

TIPOS DE FASES

● Metales puros

Se forman estructuras monofásicas, y pueden ser:

- Monocristales, con anisotropía de propiedades
- Policristales, con estructura granular \rightarrow isotropía. Es lo que se forma generalmente.

Propiedades típicas de los metales son, como vimos, conductividad térmica y eléctrica, resistencia mecánica, plasticidad, tenacidad, brillo metálico,...

● Aleaciones

Los metales puros raramente presentan la combinación óptima de propiedades, por lo que para mejorarla se introduce un nuevo elemento (aleante) de forma que:

- Se modifique alguna propiedad propia, pero sin añadir ninguna \Rightarrow acción estructural
- Se transfiera alguna propiedad ajena que no tenía antes \Rightarrow acción sustancial

La formación de una aleación trae consigo, inevitablemente, la presencia de impurezas, esto es, elementos que nos interesa que aparezcan.

* Condiciones para la formación de una aleación:

- Homogeneidad en estado líquido y sólido
- Mantener el carácter y las propiedades metálicas (*)

Las aleaciones pueden tener carácter monofásico o polifásico, y hay que diferenciar entre fase (que es físicamente diferenciable por cualquier propiedad física: brillo, densidad, color,...) y constituyente, el cual, a su vez puede estar formado por más de una fase y tener cualquier forma imaginable, desde una forma geométrica perfecta a formas raras.

Dos metales (o un metal y otro elemento), mezclados homogéneamente en estado líquido, al solidificar pueden formar:

- Cristales separados de uno y otro de diferentes homogeneidades y carácter metálico, p.e. si son inmiscibles
- Cristales mixtos constituidos por los dos elementos, p.e. si presentan solubilidad total en el caso de la solución sólida, con lo que se consigue una mayor homogeneidad que en el caso anterior. Aunque así, no tiene por qué tratarse de una homogeneidad total, pues incluso para este tipo de comportamientos que la composición de la mezcla varía de una zona a otra.

• Formar enlace metálico, que es lo que generalmente buscamos

• Casos intermedios: compuestos intermetálicos, compuestos por fadar tamaño, compuestos intersticiales, fases Laves, etc. que incluso pueden ser.

De mayor a menor carácter metálico tenemos:

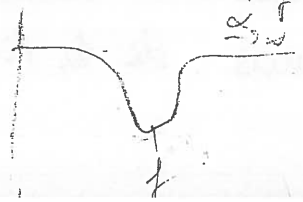
- Soluciones sólidas
- Compuestos intersticiales
- Compuestos intermetálicos de valencia anómala (fases electrónicas)
- Fases Laves
- Compuestos intermetálicos de valencia anómala (compuestos electroquímicos)
- Compuestos químicos.

aumenta el carácter metálico.

La formación de uno u otro tipo de fase depende principalmente de la electronegatividad relativa entre los elementos presentes. La electronegatividad está relacionada con:

- Energía de ionización del átomo: energía necesaria para arrancar un electrón y formar un ion positivo
- Afinidad electrónica: es la energía puesta en juego cuando un átomo neutro gaseoso en su estado fundamental capta un electrón y se convierte en un ion monoaniónico gaseoso ("habilidad" para captar electrones; energía (+o-)) para coger un electrón
- Electronegatividad: tendencia de un átomo a atraer el par de electrones del enlace que forma con otro átomo
- Baja electronegatividad: energía de ionización y afinidad bajas: tienden a ceder electrones (electropositivos)

$$\begin{aligned} \alpha_{\text{A}} &= 1 \\ \rightarrow \beta &= 0 \\ \alpha_{\text{B}} &= 0 \end{aligned}$$



Alta electronegatividad: energía de ionización y afinidad altas: tienden a captar electrones (electronegativos)

Compuestos químicos

Un compuesto químico se formará, principalmente, cuando mayoras diferencias de electronegatividad; tendrá mayor tendencia a formarse cuanto

- * mayor sea la diferencia de electronegatividades \rightarrow se forman enlaces iónicos
- * mayor sea la electronegatividad de los elementos \rightarrow se forman enlaces homopolares

Características:

- Formación, en la solidificación, con gran desprendimiento de calor (estabilidad)
- Solidificación a temperatura constante, ^{generalmente mayor que la de sus componentes} como los elementos puros
- Proporciones definidas de sus componentes, regidas por leyes de valencia. Si hay exceso de algún elemento, formará otra fase diferente
- Red cristalina propia, diferente de la de sus componentes
- No tienen carácter metálico
- Son muy duros y muy frágiles (falta plasticidad)
- Caso de los materiales cerámicos, con reglas de formación de sus redes cristalinas, con átomos de un carácter en los huecos de la red de otro.

● = fcc CN = 12
 ○ = hex CN = 12
 ■ = bcc CN = 8
 ⊕ = O or ●
 O ⊕ = deformed O ●
 - = special type

s1 IA		s2 IIA												Zintl-line					p6 VIII B				
														p1 IIIB	p2 IVB	p3 VB	p4 VIB	p5 VII B	He				
H		Li	Be											B	C	N	O	F	Ne				
		■	○											—	3N, 4L			1I	●				
Na		Mg		d1 IIIT	d2 IVT	d3 VT	d4 VIT	d5 VIIT	d6 VIIT	d7 IXT	d8 XT	d9 IB	d10 IIB	Al	Si	P	S	Cl	Ar				
		■	○											●	4L	—	2I	1I	●				
K		Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr					
		■	●	○	■	■	—	■	○	●	●	○	1I(7L)	4L	3N	2C	1I	●					
Rb		Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe					
		■	○	○	■	■	○	○	●	●	●	○	●	6L 4L	3N	2C	1I	●					
Cs		Ba	La... Lu	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn					
		■		○	■	■	○	○	●	●	●	●	○	●	3N	6L							
Fr		Ra	Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf											
			●	●	—	—	—	—															
																			f5				
																			f4				
La		Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu								
		⊕	⊕	⊕		⊕	■	○	○	○	○	○	○	●	○								

Fig. 2. Structure of the elements. The modifications stable at room temperature are symbolized at the left side of each partition. (After LAVES [1956].)

ELECTRONEGATIVIDAD

→ +

↓ -

IA		IIA												IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA	I He
1 H 2.1		4 Be 1.5												5 B 2.0	6 C 2.5	7 N 3.0	8 O 3.5	9 F 4.0	10 Ne -
11 Na 0.9	12 Mg 1.2	IIIB	IVB	VB	VIB	VII B	VIII					IB	IIB	13 Al 1.5	14 Si 1.8	15 P 2.1	16 S 2.5	17 Cl 3.0	18 Ar -
19 K 0.8	20 Ca 1.0	21 Sc 1.3	22 Ti 1.5	23 V 1.6	24 Cr 1.6	25 Mn 1.5	26 Fe 1.8	27 Co 1.8	28 Ni 1.8	29 Cu 1.9	30 Zn 1.6	31 Ga 1.6	32 Ge 1.8	33 As 2.0	34 Se 2.4	35 Br 2.8	36 Kr -		
37 Rb 0.8	38 Sr 1.0	39 Y 1.2	40 Zr 1.4	41 Nb 1.6	42 Mo 1.8	43 Tc 1.9	44 Ru 2.2	45 Rh 2.2	46 Pd 2.2	47 Ag 1.9	48 Cd 1.7	49 In 1.7	50 Sn 1.8	51 Sb 1.9	52 Te 2.1	53 I 2.5	54 Xe -		
55 Cs 0.7	56 Ba 0.9	57-71 La-Lu 1.1-1.2	72 Hf 1.3	73 Ta 1.5	74 W 1.7	75 Re 1.9	76 Os 2.2	77 Ir 2.2	78 Pt 2.2	79 Au 2.4	80 Hg 1.9	81 Tl 1.8	82 Pb 1.8	83 Bi 1.9	84 Po 2.0	85 At 2.2	86 Rn -		
87 Fr 0.7	88 Ra 0.9	89-102 Ac-No 1.1-1.7																	

Figura 2.7 Valores de electronegatividad de los elementos. (Adaptado de L. Pauling, *The Nature of the Chemical Bond*, 3ª edición. Copyright 1939 y 1940. Copyright 1960 Cornell University. Con autorización de Cornell University Press.

