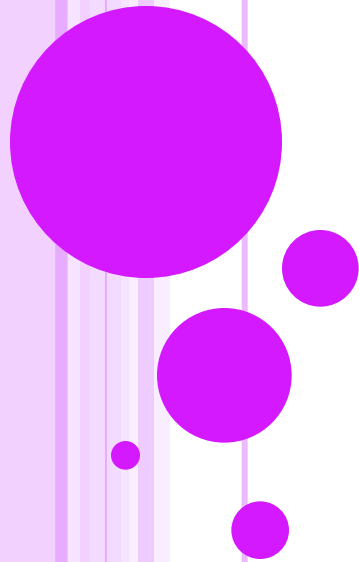
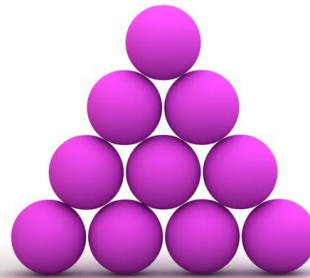


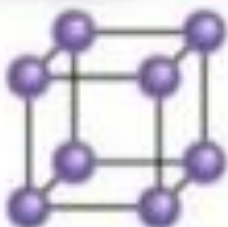
ESTRUCTURA CRISTALINA



TIPOS DE CELDA UNITARIA.

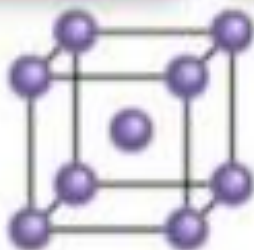
Tipo P

Se denomina primitiva y tiene puntos de red en los vértices de la celda.



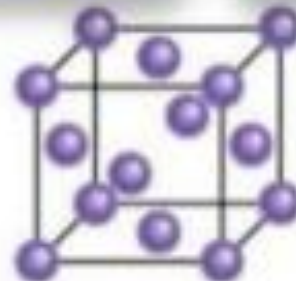
Tipo I

Red centrada en el interior. Esta presenta puntos de red en los vértices de la celda y en el centro de la celda.



Tipo F

Red centrada en todas las caras. Presenta puntos de red en los centros de todas las caras, así como en los vértices.



Tipo C

Red centrada en la base. Una red tipo C se refiere al caso en el que la simetría traslacional coloca puntos de red en los centros de las caras delimitados por las direcciones a y b así como en el origen.



1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
H																	He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	Lu	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	Lr	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt									

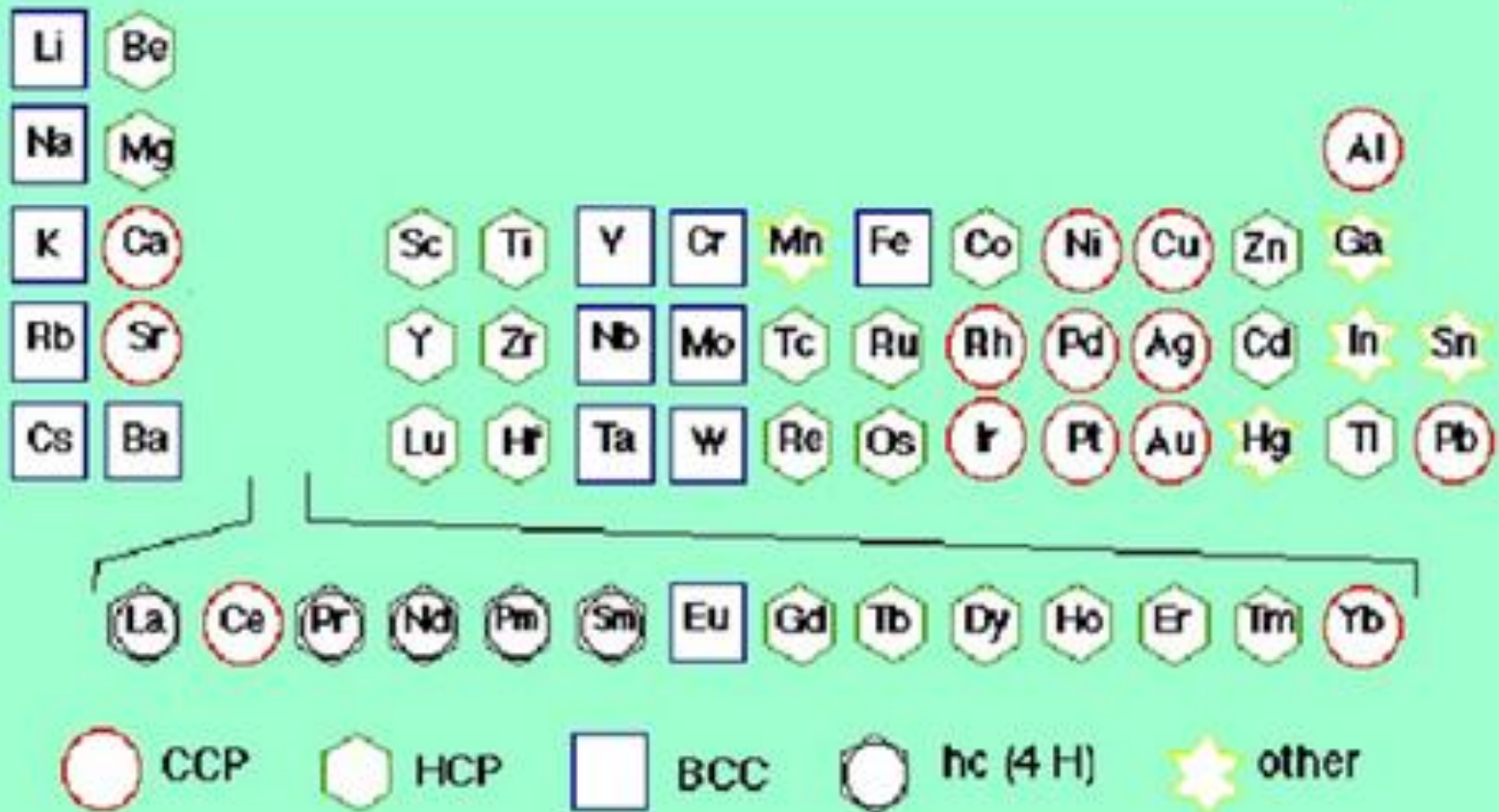
La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb
Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No

hexagonal	cúbico centrado en el cuerpo	romboédrico
tetraédrica	cúbico centrado en las caras	ortorrombico
tetragonal	cúbico simple	desconocido
2 o 11 los 8 átomos	monoclinico	



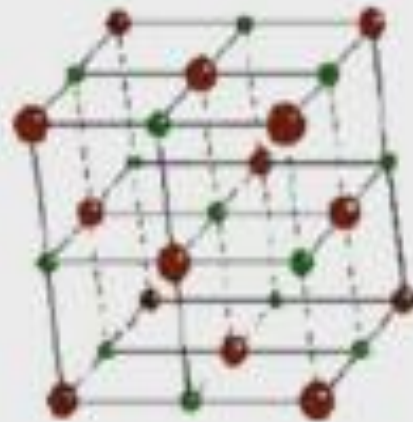
Tabla periódica y redes cristalinas

Tabla periódica de redes cristalinas de metales



SOLIDOS CRISTALINOS Y AMORFOS:

Cristalino



(c) sílica glass



(d) quartz

Amorfo



Estructura Cristalina: se refiere al tamaño, la forma y la organización atómica dentro de la red de un material.

Red : Conjunto de puntos, conocidos como puntos de red, que están ordenados de acuerdo a un patrón que se repite en forma idéntica.

Puntos de Red : Puntos que conforman la red cristalina. Lo que rodea a cada punto de red es idéntico en cualquier otra parte del material.

Celda Unitaria : es la subdivisión de la red cristalina que sigue conservando las características generales de toda la red.



Sólo hay catorce tipos posibles de redes espaciales, y pueden clasificarse en siete sistemas cristalinos, enumerados en la tabla siguiente

Afortunadamente, la mayoría de los metales importantes se cristalizan ya sean en los sistemas cúbicos o en los hexagonales, y sólo tres tipos de redes espaciales se encuentran comúnmente: la bcc (cúbica centrada en el cuerpo), la fcc (cúbica centrada en las caras) y la hcp (hexagonal compacta)

CELDA UNITARIA



Sólido cristalino CFC

Celda unitaria representada por esferas rígidas

Celda unitaria de un reticulado cristalino.

- ❖ Toda la estructura cristalina puede estudiarse a partir de una pequeña porción que contenga el patrón de ordenamiento. A esta pequeña porción se le llama CELDA UNITARIA.
- ❖ Los materiales son tridimensionales, por tanto las celdas unitarias son tridimensionales.
- ❖ Existen 14 tipos diferentes de celdas unitarias agrupadas en 7 sistemas cristalinos.



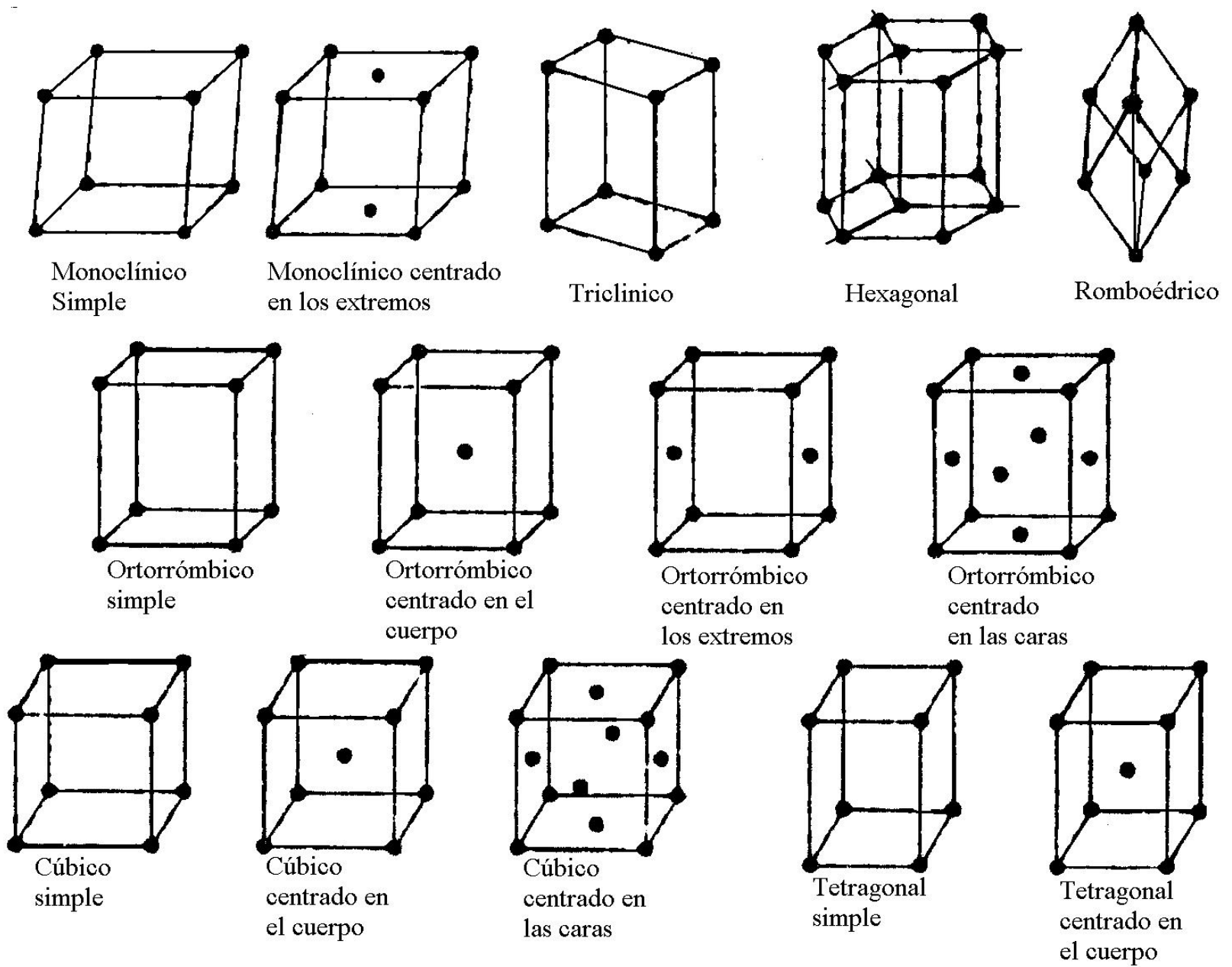


Figura 4. Redes espaciales. Estas 14 redes de Bravais continúan en tres dimensiones. Cada punto indicado tiene alrededores idénticos. Comparar con la tabla 2.

SISTEMAS CRISTALINOS – REDES DE BRAVAIS.

CUBICA

$$a = b = c$$

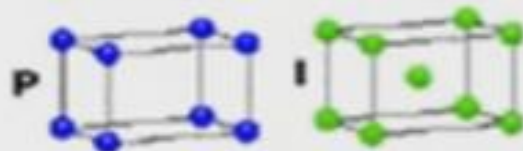
$$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$$



TETRAGONAL

$$a = b \neq c$$

$$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$$



ORTOROMBICA

$$a \neq b \neq c$$

$$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$$

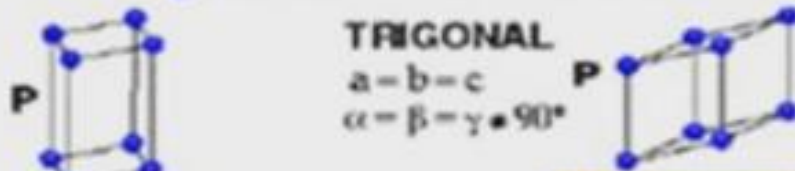


HEXAGONAL

$$a = b \neq c$$

$$\alpha = \beta = 90^\circ$$

$$\gamma = 120^\circ$$



TRIGONAL

$$a = b = c$$

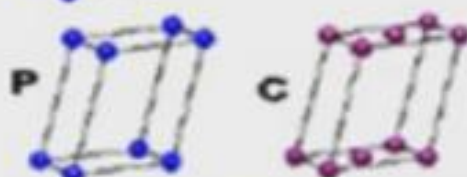
$$\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$$

MONOCLINICA

$$a \neq b \neq c$$

$$\alpha = \gamma = 90^\circ$$

$$\beta \neq 120^\circ$$



TRICLINICA

$$a \neq b \neq c$$

$$\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$$



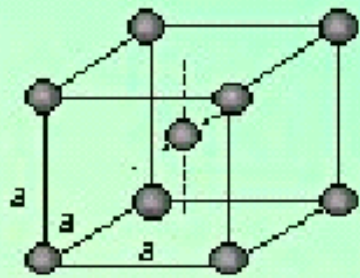
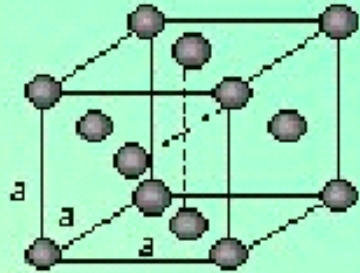
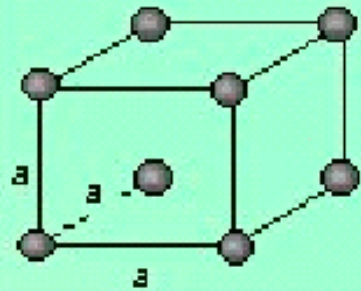
Tipo de celda unidad

- P: Primitiva (1 pt)
- I: centrada en el cuerpo
- F: Centrada en las caras
- C: centrada en los lados

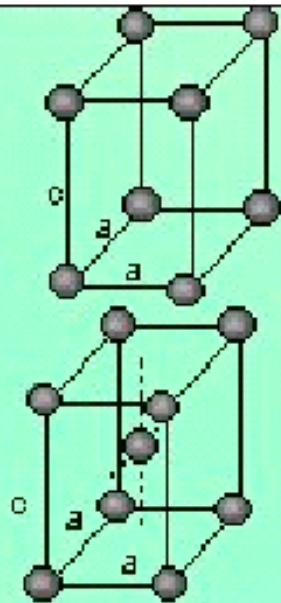
Sistema Cristalino	Longitudes axiales y ángulos interaxiales	Retículos espaciales o Redes de Bravais
Triclinico	3 ejes distintos con distinta inclinación, y sin formar ningún ángulo recto, $a \neq b \neq c, \alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$	Triclinico simple
Monoclínico	3 ejes distintos, dos de ellos no forman 90° $a \neq b \neq c, \alpha = \beta = 90^\circ \neq \gamma$	Monoclínico simple Monoclínico centrado en la base
Ortorrómico	3 ejes distintos en ángulos rectos, $a \neq b \neq c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	Ortorrómico simple Ortorrómico centrado en el cuerpo Ortorrómico centrado en las bases Ortorrómico centrado en las caras
Romboédrico	3 ejes iguales, inclinados por igual, $a = b = c, \alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$	Romboédrico simple
Hexagonal	2 ejes iguales a 120° y a 90° con el tercero, $a = b \neq c, \alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$	Hexagonal sencillo
Tetragonal	3 ejes en ángulos rectos, dos de ellos iguales $a = b \neq c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	Tetragonal sencillo Tetragonal centrado en el cuerpo
Cúbico	3 ejes iguales en ángulos rectos, $a = b = c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	Cúbico simple Cúbico centrado en el cuerpo Cúbico centrado en las caras

Tabla 2. Los sistemas cristalinos y los retículos espaciales. En esta tabla \neq significa “no necesariamente igual a”

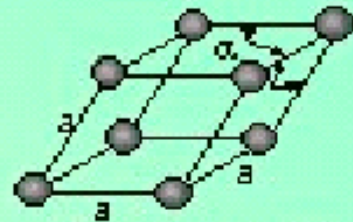




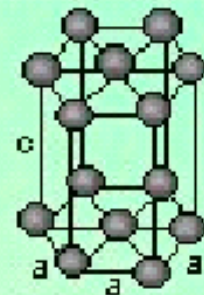
Cúbica



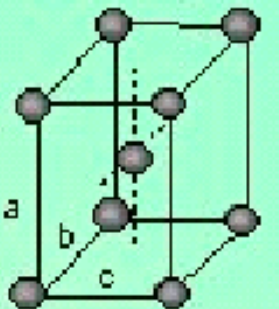
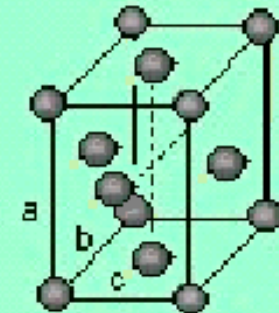
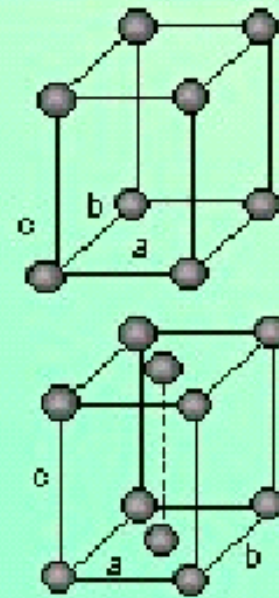
Tetragonal



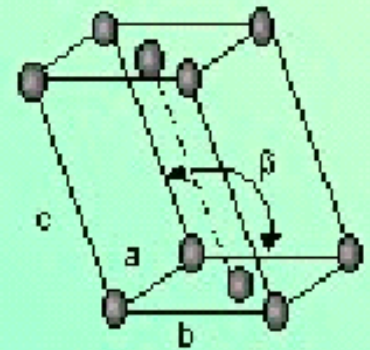
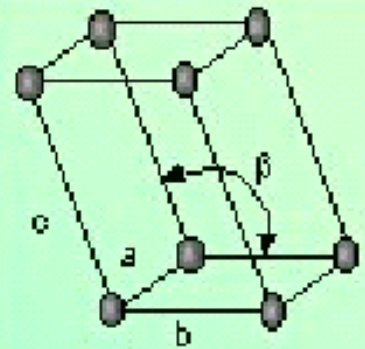
Romboédrica



Hexagonal



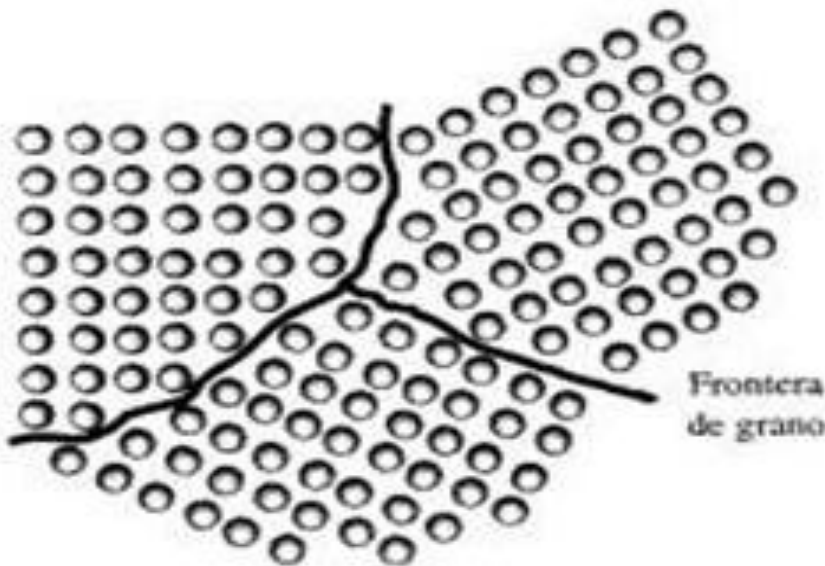
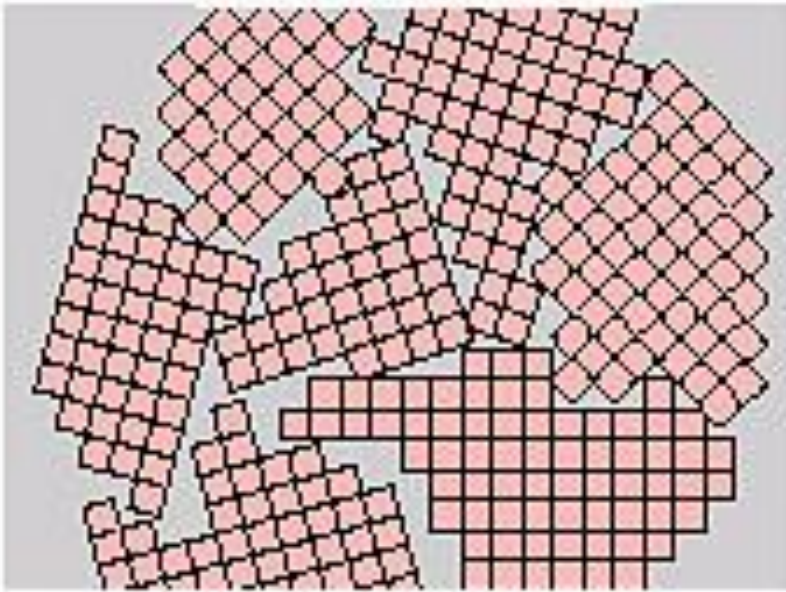
Ortorrómbica



Monoclínica



Triclínica



Relación redes cristalinas - granos microscópicos





Red cúbica
centrada en el
cuerpo



Red cúbica
centrada en las
caras



Red hexagonal compacta

Modelos de esferas

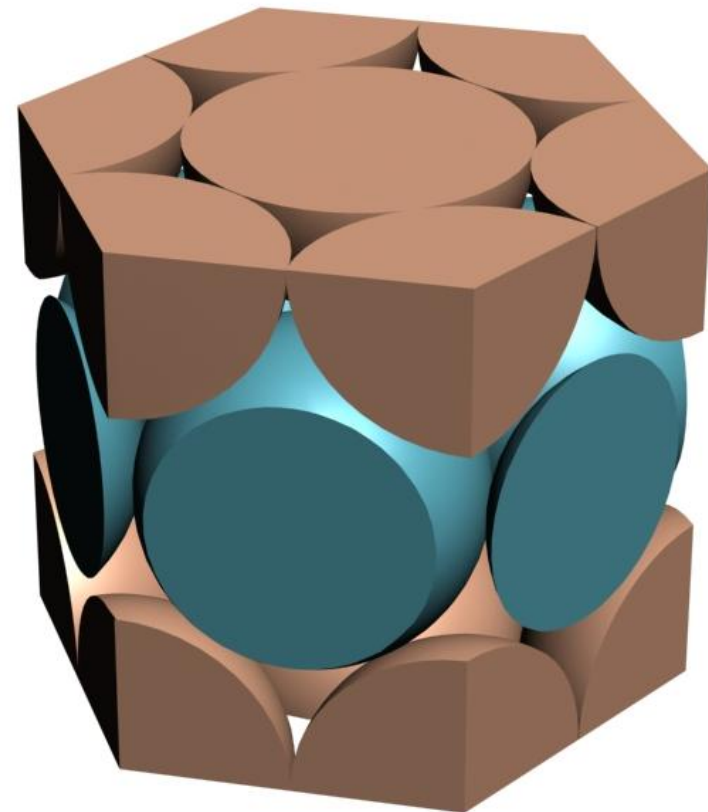


CELDAS UNITARIAS

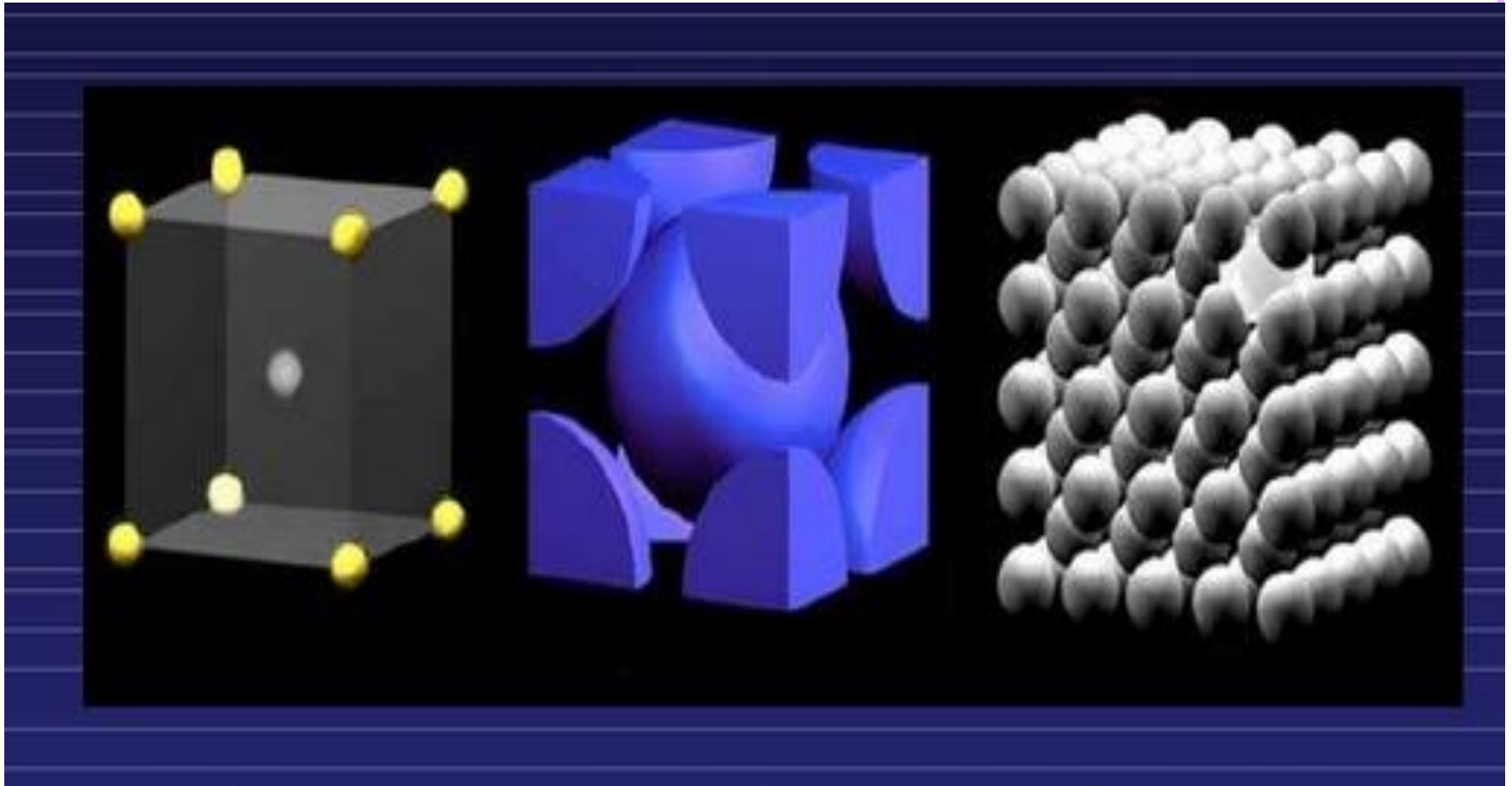
Cúbico
centrado en
el cuerpo
(bcc)



Hexagonal Compacto
(hcp)

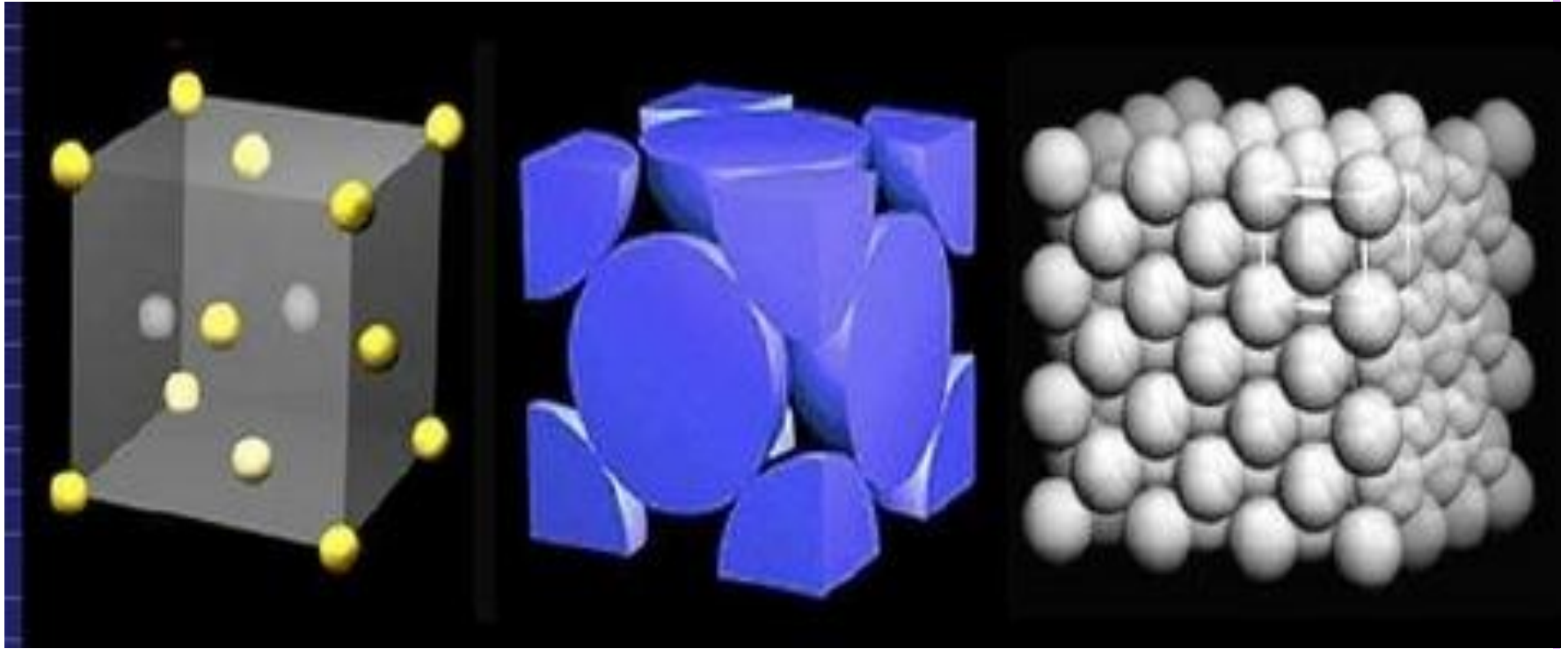


Cúbico centrado
en las caras (fcc)



