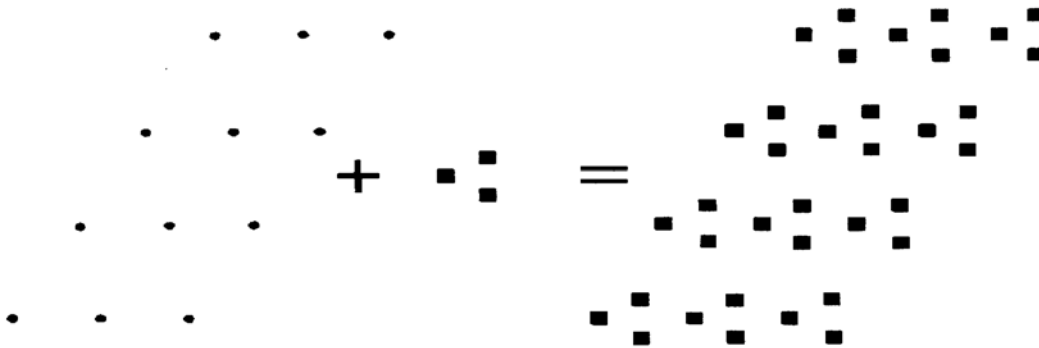


## CAPÍTULO 18: SÓLIDOS CRISTALINOS

### 18.1. INTRODUCCIÓN

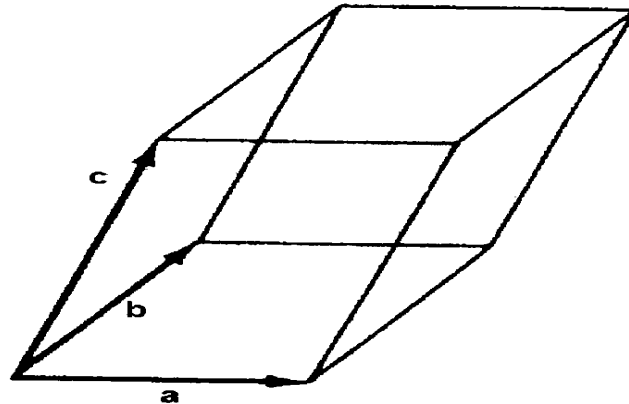
El hecho que los sólidos cristalinos tengan un orden de largo alcance requiere que cada uno de los átomos o moléculas, cualquiera que sea la unidad base del material, deben tener idénticos alrededores dentro del sólido.

Un modo simple de interpretar la estructura cristalina es considerar que ella consiste en un arreglo tridimensional de puntos en el espacio (red de puntos), donde cada punto de la red tiene idénticos alrededores. Asociados con cada uno de estos puntos de la red hay un solo átomo o idénticos grupos de átomos, dependiendo del sólido considerado. Hay sólo 14 modos diferentes de arreglar puntos de red en el espacio de tal forma que cada punto tenga idénticos alrededores. Así, cada uno de los miles de materiales cristalinos se puede describir por uno de estos arreglos de puntos más el grupo de átomos asociado. El tamaño y la complejidad del grupo de átomos varía, pues para la mayoría de los materiales el grupo consiste sólo de unos pocos átomos. La fig. 3 ilustra como la red de puntos es combinada con un grupo de átomos para generar un arreglo periódico de átomos.



**Figura 1:** Red de puntos + grupos de átomos = Arreglo periódico de átomos

Las 14 diferentes redes de puntos se conocen como "redes de Bravais". Ellas son descritas con mayor facilidad por medio de la "celdilla unitaria" o pequeño paralelepípedo que representa la simetría de toda la red de Bravais. La celdilla unitaria queda definida por vectores de traslación de red (vectores que conectan puntos de la red). Un ejemplo de una celdilla unitaria de la forma más general, definida por los tres vectores de red  $a$ ,  $b$  y  $c$  se muestran en la Fig. 4



**Figura 2:** Celdilla unitaria definida por los 3 vectores de red a, b, c.

Las magnitudes de a, b y c se conocen como los parámetros de la red. La repetición de la celdilla unitaria en las tres dimensiones generará la red de Bravais. Los tres vectores de traslación de red que especifican la celdilla unitaria definen un sistema de coordenadas conocido como "sistema cristalino". Las 14 redes de Bravais pueden ser definidas sólo por 7 sistemas cristalinos diferentes, como se ve en la Tabla II y las celdillas unitarias de las redes de Bravais se muestran en la fig. 5.

Tabla II : Características de los siete sistemas cristalinos diferentes.