ENERGÍA DE IONIZACIÓN

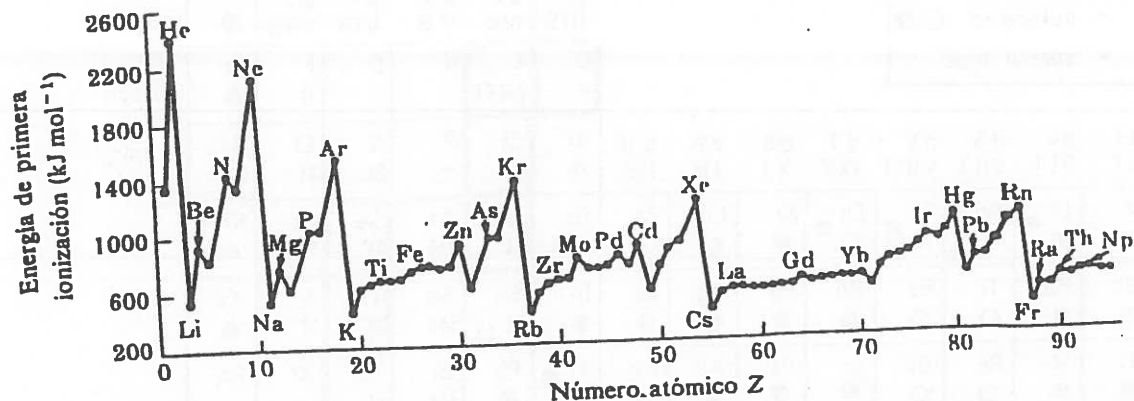


FIG. 10.20 Energía de primera ionización de los elementos gaseosos en función del número atómico. Los valores de At y Fr fueron calculados, los demás se obtuvieron de mediciones espectroscópicas.

AFINIDAD ELECTRÓNICA

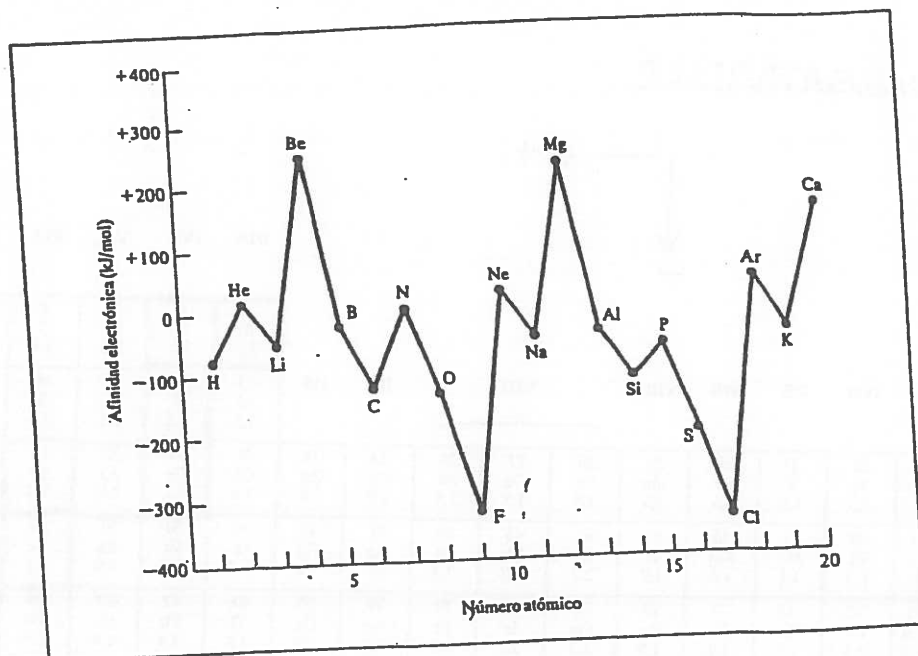


Figura 8.15 Gráfica de la afinidad electrónica contra el número atómico para los primeros 20 elementos.

● Soluciones sólidas

Se forman principalmente entre elementos metálicos de características semejantes; no existe afinidad química, pero sí una "afinidad de disolución".

Una solución sólida es aquella que se forma cuando un elemento se introduce en la red del otro, el que se introduce en la red de otro se denomina soluto y el "otro" disolvente.

En el caso de que no podamos distinguir entre soluto y disolvente como, por ejemplo, cuando ambos tienen la misma red podríamos considerar disolvente cualquiera de ellos, y se define como el que existe en mayor proporción. Si tienen redes diferentes, por ejemplo uno bcc y otro fcc, si una red de la solución es fcc, el de la red fcc es el disolvente.

Hay dos tipos de solución sólida:

- Por sustitución, cuando uno de los átomos de soluto ocupa la posición de uno de los átomos de disolvente, en la red de éste,
- Por inserción (o intersticial), cuando los átomos de soluto se introducen en los huecos o intersticios de la red del disolvente.

Puede haber solubilidad total o parcial dependiendo del tipo de solución que sea; en las de inserción la solubilidad será necesariamente parcial, y la máxima será la proporción de huecos a la de átomos de la celda (p.e. n° huecos = n° átomos \rightarrow solubilidad máxima del 50%).

↳ Total: necesariamente por sustitución.

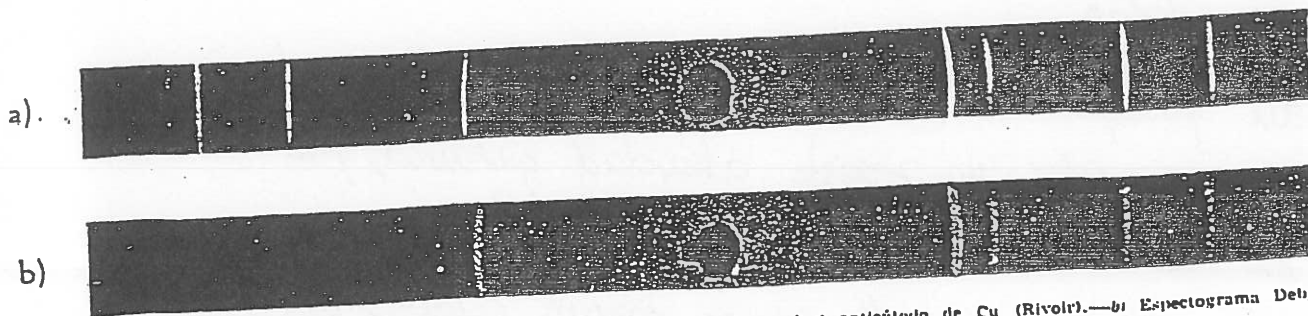
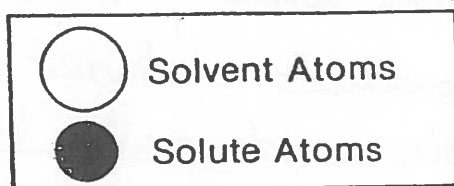
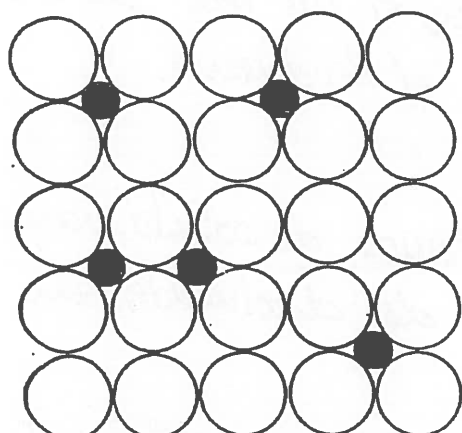


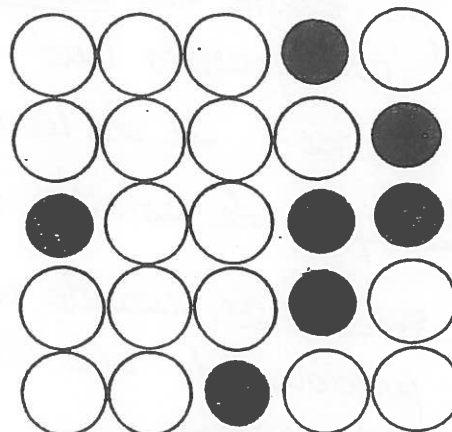
Fig. 152.—a).—Espectograma Debye de Cu (red cúbica de caras centradas) anticátodo de Cu (Rivolt).—b) Espectograma Debye de un latón (dilatación de la red por la sustitución de átomos de Cu por átomos de Zn de mayor tamaño). (Rivolt.)



TIPOS DE SOLUCIONES SÓLIDAS



(a) Interstitial



(b) Substitutional

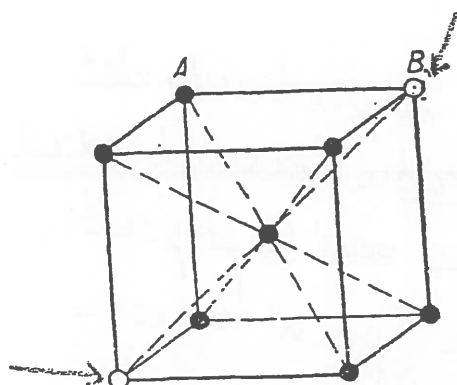


Fig. 150.—Red de una solución sólida por sustitución.