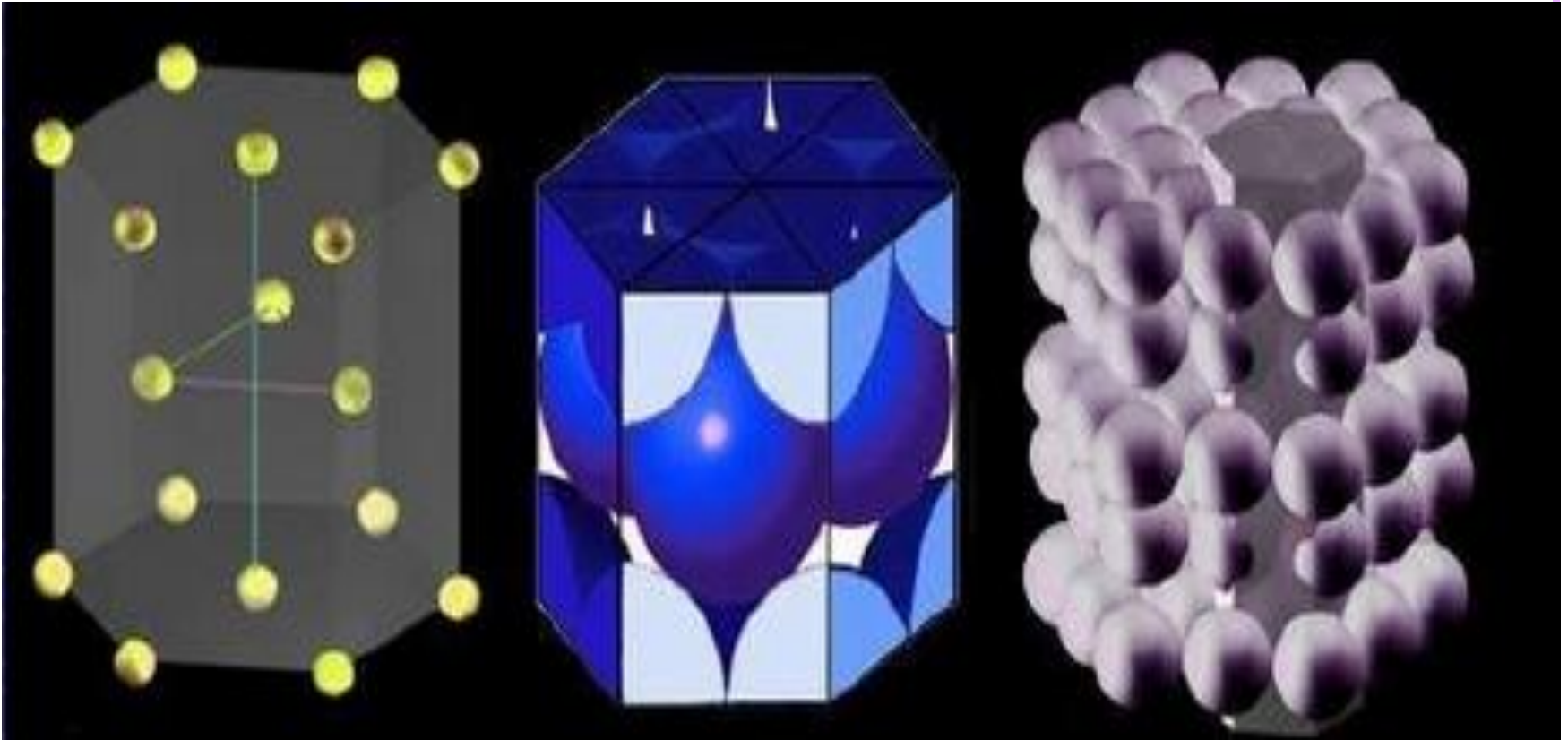
Celda unitaria cúbica centrada en el cuerpo (bcc): a) átomos completos
b) con átomos seccionados en los vértices de la celda unitaria y
c) repetición periódica de la celda unitaria





Celda unitaria cúbica centrada en las caras (fcc): a) átomos completos
b) con átomos seccionados en los vértices de la celda unitaria y
c) repetición periódica de la celda unitaria



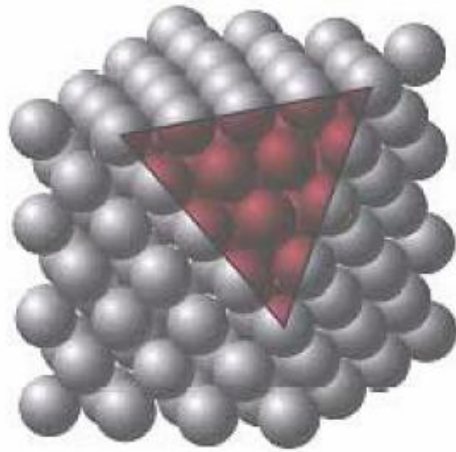
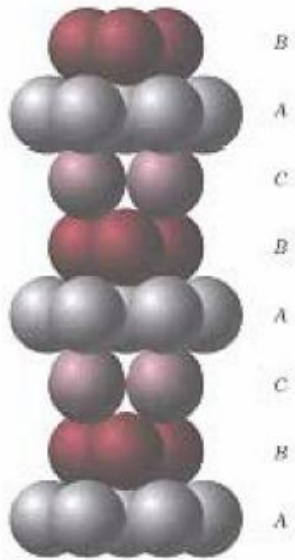


Celda unitaria hexagonal compacta (hcp): a) átomos completos
b) con átomos seccionados en los vértices de la celda unitaria y
c) repetición periódica de la celda unitaria

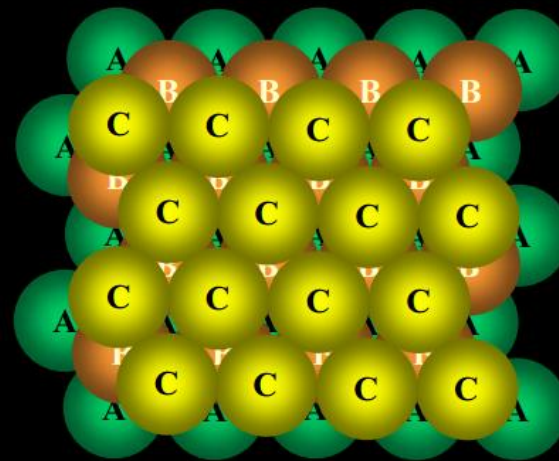


FCC: Stacking Sequence ABCABCABC...

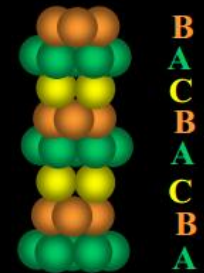
Secuencia de apilamiento para fcc



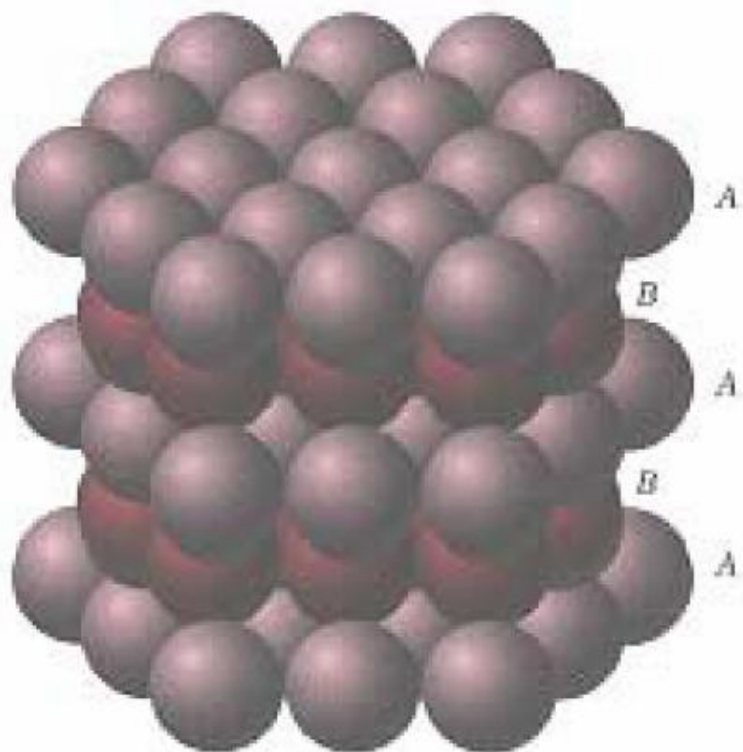
*Structure of Crystalline Materials:
Close-Packed Crystal Structures*



□ fcc close-packed plane sequence.

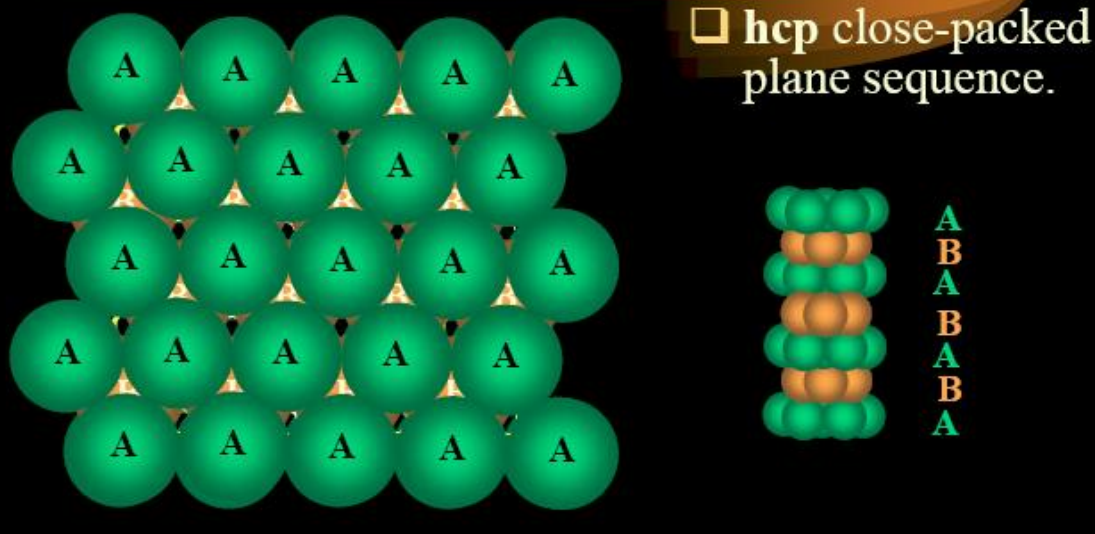


Secuencia de apilamiento para el hcp



*Structure of Crystalline Materials:
Close-Packed Crystal Structures*

□ hcp close-packed plane sequence.

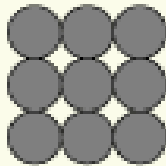


The diagram illustrates the hcp close-packed plane sequence. On the left, a 5x5 grid of green spheres represents layer A. On the right, a vertical stack of spheres shows the sequence of layers: A (green), B (orange), A (green), B (orange), A (green). The spheres in layer B are positioned in the gaps between spheres in layer A.

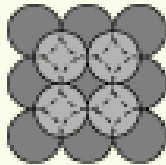
CEMM 470 J. Ernesto Indacochea UIC 30

**body-centred
cubic structure**

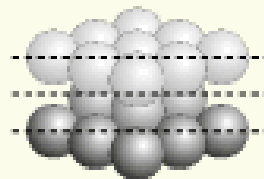
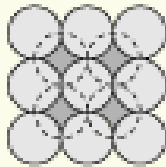
first layer



second layer



third layer

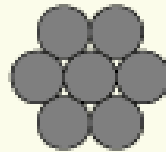


**third layer
second layer**

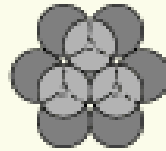


**hexagonal close
packed structure**

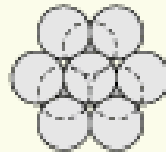
first layer



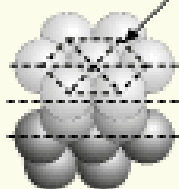
second layer



third layer



line through centres

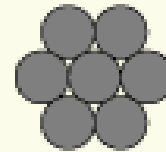


**third layer
second layer**

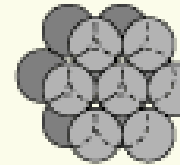


**face-centred
cubic structure**

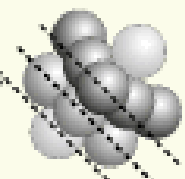
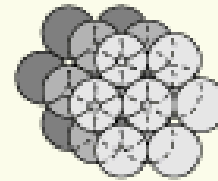
first layer



second layer



third layer



**third layer
second layer
first layer**



Metal	Símbolo	Densidad a 68°F, (lb/plg ³)	Punto de Fusión (°F)	Punto de ebullición(°F)	Estructura del cristal	Parámetro reticular (A°)	Aproximación más cercana de átomos (A°)
Aluminio	Al	0.0975	1220.4	4442	fcc	4.0491	2.862
Antimonio	Sb	0.239	1166.9	2516	romboedral	4.5065	2.904
Berilio	Be	0.067	2332	5020	hcp	a=2.2858 b=3.5842	2.221
Bismuto	Bi	0.354	520.3	2840	romboedral	4.7457	3.111
Cadmio	Cd	0.313	609.6	1409	hcp	a=2.9787 c=5.617	2.972
Carbón (grafito)	C	0.081	6740	8730	hexagonal	a=2.4614 c=6.7041	1.42
Cobre	Cu	0.324	1981.4	4703	fcc	3.6153	2.556
Cromo	Cr	0.260	3407	4829	bcc	2.884	2.498
Estaño	Sn	0.2637	449.4	4120	bc tetragonal	a=5.8314	3.106
Hierro (α)	Fe	0.284	2797.7	5430	bcc	2.8664	2.4824
Magnesio	Mg	0.0628	1202	2025	hcp	a=3.2088 c=5.2095	3.196
Manganeso	Mn	0.270	2273	3900	cubica (compleja)	8.912	2.24
Molibdeno	Mo	0.369	4730	10040	bcc	3.1468	2.725
Níquel	Ni	0.322	2647	4950	fcc	3.5238	2.491
Oro	Au	0.698	1945.4	5380	fcc	4.078	2.882
Plata	Ag	0.379	1760.9	4010	fcc	4.086	2.888
Platino	Pt	0.775	3217	8185	fcc	3.9310	2.775
Plomo	Pb	0.4097	621.3	3137	fcc	4.9489	3.499
Silicio	Si	0.084	2570	4860	cúbica de diamante	5.428 c=3.1815	2.351
Titanio	Ti	0.164	3035	5900	hcp	a=2.9503 c=4.683	2.91
Tungsteno	W	0.697	6170	10076	bcc	3.1585	2.734
Vanadio	V	0.220	3450	6150	bcc	3.039	2.632
Zinc	Zn	0.258	787	1663	hcp	a=2.6649 c=4.9470	2.6648

Tabla 1. Datos de las propiedades físicas de algunos metales comunes



Estructura cristalina. Como los átomos tienden a adoptar posiciones relativamente fijas, esto da lugar a la formación de cristales en estado sólido. Los átomos oscilan alrededor de puntos fijos y están en equilibrio dinámico más que fijo estáticamente. La red tridimensional de líneas imaginarias que conecta los átomos se llama red espacial, en tanto que la unidad más pequeña que tiene la simetría total del cristal se llama celda unitaria. La celda unitaria específica para cada metal está definida por sus parámetros, que son las orillas o bordes de la celda unitaria a , b , c y los ángulos α (entre b y c), β (entre a y c) y γ (entre a y b).

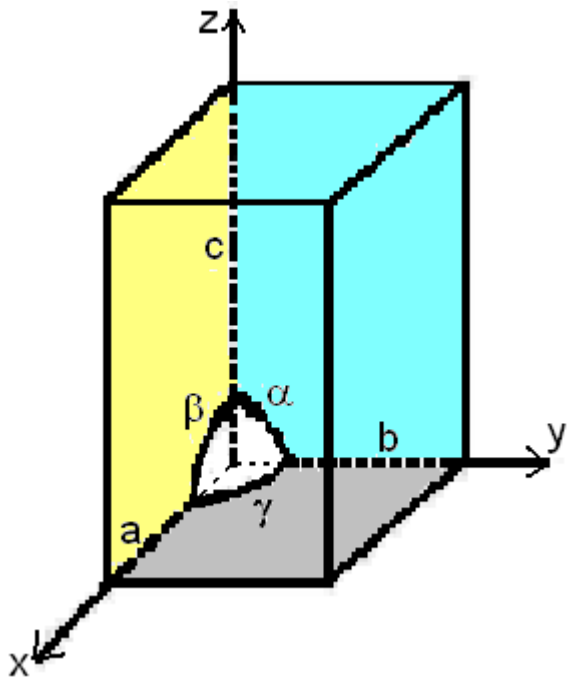


Figura 1. Red espacial que muestra los parámetros reticulares



Empaquetamiento compacto: Esto es cuando los átomos de la celda están en contacto unos con otros. No siempre será así y en muchos casos mediará una distancia mínima entre las nubes electrónicas de los diferentes átomos.

Parámetro de red: Es la longitud de los lados de la celda unitaria. Puede haber tan solo uno, dos o hasta tres parámetros de red distintos dependiendo del tipo de red de bravais que tratemos. En las estructuras más comunes se representa con la letra a y con la c en caso de haber dos.

Nodos o átomos por celda: Tal y como dice el nombre es el número de nodos o átomos que posee cada celda. Una celda cuadrada, por ejemplo, poseerá un nodo por celda ya que cada esquina la comparte con cuatro celdas más. De hecho si una celda posee más de un nodo de red es que no es unitaria, en cambio si posee más de un átomo por celda pudiera ser que estuviésemos en una celda unitaria pero con una base atómica de más de un átomo.

Número de coordinación: Es el número de puntos de la red más cercanos, los primeros vecinos, de un nodo de la red. Si se trata de una estructura con empaquetamiento compacto el número de coordinación será el número de átomos en contacto con otro. El máximo es 12.



Factor de empaquetamiento: Fracción del espacio de la celda unitaria ocupada por los átomos, suponiendo que éstos son esferas sólidas.

$$FEA = \frac{n \cdot v}{V_c}$$

Donde *FEA* es el factor de empaquetamiento atómico o fracción de volumen ocupado, *n* el número de átomos por celda, *v* el volumen del átomo y *V_c* el volumen de la celda. Normalmente se suele dar el factor de empaquetamiento compacto para las diferentes celdas como indicador de la densidad de átomos que posee cada estructura cristalina. En este caso los átomos se tratan como esferas rígidas en contacto con sus vecinos más cercanos.

Densidad: A partir de las características de la red, puede obtenerse la densidad teórica del material que conforma la red mediante la siguiente expresión.

$$\rho_{teórica} = \frac{n \cdot m}{N_A \cdot V_c}$$

Donde ρ es la densidad, N_A el número de Avogadro y *m* la masa atómica.



DENSIDAD EN LAS ESTRUCTURAS

1. **Densidad volumétrica**. Relación entre la masa de un cuerpo con respecto a su volumen. Basados en una celda unitaria, la densidad de un material puede ser hallada como:

$$\rho = \frac{\text{No átomos por celda} \times \text{peso molecular}}{\text{volumen de la celda} \times \text{No Avogadro}}$$

2. **Densidad Planar**. Relación entre el numero de átomos completos contenidos en un plano y el área del plano

$$\rho_p = \frac{\text{No átomos por plano cristalino}}{\text{área del plano}}$$

3. **Densidad Lineal**. Relación entre el numero de átomos completos contenidos en una cierta dirección y la longitud de la dirección

$$\rho_l = \frac{\text{No átomos contenidos en una dirección cristalina}}{\text{Longitud de la dirección}}$$

Atomic Packing Factor (APF)

APF is the fraction of solid sphere volume in a unit cell

Equation 3.2

$$APF = \frac{\textit{volume of atoms per unit cell}}{\textit{total volume in unit cell}}$$

The APF for FCC is 0.74.
(spheres are all the same diameter)

74% of the unit cell volume are atoms

Metals typically have a relatively large APF to maximize the shielding provided by the free electron cloud

Theoretical Atomic Density

$$\rho = \frac{n A}{V_c N_A}$$

ρ (g/cm³)

atoms/unit cell (green) \rightarrow n Atomic weight (g/mol) (orange) \rightarrow A

Volume/unit cell (cm³/unit cell) (blue) \rightarrow V_c Avogadro's number (6.023 \times 10²³ atoms/mol) (black) \rightarrow N_A

Equation 3.5, page 45

(perfect packing, no voids or impurities)

How to solve homework and exam problems:

- 1) from front cover: BCC, FCC, HCP; and Atomic weight
- 2) find "n" and "V" from Ch.2 or "structure summary slide"

Theoretical density example: Copper

- crystal structure = FCC: 4 atoms/unit cell
- atomic weight = 63.55 g/mol (1 amu = 1 g/mol)
- atomic radius $R = 0.128$ nm (1 nm = 10^{-7} cm, so 1.28×10^{-8} cm)

$$V_C = a^3 ; \text{ For FCC, } a = 2R\sqrt{2} \quad V_C = 4.75 \times 10^{-23} \text{ cm}^3$$

$$\text{or from Example 3.1 } V_C = 16R^3\sqrt{2}$$

$$\begin{aligned} \rho &= \frac{nA_{\text{Cu}}}{V_C N_A} = \frac{nA_{\text{Cu}}}{(16R^3\sqrt{2})N_A} \\ &= \frac{(4 \text{ atoms/unit cell})(63.5 \text{ g/mol})}{[16\sqrt{2}(1.28 \times 10^{-8} \text{ cm})^3/\text{unit cell}](6.023 \times 10^{23} \text{ atoms/mol})} \\ &= 8.89 \text{ g/cm}^3 \end{aligned}$$

Density listed inside front cover = 8.94 g/cm^3

<http://en.wikipedia.org/wiki/Copper> lists 8.96 g/cm^3

www.webelements.com/copper/physics.html lists 8.92 g/cm^3

En el caso más sencillo, a cada punto de red le corresponderá un átomo, pero en estructuras más complicadas, como materiales cerámicos y compuestos, cientos de átomos pueden estar asociados a cada punto de red formando celdas unitarias extremadamente complejas. La distribución de estos átomos o moléculas adicionales se denomina **base atómica** y esta nos da su distribución dentro de la celda unitaria.

Existen dos casos típicos de bases atómicas. La estructura del [diamante](#) y la **hexagonal compacta**. Para redes bidimensionales un caso ejemplar sería el [grafito](#) cuya estructura sigue un patrón de red en panal.

Estructura	Número de átomos/celda unitaria	$a = f(R)$	Número de coordinación	Factor de empaquetamiento atómico	Ejemplos
Cúbica simple (CS)	1	$a = 2R$	6	0,52	Po
Cúbica centrada en el cuerpo (bcc)	2	$a = 4R/\sqrt{3}$	8	0,68	Fe , Ti , W , Mo , Nb , Ta , K , Na , V , Cr , Zr
Cúbica centrada en las caras (fcc)	4	$a = 4R/\sqrt{2}$	12	0,74	Fe , Cu , Al , Au , Ag , Pb , Ni , Pt
Hexagonal compacta (hcp)	6	$a = 2R$ $c/a = 1,633$	12	0,74	Ti , Mg , Zn , Be , Co , Zr , Cd

Estructura	a (r)	Número de coordinación	Factor de empaquetamiento	Ejemplos
Cúbica simple (CS)	$a = 2r$	6	0,52	Po
Cúbica centrada en el cuerpo (BCC)	$a = 4r/\sqrt{3}$	8	0,68	Fe, W, Mo, Nb, Ta, K, Na, V, Cr, Zr
Cúbica centrada en las caras (FCC)	$a = 4r/\sqrt{2}$	12	0,74	Cu, Al, Au, Ag, Pb, Ni, Pt
Hexagonal compacta (HCP)	$a = 2r$ $c/a = 1,633$	12	0,74	Ti, Mg, Zn, Be, Co, Zr, Cd

A pesar de la existencia de la nomenclatura española la inglesa está mucho más extendida. Los acrónimos son los siguientes.

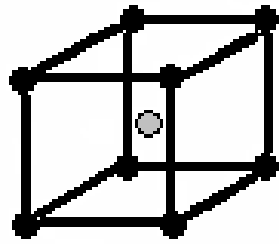
cs: simple cubic (cúbica simple)

bcc: body centered (cúbica centrada en el cuerpo)

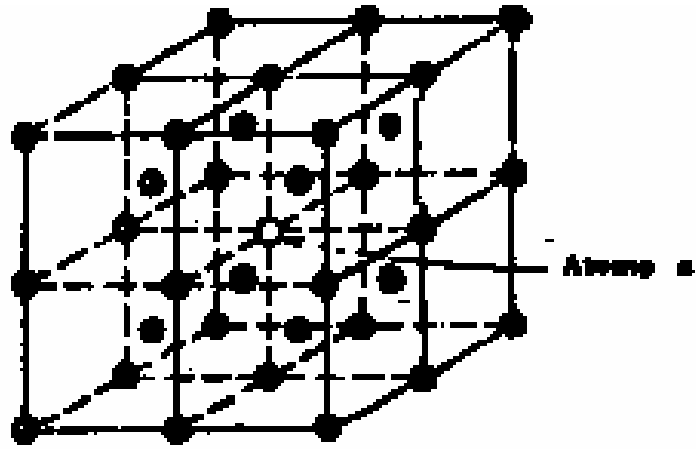
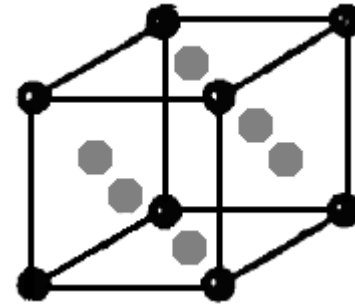
fcc: face centered (cúbica centrada en las caras)

hcp: simple hexagonal (hexagonal simple)

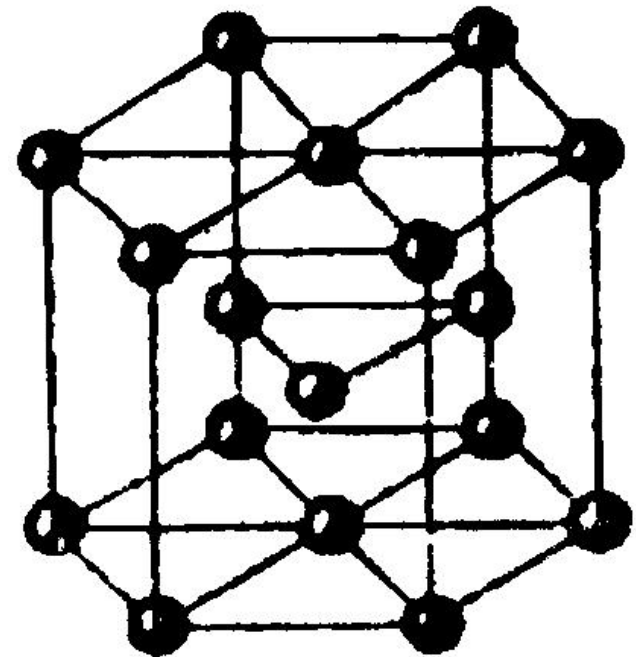




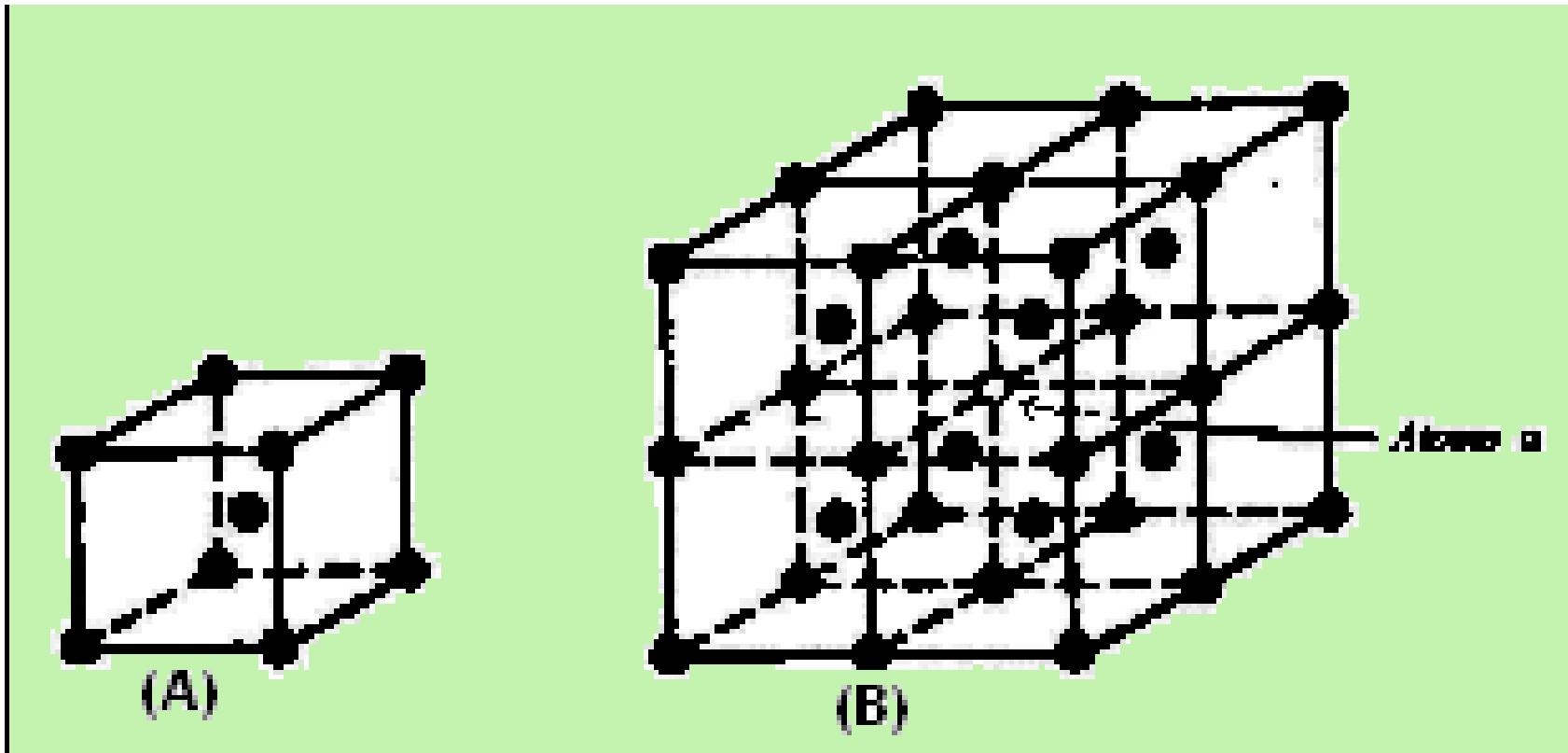
(A)



(B)



Celda Unitaria. La celda unitaria de una estructura cristalina es el grupo más pequeño de átomos que posee la simetría del cristal, que cuando se repite en todas las direcciones, formará la red cristalina, la figura 2A muestra la celda unitaria de la red cúbica centrada en el cuerpo. Es evidente que su nombre se deriva de la forma de la celda unitaria. En la figura 2B se han combinado ocho celdas unitarias para indicar la forma en que la celda unitaria ajusta en la red completa



(A) celda unitaria cúbica centrada en el cuerpo.

