espectro del anión SO_4^{-2} en diferentes compuestos

Modificación de la posición e intensidad de las bandas existentes

Variabilidad en las modificaciones

Aplicación a la formación de soluciones sólidas no estequiométricas

$X_{1-3x}Al_{2+2x}O_4$ (X=Mg, Fe)

Observación de bandas de infrarrojo asignables a AlO_4

Complementariedad con los resultados obtenidos mediante difracción de polvo de rayos X

Utilidad de un examen microscópico para detectar una segunda fase

Comparación de los desplazamientos de las bandas de infrarrojo y de los picos de difracción

Posibilidades más favorables para la difracción de rayos X

Caso en que la hipótesis de las vibraciones separadas no es válida

Observación de desplazamiento de las bandas al sustituir en la estructura un elemento X por un elemento Y (o un grupo coordinado XO_n por un grupo YO_n)

En el espectro no aparecen bandas características de los grupos YO_n

Soluciones sólidas NiO-MO (M=Co, Fe, Mn, Cd)

Determinación del mecanismo de formación de soluciones sólidas

Combinación de medidas de densidad experimental y volúmenes y masas de celda unidad

Tendencias generales de variación de densidad en función del mecanismo

Sistema ZrO_2 -CaO

Mecanismos simples

Masa de la celda unidad de soluciones sólidas en el intervalo de composiciones operativo

Variaciones de densidad en ambos mecanismos suponiendo que el volumen de la celda unidad no cambia

Propuesta de mecanismos alternativos

Sistema CaF_2 - YF_3

¡Es de destacar que el mecanismo de formación de solución sólida obtenido mediante esta aproximación es de conjunto. Es evidente, que las medidas de densidad no dan detalles atómicos sobre las vacantes o posiciones intersticiales que participan en la disolución sólida !

Es necesaria la aplicación de otras técnicas para demostrar la estructura con defectos

No existencia real de defectos puntuales

Técnicas de medidas de la densidad experimental

Método del desplazamiento de líquido en una botella de gravedad específica

Método de hundimiento-flotación

Picnometría

Analisis térmico

Propiedades físicas y químicas de los sólidos que varían con la temperatura

Dependencia del cambio con la composición de las soluciones sólidas

Sensibilidad de la técnica

Sistema Fe-C

Se produce una disminución de la temperatura de transición $\alpha \leftrightarrow \gamma$ de 910 a 723 °C adicionando un 0.02 % de carbono

Palabras clave y conceptos

Disolución sólida : Fase cristalina de composición variable.

Tipos de disoluciones sólidas : Existen dos tipos de disoluciones sólidas simples, sustitucionales y intersticiales.

Disoluciones sólidas sustitucionales simples : Son aquellas en las que un átomo o ion que se introduce en la estructura sustituye a otro átomo o ion de la misma carga en la estructura huésped.

Disoluciones sólidas intersticiales : Son aquellas en las que las especies introducidas ocupan una posición intersticial que normalmente esta vacía en la estructura cristalina.

Factores que determina la formación de disoluciones sólidas sustitucionales simples: El factor determinante es el tamaño atómico o iónico, aunque también es importante la similitud en las necesidades de enlace/coordinación.

Radio atómico : El radio aparente de un átomo calculado a partir de las dimensiones de la celda unidad y usando las direcciones de máximo empaquetamiento.

Radio iónico : Es el radio de los iones obtenido a partir de los mapas de distribución de densidad electrónica de los cristales iónicos mediante experimentos de difracción de rayos X.

Radio iónico de Shannon y Prewitt : Se basan en la consideración del radio del anión O^{2-} como 1.26 Å.

Disoluciones sólidas sustitucionales completas : Son aquellas en las que se presenta formación de disolución sólida entre dos fases extremas en todo el intervalo de composiciones. Es condición necesaria que las dos fases tengan la misma estructura, es decir sean isoestructurales. Aunque esta condición no es suficiente para que se formen disoluciones sólidas entre dos fases extremas.

Disoluciones sólidas parciales : Es el caso general de formación de disoluciones sólidas en un intervalo parcial o limitado de composiciones.

Mecanismos complejos de formación de disoluciones sólidas : Cuando en la sustitución las cargas de los cationes que forman la fase inicial (sustituidos) y los que entran en la estructura (sustituyentes) no son iguales, el balance de cargas en la estructura se puede conseguir mediante distintos mecanismos. Así, si el catión sustituyente tiene mayor carga que el sustituido, junto a la sustitución de cationes se pueden presentar vacantes cationicas o aniones intersticiales. En el caso opuesto, el catión sustituyente tiene menor carga que el sustituido, se pueden generar vacantes anionicas o cationes intersticiales.

Doble sustitución : Es un tipo de mecanismo en el que en la formación de la disolución sólida sustitucional se sustituyen dos cationes de la misma o distinta carga o un catión y un anión.

Técnicas experimentales de estudio de disoluciones sólidas : Entre las técnicas que nos permiten obtener datos de interés de disoluciones sólidas, es decir si se forman y su extensión, destacan la difracción de rayos X, la espectroscopía infrarroja y el análisis térmico.

Ley de Vegard : Generalización aplicada a disoluciones sólidas formadas por sustitución o distribución de iones al azar, en la que implícitamente se asume que los cambios en los parámetros de la celda unidad con la composición están gobernados únicamente por los tamaños relativos de los átomos o iones que son activos en el mecanismo de la disolución sólida.

Desviación positiva de la ley de Vegard : Cuando se da una variación de parámetros de celda unidad con la composición de la disolución sólida que describe una curva que esta por encima de la recta ideal correspondiente a la ley de Vegard. En disoluciones

sólidas no metálicas se ha observado cierta correlación experimental con la presencia de dominios de inmiscibilidad en el diagrama de fase temperatura composición. Este comportamiento está asociado a la disposición de un tipo de iones en agregados o clusters, formando dominios ricos en un catión y se explica por la falta de afinidad entre cationes diferentes para disponerse al azar y mantener las vecindades habituales en la estructura de la disolución sólida.

Desviación negativa de la ley de Vegard : En este caso la variación de parámetros de celda unidad con la composición de la disolución sólida describe una curva por debajo de la recta que refleja la Ley de Vegard. Se puede asociar a la interacción atractiva neta entre iones diferentes

Superestructura : En caso que la ordenación de cationes sea completa debido a la fuerza de las interacciones entre cationes diferentes se origina una superestructura periódica, que puede detectarse mediante difracción de rayos X.

Grandes desviaciones de la ley de Vegard : Los cambios o discontinuidades más abruptas en los parámetros de celda unidad a ciertas composiciones se presentan si se produce un cambio de simetría en la disolución sólida o en el mecanismo de formación de la disolución sólida.

Determinación experimental de mecanismos de formación de disoluciones sólidas :

El mecanismo de formación de disoluciones sólidas puede, a veces, deducirse mediante una combinación de medidas de densidad y de medidas de celda unidad para un intervalo de composiciones