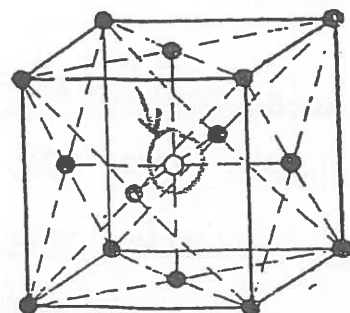
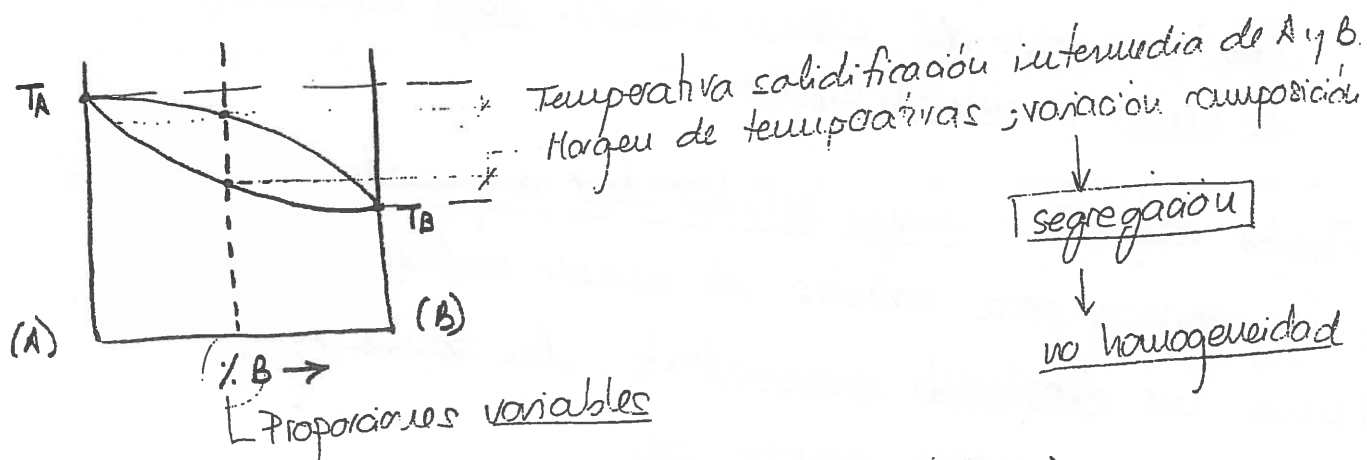


Fig. 151.—Red de una solución sólida por inserción.

Características:

- Formación en la solidificación o en transformaciones posteriores.
- Solidificación, usualmente, a temperatura intermedia de la de sus componentes.
- Solidificación, usualmente, en un margen de temperaturas, variando la composición del sólido formado: segregación.
- Proporciones variables de sus componentes.
- Red cristalina adoptada - la del disolvente.
- La red está formada con enlace metálico, por lo que tiene carácter metálico.
- Sea de dureza baja pero tienen plasticidad y tenacidad.



● Factores de solubilidad (Reglas de Hume-Rothery)

- Factor electroquímico: mayor tendencia a formar solución sólida cuanto menor diferencia de electronegatividad (o electropositividad) exista entre los elementos, de forma que no hay posibilidad de formar enlace iónico u homopolar → enlace metálico.

- **Factor red.** la solubilidad se favorece si ambos elementos cristalizan en la misma red, pues le "cuesta" menos. Además, se presenta la posibilidad de solubilidad total en las soluciones por sustitución.

- **Factor tamaño:** en principio, si tenemos una diferencia apreciable de tamaños, el soluto creará distorsiones en la red, con lo que tendrá menor solubilidad.

• En soluciones por sustitución se precisa similitud entre los diámetros atómicos; si la diferencia es superior al 15% tendremos, en general, solubilidad pequeña.

• En soluciones por inserción, se tendrá mayor solubilidad si el diámetro del soluto es algo mayor que el hueco (un poco, casi del mismo orden). Baja solubilidad si es menor o mucho mayor.

- **Factor valencia:** mayor solubilidad a igualdad de valencia y muy escasa para solutos de menor valencia. Si consideramos un disolvente monovalente, las solubilidades máximas que podría aceptar son:

• de un soluto monovalente - 100%

• de un soluto divalente - 40%

• de un soluto trivalente - 20%

• de un soluto tetravalente - 13%.

(podría hacerse algo análogo para disolventes divalentes, etc, aunque no se suele dar).

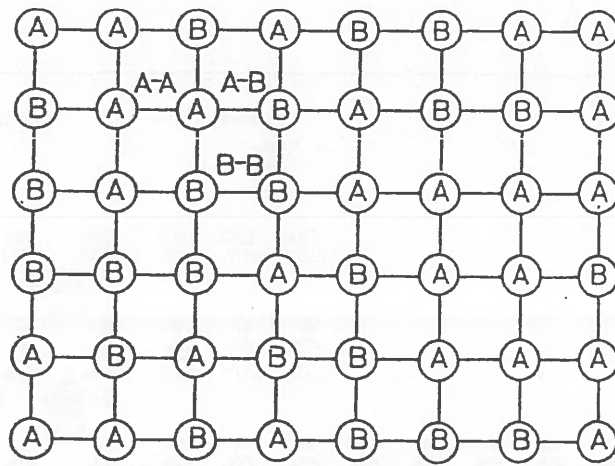


Fig. 1.13 The different types of interatomic bond in a solid solution.

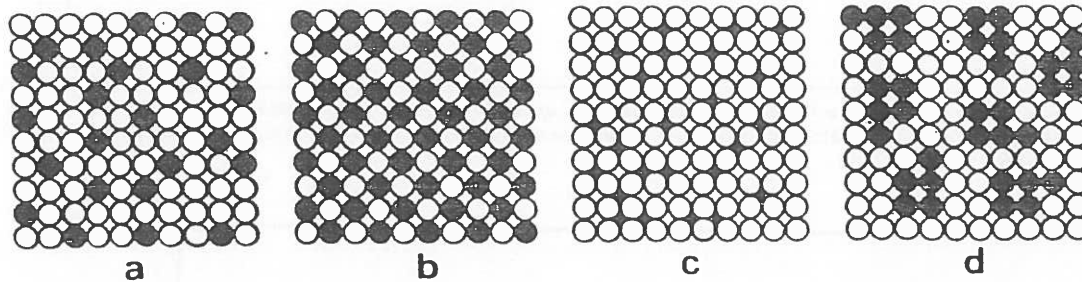


Fig. 2. Schematic models of solid solutions: (a) substitutional random; (b) Substitutional ordered; (c) interstitial random; (d) solute clusters in solid solution.

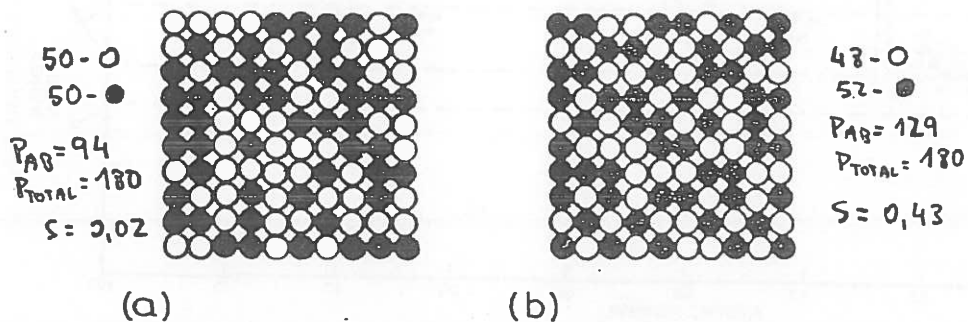


Fig. 1.19 (a) Random A-B solution with a total of 100 atoms and $X_A = X_B = 0.5$, $P_{AB} \sim 100$, $S = 0$. (b) Same alloy with short-range order $P_{AB} = 132$, $P_{AB(max)} \sim 200$, $S = (132 - 100)/(200 - 100) = 0.32$.