(B) Ocho celdas unitarias de la red cúbica centrada en el cuerpo.

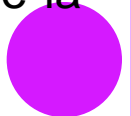
Si se vuelve la atención al átomo a , se encuentra que éste no pertenece únicamente a una celda unitaria, sino que forma parte de las ocho celdas unitarias que lo rodean.

En consecuencia, puede decirse que sólo un octavo de este átomo corresponde a cualquiera de las celdas unitarias. Para calcular el número de átomos por celda unitaria en un cristal cúbico centrado en el cuerpo puede utilizarse este hecho.

Aún un cristal pequeño contendrá miles de millares de celdas unitarias, y las celdas unitarias en el interior del cristal deben exceder con mucho el número de las que quedan en la superficie. Por tanto en los cálculos se pueden menospreciar las celdas de la superficie.

En el interior de un cristal, cada átomo situado en la esquina de una celda unitaria es equivalente al átomo a de la figura y contribuye con un octavo de átomo a una celda unitaria. Además, cada celda posee un átomo situado en su centro que no es compartido con otras celdas unitarias.

Así, la red cúbica centrada en el cuerpo tiene dos átomos por celda unitaria; uno formado por los átomos de las esquinas, y uno situado en el centro de la celda.



El parámetro reticular a en función del
radio atómico, R

$$a = f(R)$$

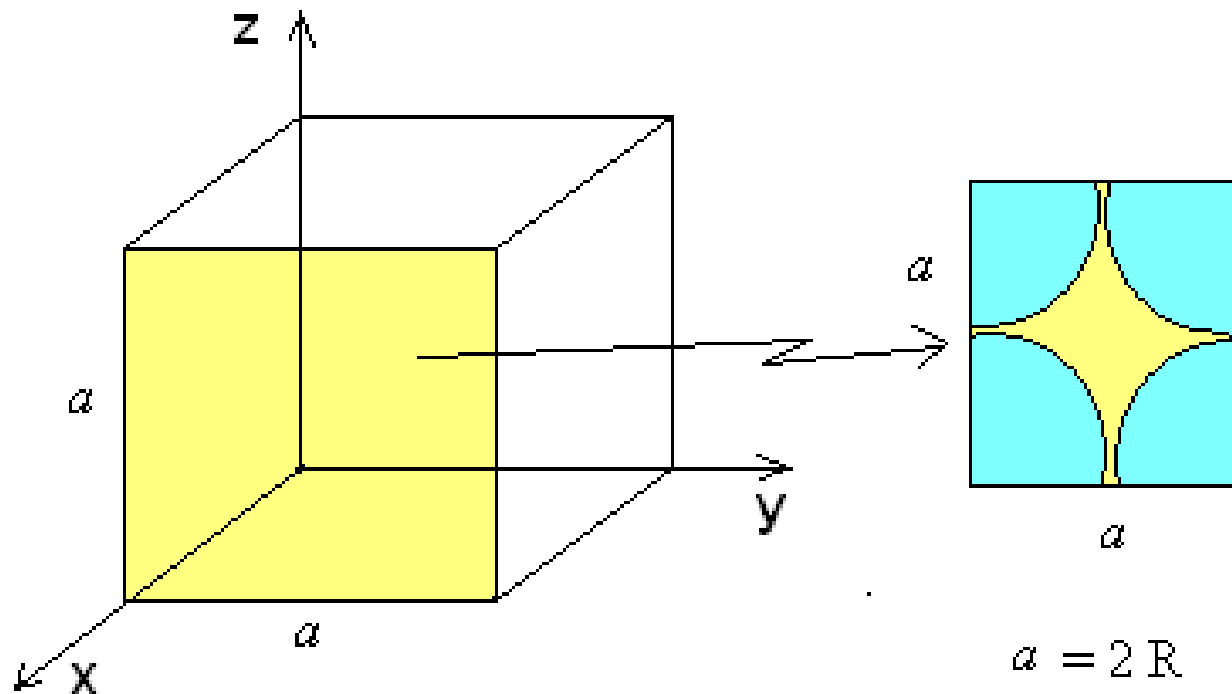


Cúbico Simple

$$a = f(R)$$

a = Parámetro reticular

R = Radio atómico



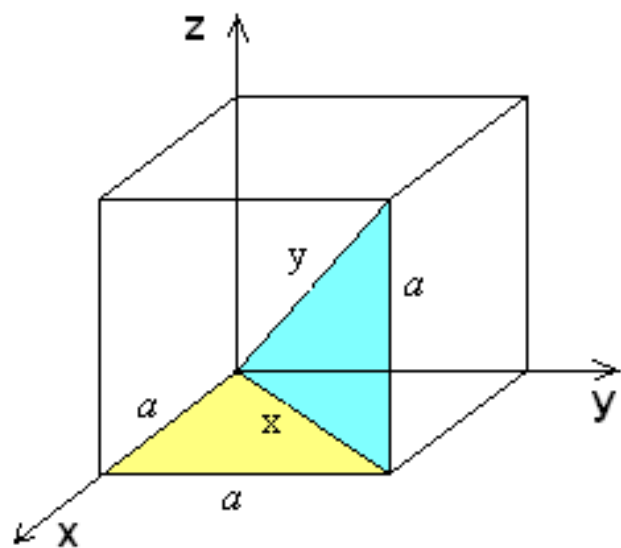
El parámetro reticular a en función del radio atómico (R)

Cúbico Centrado en el Cuerpo

$$a = f(R)$$

a = parámetro reticular

R = radio atómico



Triángulo amarillo

$$x^2 = a^2 + a^2$$

$$x^2 = 2a^2$$

$$\sqrt{x^2} = \sqrt{2a^2}$$

$$x = \sqrt{2}a$$

Triángulo azul

$$y^2 = x^2 + a^2$$

$$y = 4R$$

$$x = \sqrt{2}a$$

$$(4R)^2 = (\sqrt{2}a)^2 + a^2$$

$$(4R)^2 = 2a^2 + a^2$$

$$(4R)^2 = 3a^2$$

$$\sqrt{(4R)^2} = \sqrt{3a^2}$$

$$4R = \sqrt{3}a$$

$$\frac{4R}{\sqrt{3}} = a$$

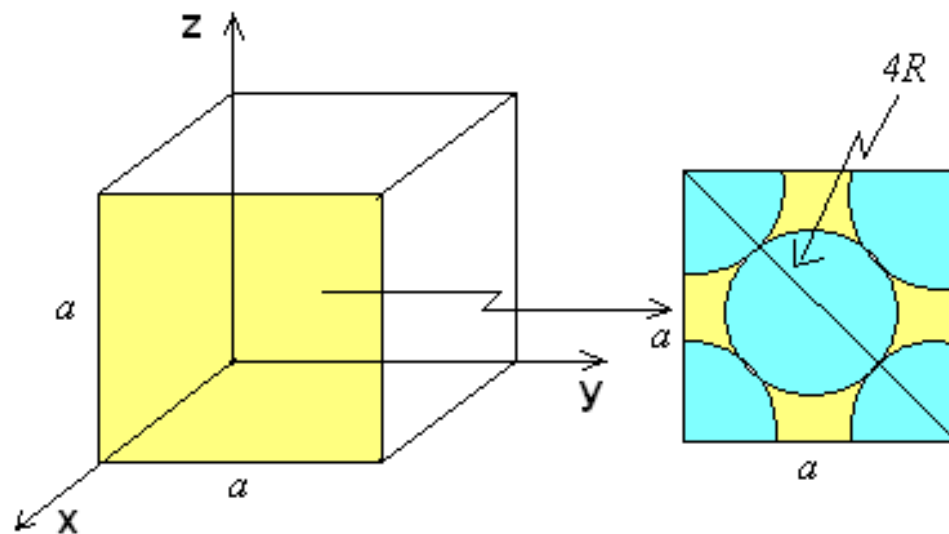
El parámetro reticular a en función del radio atómico (R)

Cubico centrado en las caras

$$a = f(R)$$

a = parámetro reticular

R = radio atómico



$$(4R)^2 = a^2 + a^2$$

$$(4R)^2 = 2a^2$$

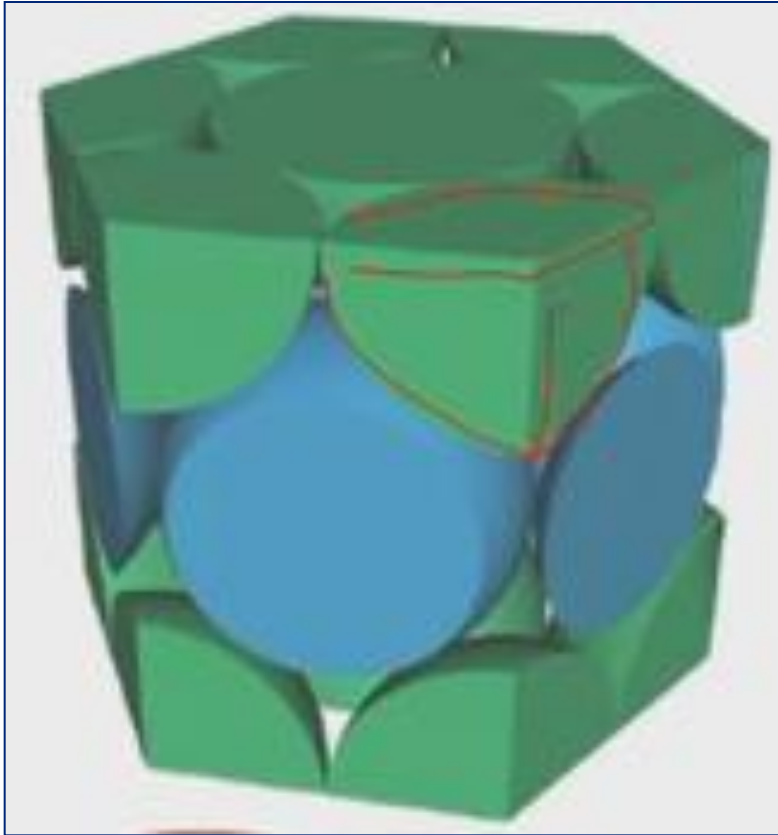
$$\sqrt{(4R)^2} = \sqrt{2a^2}$$

$$4R = \sqrt{2}a$$

$$\frac{4R}{\sqrt{2}} = a$$

El parámetro reticular a en función del radio atómico (R)





N° átomos :

$6 \times (1/6) = 1$ pero este es por 2
por lo tanto es igual a 2
átomos

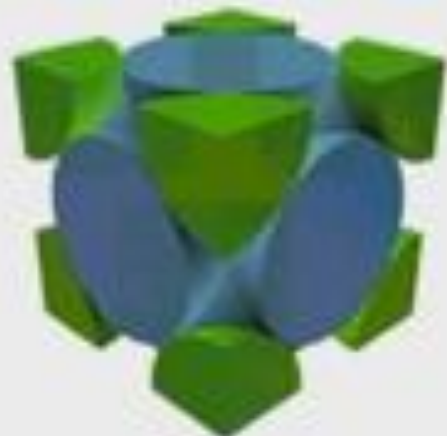
$$2 \times (1/2) = 1$$

3 átomos del centro
En total 6 átomos

$$\underline{a = 2R}$$

$$c/a = 1.633$$





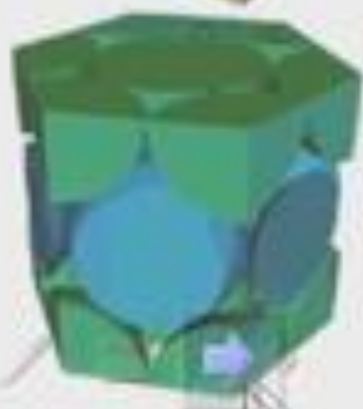
Nº de átomos en celdilla: 4

Relación arista/radio $a = 2R\sqrt{2}$



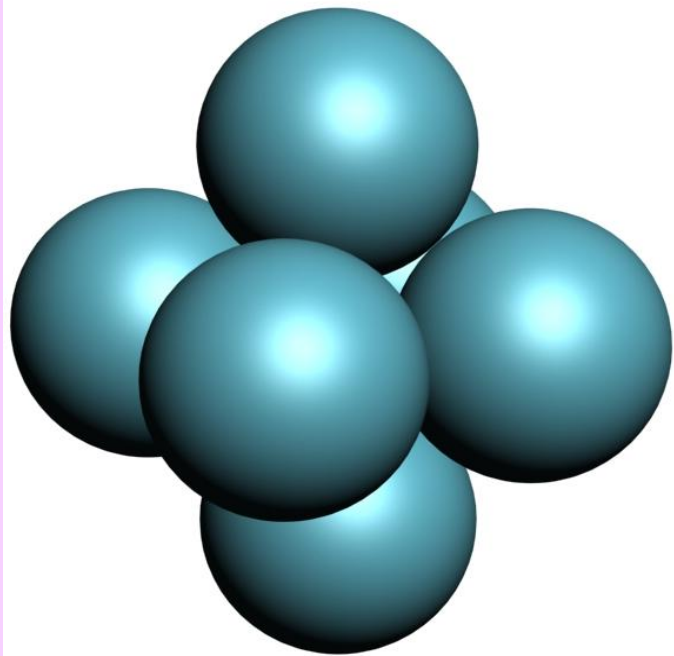
Nº de átomos en celdilla: 2

Relación arista/radio: $a = \frac{4R}{\sqrt{3}}$

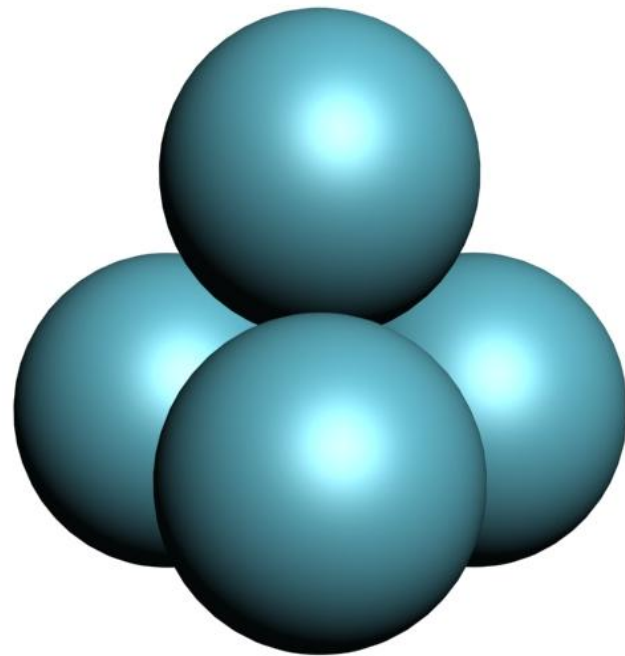
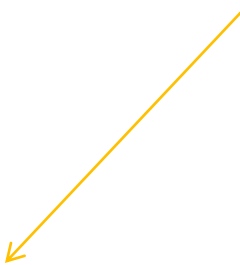


Nº de átomos en celdilla: 6

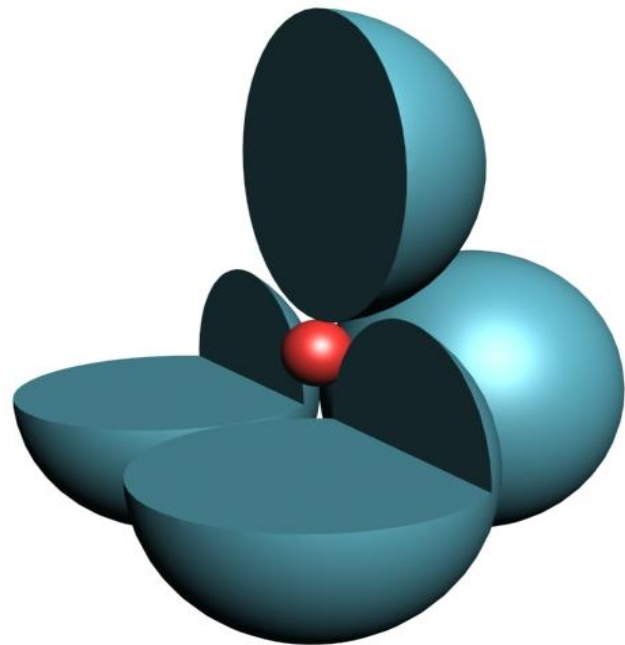
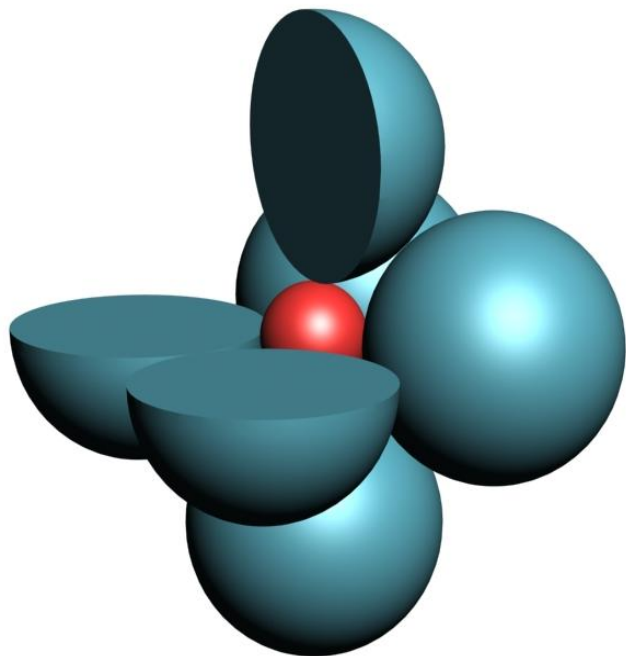
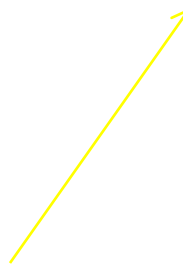
Relación arista/radio: $a = 2R$



Hueco octaédrico



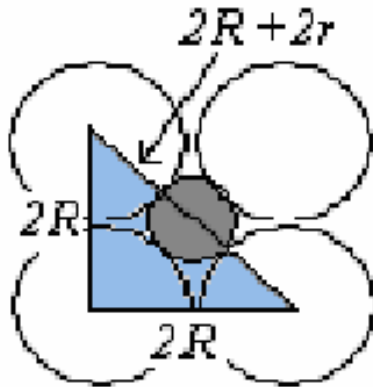
Hueco tetraédrico



Determinar, a través de cálculos, los elementos que pueden ocupar los huecos intersticiales octaédricos de la fase austenita (γ) del hierro puro.

Se toma en cuenta únicamente al plano central (002) de la celda unitaria (por ejemplo los átomos centrados en las caras del fcc)

R = radio atómico del átomo de la red
 r = radio del hueco intersticial



$$(2R + 2r)^2 = (2R)^2 + (2R)^2 = 4R^2 + 4R^2 = 8R^2$$

$$\sqrt{(2R + 2r)^2} = \sqrt{8R^2}$$

$$2R + 2r = \sqrt{8}R$$

$$r = \frac{\sqrt{8}R - 2R}{2} = \frac{0.8284R}{2} = 0.4142R$$

$$\frac{r}{R} = 0.4142$$

Por ejemplo;

B, Radio atómico = 0.46 \AA

H, Radio atómico = 0.46 \AA

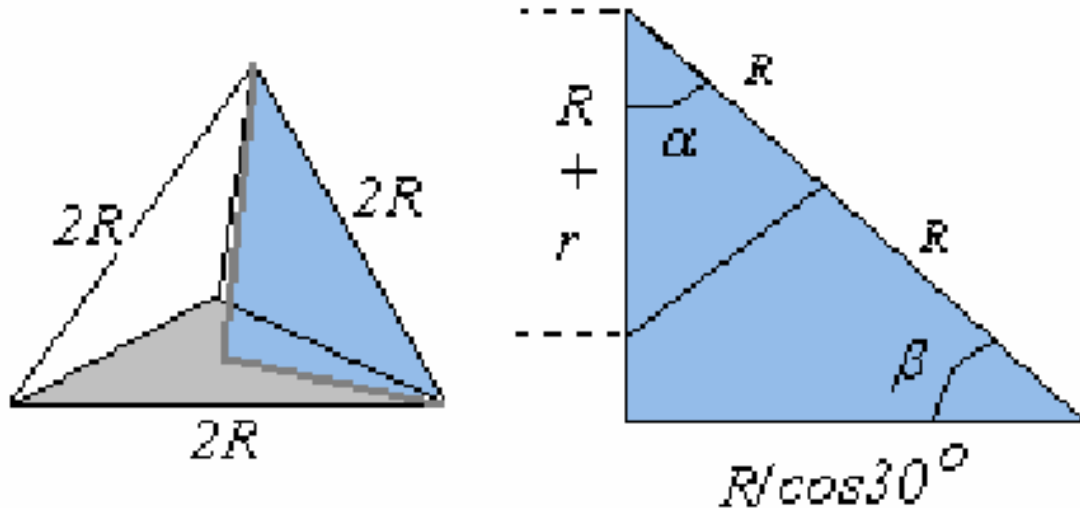
Radio atómico del $\text{Fe}_\gamma = 1.27 \text{ \AA}$

$$\frac{r}{R} = 0.4142$$

$$r = 0.4142(1.27 \text{ \AA}) = 0.526 \text{ \AA}$$

Cálculo de la relación r/R para un hueco tetraédrico en la red cristalina fcc

$R =$ radio atómico del átomo de la red
 $r =$ radio del hueco intersticial



$$\cos \beta = \frac{R}{2R} = \frac{R}{2R \cos 30^\circ} = \frac{1}{2 \cos 30^\circ} = 0.577$$

$$\beta = \cos^{-1} 0.577 = 54.73^\circ$$

$$\alpha = 90^\circ - \beta = 90^\circ - 54.73^\circ = 35.27^\circ$$

$$\cos \alpha = \frac{R}{R+r}$$

$$R+r = \frac{R}{\cos \alpha} = \frac{R}{\cos 35.27^\circ} = \frac{R}{0.816} = 1.224R$$

$$R+r = 1.224R$$

$$r = 1.224R - R = 0.224R$$

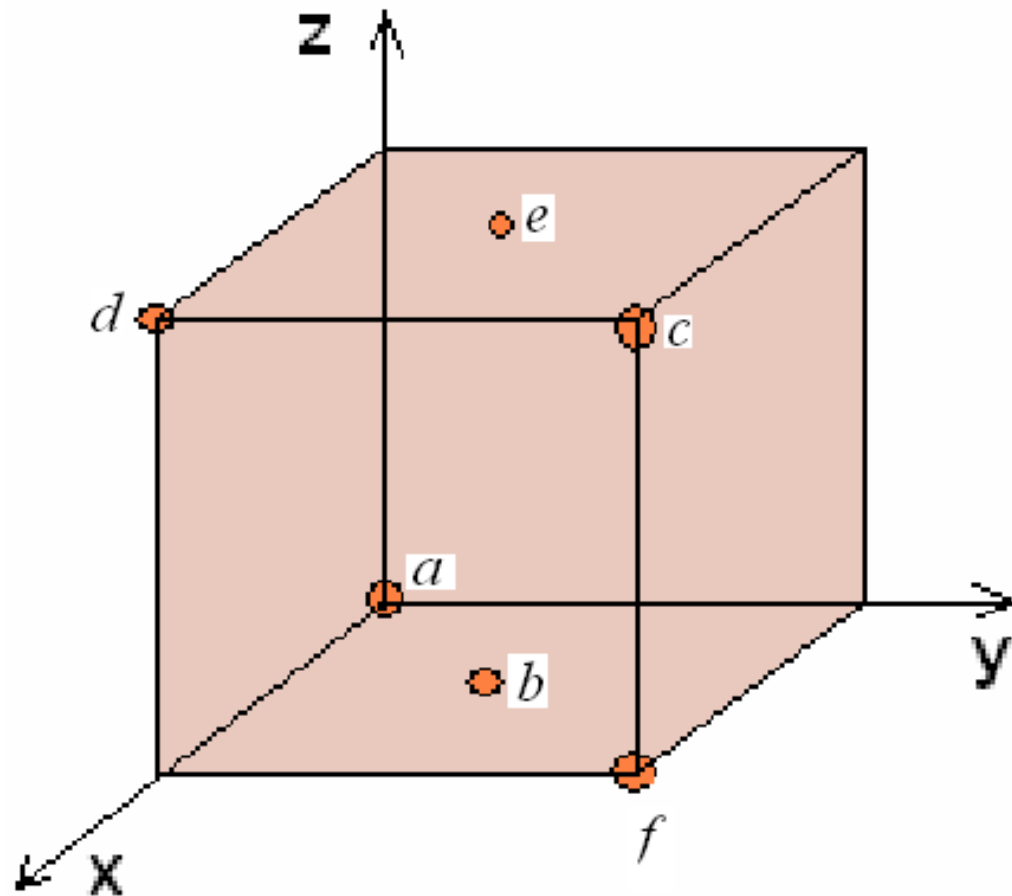
$$\frac{r}{R} = 0.224$$



Puntos, Direcciones y Planos en la celda unitaria.



Coordenadas de los puntos. Se localizan puntos que pueden corresponder a las posiciones de los átomos en la red o en la celda unitaria. La distancia se mide en función del número de parámetros de red que habrá que moverse cada una de las coordenadas x , y , y z para pasar desde el origen hasta el punto de interés. Las coordenadas se expresan como tres distancias, y separando cada número con comas.



punto x, y, z

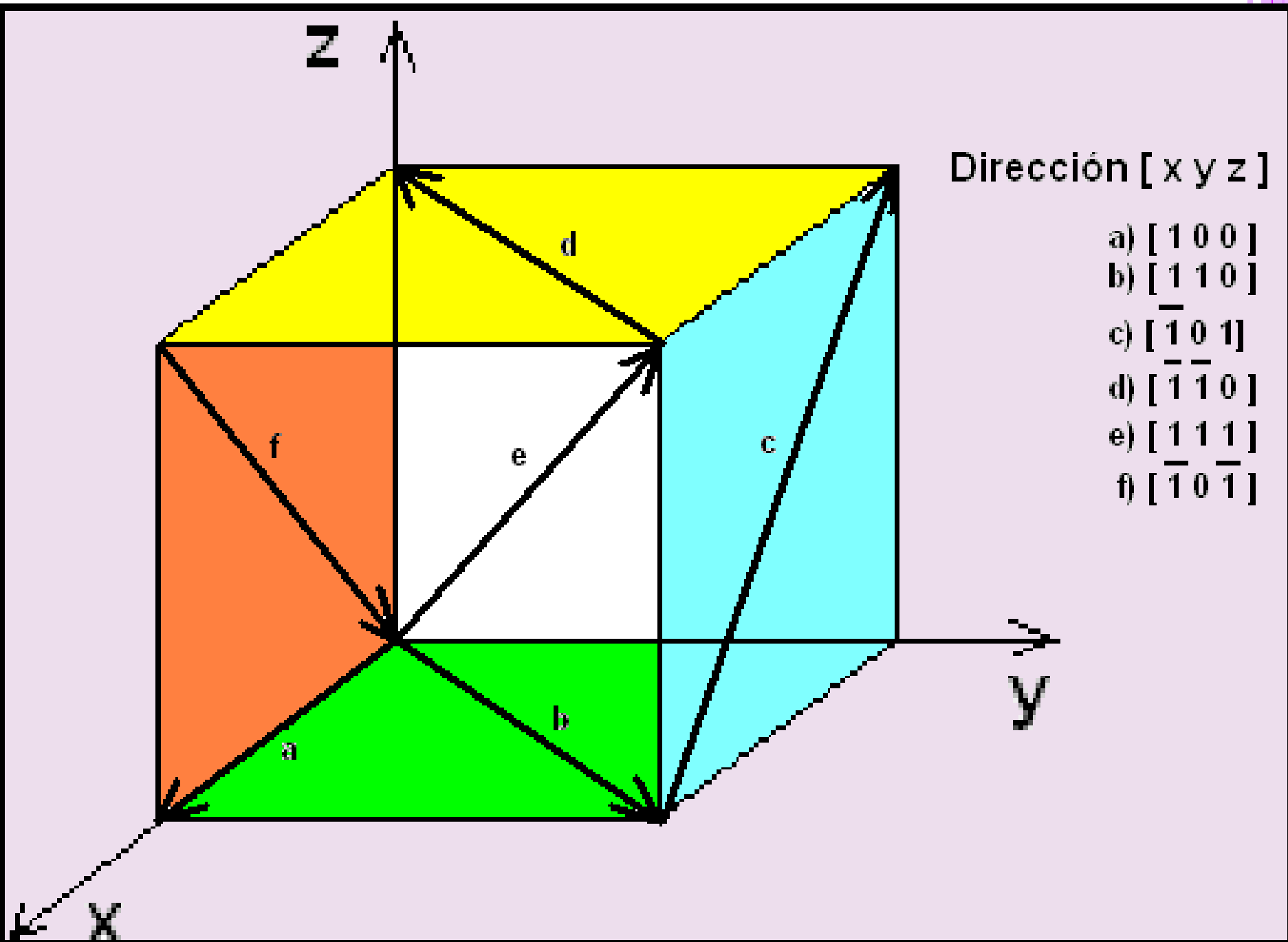
- a) 0, 0, 0
- b) 1/2, 1/2, 0
- c) 1, 1, 1
- d) 1, 0, 1
- e) 1/2, 1/2, 1
- f) 1, 1, 0

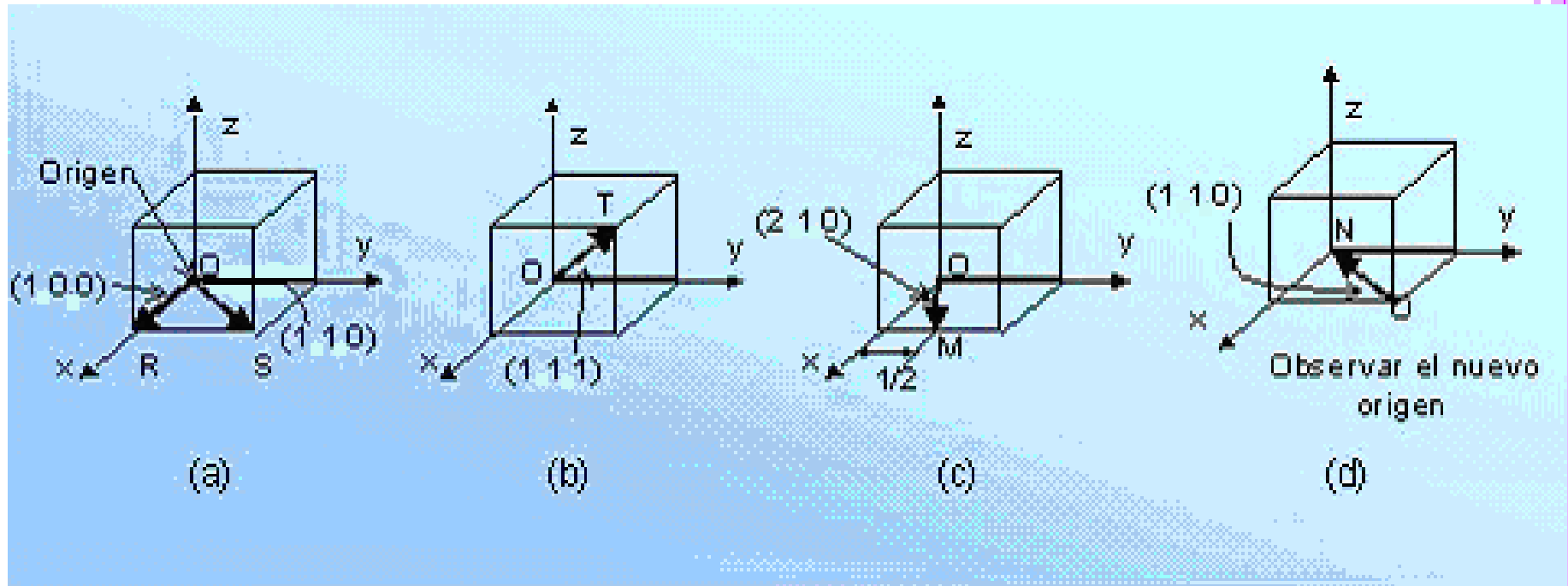


Direcciones en la celda unitaria. Ciertas direcciones en la celda unitaria son de particular importancia. Los metales se deforman, por ejemplo, en aquellas direcciones a lo largo de las cuales los átomos están en contacto más estrecho. Los *índices de Miller* para las direcciones son la notación abreviada de estas direcciones. El procedimiento que determina los *índices de Miller* para las direcciones es el siguiente:

1. Utilizando un sistema de coordenadas dextrogiro o derecho, determinar las coordenadas de dos puntos que estén en esta dirección, de preferencia el punto delantero y el punto trasero.
2. Restar las coordenadas del punto trasero de las del punto delantero para obtener el número de parámetros de red recorridos en la dirección de cada eje del sistema de coordenadas
3. Reducir las fracciones y/o resultados obtenidos de la resta a los mínimos enteros
4. Encerrar los números en corchetes []. Si se obtiene un signo negativo, se representa con una barra sobre el número.