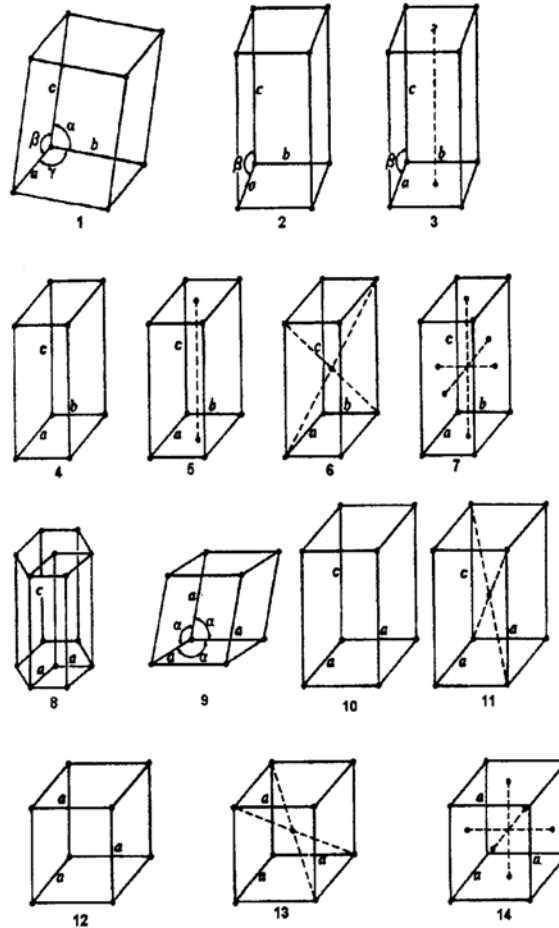
<u>SISTEMA</u>	<u>Ejes y ángulos entre ejes</u>	<u>Ejemplos</u>
TRICLÍNICO	Tres ejes de diferentes longitudes Y en ángulos diferentes a $90^\circ$ $a \neq b \neq c$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$ .	$B(OH)_3$ $Al_2O_5$
MONOCLÍNICO	Tres ejes de diferentes longitudes y Dos ángulos a $90^\circ$ y una diferente a $90^\circ$	$KNO_2$ $KClO_3$
ORTORRÓMBICO	Tres ejes de diferentes longitudes y Los tres ángulos a $90^\circ$ $a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ .	$Fe_3C$ $FeS_2$
TETRAGONAL	Dos ejes iguales a los tres ángulos Rectos. $a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ .	$TiO_2$ $KIO_4$
CÚBICO	Tres ejes iguales y los tres ángulos rectos $a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ .	$Cu, Ag$ $Ni, NaCl$

HEXAGONAL

Dos ejes iguales y un ángulo de  $120^\circ$  Zn, Mg  
 Un tercer eje en ángulo recto.  
 $a = b \neq c \quad \alpha = \beta = 90^\circ \neq \gamma = 120^\circ$ .

ROMBOÉDRICO

Tres ejes iguales inclinados en Sb, Bi  
 Ángulos no rectos e iguales  
 $a = b = c \quad \alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$



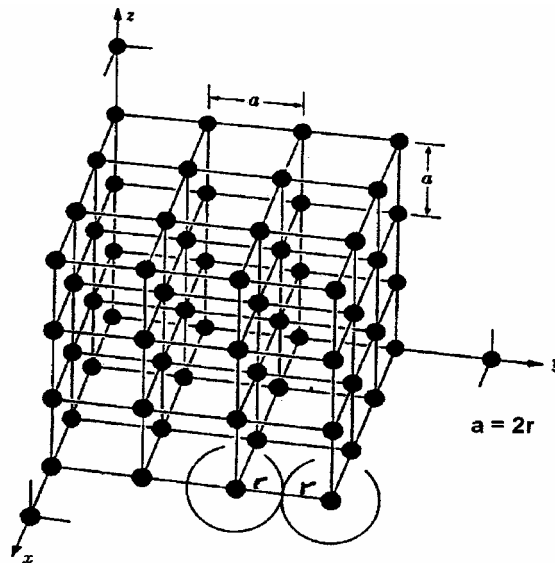
**Figura 3:** Las 14 redes de puntos ilustradas por sus celdillas unitarias

- (1) Triclínico simple
- (2) Monoclínico simple
- (3) Monoclínico centrado en la base
- (4) Ortorrómbico simple
- (5) Ortorrómbico centrado en la base
- (6) Ortorrómbico centrado en el cuerpo
- (7) Ortorrómbico de caras centradas
- (8) Hexagonal

- (9) Romboédrico
- (10) Tetragonal simple
- (11) Tetragonal centrado en el cuerpo
- (12) Cúbico Simple
- (13) Cúbico de cuerpo centrado
- (14) Cúbico de caras centradas

## 18.2. SISTEMA CÚBICO

Aunque los metales tienen celdillas unitarias que son relativamente simples en concepto, no encontramos elementos metálicos con la red cúbica primitiva o simple de la fig. (3). Esto se puede explicar si colocamos un átomo en cada punto de la red de la figura 7 y definimos el concepto de "Número de Coordinación" (NC) como la cantidad de átomos más cercanos a uno tomado como centro, vemos que para la red cúbica simple cada átomo tiene sólo seis vecinos y por lo tanto, su  $NC = 6$ . Recordemos que cuando se reúnen átomos hay una liberación de energía y un número de coordinación mayor generalmente proporciona una estructura más estable liberando más energía. Así el NC para el sistema cúbico de cuerpo centrado (bcc) es 8 y para el sistema cúbico de caras centradas (fcc) y para el hexagonal compacto (hcp) es 12.



**Figura 4:** Red cúbica primitiva. El espacio está dividido en tres conjuntos de planos paralelos igualmente espaciados. Los ejes de referencia  $x$ ,  $y$  y  $z$  son mutuamente perpendiculares. Cada punto de intersección es equivalente.

Para visualizar el arreglo de átomos se utilizan dos tipos de modelos, uno en que el átomo es considerado como un punto y el otro en que se presentan como esferas duras inelásticas. Otro concepto importante es el factor de empaquetamiento atómico (FEA).