RELATIVE ATOMIC SIZES

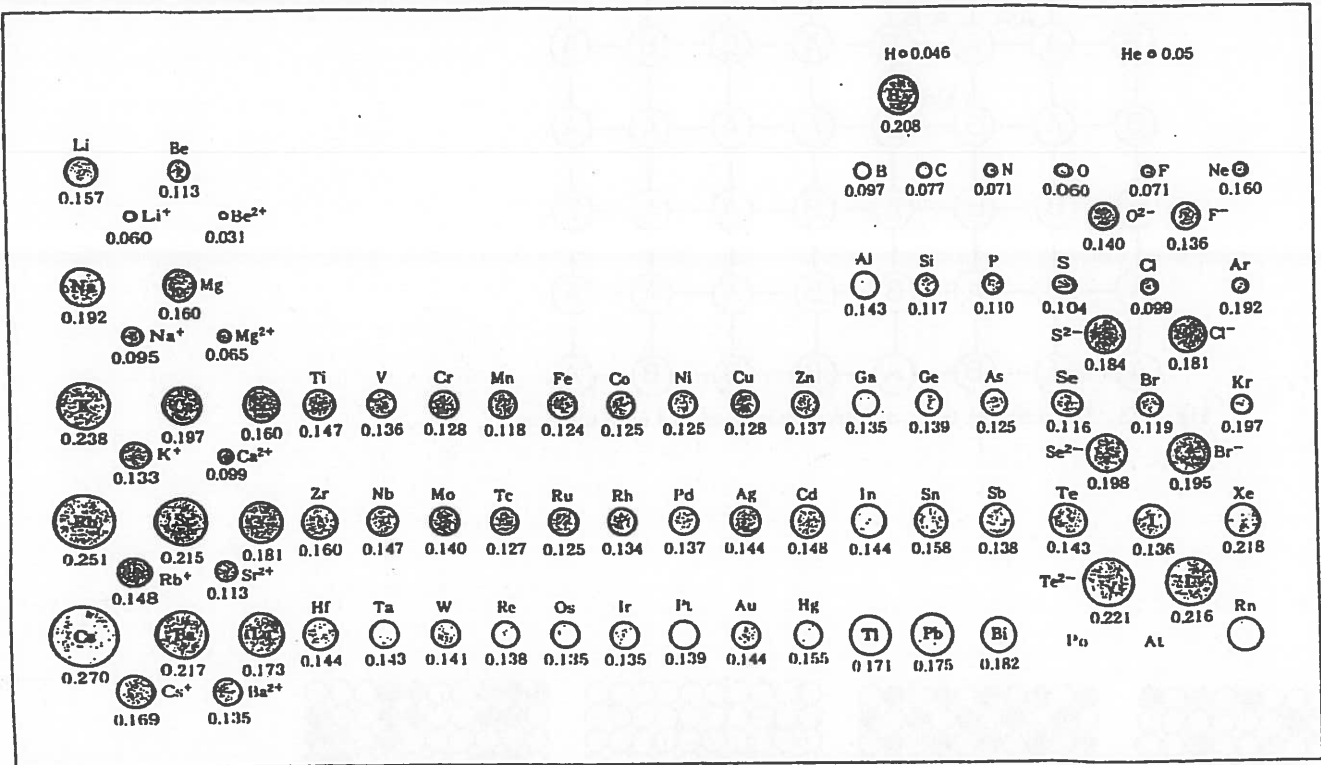


FIGURA 2.6. Tamaños relativos de algunos átomos e iones. Los valores se dan en nanómetros para los radios de los átomos e iones. Los radios metálicos se han dado para los átomos en los que ha sido posible (Adaptado de F. M. Miller, "Chemistry: Structure and Dynamics", McGraw-Hill, 1984, p. 176.)

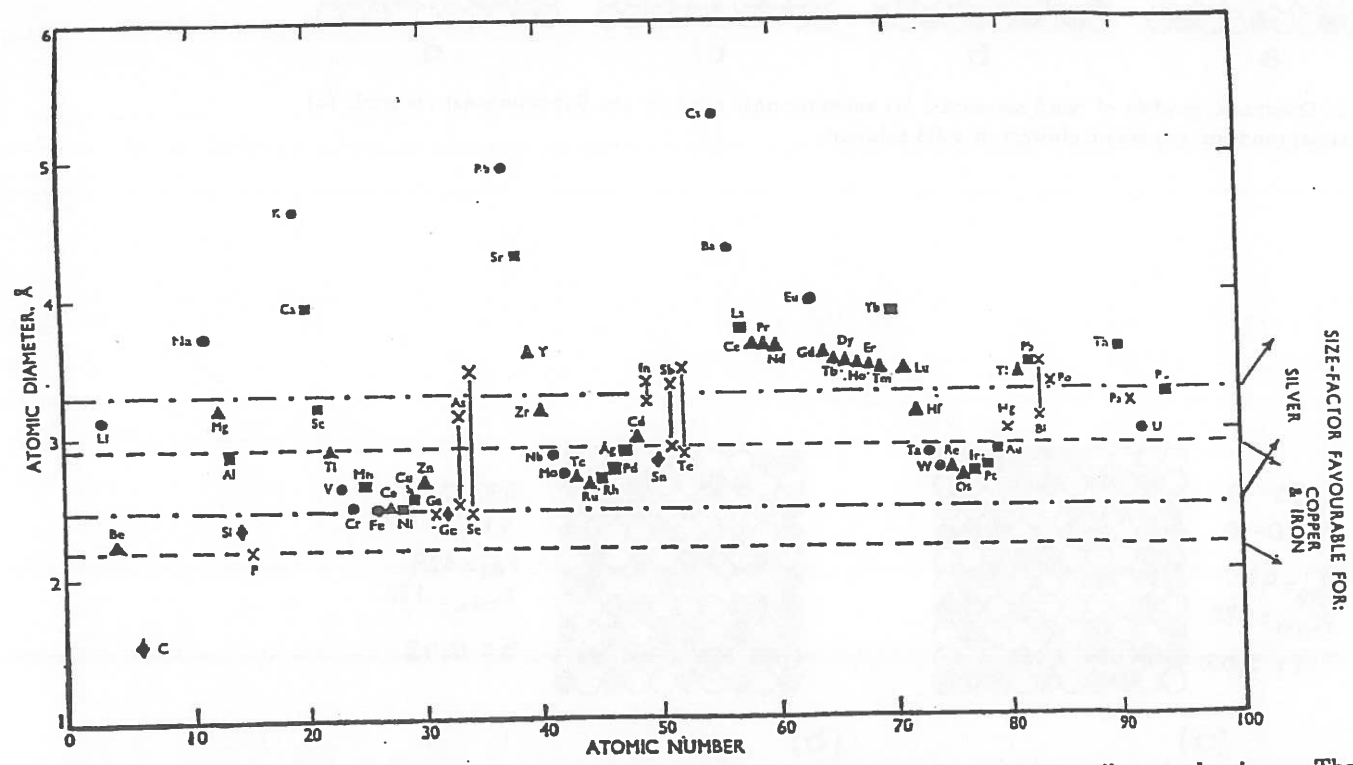


FIG. IV.18. To illustrate the application of the size-factor principle to solid solutions in copper, silver, and γ -iron. The ordinates show the atomic diameters as defined by the closest distances of approach of the atoms in the crystals of the elements. The dot-dash lines show the zone of favourable size-factor, bounded by the limits $\pm 15\%$ of the atomic diameter of silver. The dashed lines refer to copper, and may also be taken as applying to solid solutions in γ -iron; they should be very slightly lowered to refer to α -iron.

The type of structure formed is indicated by the following symbols:

- Body-centred cube.
- Face-centred cube.
- ▲ Close-packed hexagonal.
- ◆ Diamond structure.
- x Closest distance of approach in more complicated structures. Where two x's are given, it implies two well-defined sets of neighbours.

SOLUBILIDAD POR FACTOR TAMAÑO CON EL TITANIO

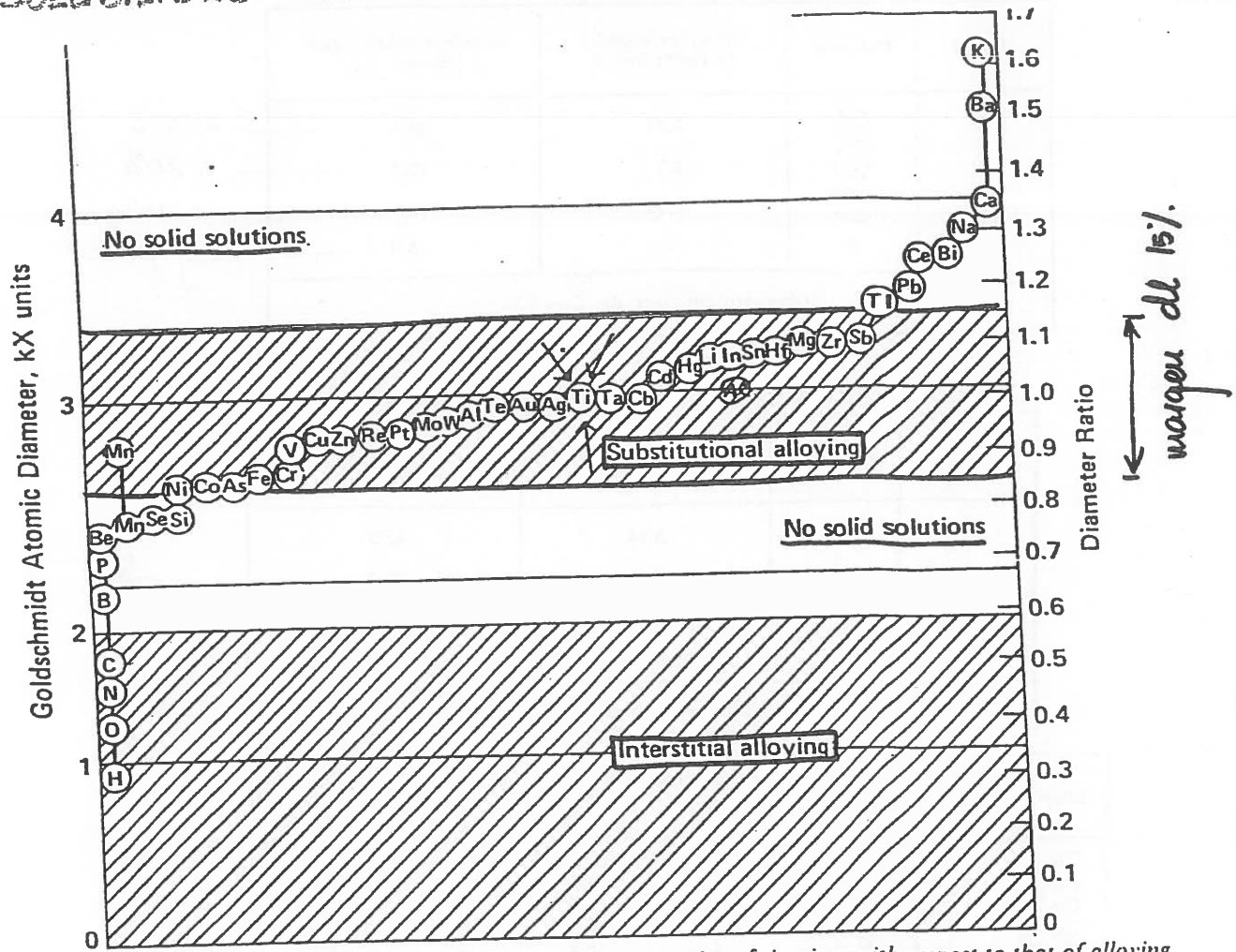


Figure 7. Atomic diameters of elements. The chart relates the atom size of titanium with respect to that of alloying elements.