Observaciones:

1. Dado que las direcciones son vectores, una dirección y su negativo no son idénticas. Representan la misma línea pero con direcciones opuestas.
2. Una dirección y su múltiplo son idénticos $[100]$ es la misma dirección que $[200]$..

Ciertos grupos de direcciones son equivalentes ; sus índices particulares dependen de cómo se construyen las coordenadas. A estos grupos de direcciones equivalentes se les denominan familias de direcciones, utilizando paréntesis angulares $\langle \rangle$ para indicar este conjunto, es de esperarse que un material tenga las mismas propiedades en cada una de las direcciones de una familia

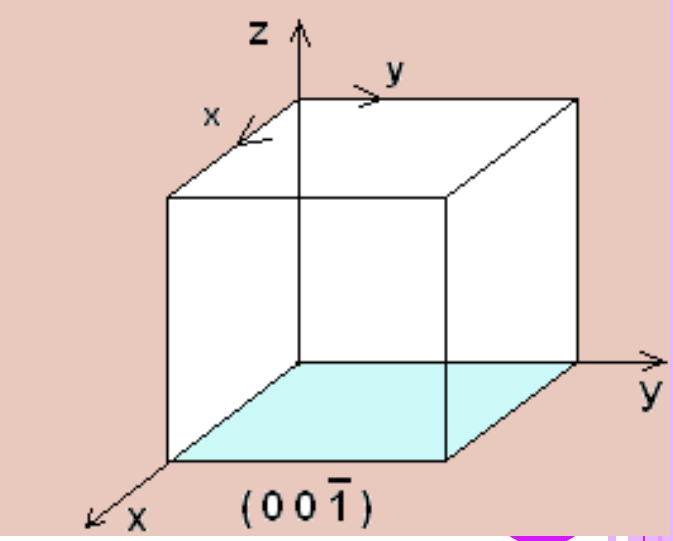
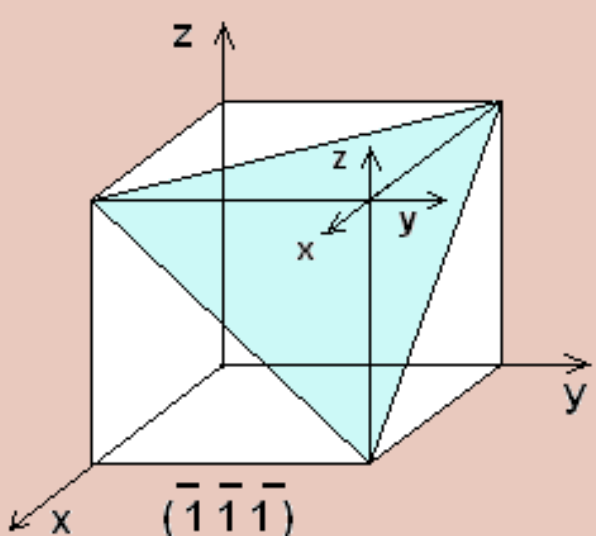
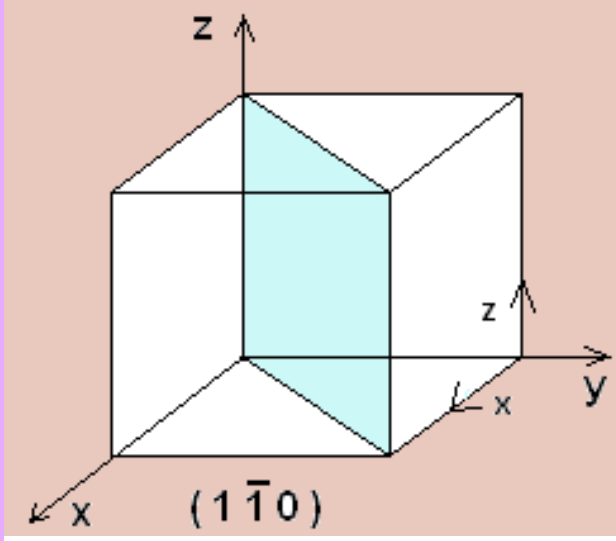
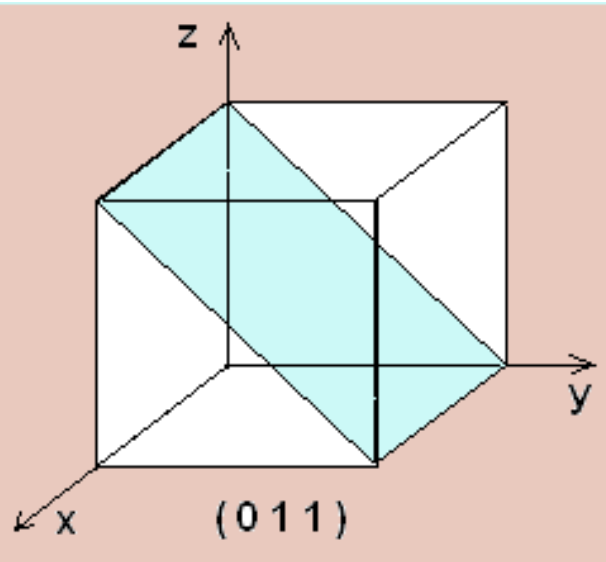
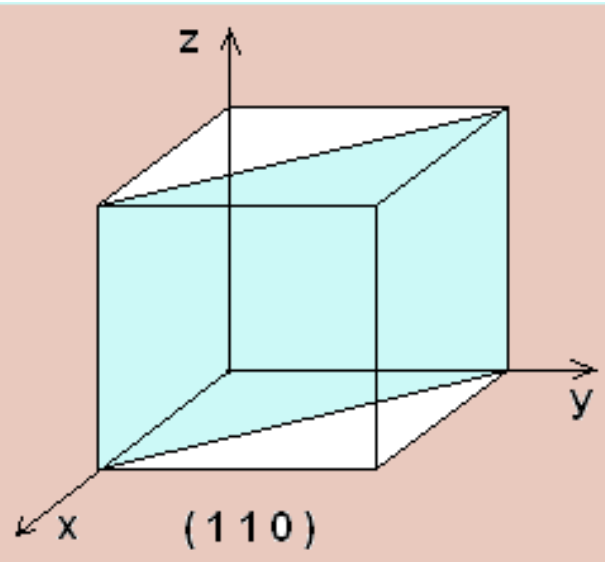
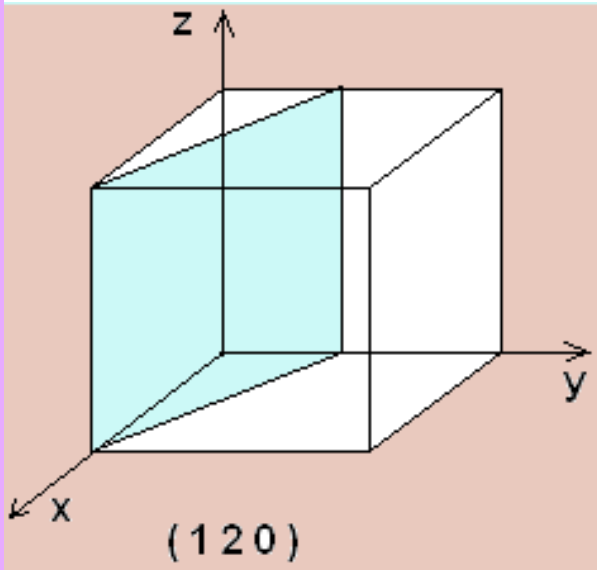
Ejemplo. Direcciones de la familia $\langle 110 \rangle$

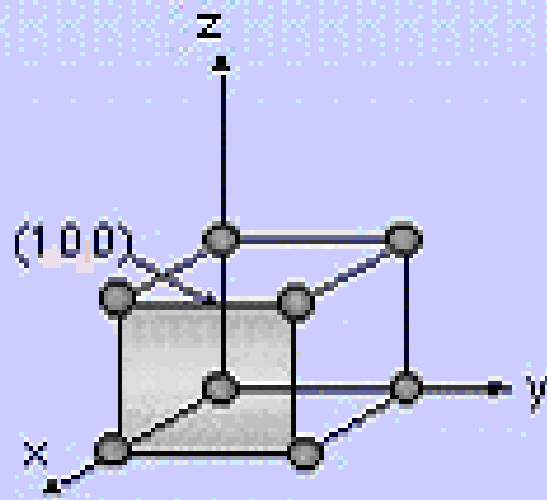
$$[110], [101], [011], [\bar{1}10], [\bar{1}\bar{1}0], [10\bar{1}], [1\bar{1}0], [10\bar{1}], [01\bar{1}], [\bar{1}\bar{1}0], [\bar{1}0\bar{1}], [0\bar{1}\bar{1}]$$

Planos en la Celda Unitaria.

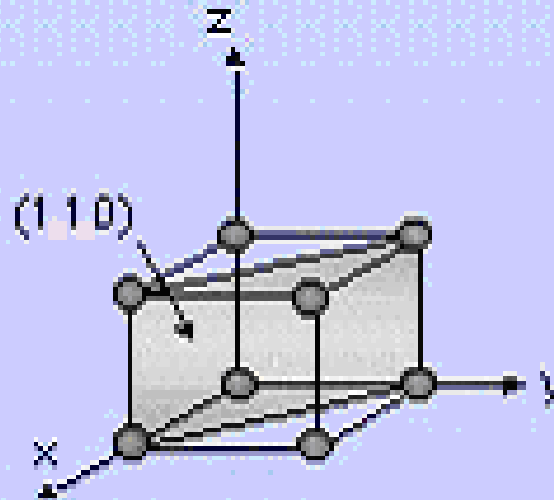
Ciertos planos de átomos en un cristal también son significativos, por ejemplo los metales se deforman a lo largo de aquellos planos de átomos que están empaquetados más estrechamente. Se utilizan los índices de Miller como una notación abreviada para indicar estos planos importantes, de acuerdo con el siguiente procedimiento

1. Identificar los puntos en los cuales el plano intercepta los ejes de coordenadas en función del número de parámetros de red. Si el plano pasa a través del origen, el origen del sistema de coordenadas debe ser movido.
2. Calcular los recíprocos de estas intersecciones
3. Eliminar las fracciones pero no reducir a mínimos enteros
4. Encerrar los números resultantes entre paréntesis (). De nuevo, los números negativos se escribirán con una barra sobre los mismos.

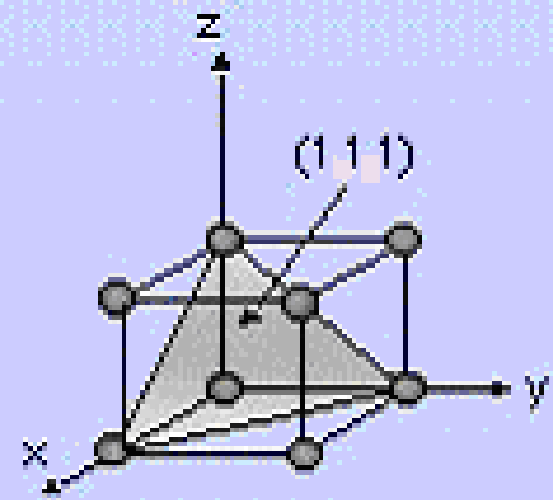




(a)



(b)



(c)

Observaciones.

Los planos y sus negativos son idénticos.

Los planos y sus múltiplos no son idénticos



Deben destacarse varios aspectos importantes de los índices de Miller para planos:

1. Los planos y sus negativos son idénticos (no es este caso para las direcciones)

2. Los índices de Miller de un plano y sus múltiplos no representan planos idénticos (de nuevo esto se contrapone a lo determinado para las direcciones)

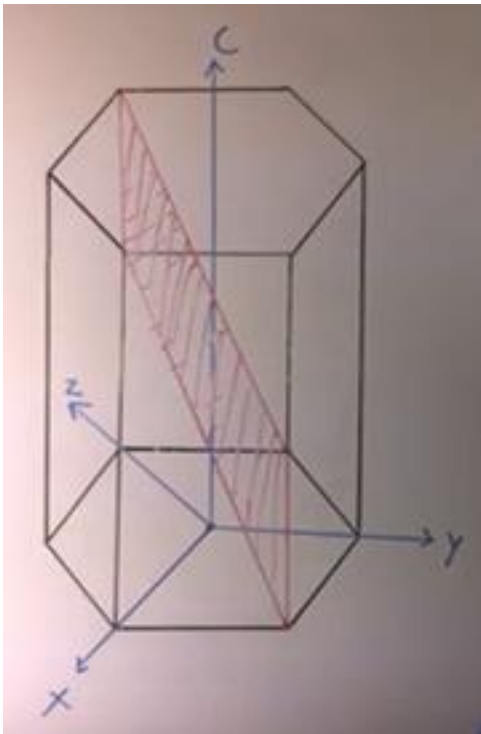
3. En cada celda unitaria, los *planos de una familia* representan grupos de planos equivalentes que tienen sus índices particulares debido a la orientación de las coordenadas. Estos grupos de planos similares se representan mediante llaves, o sea con $\{ \}$. Los planos de la familia $\{110\}$ se muestran en la siguiente tabla

4. En sistemas cúbicos, una dirección que tienen los mismos índices que un plano es perpendicular a este. Sin embargo, esto no siempre es válido para celdas no cúbicas.

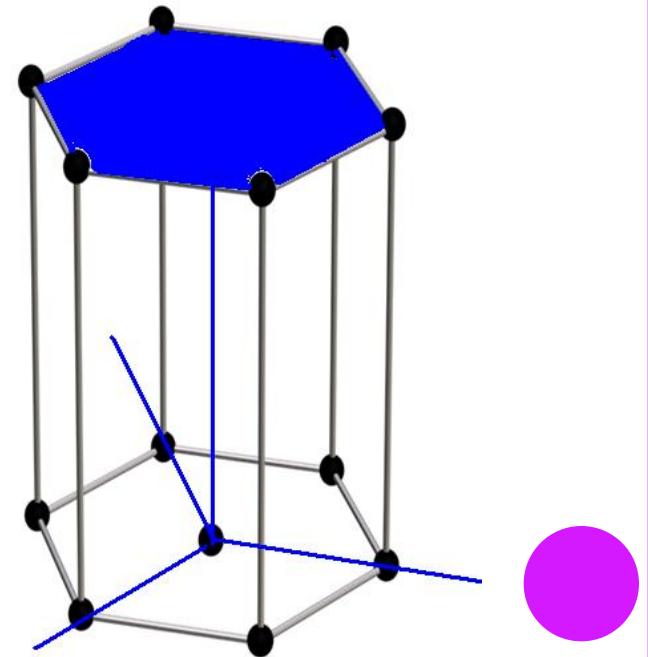
$$\{110\} \quad (110) \quad (101) \quad (011) \quad (\bar{1}10) \quad (\bar{1}01) \quad (0\bar{1}1) \\ (1\bar{1}0) \quad (10\bar{1}) \quad (01\bar{1}) \quad (\bar{1}\bar{1}0) \quad (\bar{1}0\bar{1}) \quad (0\bar{1}\bar{1})$$

Índices de Miller para planos en celdas unitarias hexagonales.

Un grupo especial de índices de Miller-Bravais han sido diseñados para celdas unitarias hexagonales debido a la singular simetría del sistema. El sistema de coordenadas utiliza cuatro ejes en lugar de tres, siendo redundante uno de los ejes, donde la tercera coordenada es la suma de las dos primeras con signo negativo. El procedimiento para encontrar los índices es exactamente el mismo que antes, porque se necesitan cuatro intercepciones. No obstante, los índices de Miller para direcciones suelen utilizar un sistema coordenado de tres ejes.



HCP



Direcciones de deslizamiento y planos de deslizamiento para bcc, fcc y hcp

<i>Estructura</i>	<i>Dirección de Deslizamiento</i>	<i>Planos de Deslizamiento</i>	<i>Ejemplos</i>
FCC	$\langle 110 \rangle$	$\{111\}$	Cu, Al, Ni, Pb, Au, Ag, Fe
BCC	$\langle 111 \rangle$	$\{110\}$	Fe, W, Mo, Latón, Nb, Ta
BCC	$\langle 111 \rangle$	$\{210\}$	Fe, Mo, W, Na
BCC	$\langle 111 \rangle$	$\{321\}$	Fe, K
HCP	$\langle 1120 \rangle$	(0001)	Cd, Zn, Mg, Ti, Be, Co
HCP	$\langle 1120 \rangle$	$\{1010\}$	Ti, Mg, Zr, Be
HCP	$\langle 1120 \rangle$	$\{1011\}$	Ti, Mg



Sistemas de deslizamiento

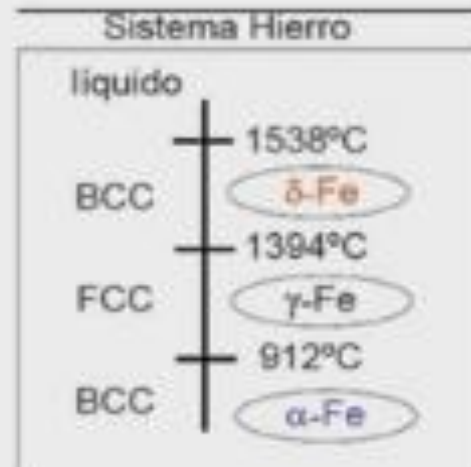
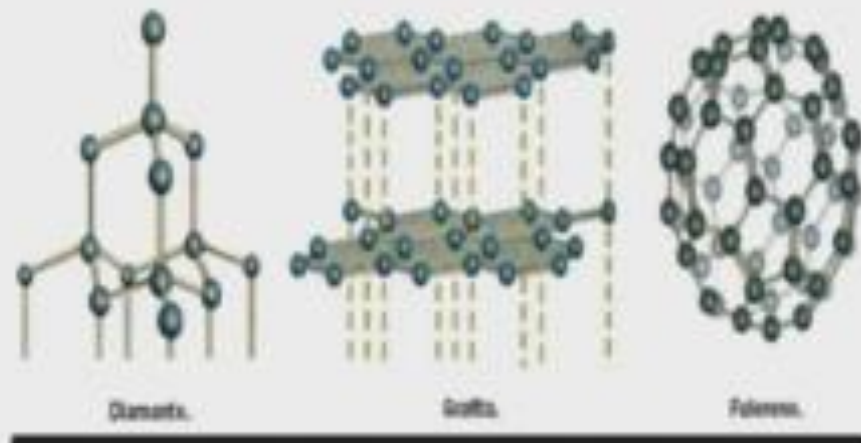
Sistemas de deslizamiento dominantes a temperatura ambiente

ESTRUCTURA	DIRECCIÓN	PLANO	N° SIST. INDIVID.
• Metales cúbicos FCC (Al, Cu, Ni, Pb, γ Fe)	$\langle 110 \rangle$	{111}	12
• Metales cúbicos BCC (α Fe, Nb, W, Cr, V, Mo)	$\langle 111 \rangle$	{110} {112} {123}	12 12 14
• Metales hexagonales, HCP			
• a) Zn, Mg, Cd, Co	$\langle 11\bar{2}0 \rangle$	{0001}	3 (s. Basal)
b) Ti, Be, Zr	$\langle 11\bar{2}0 \rangle$ $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ $\langle 11\bar{2}3 \rangle$	{10 $\bar{1}$ 0} {00 $\bar{1}$ 1} {10 $\bar{1}$ 1}	3 (s. Prismático) 6 (s. piramidal <a>) 12 (s. piramidal <c+a>)
• NaCl (cúbico)	$\langle 110 \rangle$	{110}	6
• CsCl (cúbico)	$\langle 001 \rangle$	{100}	6
• Diamante (cúbico)	$\langle 110 \rangle$	{111}	12
• Estaño, Sn β (tetragonal)	[001] [001] [10 $\bar{1}$] [10 $\bar{1}$]	(110) (100) (101) (121)	2 1 2 4



POLIMORFISMO Y ALOTROPIA

- ❖ La existencia de una estructura cristalina depende de la presión y de temperatura.
- ❖ Las transformaciones polimórficas van acompañada de modificaciones de la densidad y de otras propiedades físicas.



ZrO_2 monoclinico $\xleftrightarrow{1170^\circ C}$ tetragonal $\xleftrightarrow{2370^\circ C}$ cúbico

Si_3N_4 Transición α β

SiC Transición β α (cub) \rightarrow (hex)

SiO_2 (gran cantidad de polimorfos)

BN (hexagonal - cúbica)

Materiales Cerámicos (Estructura Cristalina)



Los materiales cerámicos, que se encuentran unidos por enlaces iónicos o covalentes, son compuestos y soluciones complejos que contienen elementos tanto metálicos como no metálicos. Comúnmente los cerámicos son duros, frágiles, con alto punto de fusión y bajas conductividades eléctrica y térmica, adecuadas estabilidades química y térmica y altas resistencias a la compresión.

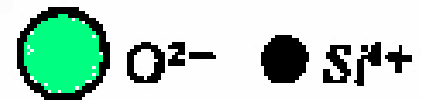
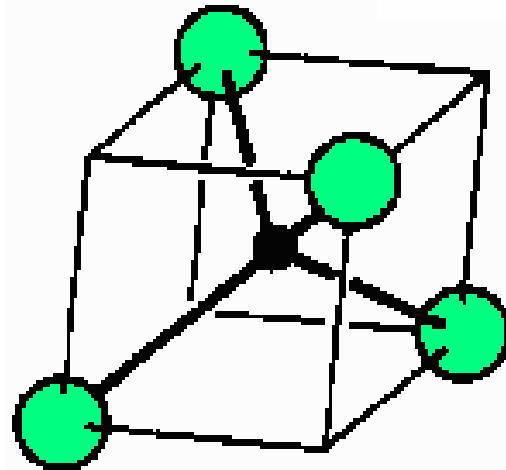
Los materiales cerámicos (o cerámicas) tienen una gran variedad de aplicaciones que van desde la alfarería, fabricación de ladrillos, azulejos, loza y tubos de albañal hasta materiales refractarios, imanes, artículos para la industria eléctrica y abrasivos. Las losetas que protegen un transbordador espacial son de sílice, un material cerámico. En esta parte se examinará la estructura de los materiales cerámicos tanto cristalinos como vítreos



Ordenamiento de corto alcance en los materiales cerámicos cristalinos
Prácticamente todas las cerámicas, incluyendo los vidrios, tienen al menos un ordenamiento de corto alcance entre los átomos de la estructura. Varios factores afectan este tipo de ordenamiento y el número de coordinación para cada átomo.

Enlace atómico. El número de enlaces covalentes necesarios en un compuesto cerámico covalente, determina el número de vecinos más cercanos a un átomo dado. En la sílice cristalina (SiO_2), por ejemplo, el enlace covalente requiere que los átomos de silicio tengan cuatro vecinos próximos -cuatro átomos de oxígeno- creando así una estructura tetraédrica (Figura 11-1). Los tetraedros de silicio-oxígeno son las unidades fundamentales para las estructuras más complicadas de silicatos.

Figura 11.1





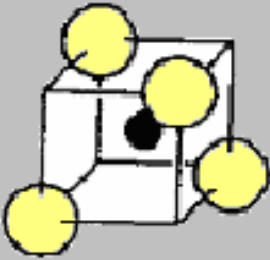

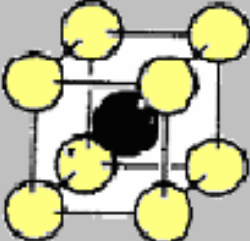
Tetraedro SiO_4 que es la unidad fundamental para las estructuras de silicatos y muchos de los vidrios

Cuando los materiales cerámicos contienen un enlace iónico, la distribución de la carga eléctrica alrededor de los iones debe ser balanceada y uniforme. Si las cargas en el anión (negativo) y en el catión (positivo) son idénticas, el compuesto cerámico tiene la fórmula MX y el número de coordinación para cada ión es idéntico para asegurar un apropiado balance de cargas. Sin embargo, si la valencia del catión es + 1 y la del anión es -2, la estructura del compuesto MX₂ debe asegurar que el número de coordinación del anión sea el doble del número de coordinación del catión.

Radios iónicos. La relación de radios iónicos del anión y del catión afecta también al número de coordinación (Tabla 11-1). El ión central puede tener un radio ligeramente mayor que el radio del hueco en el que se acomoda separando así los iones circundantes significativamente. Sin embargo el radio del ion central no puede ser menor que el del hueco.



Número de coordinación y relación de radios

Número de coordinación	Ubicación de intersticios	Relación de radios	Representación
2	Lineal	$0 - 0.155$	
3	Vértices del triángulo	$0.155 - 0.225$	
4	Vértices del tetraedro	$0.225 - 0.414$	
6	Vértices del octaedro	$0.414 - 0.732$	
8	Vértices del cubo	$0.732 - 1.000$	



Intersticios.

La estructura cristalina o red de Bravais debe permitir el logro del número de coordinación correcto. Si colocamos los cationes en los vértices normales de la celda unitaria, los aniones ocupan las posiciones intersticiales que satisfacen la coordinación apropiada. Sólo se ocupa el número de posiciones intersticiales que se requieren para satisfacer el enlace covalente o el balance de cargas iónicas.

La Figura 11-4 muestra los sitios intersticiales para las estructuras CS, bcc, fcc y hcp.

El intersticio "cúbico", con un número de coordinación de 8, ocurre en la estructura bcc. Los sitios octaédricos, con un número de coordinación de 6 y los sitios tetraédricos, con un número de coordinación de 4, se presentan en las otras celdas unitarias. Se considera que los iones de silicio en el SiO_2 se coloquen en los sitios tetraédricos intersticiales entre los iones oxígeno para asegurar el adecuado número de coordinación de 4.