### 18.3. FACTOR DE EMPAQUETAMIENTO ATÓMICO (F.E.A.)

#### 18.3.1. SISTEMA CÚBICO SIMPLE (c.s.)

En la figura 4 se aprecia que a la estructura cúbica simple le corresponde un átomo por celdilla unitaria (1/8 de átomo por vértice) y el parámetro  $a = 2r$ , así el F.E.A. será:

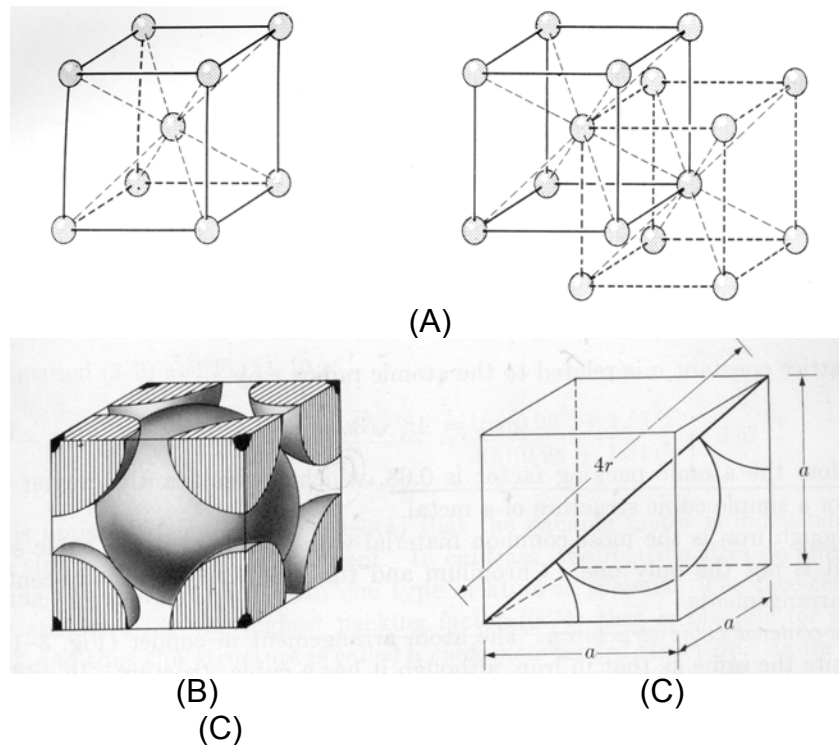
$$\text{Volumen ocupado} = \frac{\text{N}^\circ \text{ de átomos por celdilla unitaria} \times \text{volumen de un átomo}}{\text{volumen de la celdilla unitaria}}$$

$$\% \text{ volumen ocupado} = \frac{1 \times \frac{4}{3} \pi r^3}{a^3} \times 100 = \frac{\frac{4}{3} \pi r^3}{(2r)^3} \times 100 = 52.4\%$$

$$a=2r$$

#### 18.3.2. SISTEMA CÚBICO DE CUERPO CENTRADO (b.c.c.)

A la estructura cúbica de cuerpo centrado (b.c.c) le corresponden 2 átomos por celdilla unitaria y el parámetro



**Figura 5:** Representación esquemática de la estructura b.c.c. (A). Su equipamiento atómico (B) Número de átomos en la estructura b.c.c. (C)

$$\% \text{ volumen ocupado} = \frac{2 \times \frac{4}{3} \pi r^3}{a^3} \times 100 = \frac{\frac{8}{3} \pi r^3}{\left(\frac{4}{\sqrt{3}}\right)^3} \times 100 = \frac{\frac{8}{3} \pi r^3}{\frac{64}{3\sqrt{3}} r^3} \times 100 = \frac{\sqrt{3} \pi}{8} \times 100 = 68\%$$

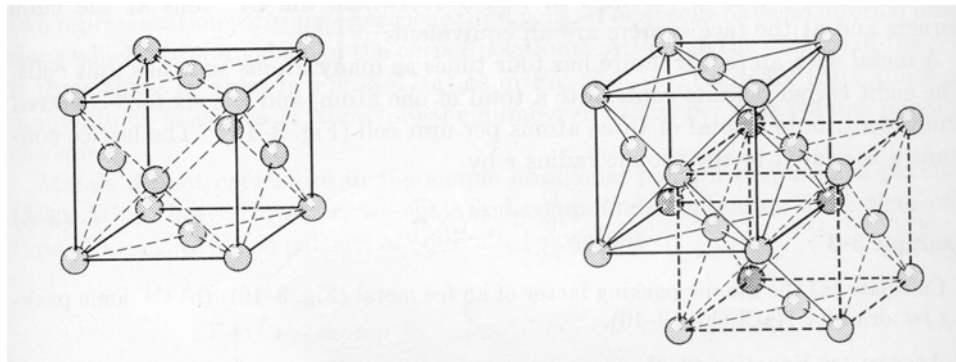
$$a = \frac{4r}{\sqrt{3}}$$

Los metales Fe  $\alpha$ , Cr, Li, Mo, W, Na y otros (ver tabla I) cristalizan en el sistema b.c.c.

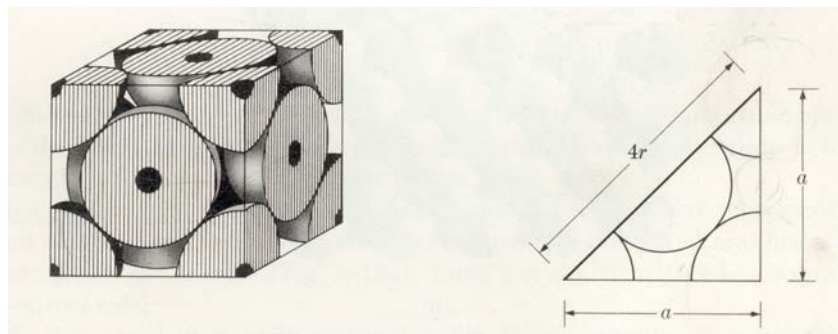
### 18.3.3. SISTEMA CÚBICO DE CARAS CENTRADAS (f.c.c.)

En el sistema cúbico de caras centradas (fcc) a la celdilla unitaria le corresponden 4 átomos (1/8 de átomo por cada vértice y 1/2 átomo en cada cara). La constante de red

"a" que está relacionada con el radio atómico "r" por:  $a = \frac{4r}{\sqrt{2}}$  como se ve en la figura 6.