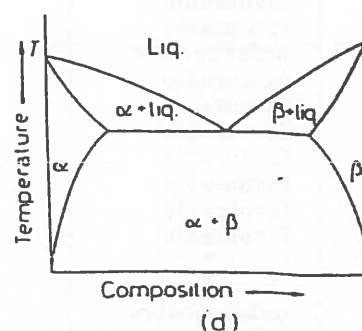
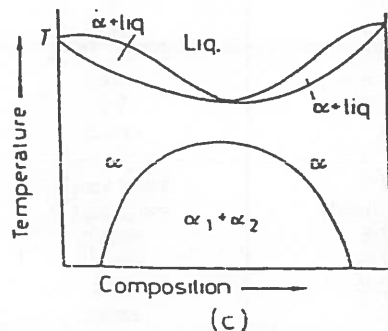
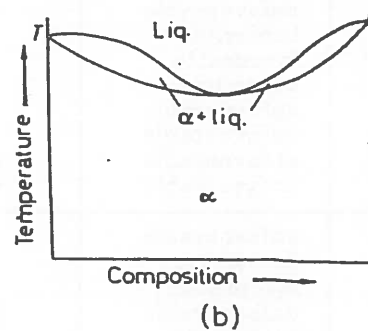
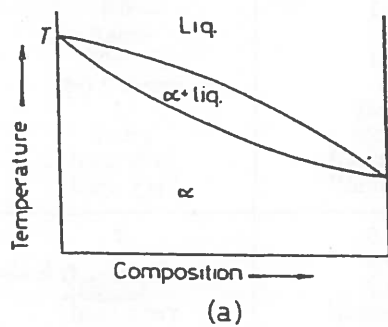
VARIACIONES DE SOLUBILIDAD X TAMAÑO

(a) Cu-Ni { Tamaño ~
Au-Pt }

(b) Ni-Pt Pt > Ni
(poco)

(c) Au-Ni Au > Ni
(alcp+)

(d) Cu-Ag



tb. influye
la T: ↑ T →
mejor solub.

Figure 3.38 Effect of size factor on the form of the equilibrium diagram; examples include (a) Cu-Ni, Au-Pt, (b) Ni-Pt, (c) Au-Ni, and (d) Cu-Ag.

ACTOR
ALENCIA

SOLUBILIDAD EN Cu DE OTROS METALES DE VALENCIA SUPERIOR

monovalente

Metal	Valencia	Diámetro atómico de Goldschmidt	Máxima solubilidad (átomos %)
Zn	(2)	2.75	38.4
Ga	(3)	2.7	20.3
Ge	(4)	2.79	12
As	5	-	6.9
Diámetro atómico de Cu=2.55			

~ 40%
~ 20%
~ 13%
muy poco!

SOLUBILIDAD EN Ag DE OTROS METALES DE VALENCIA SUPERIOR

Metal	Valencia	Diámetro atómico de Goldschmidt	Máxima solubilidad (átomos %)
Cd	2	3.04	42.5
In	3	3.14	20.0
Sn	4	3.16	12.2
Sb	5	3.23	7.2
Diámetro atómico de la Ag=2.88			

excepción es a una temperatura concreta

Alloy System	Size-Factor	Solubility in Univalent Element, at.-%	Solubility in Element of Higher Valency, at.-%
Cu-Be	favourable ?	16.4 15	7.9
Cu-Mg	unfavourable	2.2 6	1.2 20
Cu-Al	favourable	19.6	2.5
Cu-Si	favourable	11.3	8.5×10^{-5}
Cu-P	borderline	3.5	?
Cu-Zn	favourable	38	2.8
Cu-Ga	favourable	19.9	very small
Cu-Ge	favourable	11.8	1×10^{-4}
Cu-As	favourable	6.9	?
Cu-Cd	unfavourable	2.1	~ 0.1
Cu-In	borderline *	11	small
Cu-Sn	favourable	9.1	0.01
Cu-Sb	borderline	6	small ? 0.2
Cu-Hg	unfavourable	small	?
Cu-Tl	unfavourable	0.25	small
Cu-Pb	unfavourable	very small	very small
Cu-Bi	unfavourable	very small	very small
Ag-Be	unfavourable	3.5	?
Ag-Mg	favourable	29.3	4
Ag-Al	favourable	20.3	(23.8) ?
Ag-Si	unfavourable	very small	very small
Ag-Zn	favourable	40.2	5
Ag-Ga	favourable	18.7	small
Ag-Ge	unfavourable	9.6	2.3×10^{-6}
Ag-As	favourable	7.9	small
Ag-Cd	favourable	42.2	7.0
Ag-In	favourable	20	small
Ag-Sn	favourable	11.5	very small
Ag-Sb	favourable	7.2	very small
Ag-Te	favourable	very small	very small
Ag-Hg	favourable	37.3	small
Ag-Tl	*	7.5	small
Ag-Pb	*	2.8	0.2
Ag-Bi	unfavourable	2.7	small

beip much en la T

* If In, Pb, and Tl are incompletely ionized, the size-factor is unfavourable. If fully ionized, they are within the favourable zone for Ag and Au, while In is a borderline case for Cu.

- Factor concentración electrónica: la solubilidad máxima se relaciona con un límite en la concentración electrónica e/a (n° electrones / n° átomos); hemos visto que un divalente se disuelve en un monovalente hasta un 40%, un trivalente hasta un 20% etc. Esto es así porque, cuando ocurre esto, aumenta la concentración electrónica, pero hasta un momento en que no caben más electrones!

• Para un metal monovalente, e/a vale 1,4. (40%)

• Solubilidad máxima x de un elemento de valencia V en un monovalente:

$$(100 - x) + V \cdot x = 140 \longrightarrow \boxed{x = \frac{40}{V-1}}$$

- Factor temperatura: en general, al aumentar la temperatura aumenta la solubilidad.

Se tiene, cuando todos los factores de solubilidad son favorables, solubilidad total

● Soluciones sólidas ordenadas

- los átomos de soluto se colocan en posiciones fijas de la red; se les llama superredes.
- se precisa una proporción definida de aleante
- La diferencia de diámetros atómicos suele estar próxima al máximo del 15%.
- Puede existir orden de corto y largo alcance

- Formación de límites de antifase
- Al aumentar la temperatura puede desordenarse la red, produciéndose transformaciones orden-desorden.

Sistema Cu-Au (figura 5.8 (c)): el sistema tiende a ordenarse cuando tiene factores adversos de estabilidad. En el caso del Cu-Au, p.e., se colocan por capas, como vemos en la figura pues así las distorsiones producidas por las diferencias de tamaño (aunque el factor tamaño sea favorable) son menores → mayor estabilidad.

El orden influye en el comportamiento de la aleación; por ejemplo, la plasticidad, relacionada directamente con el deslizamiento de planos (no es lo mismo deslizar planos de átomos ordenados de cierta forma que planos de átomos que se colocan al azar).