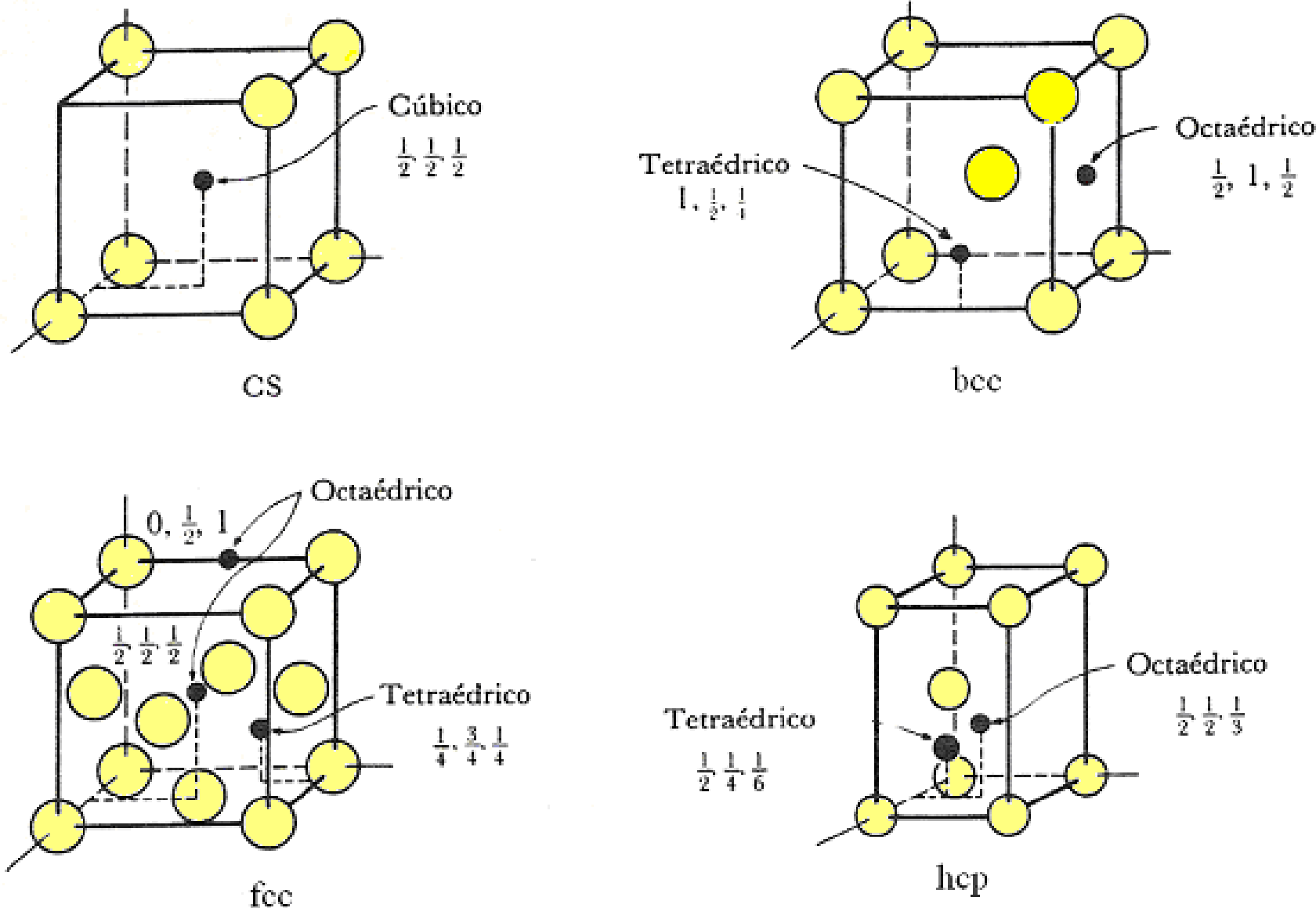


Fig. 11.4 Ubicación de los sitios o lugares intersticiales en las celdas unitarias comunes. Sólo se muestran los sitios representativos.

Ordenamiento de largo alcance en los materiales cerámicos cristalinos
Con base en las restricciones impuestas por este ordenamiento, es posible ahora justificar algunas de las estructuras cristalinas simples en los materiales cerámicos (Figura 11-5). El ordenamiento atómico o iónico exacto depende de cuáles sitios intersticiales son ocupados y la fracción de sitios que lo están.

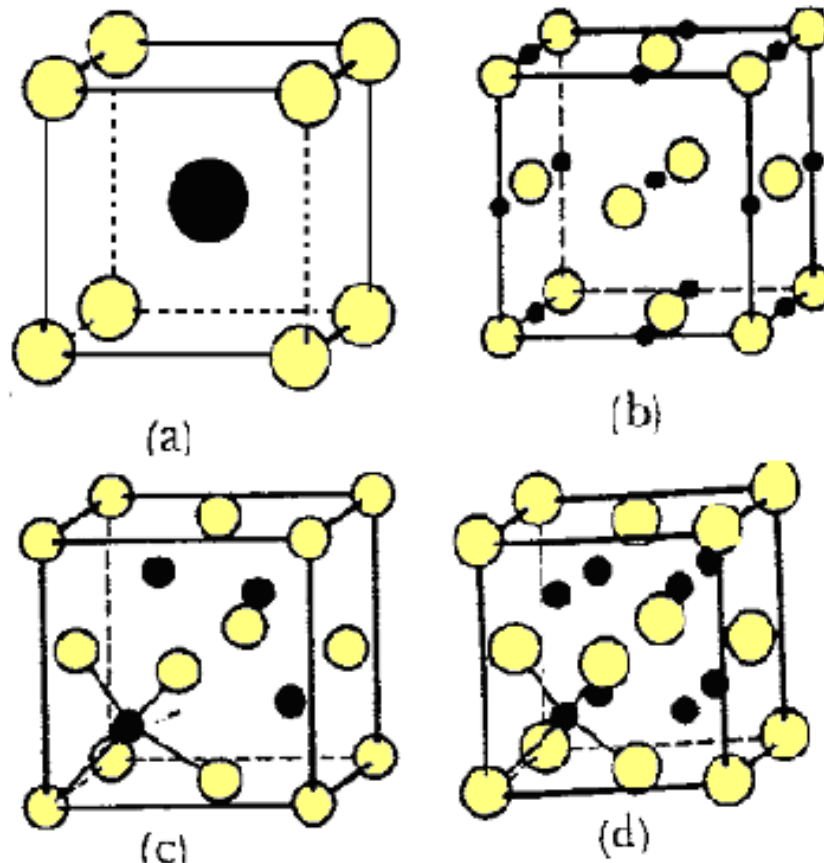
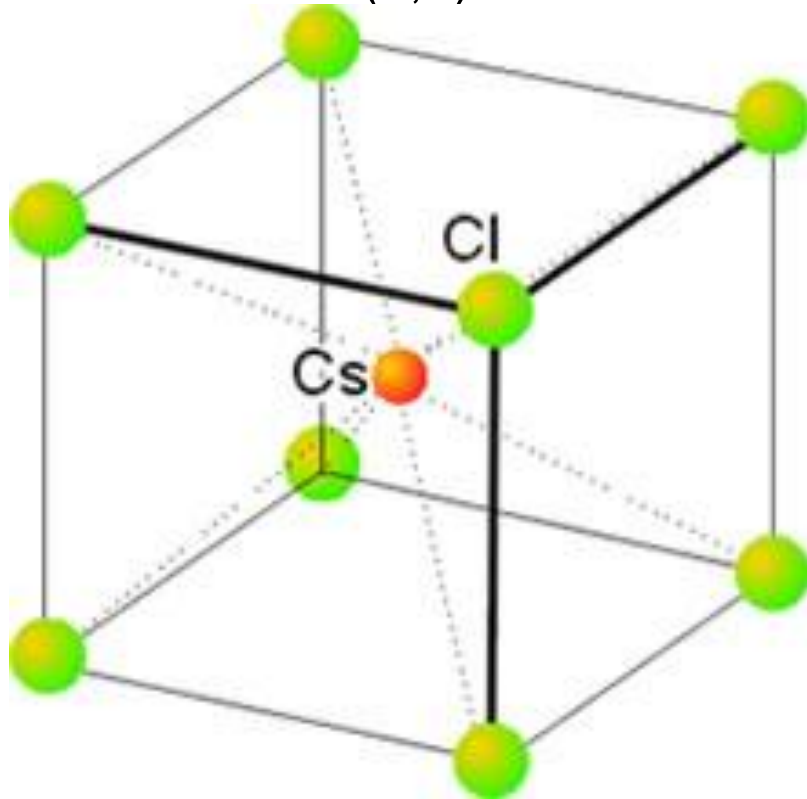


Fig. 11.5 Estructuras Cristalinas típicas para los compuestos cerámicos,
(a) Cloruro de cesio, (b) Cloruro de sodio, (c) blenda de zinc y (d) fluorita

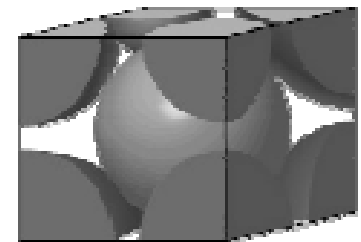
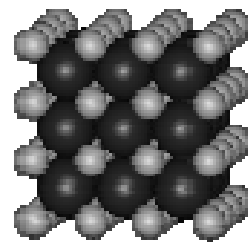


Estructura del cloruro de cesio. El cloruro de cesio es bcc con el sitio intersticial "cúbico" ocupado por el anión. Esta estructura es menos común que la del cloruro de sodio y la presentan los compuestos como el CsCl, CsBr y CsI, así como otros compuestos formados por iones de radios similares a estos como los haluros de amonio (excepto el NH₄Br). La estructura del cloruro de cesio presenta una celda unidad cúbica en la que cada vértice está ocupado por el anión y el centro del cubo se ocupa por el catión, o viceversa, lo que conduce a una coordinación (8,8).

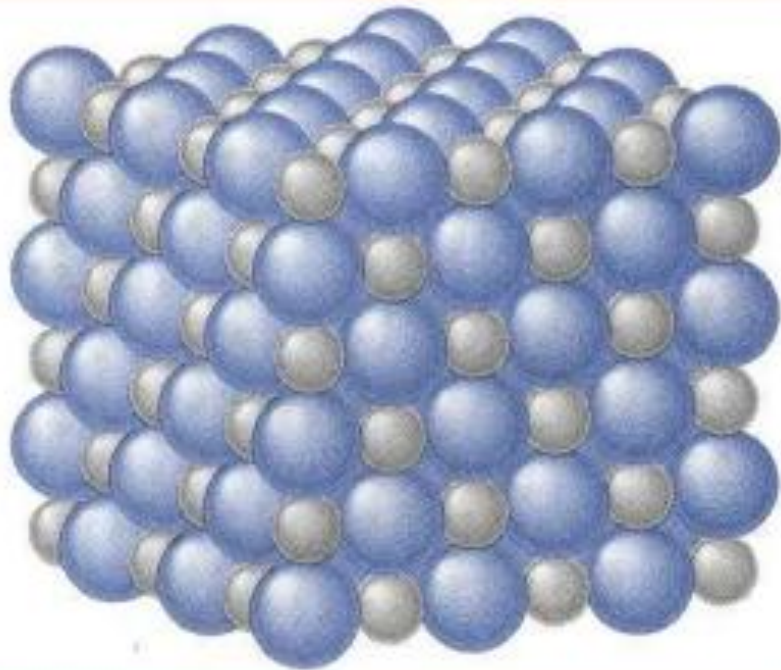


Tipo CsCl

Catión grande comparado con el anión, $R(\text{catión})/R(\text{anión}) > 0.732$
(en este ejemplo incluso $R(\text{Cs}^+) > R(\text{Cl}^-)$)



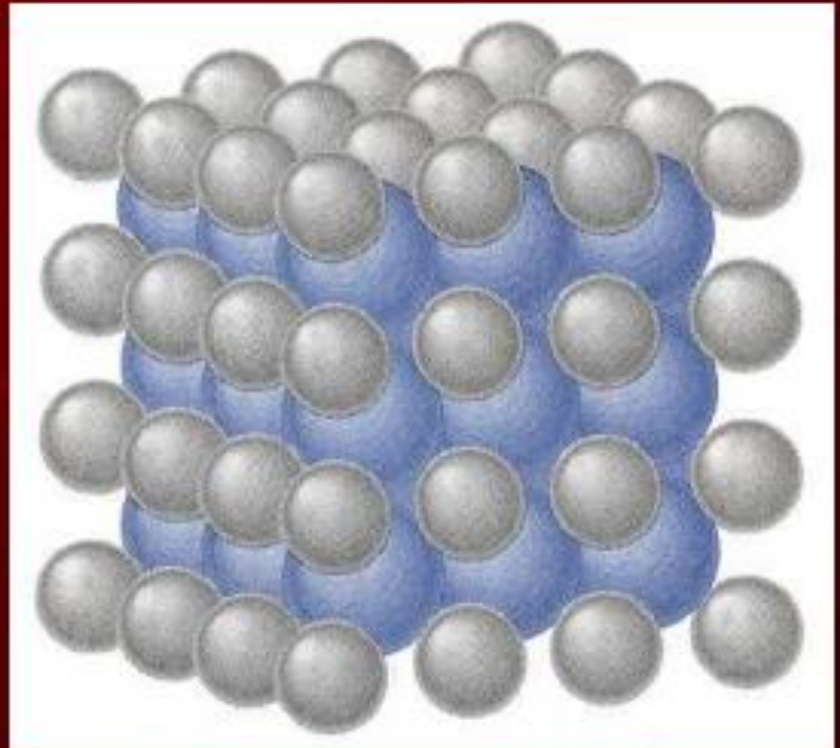
NaCl y CsCl



Fcc, Base

Na: pequeñas

Cl: grandes

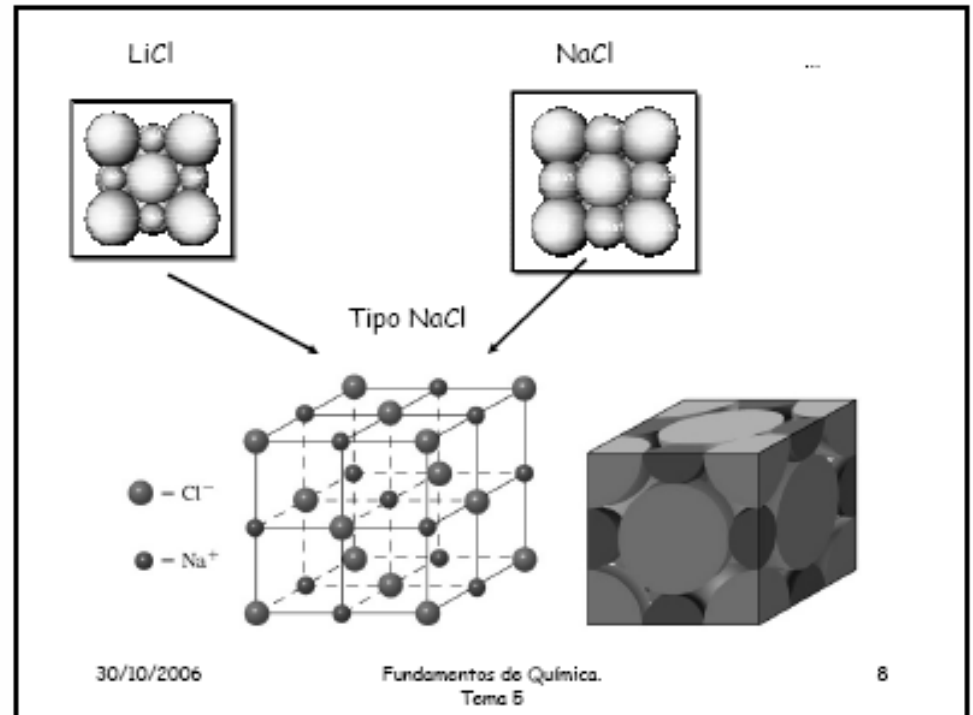
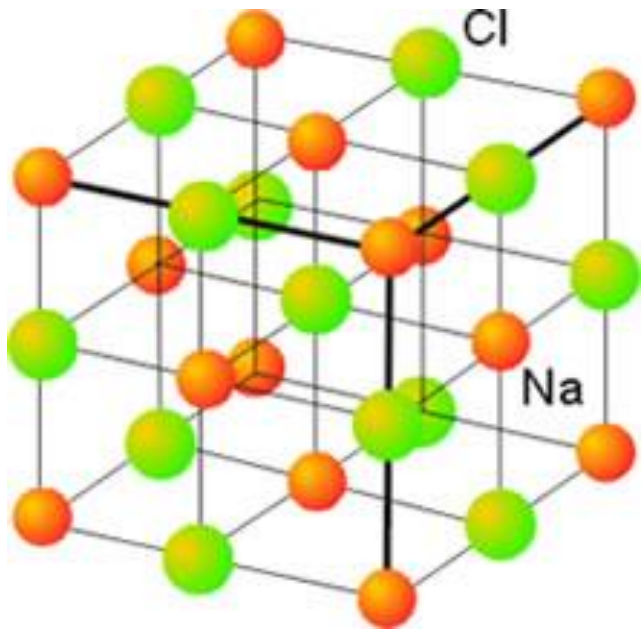


Cúbica simple,
base

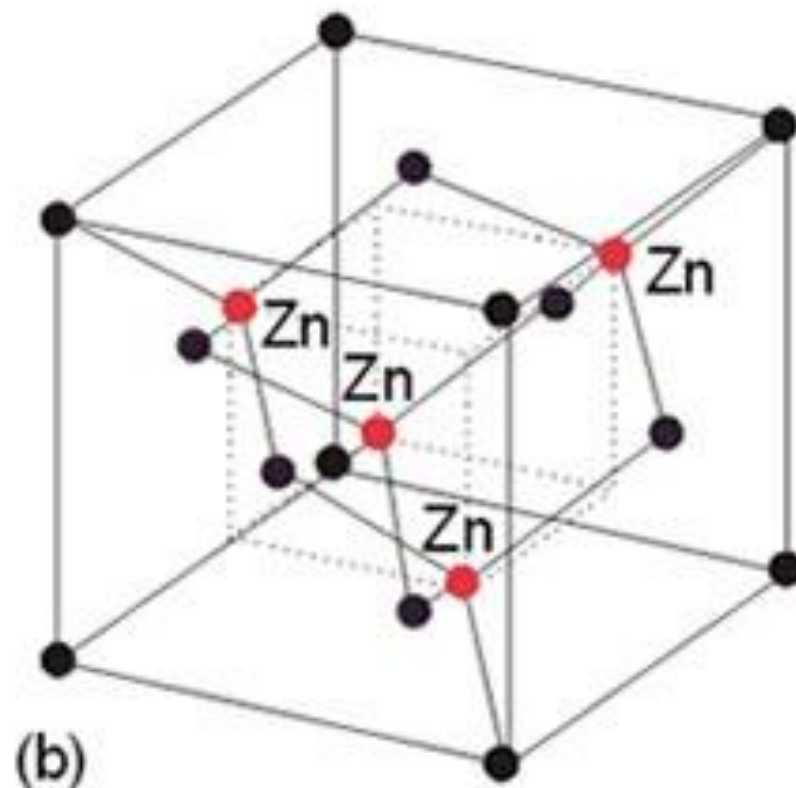
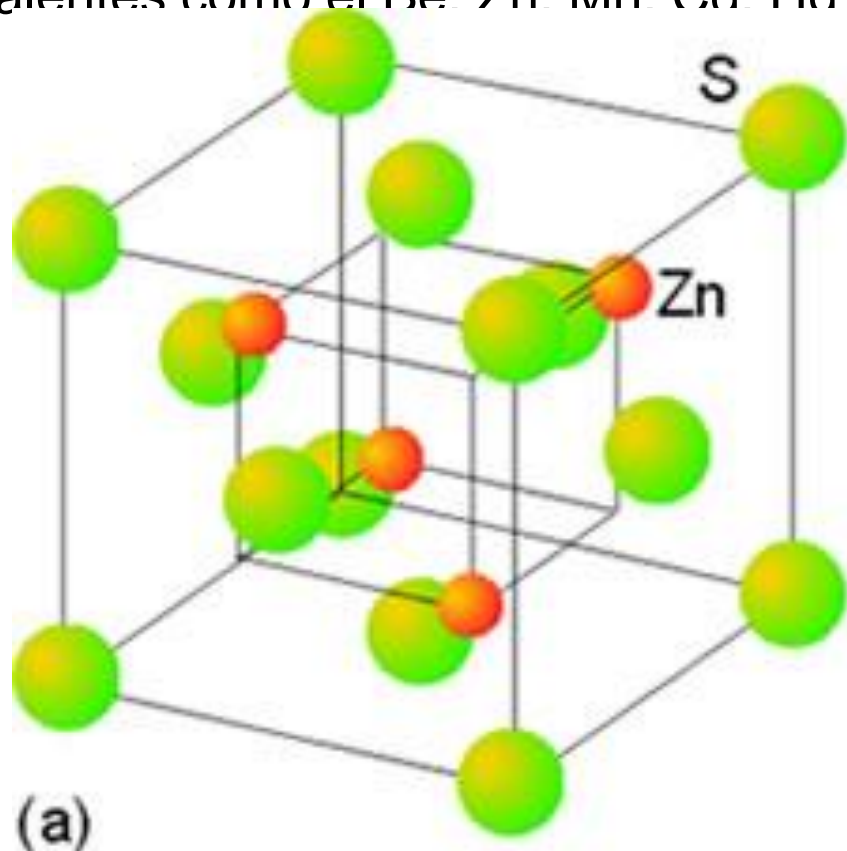
Cl: pequeñas

Cs: grandes

Estructura del cloruro de sodio. La estructura de este compuesto es fcc; los cationes están colocados en vértices normales de fcc mientras que los aniones ocupan la totalidad de las posiciones octaédricas. Así que hay cuatro aniones y cuatro cationes en cada celda unitaria. Este arreglo particular de los iones asegura que el número de coordinación tanto de sodio como del cloro sea 6, y que la carga eléctrica quede balanceada. Muchos cerámicos, incluyendo el MgO, el CaO y el FeO, tienen esta estructura. Se dice que la estructura presenta coordinación (6,6), donde el primer dígito representa el número de coordinación del catión y el segundo el del anión

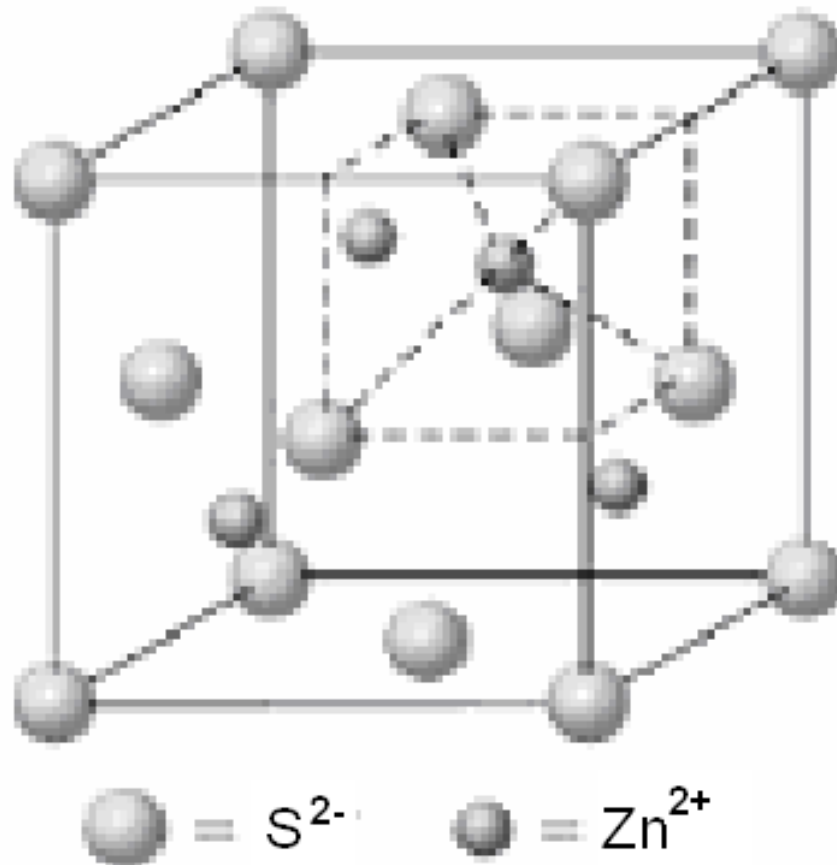


Estructura de la blenda de zinc. El sulfuro de cinc cristaliza en dos formas polimórficas, la wurtzita y la blenda. La estructura de la blenda está basada en un empaquetamiento de los aniones de tipo cúbico centrado en las caras en el que los cationes ocupan la mitad de los huecos tetraédricos. En ambos tipos de estructuras se da la coordinación (4,4). Las dos estructuras se presentan en los óxidos y sulfuros de los metales divalentes como el Be, Zn, Mn, Cd, Hg.



Estructura de la blenda

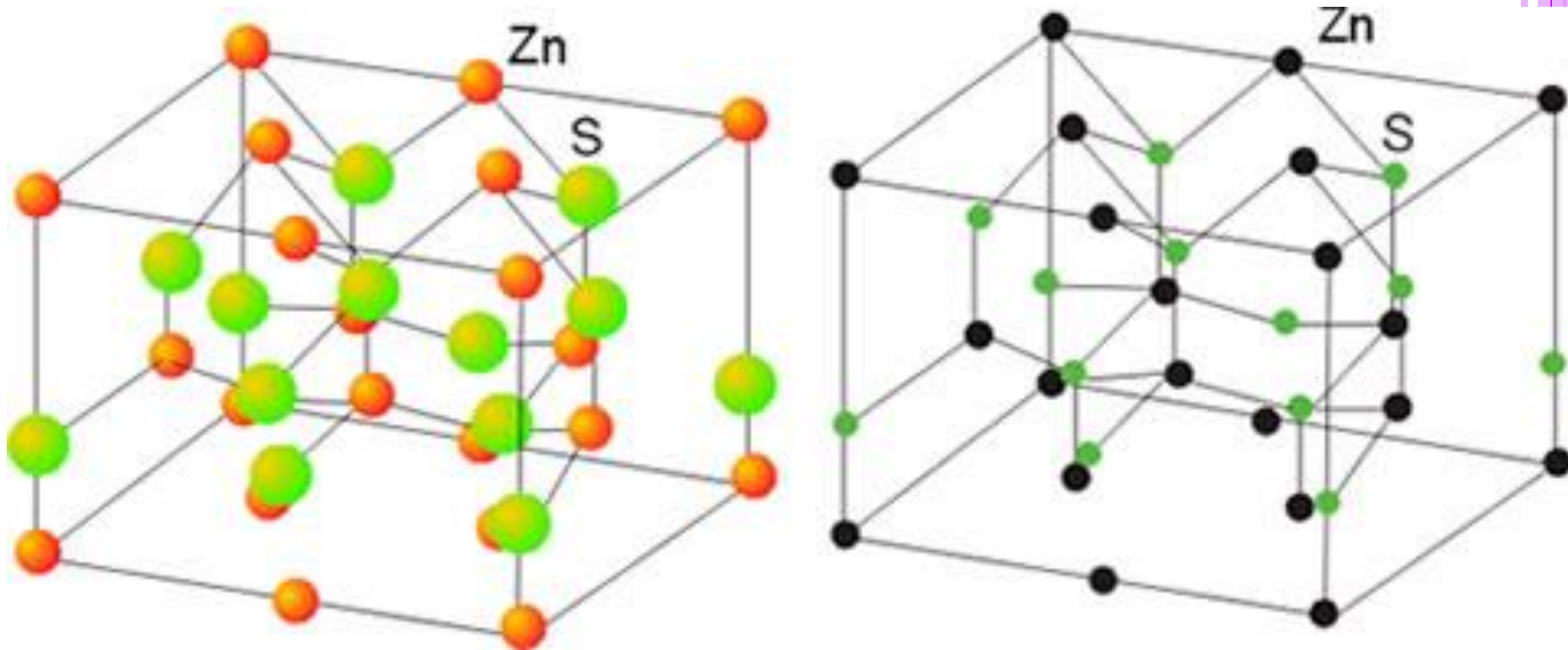
Tipo blenda de zinc (ZnS)



(a) Celda unitaria de ZnS
Estructura de la blenda de Zinc

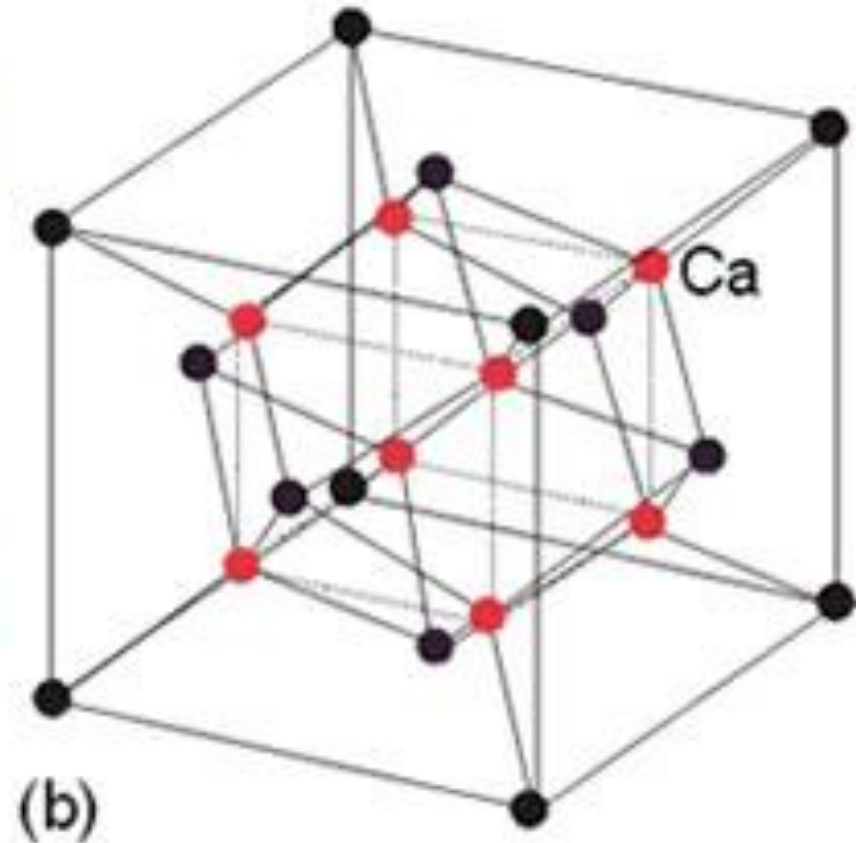
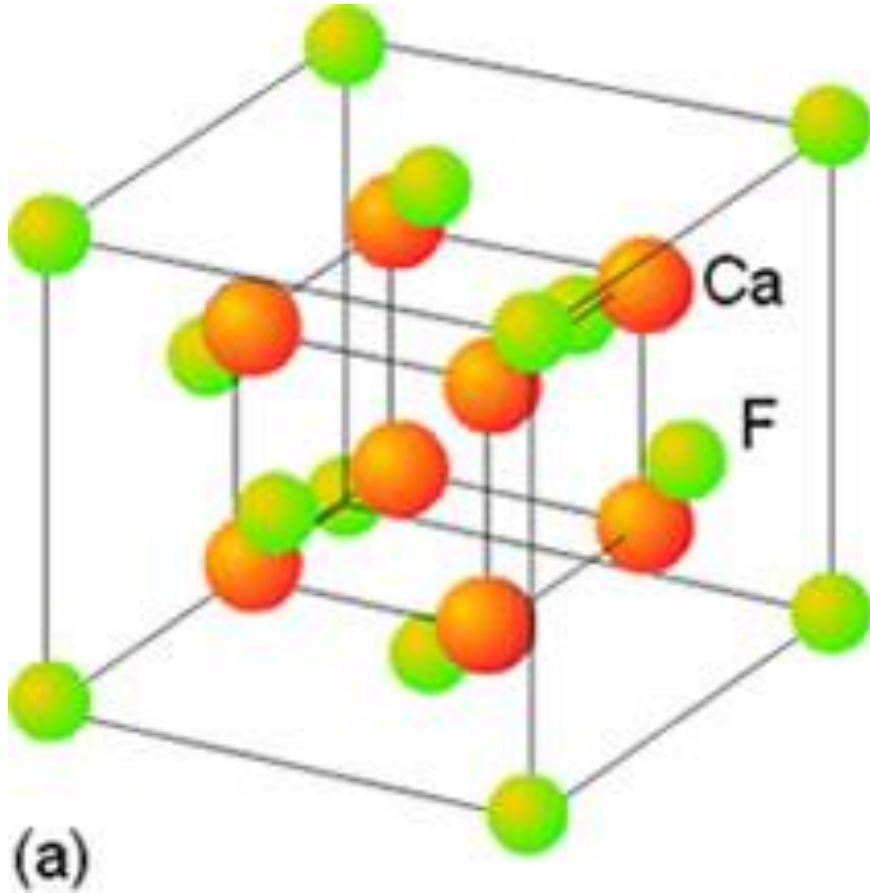


El sulfuro de cinc cristaliza en dos formas polimórficas, la wurtzita y la blenda. La primera se basa en un empaquetamiento hexagonal de los aniones en el que los cationes ocupan la mitad de los huecos tetraédricos. En ambos tipos de estructuras se da la coordinación (4,4). Las dos estructuras se presentan en los óxidos y sulfuros de los metales divalentes como el Be, Zn, Mn, Cd, Hg.