(A)



(B)

**Figura 6:** Representación esquemática de la estructura fcc (A). Su empaquetamiento atómico (B). Número de átomos

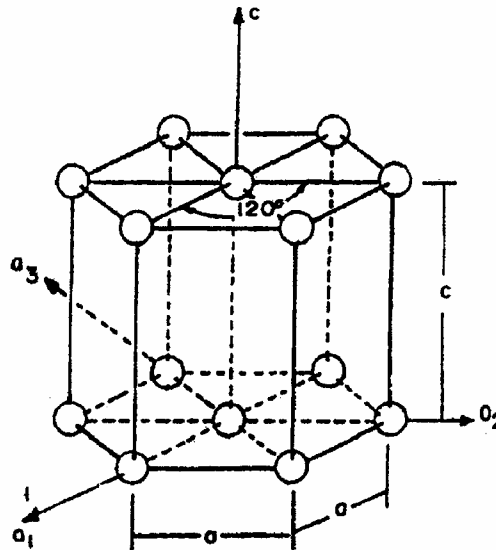
$$\% \text{ volumen ocupado} = \frac{4 \times \frac{4}{3} \pi r^3}{a^3} \times 100 = \frac{\frac{16}{3} \pi r^3}{\frac{64}{2\sqrt{2}} r^3} \times 100 = \frac{\pi}{3\sqrt{2}} \times 100 = 74.1\%$$

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

El Fe  $\gamma$ , Al, Au, Pb, Cu, Ag, Ni cristalizan en el sistema f.c.c.

#### 18.3.4. SISTEMA HEXAGONAL SIMPLE (h.s.)

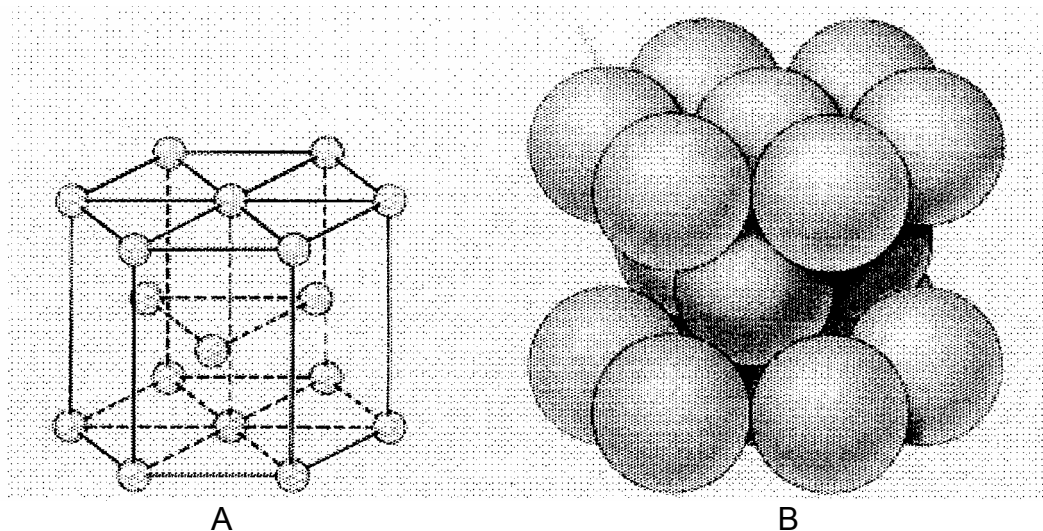
La estructura h.s. contiene 1/2 átomo en cada vértice totalizando 3 átomos por celdilla unitaria fig. 7. Los elementos que poseen esta estructura son: O, H, N, Se, Te, Po.



**Figura 7:** Representación esquemática de una celdilla unitaria hexagonal simple (h.s.).

#### 18.3.5. SISTEMA HEXAGONAL COMPACTO (h.c.p.)

Esta estructura posee 3 átomos más que la estructura hs y están ubicados en los intersticios formados entre 3 átomos de las capas adyacentes como se ve en la Fig. 8. Los elementos que poseen esta estructura son: Co, Mg, Be, Ti.



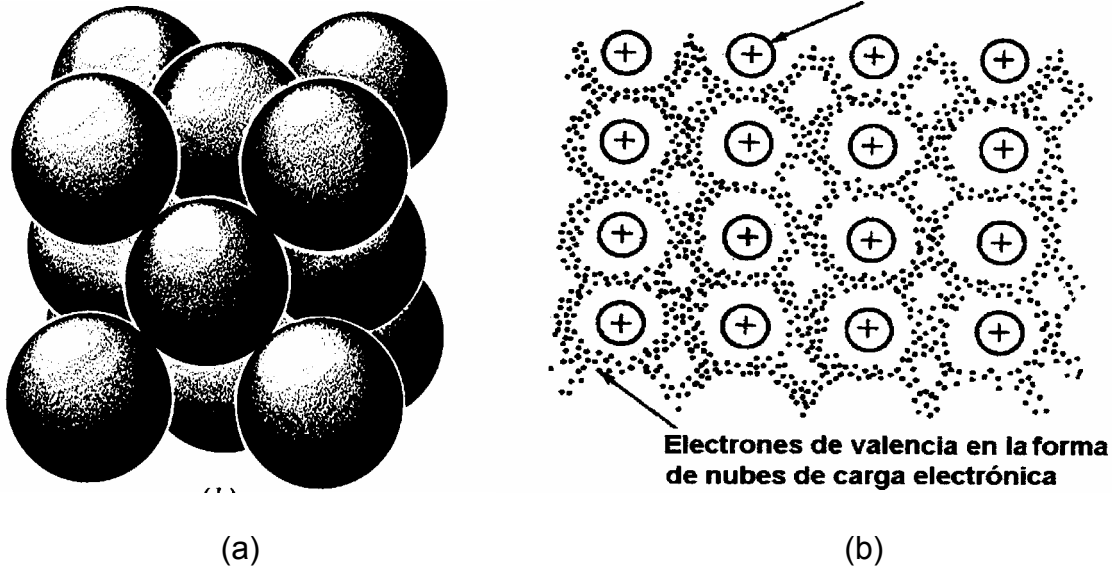
**Figura 8:** Ilustración esquemática del sistema hexagonal compacto (A) ubicación de dos átomos del centro. (B) modelo espacial de la estructura hcp.