SOLUCIONES
MIDAS
ORDENADAS

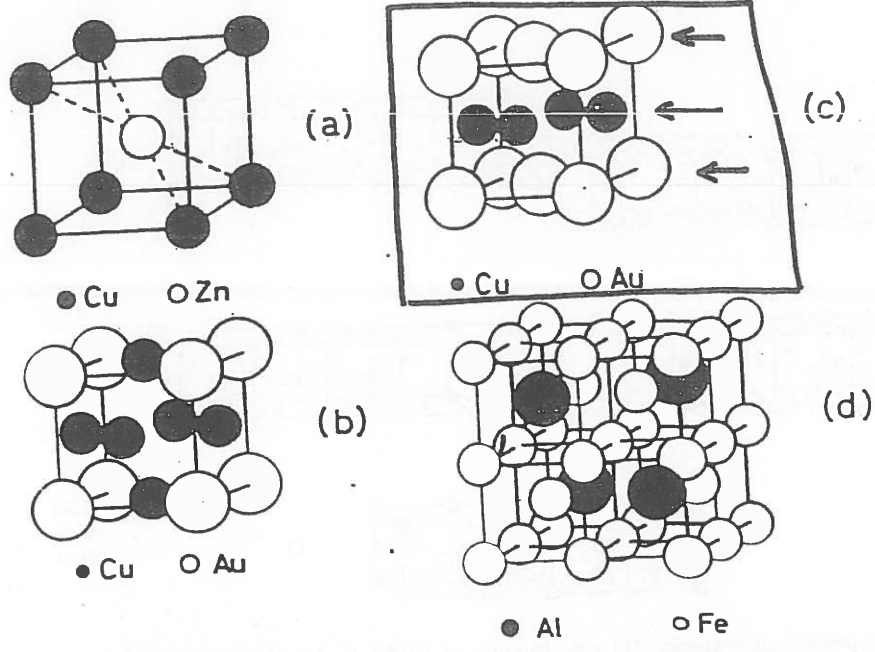


Figure 5.8 Examples of ordered structures, (a) CuZn, (b) Cu₃Au, (c) CuAu, (d) Fe₃Al

Extensión de
las ordenadas hasta
interacción entre zonas
L-orden por zonas

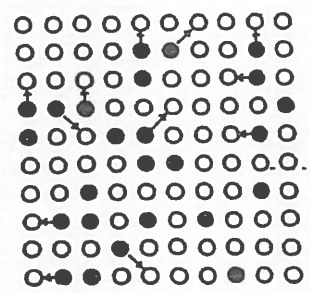


FIG. IV.51 (a). Random arrangement of A (○) and B (●) atoms in a two-dimensional alloy of composition A₂B.

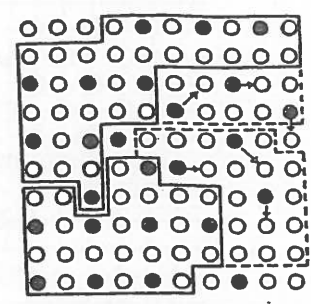


FIG. IV.51 (b). Partially ordered structure of composition A₂B. (After Lipson.)

TABLE XVII.—Superlattices Based on Simple Metallic Structures.

CuAu Type	Cu ₃ Au Type	CuPt Type	CuCl Type	Fe ₃ Al Type	Mg ₂ Cd Type
AuCu *	Ag ₃ Mg	CuPt	AgCd	Fe ₃ Al	CdMg ₂
CdPt	Ag ₃ Pt		AgZn *	Fe ₃ Si	Cd ₂ Mg
CoPt	AgPt ₂		BeCu	Cu ₂ Al	Ag ₃ In *
FePd	AlNi ₃		CuZn	Cu ₂ MnAl	Au ₂ In *
FePt	Au ₂ Cu		FeCo	Cu ₂ MnSn	Ni ₃ Sn
MgIn †	AuCu ₂		FeV *	Cu ₂ MnGa	Ti ₃ Al
MnNi	Au ₃ Cd			Cu ₂ MnIn	
NiPt	Au ₃ Pt				
	Au ₂ Zn				
	CdPt ₂ †				
	CoNi ₂				
	CoPt ₂				
	Cu ₃ Pt †				
	Cu ₃ Pd †				
	FeNi ₂				
	FePd ₂				
	Fe ₃ Pt				
	FePt ₂				
	GeNi ₂				
	InMg ₂				
	Mn ₃ Ir				
	MnNi ₂				
	Mn ₃ Pt				
	MnPt ₂				
	Mn ₂ Rh				
	Ni ₃ Pt				

* More complicated ordering schemes are also known.
† There is doubt about the correct classification of these structures.

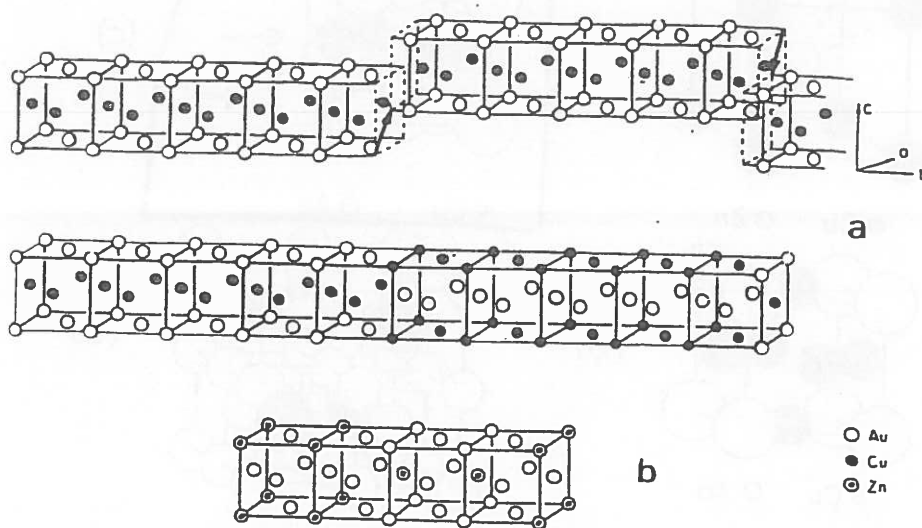


Fig. 35. Long-period superlattices: (a) the structure of CuAu II; (b) the structure of Au-Zn. (After SCHUBERT *et al.* [1955].)

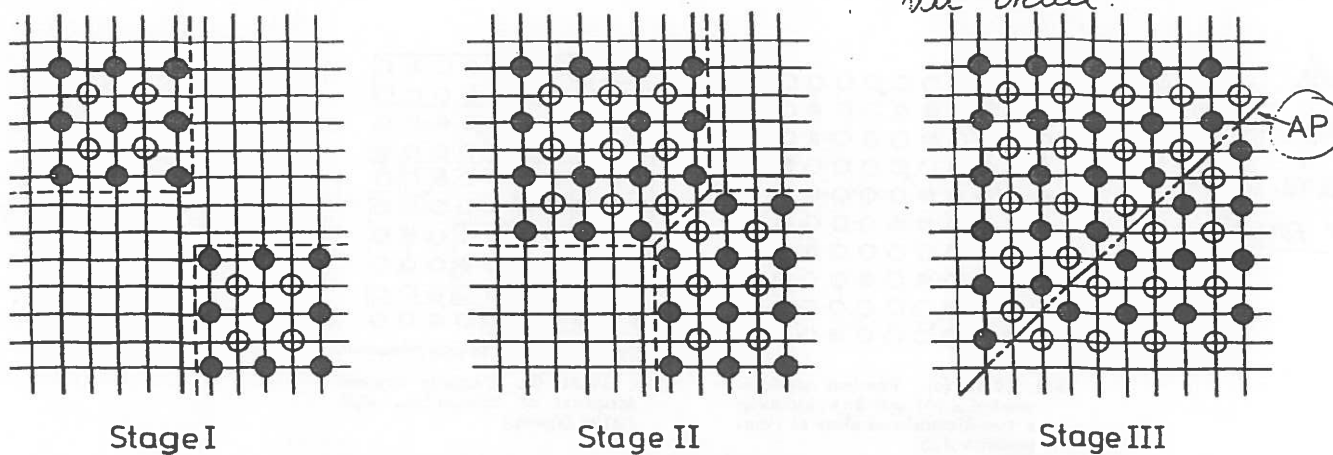


Fig. 5.83 The formation of an antiphase boundary (APB) when out-of-phase ordered domains grow together. The diagram could represent a {100} plane in Cu_3Au in which case the black and white atoms could represent Cu and Au. (After P. Haasen, *Physical Metallurgy*, Cambridge University Press, Cambridge, 1978.)

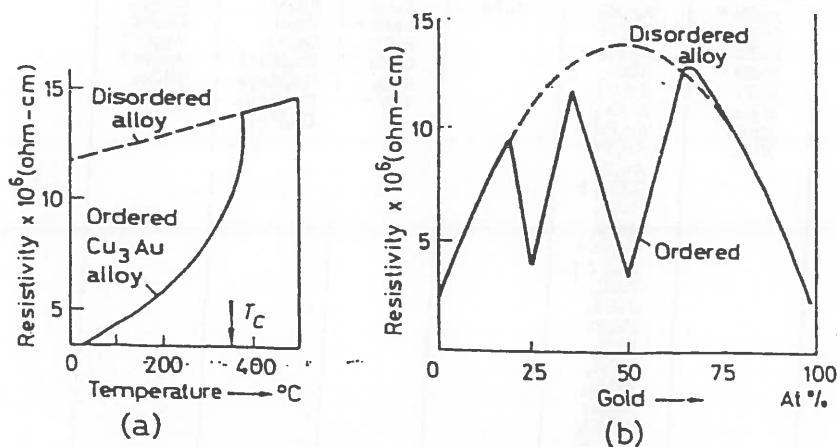


Figure 5.15 Effect of (a) temperature, (b) composition on the resistivity of copper-gold alloys (after Barrett, *Structure of Metals*, 32, courtesy of McGraw-Hill Book Co.