Estructura de la wurtzita

Estructura de la fluorita. Su estructura es fcc, con aniones localizados en la totalidad de las posiciones tetraédricas. De modo que hay cuatro cationes y ocho aniones por celda, y el compuesto cerámico debe tener la fórmula MX_2 , como en la fluorita de calcio, o CaF_2 . El número de coordinación de los iones de calcio es 8, pero el de los iones del flúor es 4.

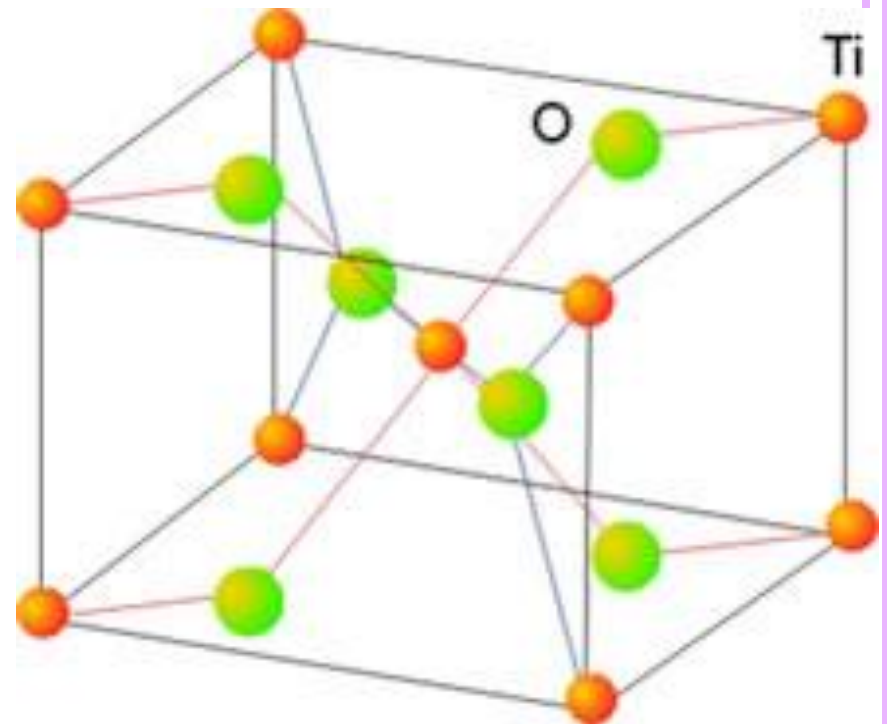
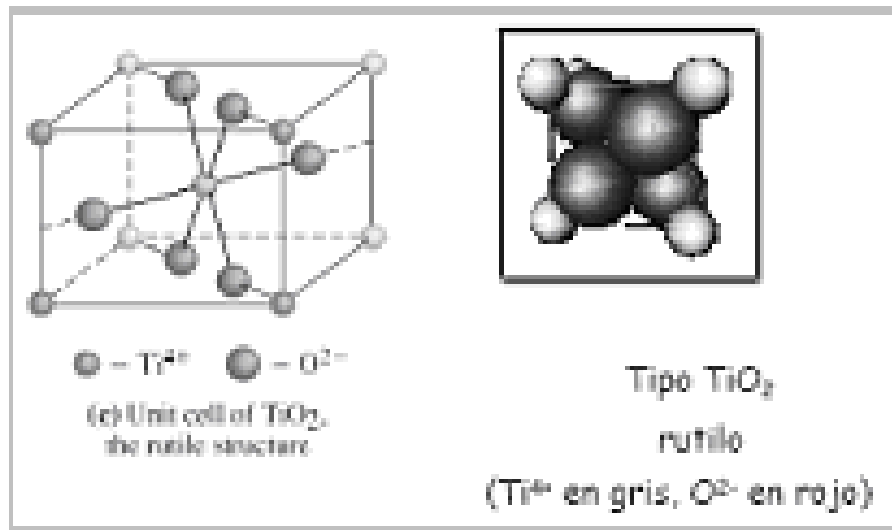


Estructura del CaF_2



La Estructura del rutilo (TiO₂)

Toma su nombre del mineral rutilo, un mineral de óxido de Ti(IV). Se basa en un empaquetamiento hexagonal compacto de los aniones en el que los cationes ocupan la mitad de los huecos octaédricos. Cada átomo de Ti está rodeado de seis átomos de oxígeno (disposición octaédrica) y cada átomo de oxígeno se rodea de tres átomos de titanio (disposición trigonal), de forma que la estructura de tipo rutilo presenta coordinación de 6:3. Esta estructura es la adoptada, entre otros, por el óxido de Sn(IV) o casiderita, el MnO₂ y el WO₂ y por los fluoruros del tipo MgF₂ y NiF₂.



Estructura del TiO₂ (rutilo)

Estructuras complejas de óxido. Algunas cerámicas iónicas complejas, incluyendo la estructura perovskita, se basan también en un sistema cúbico (Figura 11-6). Sin embargo, se localizan más de dos tipos de iones en la celda unitaria. En estas estructuras, tanto la posición octaédrica como la tetraédrica están parcial o completamente ocupadas por iones.

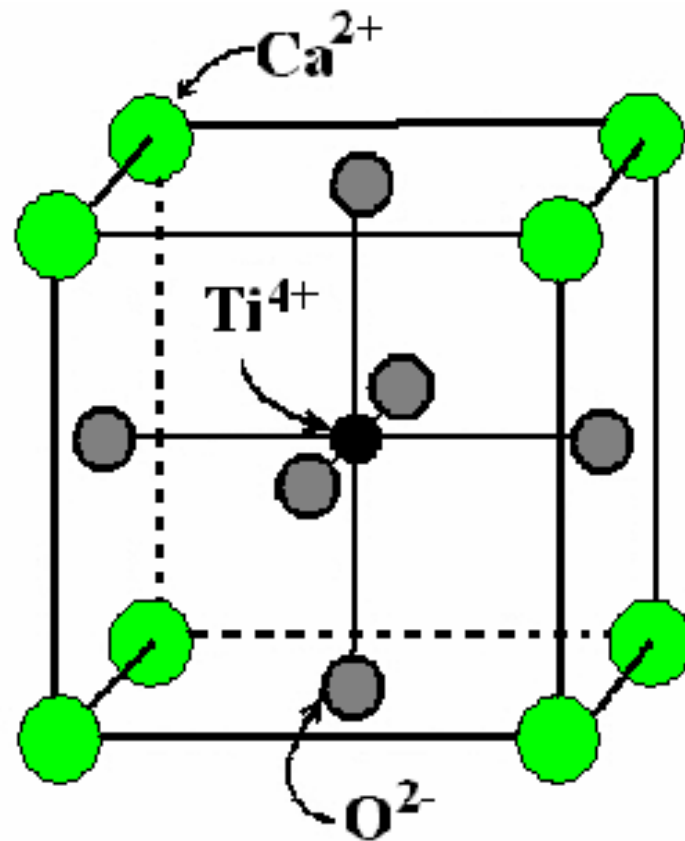


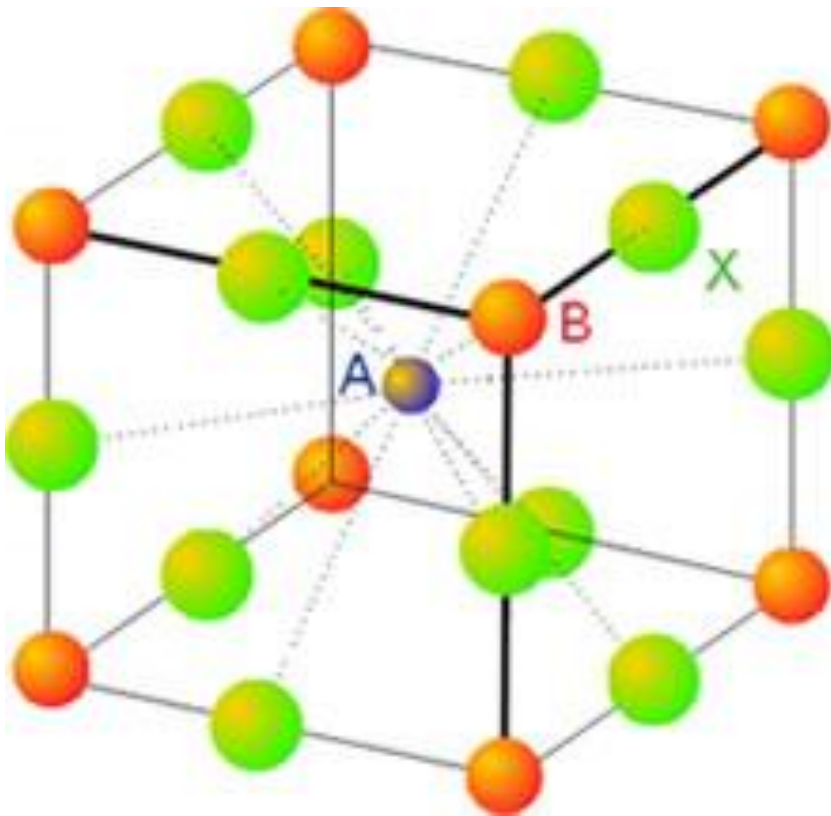
Figura 11.6

**Estructura de perovskita,
con tres iones diferentes**



La estructura de tipo perovskita.

El mineral perovskita CaTiO_3 posee una estructura que es el prototipo de muchos sólidos de composición ABX_3 , particularmente óxidos. En su forma idealizada, la estructura de perovskita es cúbica, con los átomos A ocupando el centro del cubo y rodeado de 12 átomos de tipo X y los átomos B ocupando los vértices del cubo y rodeado por 6 átomos de tipo X. La suma de las cargas de los iones positivos A y B debe ser de 6 ($\text{A}^{2+} \text{B}^{4+}$, $\text{A}^{3+} \text{B}^{3+}$,...). La estructura de tipo perovskita está relacionada con la de materiales que presentan propiedades eléctricas muy interesantes como los sólidos piezoeléctricos, ferroeléctricos y los superconductores de alta temperatura.

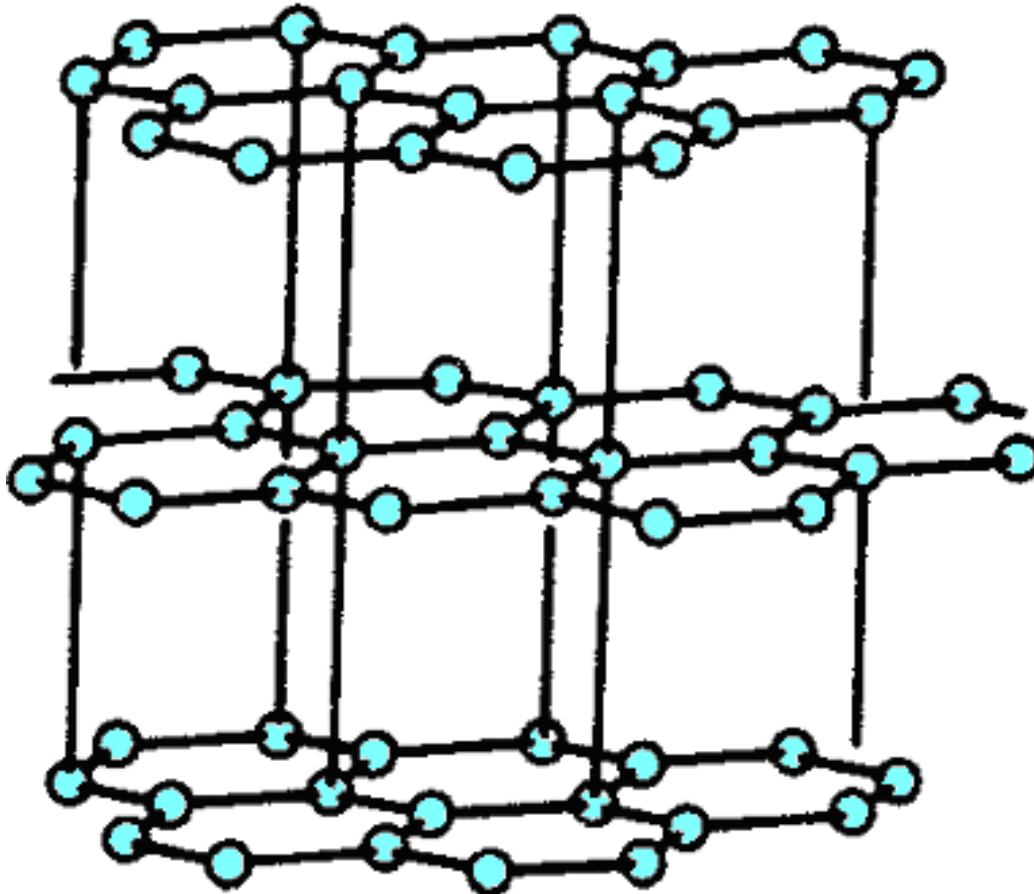


Estructura de la perovskita



Grafito.

El grafito, una de las formas cristalinas del carbono, es considerado algunas veces como un material cerámico, aunque está formado por átomos de un solo elemento (carbono) y no es una combinación de un metal y un no metal. El grafito tiene estructura hexagonal tipo laminar (Figura 11-7).

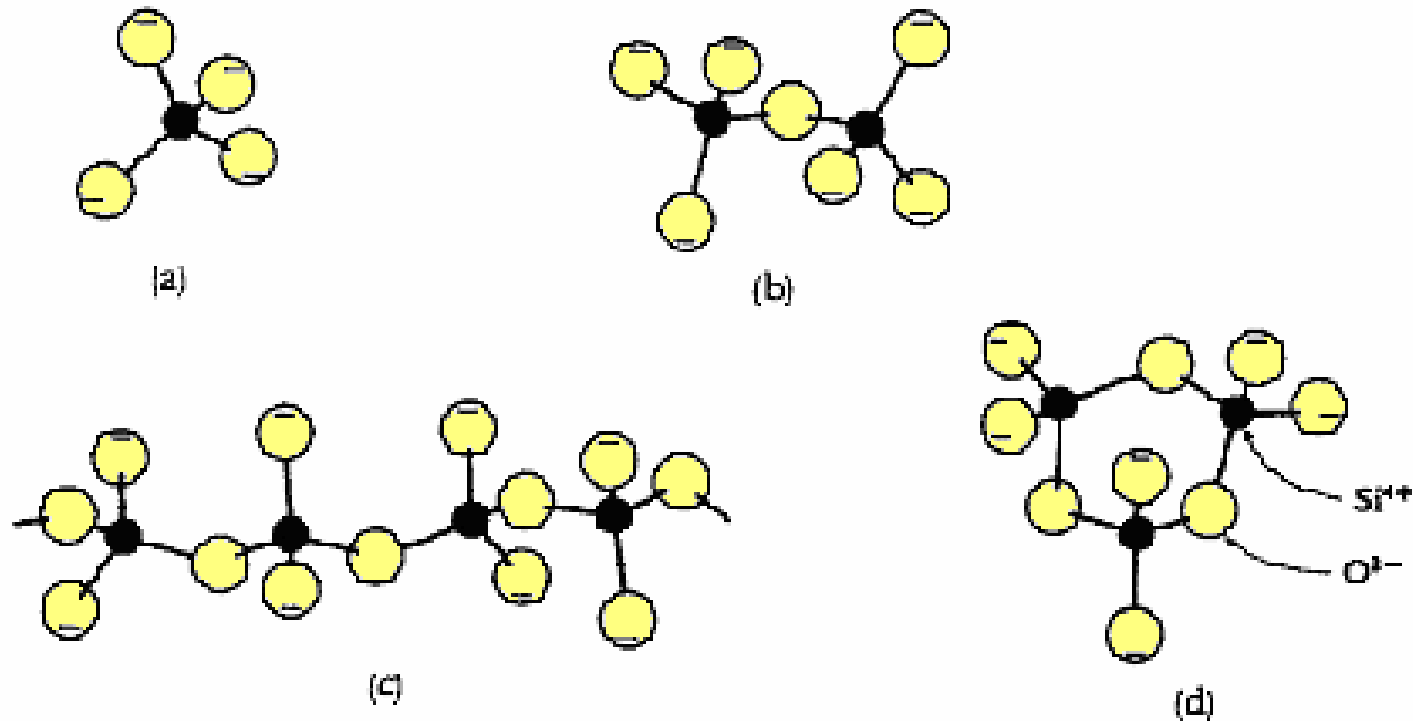


Estructura hexagonal del grafito cristalino



Estructuras de silicato

Las estructuras de silicato están basadas en el tetraedro de sílice. El citado tetraedro, se comporta como un grupo iónico; los iones de oxígeno situados en las esquinas del tetraedro están ligados a otros iones o grupos iónicos para satisfacer el balance de cargas. La Figura 11-8 resume estas estructuras.



Ordenamiento de los tetraedros de sílice. (a) Isla de ortosilicato, (b) Isla de piroxilicato, (c) Cadena y (d) anillo. Los iones positivos son atraídos a los grupos de silicato

Compuestos de silicato. Cuando dos iones Mg^{2+} se encuentran disponibles para combinarse con un tetraedro, se produce un compuesto Mg_2SiO_4 , o forsterita. Los dos iones Mg^{2+} satisfacen los requisitos de carga y equilibran a los iones SiO_4^{4-} .

Los grupos Mg_2SiO_4 producen una estructura cristalina tridimensional. De modo similar, los iones Fe^{2+} pueden combinarse con los tetraedros de sílice para producir Fe_2SiO_4 . El Mg_2SiO_4 y el Fe_2SiO_4 forman una serie de soluciones sólidas conocidas como olivinas u ortosilicatos.

Dos tetraedros de silicato pueden combinarse compartiendo un vértice para producir un doble tetraedro, o un ion $Si_2O_7^{6-}$. Este grupo iónico puede combinarse entonces con otros iones para producir pirosilicato, o sea compuestos de doble tetraedro.

Estructuras de anillo y de cadena. Cuando se comparten dos vértices del tetraedro, se forman anillos y cadenas con la fórmula:

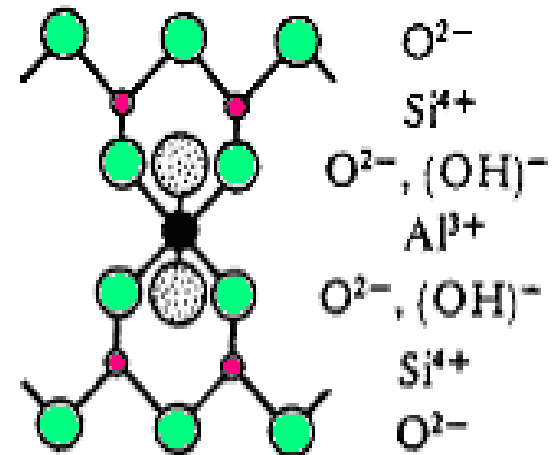
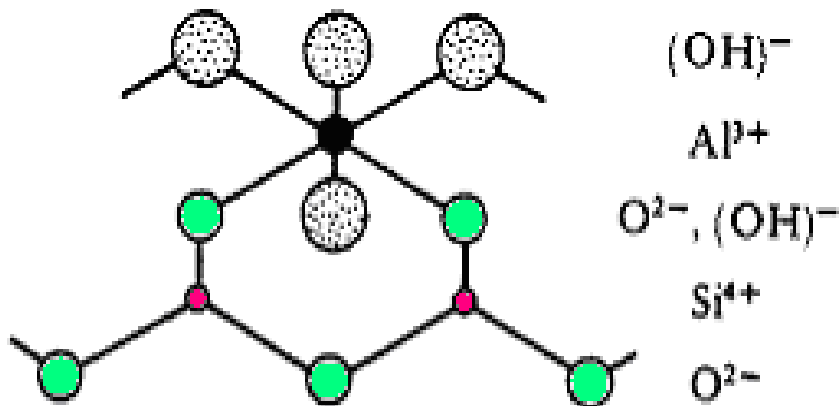


Muchos materiales cerámicos presentan esta estructura de metasilicato. La wolastonita ($CaSiO_3$) está constituida por anillos de Si_3O_9 ; el berilio ($Be_3Al_2Si_6O_{18}$) contiene grandes anillos de Si_6O_{18} ; y la enstatita ($MgSiO_3$) tiene una estructura de cadena.



Estructuras laminares.

Cuando la relación O : Si presenta la fórmula Si_2O_5 , los tetraedros se combinan para formar estructuras laminares, incluyendo la arcilla (Figura 11-9) y la mica. La caolinita, una arcilla común, está compuesta de una lámina de silicato enlazada iónicamente a una lámina compuesta de $\text{AlO}(\text{OH})_2$, produciendo delgadas plaquetas de arcilla con la fórmula $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$. La montmorilonita, o sea $\text{Al}_2(\text{Si}_2\text{O}_5)_2(\text{OH})_2$, contiene dos láminas de silicato emparejadas a una capa central de $\text{AlO}(\text{OH})_2$. Las plaquetas están unidas entre sí por enlaces débiles de Van der Waals.



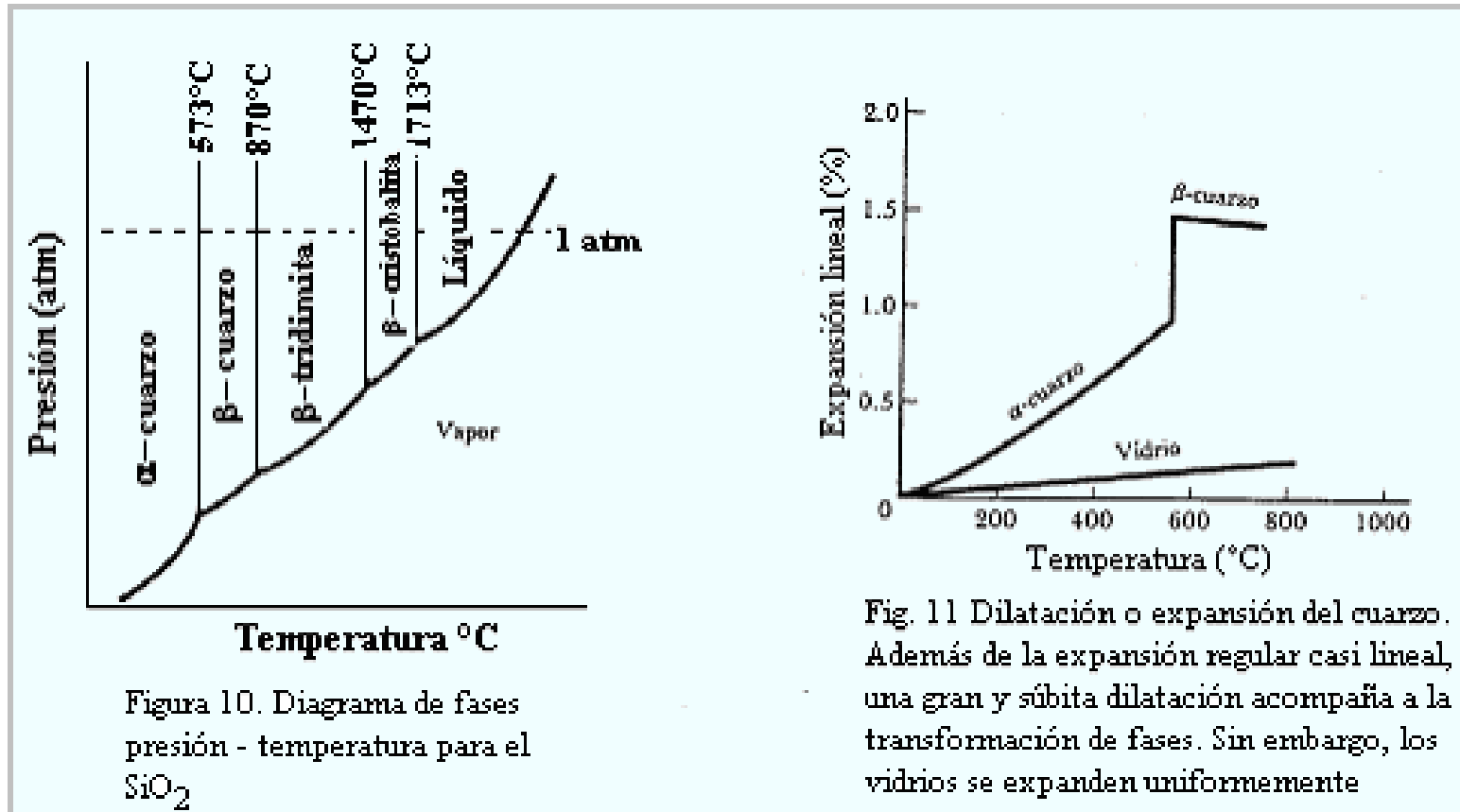
La estructura laminar de los silicatos que conforma la base de las arcillas.

(a) Arcilla caolinita y (b) arcilla montmorillonita



Sílice. Finalmente, cuando se comparten los cuatro vértices del tetraedro, se obtiene la sílice, o SiO_2 . Este material puede existir en muchas formas alotrópicas. Cuando se incrementa la temperatura, la sílice cambia de cuarzo α , a cuarzo β , a tridimita β , a cristobalita β , a líquido. El diagrama de equilibrio presión-temperatura de la Figura 11-10 muestra las formas estables de la sílice.

Hay un cambio brusco en las dimensiones del cristal cerámico durante las transformaciones de fase. Tales variaciones se muestran en la Figura 11-11 para el cuarzo. Altos esfuerzos, e incluso agrietamiento, acompañan a estos grandes cambios volumétricos en la sílice.



DEFECTOS CRISTALINOS



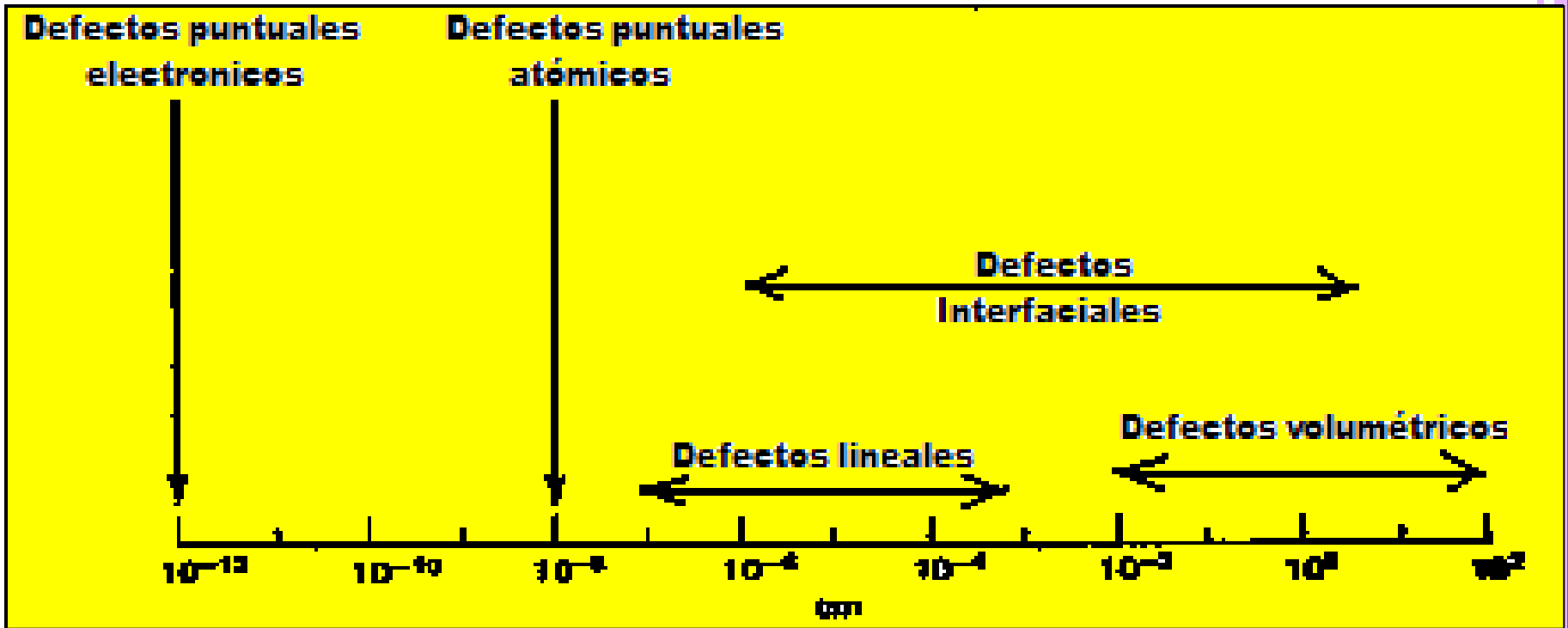
DEFECTOS E IMPERFECCIONES CRISTALINAS

Realmente no existen cristales perfectos sino que contienen varios tipos de imperfecciones y defectos, que afectan a muchas de sus propiedades físicas y mecánicas y también influyen en algunas propiedades de los materiales a nivel de aplicación ingenieril tal como la capacidad de formar aleaciones en frío, la conductividad eléctrica y la corrosión.

1. Imperfecciones adimensionales o *defectos puntuales*;
2. Imperfecciones unidimensionales o *defectos lineales*;
3. Imperfecciones bidimensionales o planares, llamados también *defectos interfaciales*;
4. Imperfecciones tridimensionales o *defectos volumétricos*.

También deben incluirse los defectos macroscópicos tales como fisuras, poros y las inclusiones extrañas.