#### 18.4. ENLACE METÁLICO

Un tipo de enlace atómico primario es el enlace metálico, que se presenta en los metales sólidos. En metales en estado sólido, los átomos se encuentran empaquetados relativamente muy juntos en una ordenación sistemática o estructura cristalina. Por ejemplo, la disposición de los átomos de cobre en el cristal de cobre se muestra en la Fig. 9 (a). En esta estructura los átomos están tan juntos que sus electrones externos de valencia son atraídos por los núcleos de sus numerosos vecinos. En el caso del cobre sólido, cada átomo está rodeado por otros doce átomos más próximos. Los electrones de valencia no están, por tanto, asociados férreamente a núcleo particular alguno y así, es posible que se extiendan entre los átomos en forma de una nube electrónica de carga de baja densidad, o "gas electrónico".

Los metales sólidos son, por consiguiente, visualizados como constituidos por núcleos de iones positivos (átomos sin sus electrones de valencia) y electrones de valencia dispersados en forma de una nube electrónica que cubre una gran extensión de espacio (Fig. 9b)





**Figura 9:** (a) Muestra la disposición atómica en un cristal de cobre metálico. Cada átomo de cobre se coordina con otros 12 átomos de cobre, dando lugar a una estructura cristalina llamada estructura cúbica centrada en las caras. Los átomos se mantienen juntos por un "gas electrónico" de electrones de valencia deslocalizados, (b) Diagrama esquemático bidimensional de átomos enlazados metálicamente. Los círculos con signos positivos en su interior representan núcleos iónicos positivos, y las nubes de carga en torno a los núcleos iónicos representan los electrones de valencia dispersados.

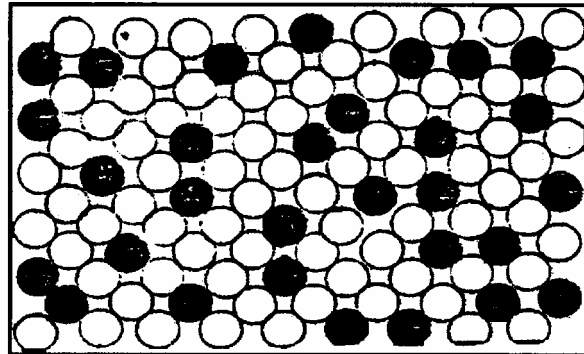
Débilmente enlazados a los núcleos de iones positivos pueden moverse fácilmente en el metal cristalino y, por esto, son llamados, frecuentemente, "electrones libres". Las altas conductividades térmicas y eléctricas de los metales se basan en la teoría de que algunos electrones son libres para moverse a través de la celda cristalina del metal. La mayoría de los metales pueden ser deformados considerablemente sin fracturas debido a que los átomos de metal se pueden deslizar unos sobre otros sin distorsionar completamente la estructura de enlace metálico. Los átomos en un enlace metálico sólido se mantienen juntos por enlace metálico para lograr un estado de más baja energía (o más estable). Para el enlace metálico no hay restricciones sobre pares electrónicos como en el enlace covalente o sobre la neutralidad de carga como en el enlace iónico. En el enlace metálico los electrones de valencia más externos de los átomos son compartidos por muchos átomos circundantes y de este modo, en general, el enlace metálico no resulta direccional.

## 18.5. SOLUCIONES SÓLIDAS

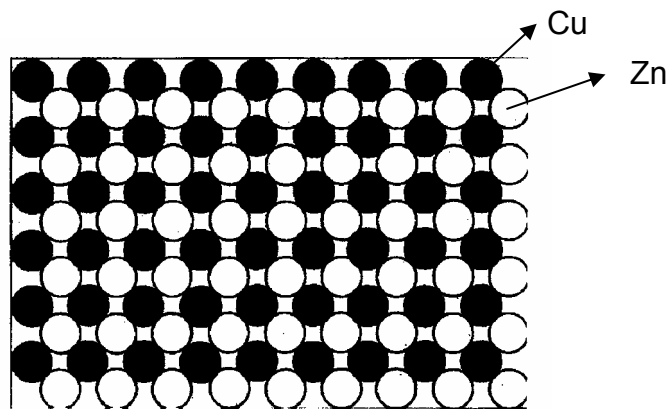
Algunos metales utilizados comercialmente son puros, como el Cu, pero en muchos casos se le adicionan a otros metales con el fin de mejorar o cambiar sus propiedades. En el latón, al Cu se le agrega Zn para formar una solución sólida sustitucional en la cual el Cu (que se encuentra en mayor cantidad) se le denomina como el solvente, y el

Zn (que se encuentra en menor cantidad) es el soluto. Lo mismo sucede con el Sn añadido al Cu y recibe el nombre de bronce.