● Compuestos intermetálicos de valencia normal (o electroquímicos)

Cuando las electronegatividades de los elementos son muy diferentes, pero no tanto como la que existe entre los elementos que forman compuestos químicos, se forman estos compuestos denominados electroquímicos. Suelen formarse entre elementos de las columnas I y II (muy metales) de la Tabla Periódica, con los de las columnas IV, V o VI B (con los de la VI y VII forman compuestos químicos). Un ejemplo es el SiMg_2 .

Tienen características de los compuestos químicos, como

- Formación (en la solidificación) con gran desprendimiento de calor,
- Solidificación a temperatura más elevada que la de sus componentes
- Solidificación a temperatura constante
- Proporciones definidas de sus componentes, regidas por leyes de valencia
- Red cristalina propia y coincidentes con las típicas de los compuestos químicos, aunque puede haber variantes

pero tienen un cierto carácter metálico, por ejemplo: el Mg_2Pb es conductor y el Mg_2Sn es semiconductor, que son comportamientos típicos de enlaces metálicos.

• Compuestos intermetálicos de valencia anómala (fases electrónicas)

Cuando existe mayor proporción de soluto que el umbral de solubilidad que permite el factor valencia, en vez de precipitar el exceso de soluto, pueden formarse otros tipos de fases (según la cantidad de soluto).

Sea consecuencia de un "contraste de valencia": se rebasa la solubilidad por factor valencia (o concentración electrónica). Estas fases tienen las características siguientes:

- Tienen red cristalina propia (diferente de la red de la solución sólida).
- Existen dentro de un margen de composiciones
- Se le puede asignar una fórmula representativa de una composición media, pero no sigue leyes de valencia
- Tienen acusado carácter metálico, aunque menos que las soluciones sólidas.

Hume-Rothery dedujo que la concentración electrónica (e/a), que explicaba los límites de solubilidad, regla la formación de estas fases.

El siguiente cuadro resume la regla empírica de formación de estas redes para el caso A_1-Zn :

FASE	FÓRMULA	TIPO DE RED	e/a (nominal)	e/a (margen)
Solución sólida α		cúbica centrada en caras	$\frac{60+40 \cdot 2}{100} = 1'4$ $= 21/15$	$1 - 1'4$
F. Electrónica β	CuZn	cúbica centrada en cuerpo	$\frac{1+1 \cdot 2}{2} = 1'5$ $= 21/14$	$1'4 - 1'56$
F. Electrónica γ	Cu_5Zn_8	cúbica compleja de 52 átomos en celdilla	$\frac{5+8 \cdot 2}{13} = 1'62$ $= 21/13$	$1'56 - 1'71$
F. Electrónica ϵ	Cu_2Zn_3	hexagonal compacta	$\frac{1+3 \cdot 2}{4} = 1'72$ $= 21/12$	$1'71 - 1'87$

* Los subíndices indican proporción atómica. No valencia!

Existen casos en los que la fase β tiene otras redes: hexagonal compacta o cúbica compleja.

• Compuestos por factor tamaño

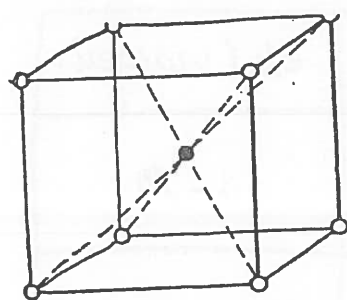
Se forman usualmente entre metales de transición (M), que no tienen tanto carácter metálico, con no metales (X) de pequeño diámetro, como H, B, C, N, O, Si.

Necesan para su formación de un acusado contraste de tamaño,

y se forman compuestos con red propia:

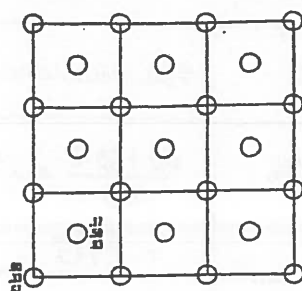
- Los átomos del M ocupan las posiciones de la red.
- Los átomos del X ocupan, total o parcialmente, los huecos octaédricos o tetraédricos.

FASES DEL Cu-Zn (no se cumplen las leyes de valencia)

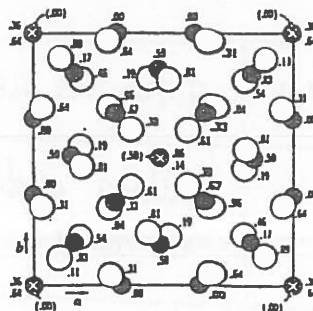


● Zn ○ Cu

Fig. 165. Celdilla fundamental de la red de la fase β en las aleaciones CuZn.



(a)



(b)

○ Zn ● Cu x None

Fig. 10-17 The structure of gamma-brass: (a) The comparison structure consisting of 27 b.c.c. cells without any atoms removed or displaced; distances above projection plane are indicated, in terms of the large cell. (b) The gamma-brass structure derived from (a) by removing atoms at 000 and $\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}$ and displacing others. Space group $I43m$, structure type $D8_8$, 52 atoms per unit cell. (After A. J. Bradley and C. H. Gregory, Phil. Mag., vol. 12, p. 143, 1931.)

Cu-Zn

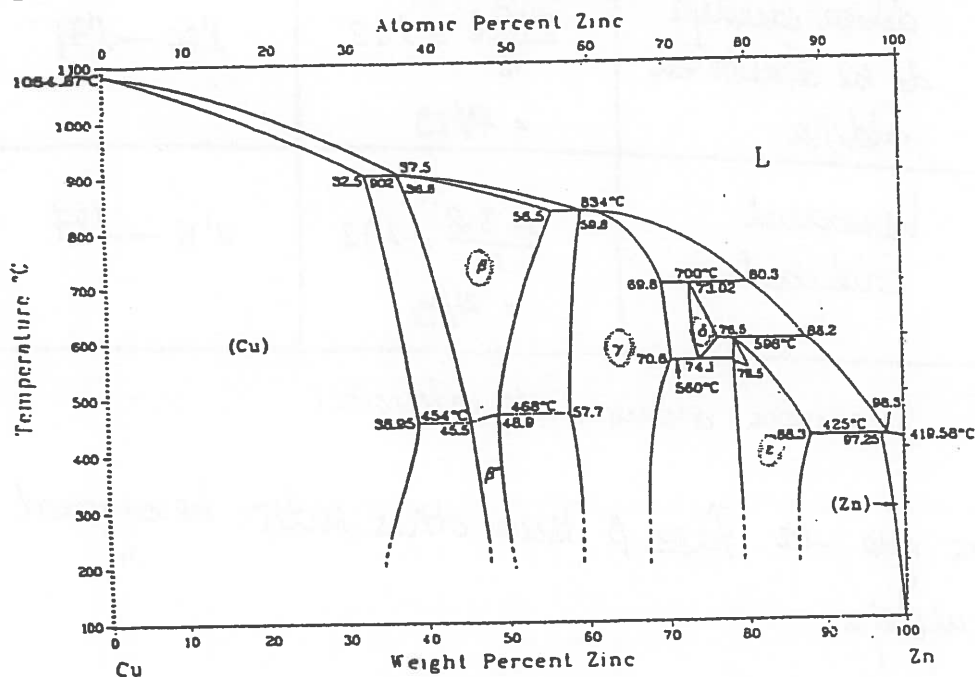


TABLE XXIV.

Electron Atom Ratio 1:2				Electron Atom Ratio 21:13	
Body-Centered Disordered	Cubic structure Ordered	Complex Cubic ("Manganese") Structure	Close Packed Hexagonal Structure	Gamma Structure *	Gamma Structure Hexagonal
CuBe	CuBe	Cu ₃ Si	Cu ₃ Ca	Cu ₃ Zn ₁₁	CuZn ₃
CuZn	CuZn	Ag ₃ Al	Cu ₃ Ge	Cu ₃ Cd ₃	CuCd ₃
Cu ₃ Al	AgMg	Au ₃ Al	AgZn	Cu ₃ Hg ₃	Cu ₃ Sn
Cu ₃ Ga	AuCd	CoZn ₃	AgCd	Cu ₃ Al ₃	Cu ₃ Ge
Cu ₃ In	AuMg		Ag ₃ Al	Cu ₃ Ga ₃	Cu ₃ Si
Cu ₃ Si	AuZn		Ag ₃ Ga	Cu ₃ In ₃	AgZn ₃
Cu ₃ Sn	FeAl		Ag ₃ In	Cu ₃ Sn ₃	AgCd ₃
AgZn	CoAl		Ag ₃ Sn	Cu ₃ Si ₃	Ag ₃ Sn
AgCd	NiAl		Ag ₃ Sh	Ag ₃ Zn ₃	Ag ₃ Al ₃
Ag ₃ Al	NiIn		Au ₃ In	Ag ₃ Cd ₃	AuZn ₃
Ag ₃ In	PdIn		Au ₃ Sn	Ag ₃ Hg ₃	AuCd ₃
	MgTi			Ag ₃ In ₃	Au ₃ Sn
	CaTi			Au ₃ Zn ₃	Au ₃ Al ₃
	SrTi			Au ₃ Cd ₃	

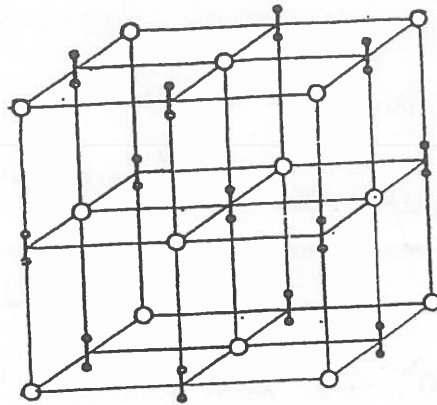
* Phases with a distorted gamma-brass structure have been reported in the systems copper-silicon, gold-aluminum, and chromium-aluminum. In the systems gold-gallium and gold-mercury, phases occur at the electron: atom ratio of 21:13 but their structures are not known. Phases of the gamma-brass type, but with vacant lattice sites, occur in the systems palladium-indium, nickel-indium, and nickel-gallium.