Intervalos de tamaños para los distintos tipos de defectos cristalinos



DEFECTOS PUNTUALES



VACANCIAS

Constituye el defecto puntual más simple. Es un hueco creado por la pérdida de un átomo que se encontraba en esa posición. Puede producirse durante la solidificación por perturbaciones locales durante el crecimiento de los cristales. También puede producirse por reordenamientos atómicos en el cristal ya formado como consecuencia de la movilidad de los átomos. (Figura 1)

El número de vacancias en equilibrio N_v para una cantidad dada de material, se incrementa con la temperatura de acuerdo a la ecuación:

$$N_v = N e^{-\left(\frac{Q}{KT}\right)}$$

Donde

N_v es el número de vacancias por metro cúbico

N es el número de puntos en la red por metro cúbico

Q es la energía requerida para producir una vacancia (J/átomo)

T es la temperatura en °K

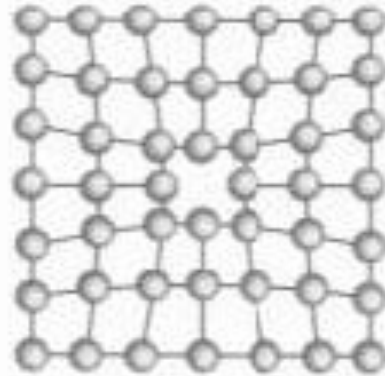
K es la constante de Boltzmann de los gases (1.38×10^{-23} J/átomo°K) ó 8.62×10^{-5} eV/átomo°K

Son las imperfecciones más comunes en los cristales. Se dan hasta una por cada 10000 átomos.

Las vacancias de no equilibrio tienen tendencia a agruparse formando clusters, que forman divacancias o trivacancias.

Las vacancias pueden trasladarse cambiando su posición con sus vecinos.

Este proceso es importante en la migración o difusión de los átomos en el estado sólido, sobre todo a altas temperaturas donde la movilidad de los átomos es mayor



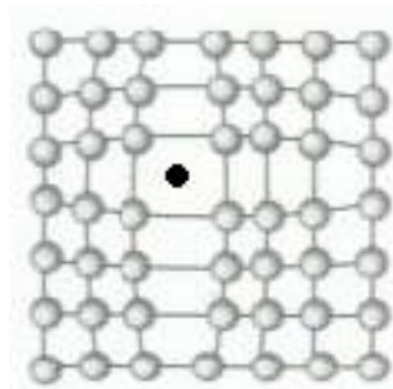
Vacancia



DEFECTOS INTERSTICIALES

Algunas veces, un átomo extra se inserta dentro de la estructura de la red en una posición que normalmente no está ocupada formando un defecto llamado “Defecto intersticial”.

Generalmente este tipo de defecto introduce relativamente grandes distorsiones en los alrededores puesto que normalmente el átomo es sustancialmente más grande que la posición intersticial en la que se sitúa. Consecuentemente la formación de este defecto no es muy probable. Se pueden introducir en una estructura por radiación.

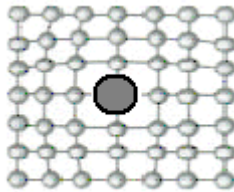


Defecto Intersticial



IMPUREZAS EN SÓLIDOS

Este defecto se introduce cuando un átomo es reemplazado por un átomo diferente. El átomo sustituyente puede ser más grande que el átomo original y en ese caso los átomos alrededor están a compresión ó puede ser más pequeño que el átomo original y en este caso los átomos circundantes estarán a tensión. Este defecto puede presentarse como una impureza o como una adición deliberada en una aleación.



Impurezas o reemplazamientos

Dependiendo de la clase de impureza que se halle en el cristal, de su concentración y de la temperatura se formará en el cristal una SOLUCIÓN SÓLIDA. Cuando se habla de solución sólida hay que hacer claridad sobre algunos términos:

- Solute: Es el elemento o compuesto dentro de la solución sólida, que se encuentra en menor concentración
- Solvente: Es el elemento dentro de la solución sólida, que se encuentra en mayor concentración.

Una solución sólida se forma cuando átomos de soluto se adicionan al material y la estructura cristalina original se mantiene. Se puede asimilar a una solución líquida en la que también los átomos que constituyen las impurezas (solute) están distribuidos al azar y uniformemente dispersos dentro del sólido.

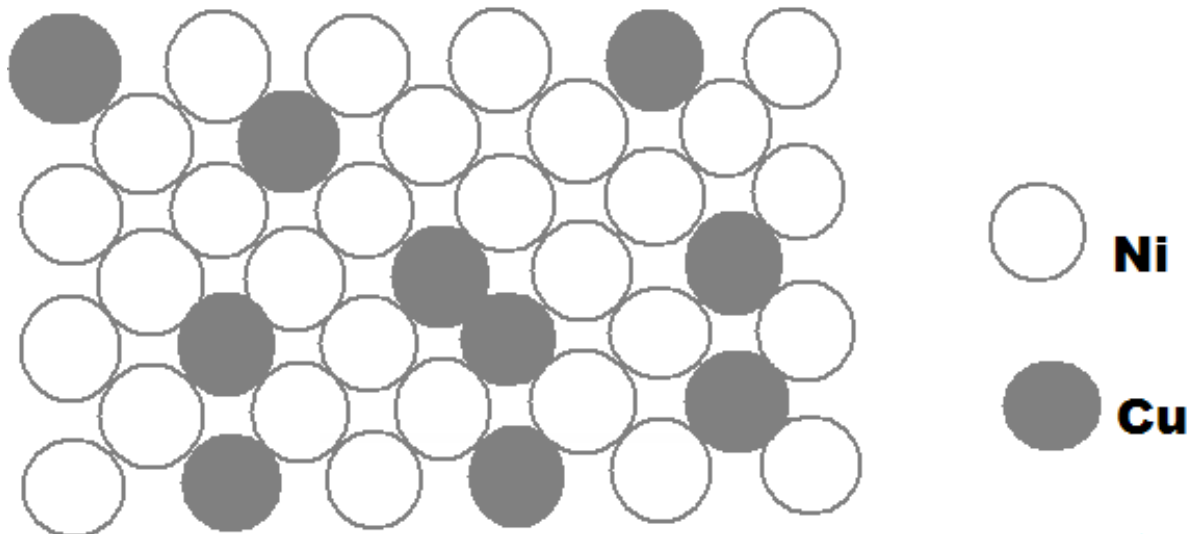
Los defectos puntuales de impurezas dentro de las soluciones sólidas pueden generarse por dos mecanismos:

Sustitución

Aquí el soluto o las impurezas reemplazan a átomos originales. Esto se da cuando los átomos que constituyen el soluto y el solvente cumplen los siguientes requerimientos (Reglas de Hume-Rothery):

- Los radios atómicos no difieran más del 15%
- Las estructuras cristalinas deben ser las mismas
- Las electronegatividades deben ser similares ya que de otra manera reaccionarían y se formarían nuevos compuestos
- Deben tener la misma valencia

Un ejemplo de solución sólida en metales lo constituyen el Cobre y el Níquel.



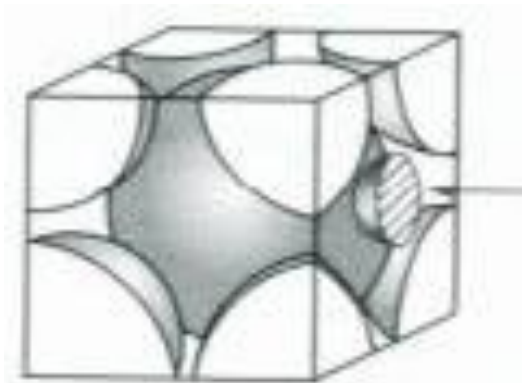
Solución sólida por sustitución de Cobre y Níquel



Intersticial

Aquí los átomos de las impurezas llenan los vacíos o intersticios dentro del material original. En la mayoría de los materiales metálicos el empaquetamiento atómico es alto y los intersticios son pequeños.

Consecuentemente los diámetros de los átomos que constituyen las impurezas intersticiales deben ser sustancialmente más pequeñas que los del material original, razón por la cual este defecto es mucho menos común. Un ejemplo de este tipo de impureza por sustitución lo constituyen el carbón y el hierro. En una solución sólida de estos dos elementos, el carbón puede sustituir al hierro en no más del 2%.



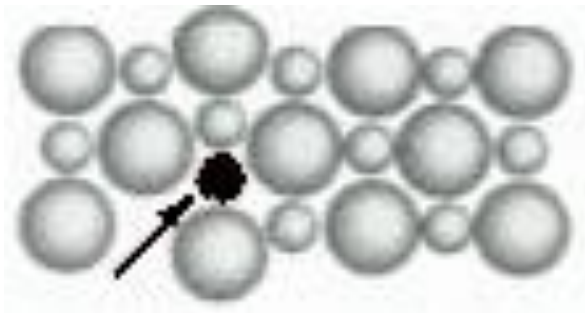
Impurezas intersticiales de Carbón en hierro



Otros defectos puntuales importantes son:

DEFECTO FRENKEL

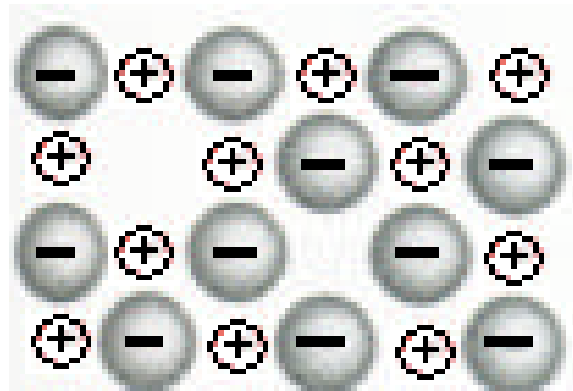
Es una imperfección combinada Vacancia – Defecto intersticial. Ocurre cuando un ión salta de un punto normal dentro de la red a un sitio intersticial dejando entonces una vacancia.



Defecto Frenkel

DEFECTO SCHOTTKY

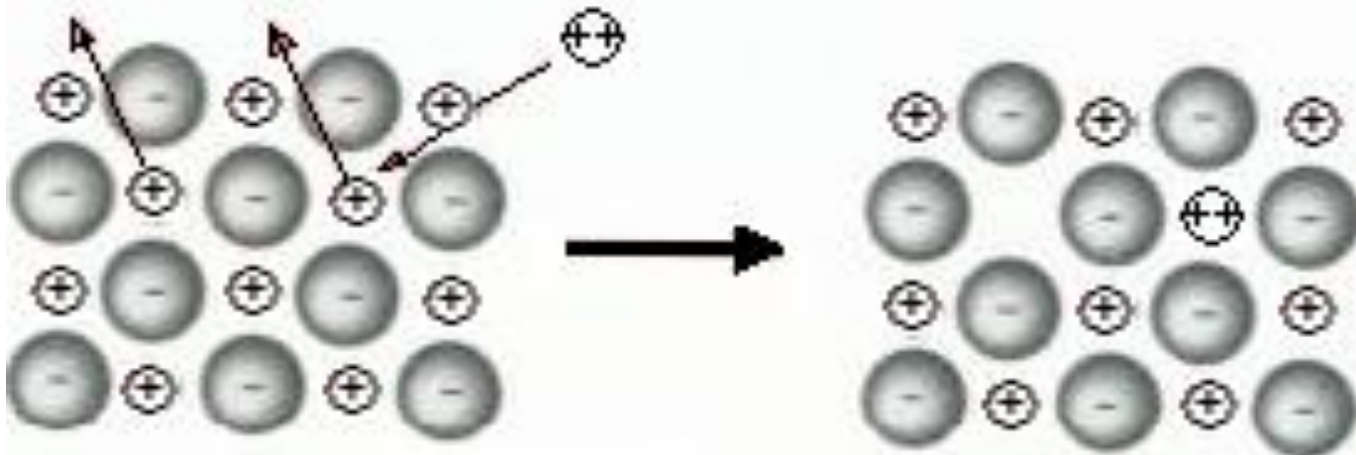
Es un par de vacancias en un material con enlaces iónicos. Para mantener la neutralidad, deben perderse de la red tanto un catión como un anión.



Defecto Schottky

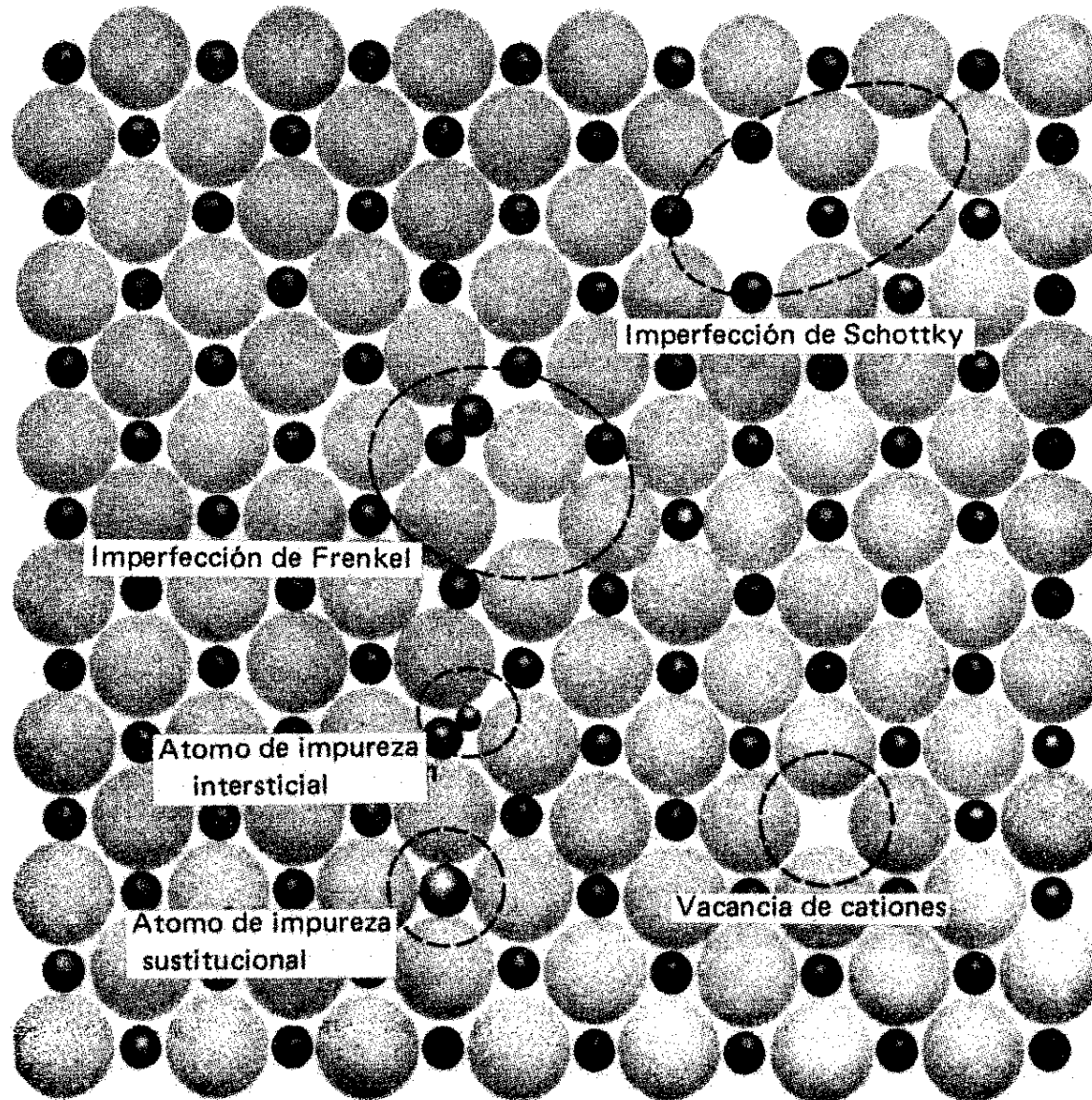


Otro defecto puntual importante ocurre cuando un ión de una carga reemplaza otro ión de diferente carga. Por ejemplo un ión de valencia +2 reemplaza a un ión de valencia +1. En este caso una carga extra positiva se introduce dentro de la estructura. Para mantener un balance de carga, se debe crear una vacancia de una carga positiva (Enlaces iónicos).



Defecto por reemplazo por iones de diferente carga





Tipos de defectos puntuales en una red iónica



DEFECTOS LINEALES



DISLOCACIONES

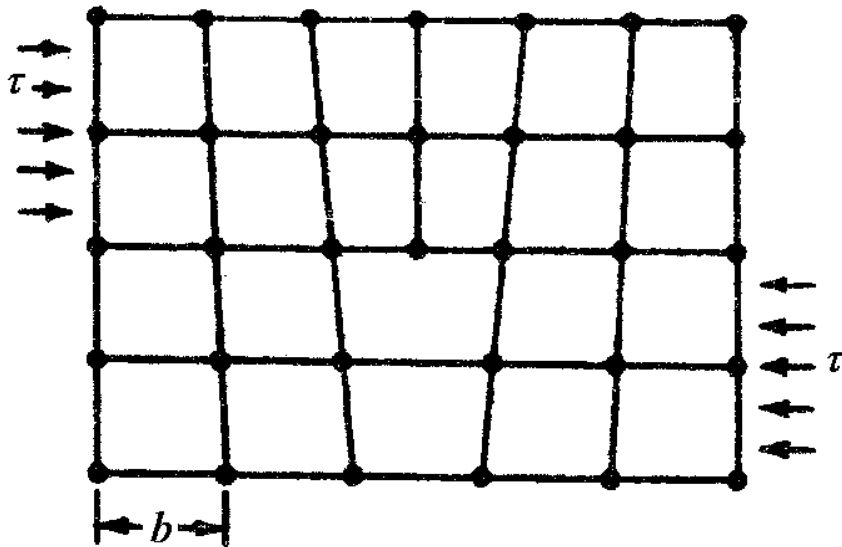


DISLOCACIÓN DE BORDE.

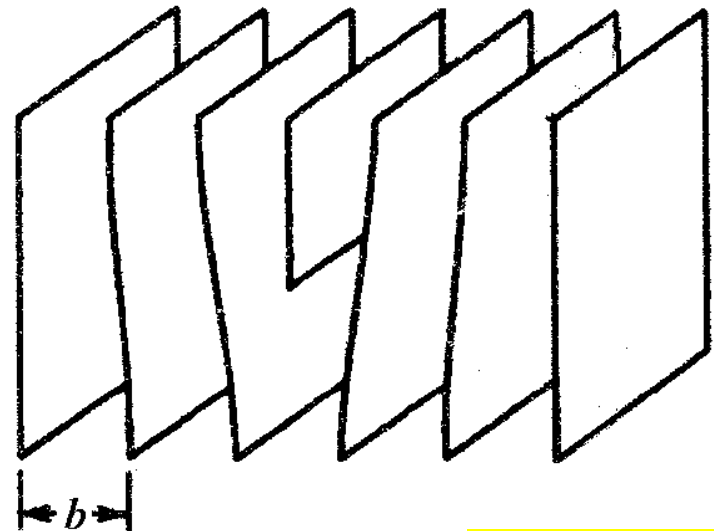
La dislocación de borde puede visualizarse muy fácilmente como un medio plano extra de átomos en una retícula. Esto se muestra en dos dimensiones en la figura *a* y en tres dimensiones en la figura *b*.

A la dislocación se le llama defecto lineal debido a que la localización de los puntos defectuosos producidos en la retícula por la dislocación se halla a lo largo de una línea. Esta línea corre a lo largo de la parte media del medio plano extra mostrado en la figura *b*.

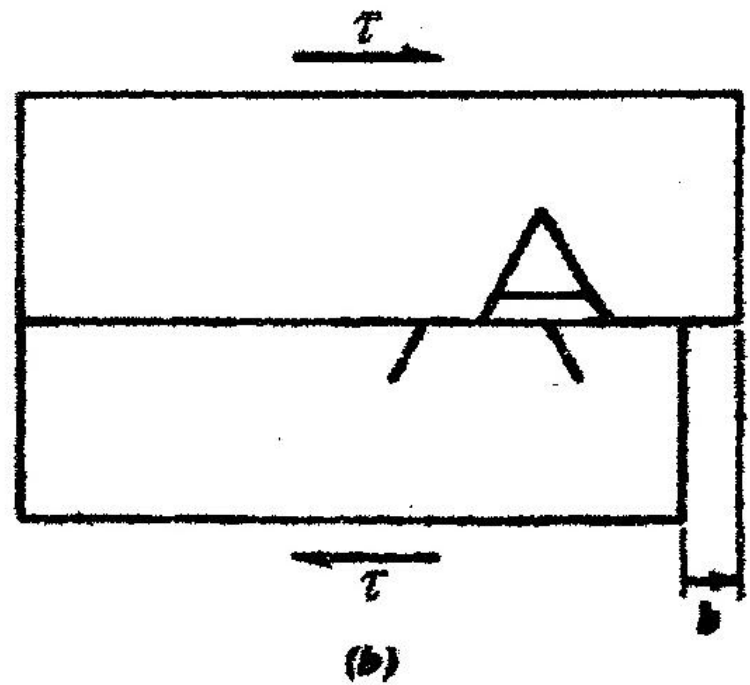
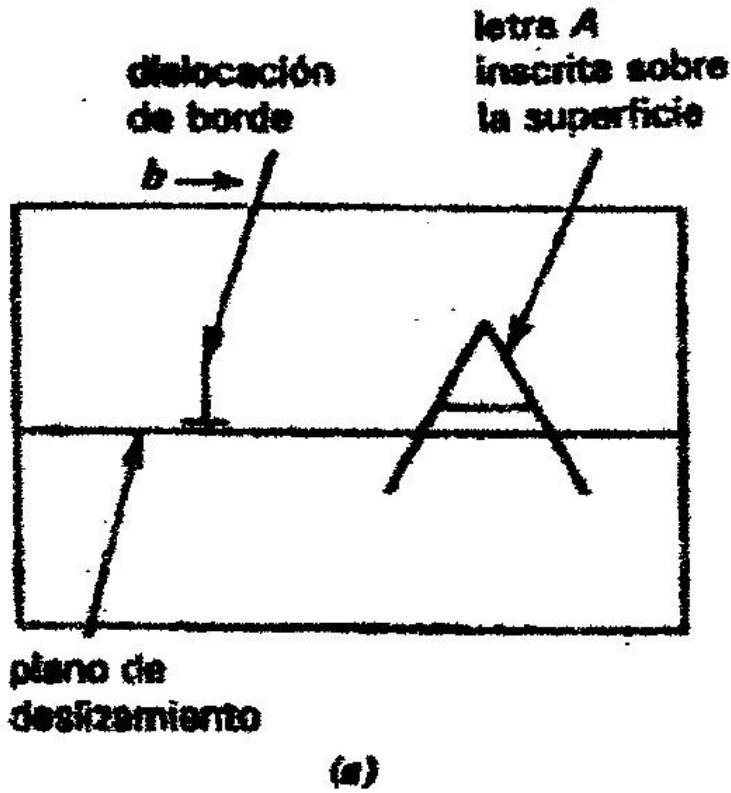
Si se aplica un esfuerzo cortante τ a un cristal que contiene una dislocación, como se muestra en la figura *a*, el medio plano extra de átomos es empujado hacia la derecha hasta que por último emerge sobre la superficie formando el principio de una línea de deslizamiento, como se ve en la figura siguiente



(a)



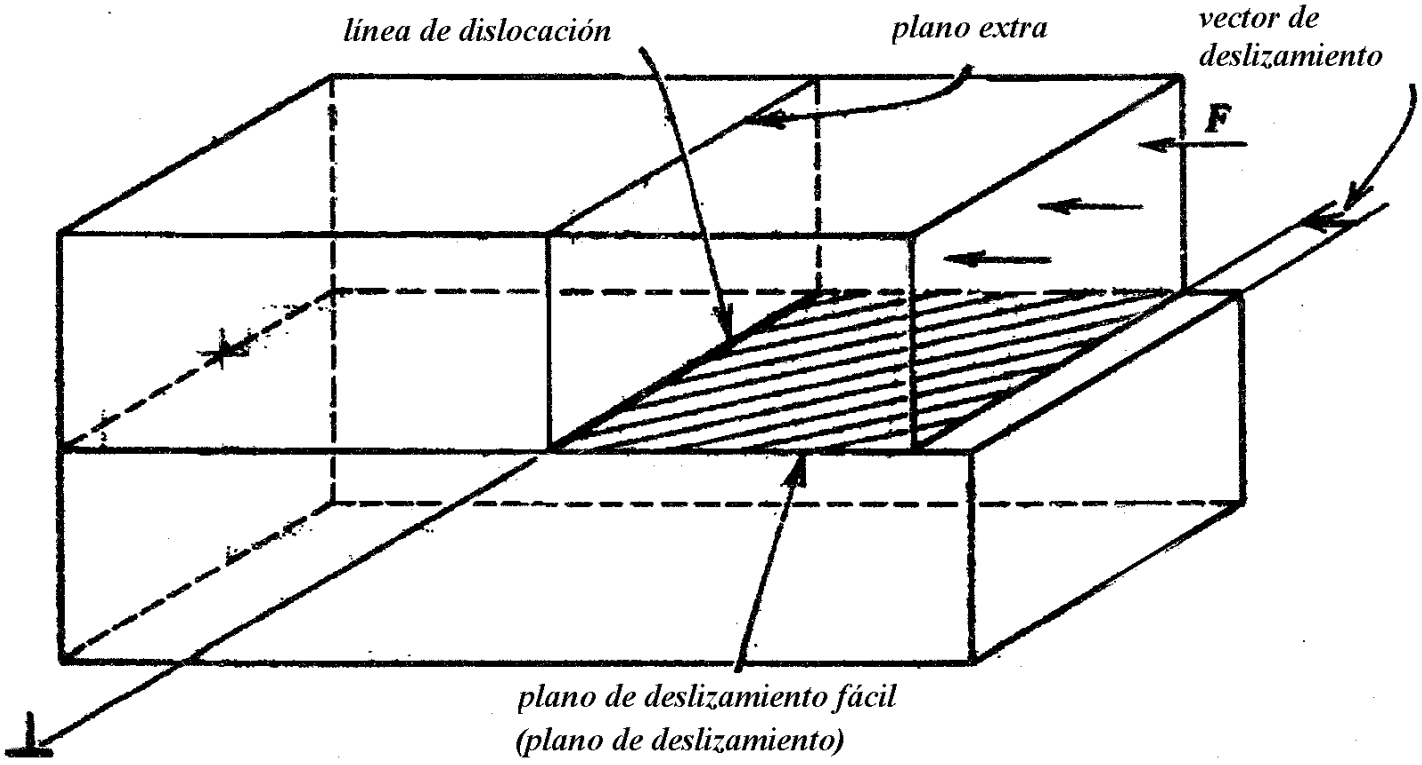
(b)



Desplazamiento relativo de retícula producido por el movimiento de deslizamiento de una dislocación de borde.



Ahora considérese lo siguiente. Supóngase que se aplica una fuerza a la mitad superior del lado derecho del monocristal que se muestra en la figura. La fuerza hace que los átomos sobre la superficie del lado derecho se deslicen hacia la izquierda por un espaciamiento atómico y el movimiento se muestra por el vector de deslizamiento en la figura, Debido a que los átomos sobre la superficie del lado izquierdo no se han desplazado hacia la izquierda, este movimiento debe necesariamente generar un medio plano extra de átomos como se muestra en la figura.



Dislocación de borde



Considérese las siguientes definiciones:

Línea de dislocación. La línea que va a lo largo de aquel borde del plano extra de átomos que termina dentro del cristal.

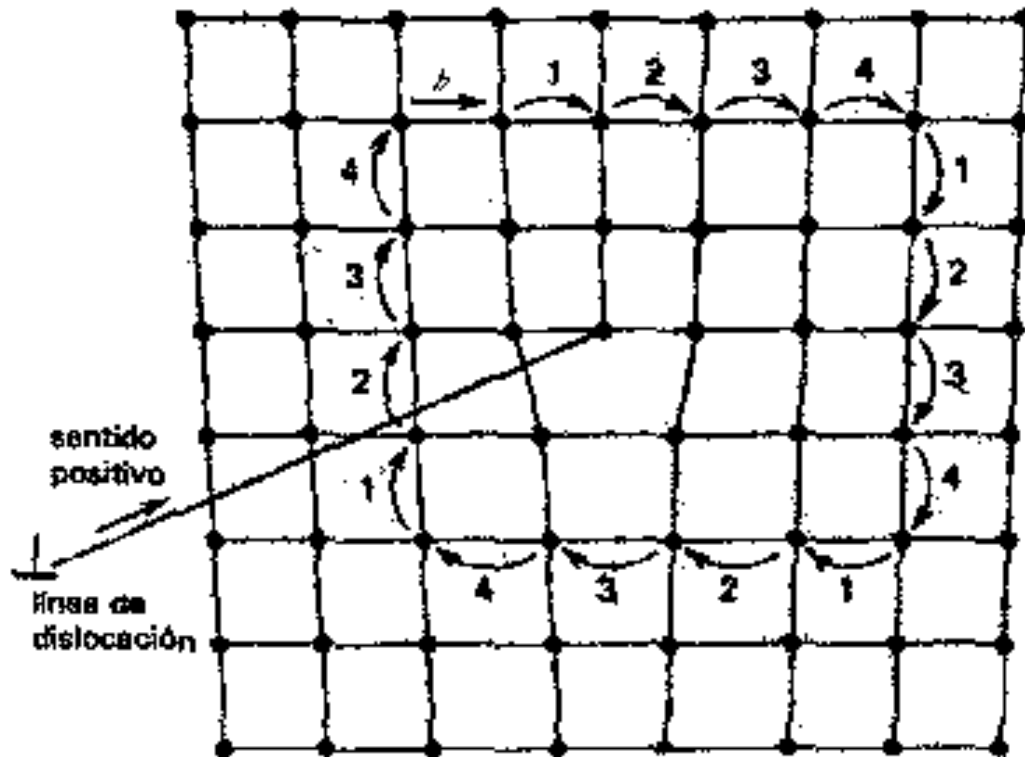
Plano de deslizamiento. El plano definido por la línea de dislocación y el vector de deslizamiento. Si la dislocación se mueve en la dirección del vector de deslizamiento, se dice que se mueve propiamente por deslizamiento, y la línea de dislocación se mueve a lo largo del plano de deslizamiento,

Símbolo. Las dislocaciones de borde se simbolizan convenientemente con un signo perpendicular, \perp . Cuando el signo apunta hacia arriba \perp , el plano extra de átomos está sobre el plano de deslizamiento y a la dislocación se le llama positiva. Cuando el signo apunta hacia abajo, \top el plano extra está bajo el plano de deslizamiento y la dislocación es negativa.