Las soluciones sólidas de los metales se forman más fácilmente cuando los átomos de solvente y soluto tienen dimensiones y estructuras electrónicas semejantes. En el latón los átomos de Zn sustituyen a los átomos de Cu en la estructura cristalina con una distribución al azar de las dos clases de átomos como se ve en la Fig. 10

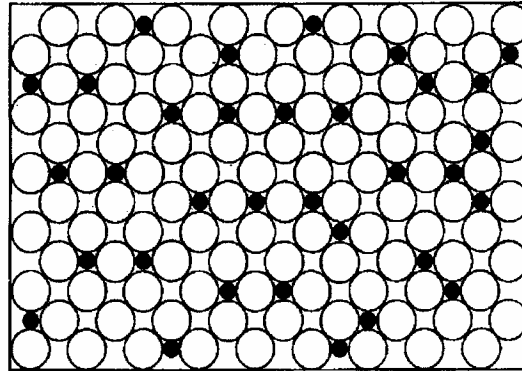


**Figura 10:** Solución sólida sustitucional con distribución al azar.



**Figura 11:** Solución sólida sustitucional con distribución ordenada cuando los átomos de soluto sustituyen en forma ordenada a los átomos del solvente tenemos una solución sólida sustitucional ordenada.

Cuando en una solución sólida un átomo de dimensiones pequeñas se ubica en los intersticios que dejan el retículo de átomos de mayor tamaño se denomina como solución sólida intersticial. Ejemplo: átomos de carbono en la red del Fe $\gamma$ .



**Figura 12:** Solución sólida intersticial de C en la red cristalina del Fe.

## 18.6. DEFECTOS CRISTALINOS

Hasta aquí hemos visto una regularidad en los arreglos atómicos de los materiales, pero en realidad, en los materiales reales existen varios tipos de imperfecciones cristalinas. Los defectos o imperfecciones se pueden considerar como una parte integral de la estructura de la materia y se pueden clasificar de acuerdo a su geometría como se aprecia en la tabla II.

**Tabla II: CLASIFICACIÓN DE LOS DEFECTOS**

Número de Dimensiones	Tipo	Nombre
0	de Punto	vacancia, intersticial, de vacancia e intersticial, impureza sustitucional, impureza intersticial.
1	de Línea	Dislocación de borde, helicoidal y mixta.
2	de Superficie	Borde de grano, borde de macla
3	de Volumen	Huecos, porosidades inclusión.

### 18.6.1. DEFECTOS PUNTUALES

El más simple es la vacancia que involucra la ausencia de un átomo centro del metal (Fig. 13 a y b) tales defectos pueden ser consecuencia de un empaquetamiento imperfecto durante la cristalización original o pueden resultar de vibraciones térmicas de los átomos a temperaturas elevadas.

## DEFECTOS DE SCHOTTKY

Se presentan en compuestos que deben mantener un balance de carga. Involucran vacancias de pares de iones de cargas opuestas (c). Tanto los defectos de Shottky como las vacancias facilitan la difusión atómica.

## DEFECTOS INTERSTICIALES

Se trata de que un átomo extra puede ser alojado dentro de una estructura cristalina produciendo distorsión atómica (d)

## DEFECTOS DE FRENKEL

Un ión es desplazado en la red a un sitio intersticial (e). Las estructuras compactas tienen menos intersticiales y defectos de Frenkel, que vacancias y defectos de Schottky porque se necesita una energía adicional para forzar a los átomos hacia las intersticios.

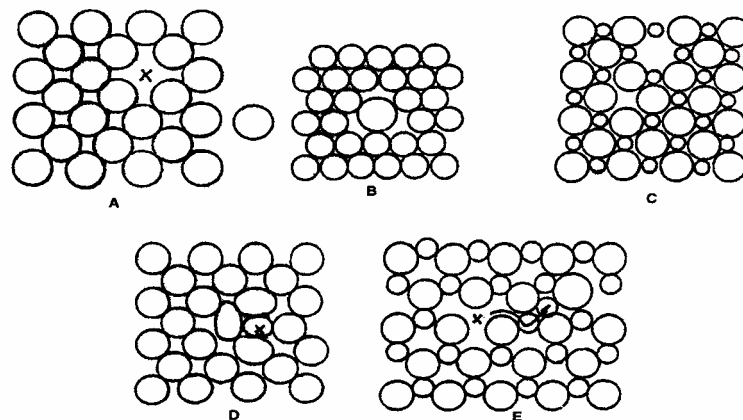
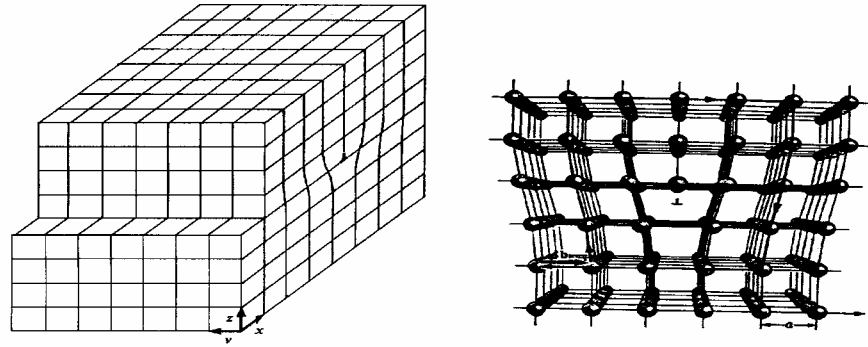


Figura 13: Representación de defectos puntuales

### 18.6.2. DEFECTOS LINEALES

El tipo más común de defecto lineal dentro de un cristal es una dislocación de borde. La mitad superior del cristal contiene ocho celdillas unitarias al igual que la mitad inferior, cuando se cuentan a lo largo del eje x. La distinción importante es que las ocho celdillas de la parte superior están comprimidas en el mismo espacio que es ocupado por siete celdillas en la mitad inferior del cristal. Esto crea un medio plano extra en la parte superior y constituye una dislocación de borde.