Cu₃Zn₁₁
Fe₃Zn₁₁
Co₃Zn₁₁
Ni₃Be₁₁
Ni₃Zn₁₁
Ni₃Cd₁₁
Rh₃Zn₁₁
Pd₃Zn₁₁
Pt₃Be₁₁
Pt₃Zn₁₁
Na₃Pt₁₁
V₃Al₁₁

la fórmula, MX o MX_2 no cumple las leyes de valencia.
 Dos átomos en un hueco.

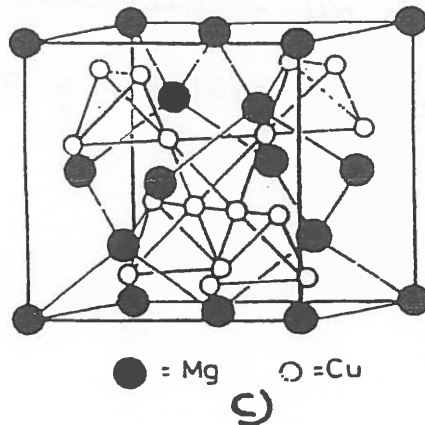
El factor tamaño influye en su formación y tipo de red:

- Diferencia de tamaño menor de 0.59 — redes simples (huecos que el hueco era 0.41) → más parecido a los metales
- si es mayor de 0.59 se forman redes complejas → más parecido a los no metales.
- Existen enlaces covalentes, resonando con enlace metálico
- Tienen características de los compuestos químicos y de las soluciones sólidas:
 - Red propia
 - Alta temperatura de fusión
 - Alta dureza, frágiles
 - Son conductores (como los metales)
- A este tipo de fase pertenecen casi todos los hidruros, nitruros, boruros y carburos metálicos.



○ Metal | Dobles átomos de
 carbón

Fig. 170.—Estructura X, de algunos carburos metálicos.



$$\begin{aligned} \text{Átomos de Mg: } & 4(\text{de CF}_4) + 4(\text{inter}): 8 \\ \text{Cu: } & 4 \times 4(\text{inter}) = 16 \end{aligned}$$

Figure 3.43 (a) Framework of the MgCu_3 structure. (b) Shape of hole in which large Mg atom is accommodated. (c) Complete MgCu_3 structure (after Hume-Rothery, Smallman and Howorth, 1969; by courtesy of the Institute of Metals).

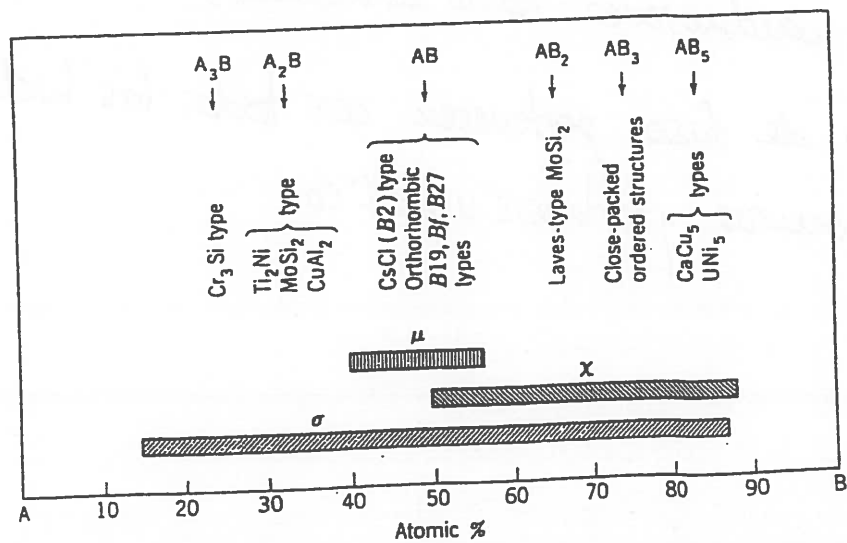
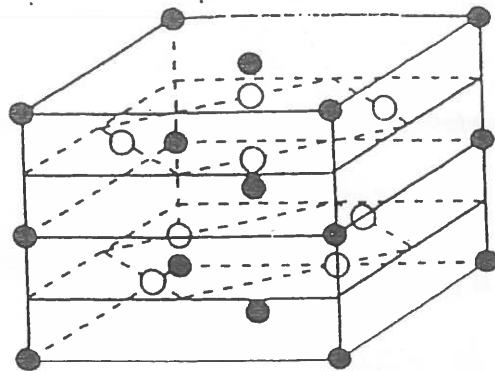


Fig. 10-22 Occurrence and distribution of intermediate phases with fixed and variable compositions in binary systems of Sc-, Ti-, V-, or Cr-group elements with Mn-, Fe-, Co-, Ni-, and Cu-group elements. (After M. V. Nevitt, in P. A. Beck (ed.), "Electronic Structure and Alloy Chemistry of the Transition Elements," Wiley, 1963.)

11/25



• Cu
○ Al

CuAl_2

⊕ Si
○ Cr

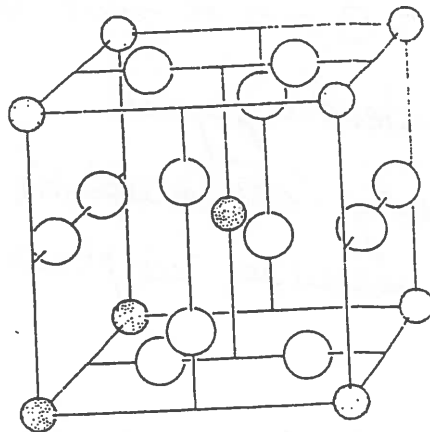
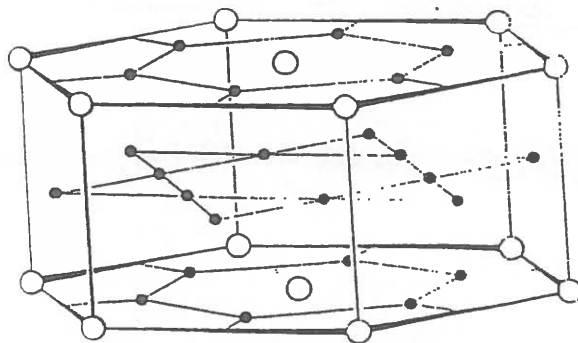


Fig. 10-23 The structure of Cr_3Si . (A15 type) (a) chains of A (chromium) atoms in the $\langle 100 \rangle$ directions (open circles); (b) cubic arrangement of the B (silicon) atoms (shaded circles).



Cobalt:
• Nickel
• Copper
○ Rare earth

Fig. 10-26 The Cu_3Ca -type structure.

● Fases de Laves

- Se forman entre elementos con acusado contraste de tamaño (20-30%).
- Relación nominal de diámetros: $1'225$
- Uno de los elementos suele ser de transición.
- Adoptan la fórmula AB_2 siendo A el de mayor tamaño.
- No siguen las reglas de la valencia
- Redes intersticiales complejas con alto número de coordinación
 - Para A es 16 (le rodean 12 de B y 4 de A) └ Para los huecos que quedan
 - Para B es 12 └ es el límite para átomos del mismo tamaño
- Margen de existencia pequeño
- Ejemplos: Cu_2Mg (CF4 compleja), Zn_2Mg (red hexagonal compleja de secuencia de planos $\underline{AB}, \underline{AB}, \underline{AB}, \dots$)

● Otros tipos

- Hay fases con estequiometría fija: AB, AB_2, AB_3, AB_5
 - └ Tienen alto número de coordinación.
- Hay fases con margen amplio de composición: fases $\sigma, \mu, \delta, \kappa$
 - └ Fase σ en aleaciones Fe-Cr. Dura y frágil.