Vector de deslizamiento. El vector de deslizamiento se llama generalmente vector de Burgers y se define formalmente como sigue:

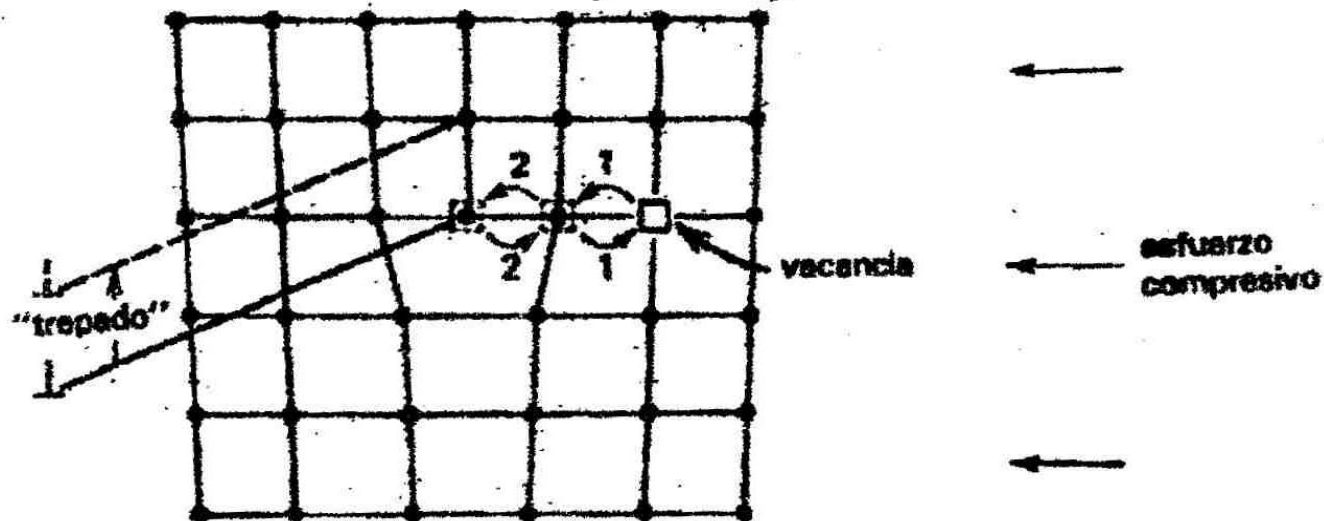
- A. Defínase una dirección positiva a lo largo de la línea de dislocación. Esta dirección se escoge arbitrariamente.
- B. Constrúyase un plano perpendicular a la línea de dislocación, como el de la figura.
- C. Trácese un camino alrededor de la línea de dislocación en este plano moviendo n vectores de retícula en cada una de las cuatro direcciones mutuamente perpendiculares. Aváncese en sentido de las manecillas del reloj mientras se ve abajo el sentido positivo de la línea de dislocación. Esto se llama frecuentemente circuito de Burgers.
- D. Si este camino no cierra, indica una dislocación. El vector de Burgers, b , es el vector necesario para lograr el cierre, el vector de Burgers es igual al vector de deslizamiento.



Circuito de Burgers para una dislocación de borde.

Como se mencionó anteriormente, el movimiento de la dislocación en la dirección del vector de Burgers se llama movimiento por deslizamiento. Cuando la línea de dislocación se mueve en ángulos rectos con el vector de Burgers, el movimiento se llama trepado de dislocación.

Considerando la figura, estará claro que el movimiento de la línea normal al vector de deslizamiento hará que el medio plano extra se haga más y más corto. La vacancia de la red emigra a la parte baja del plano extra de átomos y al hacerla provoca que dicho plano se mueva hacia arriba un vector de retícula. Nótese que para mover el plano extra de átomos completo hacia arriba, una fila completa de vacancias debe emigrar hacia la línea de dislocación.



- El movimiento de dislocación que requiere el movimiento de átomos y vacancias se llama movimiento no conservador. De aquí que el movimiento de trepado de las dislocaciones de borde es no conservador y el movimiento por deslizamiento es conservador.
- El movimiento de trepado requiere más energía que el movimiento por deslizamiento debido a la migración de vacancias requerida.
- El movimiento de trepado que reduce el tamaño del medio plano se llama trepado positivo, mientras que el movimiento que incrementa su tamaño se llama trepado negativo.
- El trepado positivo hace que las vacancias se anulen, mientras que el trepado negativo hace que se generen vacancias.
- El movimiento de trepado puede ser ayudado por los esfuerzos. Considérese por ejemplo la aplicación del esfuerzo compresivo a uno u otro lado de la figura 15. Este esfuerzo tiende a comprimir la dislocación empujándola hacia arriba. En realidad, esto se lleva incitando el movimiento de las vacancias hacia la línea de dislocación. Por lo tanto, un esfuerzo de compresión provoca un trepado positivo y una fuerza de tensión causa un trepado negativo.

El deslizamiento de la dislocación hace que los átomos de un lado del plano de deslizamiento se desplacen un vector de Burgers con relación a los átomos del lado opuesto del plano de deslizamiento



Resumen de algunas de las propiedades más significativas de la dislocación de borde

1. La dislocación de borde puede visualizarse como un medio plano extra de átomos.
2. El vector de Burgers es perpendicular a la línea de dislocación.
3. El plano de deslizamiento se define por la línea de dislocación y el vector de Burgers
4. El movimiento por deslizamiento hace que los átomos sobre el plano de deslizamiento se desplacen un vector de Burgers con relación a los átomos bajo el plano de deslizamiento.
5. El movimiento de trepado ocurre cuando cambia el tamaño del medio plano extra y es acompañado por generación o aniquilación de vacancias.



DISLOCACIÓN DE TORNILLO

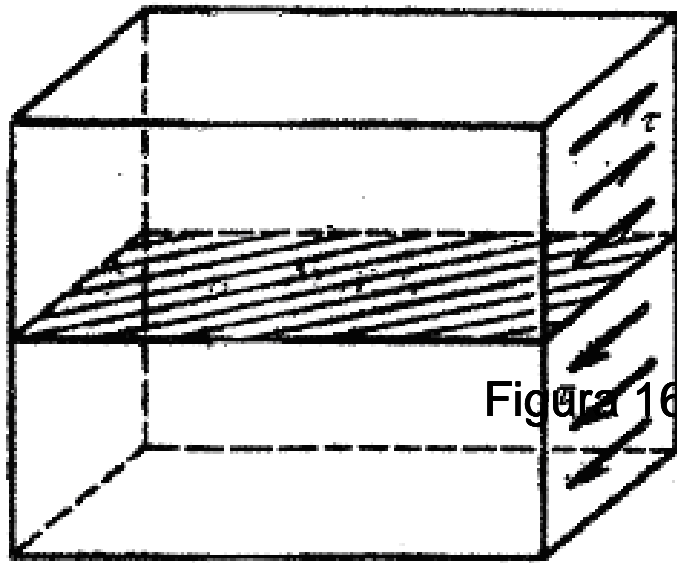


Hay un segundo tipo fundamental de dislocación, la dislocación de tomillo, la cuál es más difícil de visualizar geoméricamente. Supóngase que se tomase una placa y se le aplicase un esfuerzo cortante en el extremo como se muestra en la figura 20. Este esfuerzo cortante podría hacer que la placa se desgarrase en forma muy parecida a como se rompe un pedazo de papel a la mitad, según se ve en la figura 20b. El desplazamiento mostrado en la figura anterior es una representación de la geometría de una dislocación de tomillo.

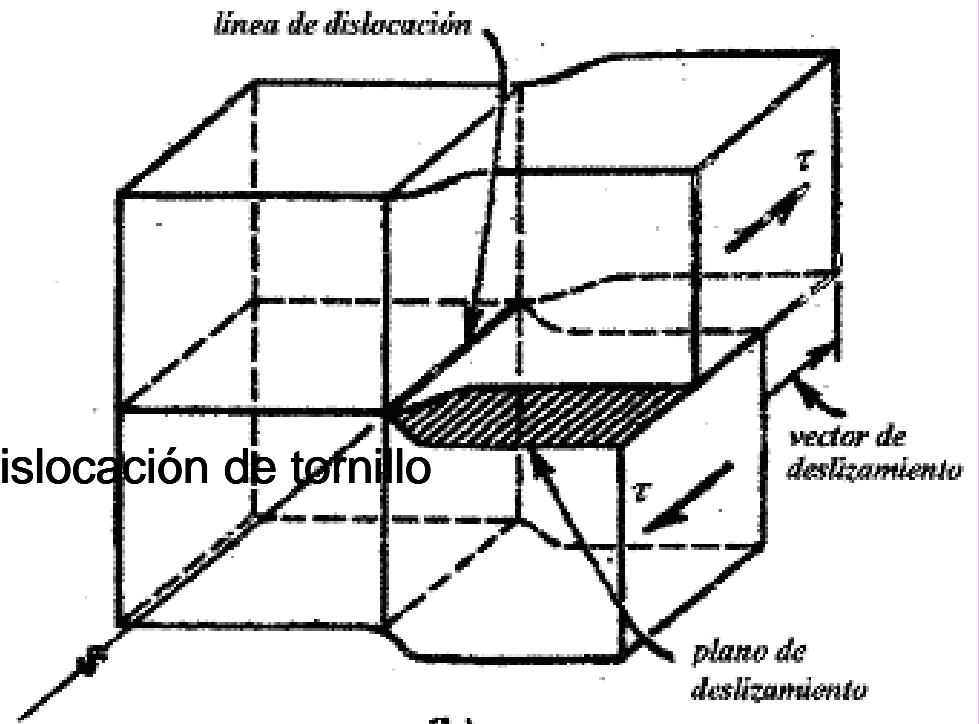
Nótese que la mitad superior del bloque se mueve (se disloca) con respecto a la mitad inferior por un vector de deslizamiento fijo a través de algún plano de deslizamiento. La línea de la dislocación de tomillo se sitúa en el borde principal de la alteración del bloque y es paralela al vector de deslizamiento. La dislocación de tomillo se simboliza algunas veces con S 'entre la línea, como se muestra en la figura 20b. En la figura 20 no se puede apreciar claramente porqué la dislocación se llama de tomillo.



Figura 20



(a)



(b)

Figura 16. La dislocación de tornillo

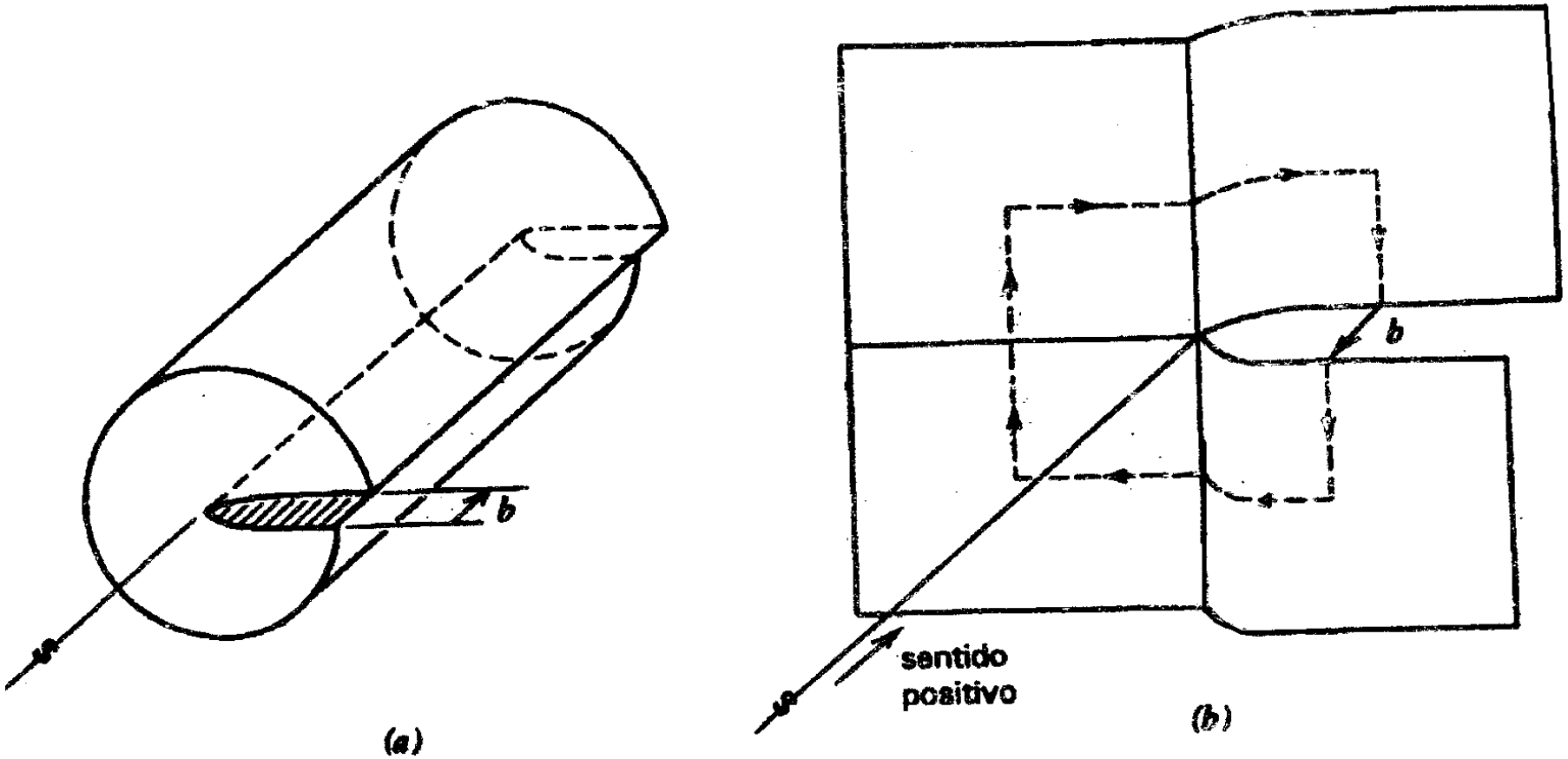
La dislocación de tornillo



La figura 21a muestra un cilindro con una dislocación de tornillo oprimiendo su centro. Los planos del cilindro perpendiculares a su eje y espaciado una distancia b se habrán conectado entre sí para formar una hélice como un resultado del desplazamiento de la dislocación, o sea, una rosca de tornillo.



Figura 21



- a) El desplazamiento helicoidal producido por una dislocación de tornillo
- b) Un circuito de Burgers para una dislocación de tornillo.



El vector de Burgers (vector de deslizamiento) se define como se hizo para las dislocaciones de borde. Esto puede ilustrarse muy bien utilizando la cara frontal del cristal de la figura 20 como el plano perpendicular a la línea de dislocación. La figura 21b muestra el circuito de Burgers en este plano en sentido de las manecillas del reloj mirando hacia abajo el sentido positivo de la línea de dislocación. El vector de Burgers es paralelo a la línea que apunta hacia el observador. Nótese que mirando abajo el sentido positivo de la línea de dislocación, un movimiento en sentido de las manecillas del reloj sobre los planos perpendiculares a la línea provoca un avance de alejamiento desde el observador. Por ello a la dislocación de la figura 21 se le llama a veces dislocación de tornillo derecho.

Para la convención de sentido de las manecillas del reloj, del circuito de Burgers, se tiene:

Dislocación de tornillo derecho: el vector de Burgers apunta en el sentido negativo de la línea.

Dislocación de tornillo izquierdo: el vector de Burgers apunta en el sentido positivo de la línea.

Las dislocaciones de tornillo derecho y de tornillo izquierdo son de sentido opuesto, y en forma similar las dislocaciones de borde positivas y negativas son de sentido opuesto.



Se enlistan ahora algunas propiedades de la dislocación de tomillo.

1. El vector de Burgers es paralelo a la línea de dislocación. Por lo tanto, el plano de deslizamiento no se especifica al especificarse la línea de dislocación y el vector b , como ocurre con una dislocación de borde.
2. El movimiento por deslizamiento hace que la línea de dislocación se mueva en ángulos rectos con la dirección de deslizamiento. Desde luego, el movimiento de la línea es en ángulos rectos con el vector de esfuerzos y el deslizamiento producido por el esfuerzo.
3. No hay forma de visualizar esta dislocación como un plano extra de átomos.
4. El paso de la línea de dislocación causa un movimiento de átomos a través del plano de deslizamiento por un vector b de uno con relación a otro



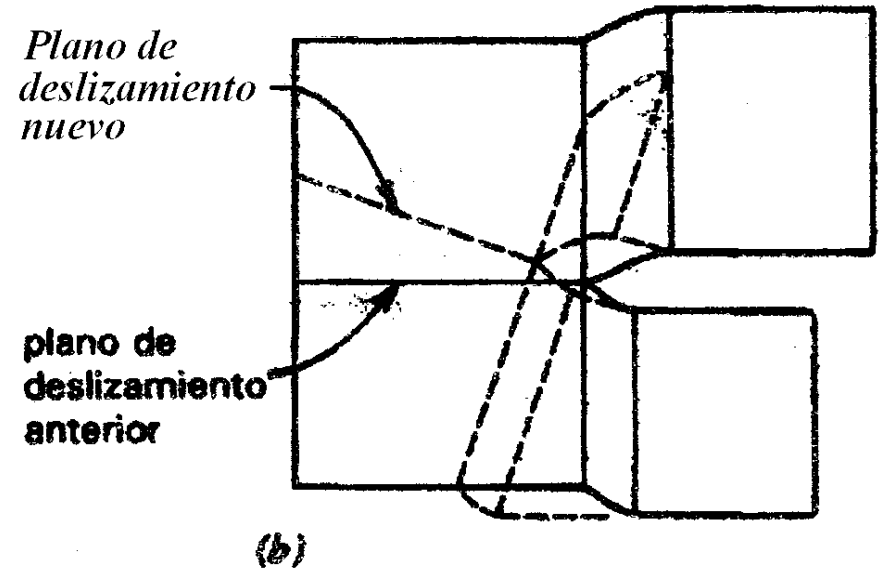
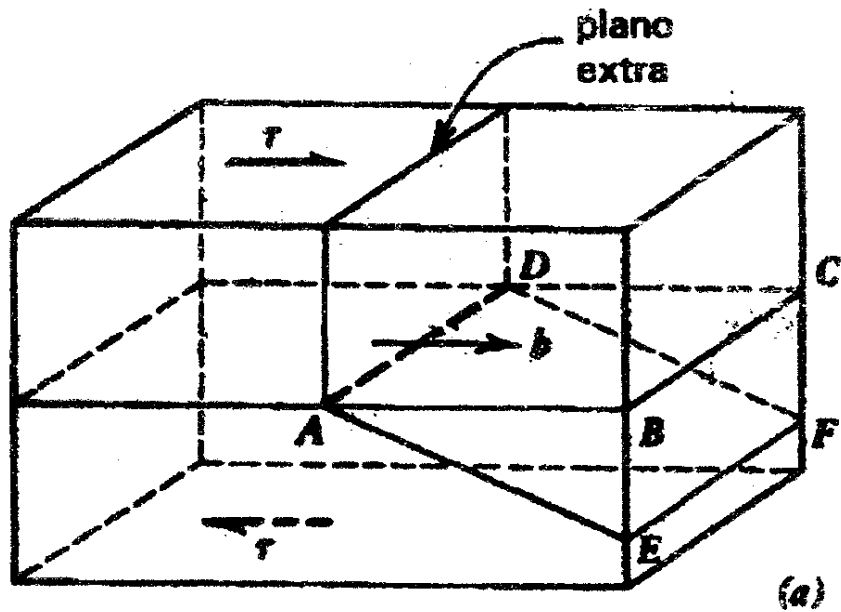
Una de las diferencias más significativas entre una dislocación de borde y una de tornillo se da en el punto 1 anterior. La figura 22a muestra una dislocación de borde moviéndose hacia la derecha a lo largo del plano de deslizamiento A-B-C-D. Supóngase ahora que esta dislocación fuese a cambiar su plano de deslizamiento a A-E-F-D. El movimiento de deslizamiento a lo largo de este nuevo plano de deslizamiento requeriría de girar el plano extra para hacerla perpendicular al nuevo plano de deslizamiento.

Esta rotación a su vez requeriría difusión de los átomos y desde luego sería lenta y necesitaría un gasto de energía relativamente alto.

Por consiguiente, el movimiento de deslizamiento definido por su línea y el vector b . Las dislocaciones de tornillo no implican un plano extra de átomos y, por lo tanto, no hay restricción inherente para la localización de sus planos de deslizamiento.



Figura 22



- Un cambio de deslizamiento para:
- a) una dislocación de borde y
 - b) una dislocación de tornillo



La figura 22b en un intento de mostrar las implicaciones en el cambio del plano de deslizamiento para una dislocación de tomillo. Supóngase que una dislocación de borde que se mueve a lo largo de algún plano de deslizamiento queda anclada.

El incremento del esfuerzo de corte puede causar movimiento continuo de la dislocación, ya sea venciendo el esfuerzo de anclaje o provocando trepado; ambos procesos requieren mucha energía.

Sin embargo, si la dislocación fuese una dislocación de tomillo pura, quizá el movimiento de deslizamiento continuo podría ocurrir sobre un plano de deslizamiento intersecante, con un gasto de energía considerablemente menor, ya que el movimiento de la dislocación de tomillo no está restringido a su plano de deslizamiento.



En un punto particularmente interesante la deformación macroscópica producida por el movimiento de la dislocación; esto se ilustra muy bien en la figura 23.

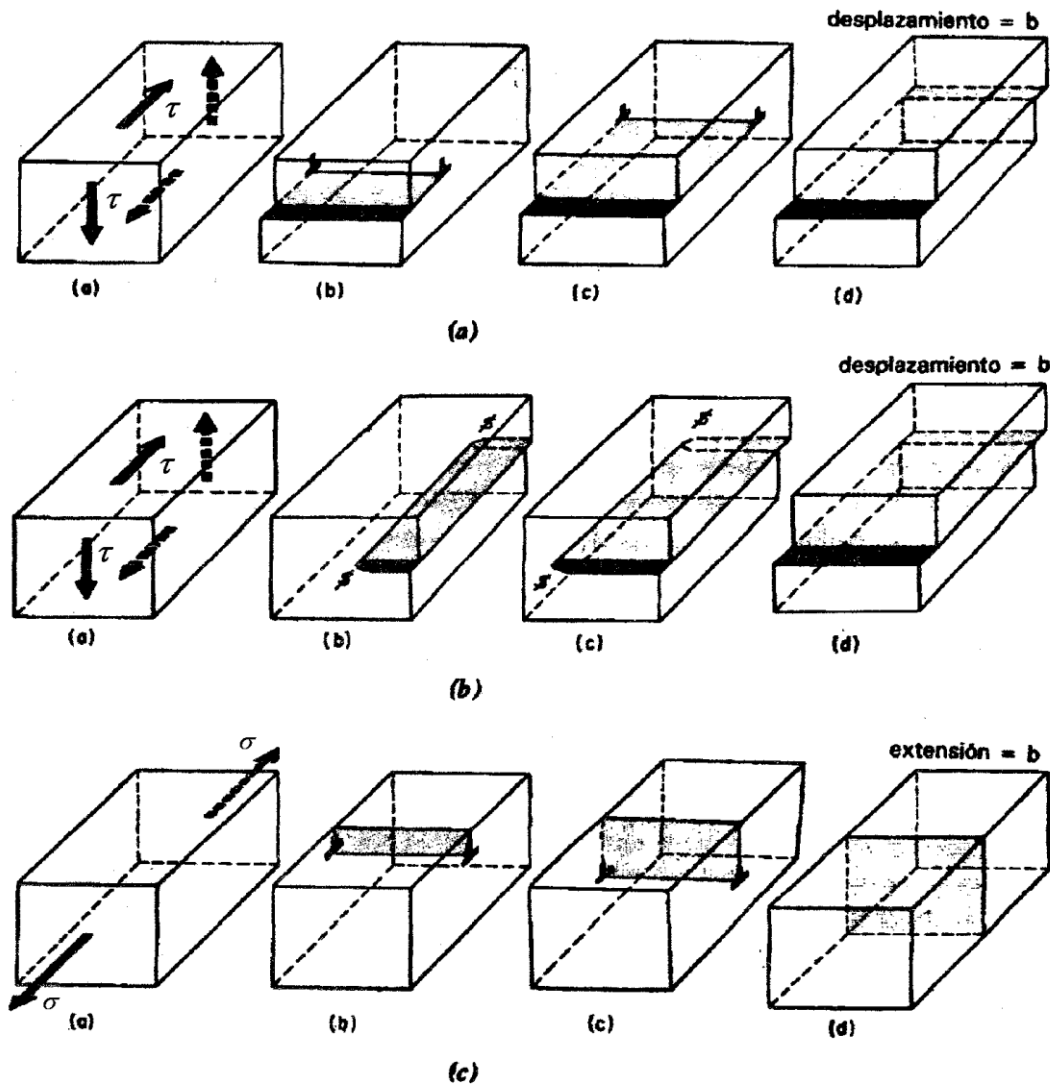
El esfuerzo de corte y la deformación final en a) y b) son idénticos, pero nótese que la línea se mueve en la dirección del par de esfuerzos en a) y en ángulos rectos con el mismo en b).

También nótese que el trepado de las dislocaciones de borde produce un tipo de deformación diferente,

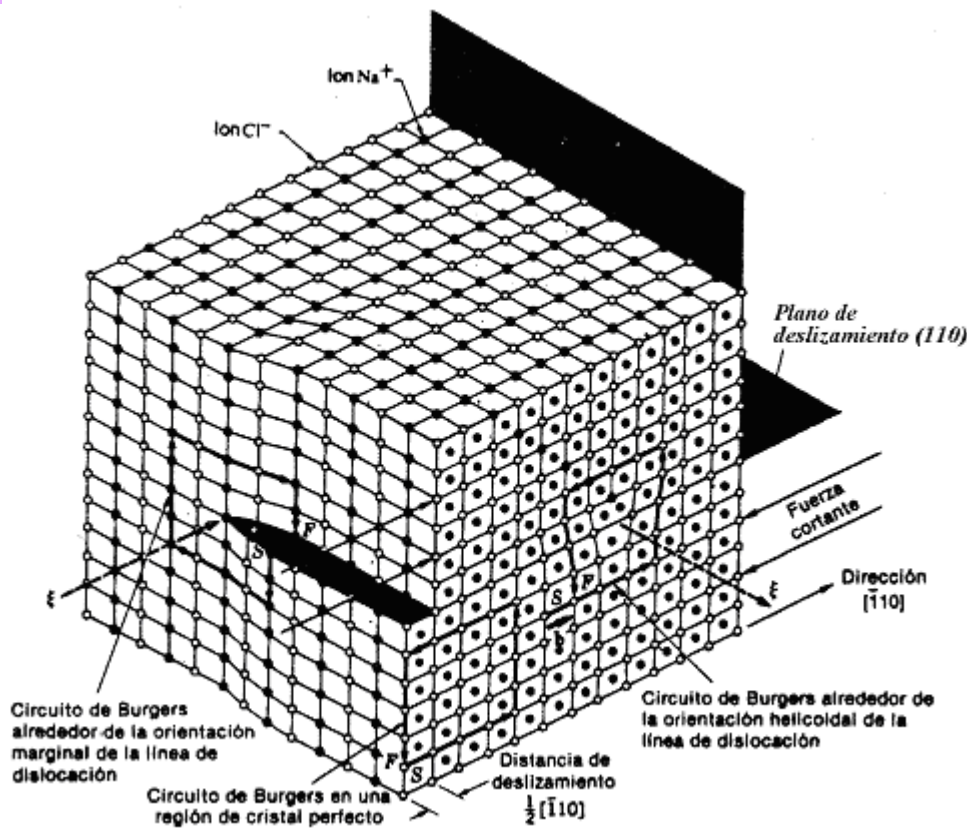
No hay movimiento de trepado para las dislocaciones de tomillo.



Figura 23



- a) Deformación macroscópica por deslizamiento de dislocación de borde
- b) Deformación macroscópica por deslizamiento de dislocación de tornillo
- c) Deformación macroscópica por trepado de dislocación de borde



b) La dirección de la línea de dislocación en un punto la define el vector unitario, ξ , tangente a la línea.



c) Diagrama de las líneas de dislocación en función de su orientación con respecto al vector de Burgers.

Esquemas de los procedimientos para describir dislocaciones mediante líneas de dislocación y vectores de Burgers.

Este ejemplo es una dislocación perfecta que forma el límite de una región de deslizamiento plástico en un cristal con la estructura cristalina del NaCl

Defectos Interfaciales



Los defectos interfaciales son fronteras que tienen dos dimensiones y están normalmente separan regiones de los materiales que tienen diferentes estructuras cristalinas y/o orientaciones cristalográficas. Estas imperfecciones incluyen superficies externas, límite de grano

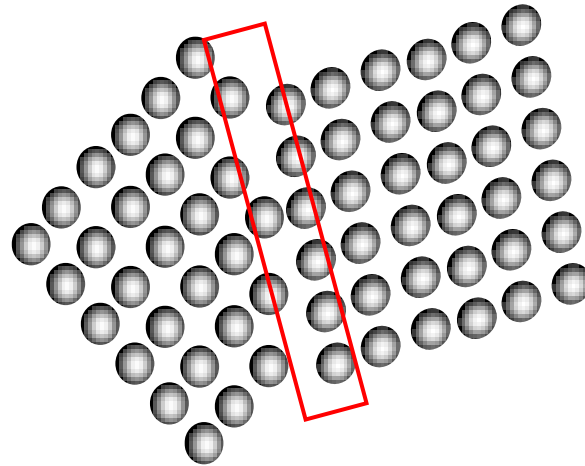
Superficies Externas

Uno de los límites más evidentes es la superficie externa del material, la cual es considerada como una imperfección ya que representa una frontera a lo largo de la estructura cristalina. Los átomos superficiales no se encuentran unidos a un número máximo de átomos, por lo que tienen una energía de estado más alta que los átomos que se encuentran en posiciones interiores. Para reducir esta energía, los materiales tienden a minimizar, la energía superficial. Por ejemplo, los líquidos toman una forma que les permite tener un área mínima (las gotas tiene una forma esférica). Claro que esto no sucede en los sólidos ya que mecánicamente son rígidos.



Límites de Grano

Otro defecto interfacial es el límite de grano, el cual separa dos granos o cristales que tienen diferente orientación cristalográfica en materiales policristalinos. Dentro de la región del límite, el cual tiene un tamaño de varias distancias atómicas, hay un desplazamiento atómico dentro de la orientación cristalina de un grano con respecto al grano adyacente, Figura



Representación esquemática donde se muestran los límites de grano y las posiciones de los átomos adyacentes



Se pueden presentar varias posibilidades dentro las alineaciones cristalográficas de los límites de grano, cuando la desalineación es pequeña se dice que es un límite de grano de bajo ángulo. Estos límites se pueden describir en términos de dislocaciones que se encuentran alineados de una manera.

No todos los átomos están unidos a otros átomos a lo largo de la frontera, y en consecuencia hay una energía en el límite de grano similar a la descrita en el caso de límite superficial. La magnitud de la energía es función del ángulo de orientación, siendo más grande para ángulos más grandes. Los límites de granos son químicamente más reactivos que los granos mismos como consecuencia de esta energía en el límite. Además, las impurezas de átomos segregan preferentemente a los límites de grano debido a su alta energía de estado. La energía total interfacial es más baja en materiales grandes o de grano grueso, que en aquellos de grano fino, ya que hay menos límites de grano. Los granos crecen a elevadas temperaturas para reducir su energía en los límites.