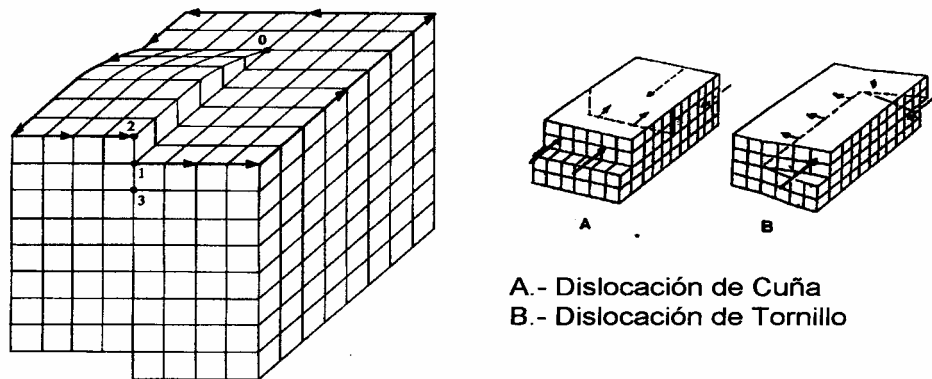
Los planos atómicos más cercanos a la dislocación sufren la mayor cantidad de distorsión. La dislocación se considera positiva si el medio plano se encuentra en la parte superior (1) y negativa si se encuentra en la parte inferior del cristal (T)



**Figura 14:** Representación de dislocaciones de borde o de cuña

### DISLOCACIÓN HELICOIDAL O DE TORNILLO

Este tipo de dislocación se muestra en forma esquemática en la Fig. 15 y consiste en un desplazamiento de la mitad del cristal de tal forma que se produce una rampla. Si se hace un recorrido en la dirección contraria a los punteros del reloj, comenzando en el punto o, se terminaría el recorrido en el punto z, que se encuentra en un nivel superior. Si el recorrido en el punto z, que se encuentra en un nivel superior. Si el recorrido se efectúa en la dirección de los punteros se finalizaría en el punto 3, en un nivel por debajo del punto de partida.



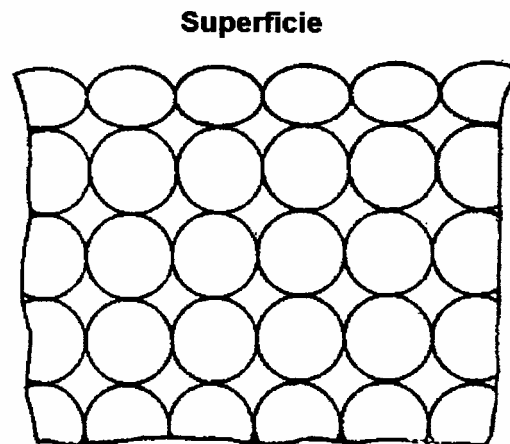
**Figura 15:** Dislocaciones de tornillo.

Durante la cristalización se pueden originar dislocaciones de ambos tipos, pero se producen en forma más común durante la deformación plástica de los metales y aleaciones.

### 18.6.3. DEFECTOS DE SUPERFICIE

Las imperfecciones cristalinas pueden extenderse en dos dimensiones. Como una frontera. La frontera más obvia es la superficie externa. A pesar que podemos visualizar

una superficie simplemente como la terminación de la estructura cristalina, debemos apreciar el hecho de que los átomos en la superficie no son del todo comparables a los átomos dentro del cristal. Los átomos en la superficie tienen vecinos, sólo en un lado como se ve en la Fig. 16, por lo tanto, estos átomos tienen energía más alta que los internos.

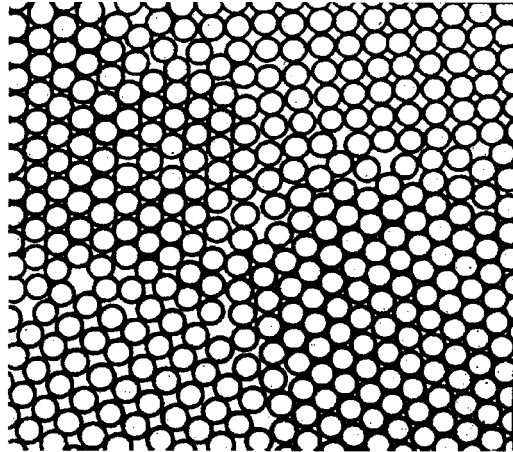


**Figura 16:** Átomos en la superficie (esquemático). Debido a que estos átomos no están totalmente rodeados por vecinos, poseen más energía que los átomos internos.

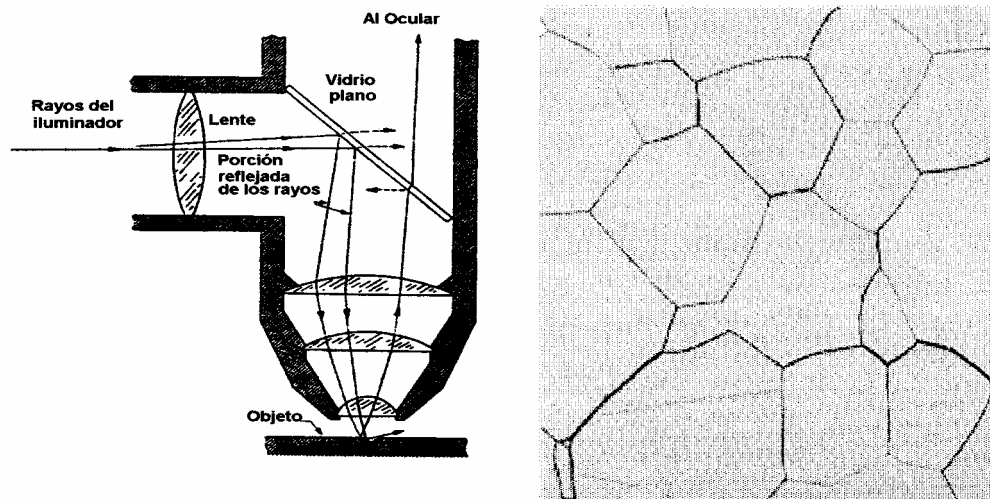
## CONTORNO DE GRANOS O LÍMITES DE GRANOS

Aún cuando un material como el cobre en un alambre eléctrico, puede contener sólo una fase, esto es, sólo una estructura f.c.c. dicho material contiene muchos cristales de varias orientaciones. A estos cristales individuales se les llama granos. La forma de un grano en un sólido está controlada usualmente por la presencia de los **granos** que lo rodea. Dentro de cualquier grano particular todas las celdillas unitarias están arregladas con una orientación y un patrón. Sin embargo, en el límite entre dos granos adyacentes, hay una zona de transición la cual no está alineada con ninguno de los granos, como se ve en la fig. 17.

Cuando se observa un metal con un microscopio metalográfico, y a pesar de que no podemos ver los átomos individuales, podemos localizar con rapidez las fronteras de grano, si el metal ha sido atacado previamente. Primero se pule el metal hasta que se obtenga una superficie plana como espejo y luego se ataca químicamente por un corto período de tiempo. Los átomos en el área de transición entre un grano y el siguiente se disolverá más fácilmente que otros átomos, y dejará una línea que puede ser vista con el microscopio (Figura 18).



**Figura 17:** Limite de grano nótese el área de desorden en la frontera.



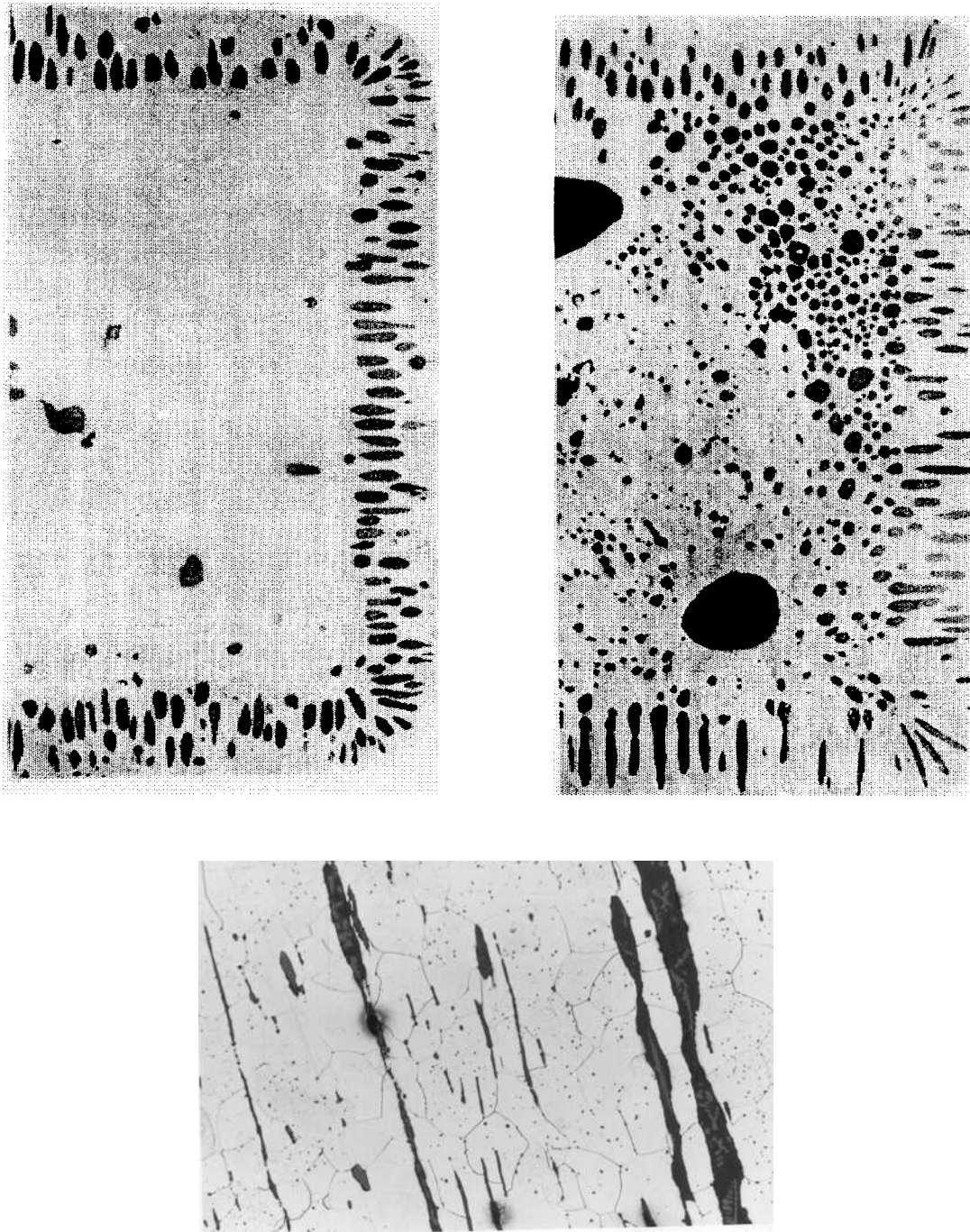
**Figura 18:** Observación de límite de granos con un microscopio metalográfico

La falta de coincidencia en la orientación de granos adyacentes produce un empaquetamiento de átomos menos eficientes a lo largo de la frontera y que tienen una energía mayor que aquellos dentro de los granos. La mayor energía de los átomos en los límites de grano es importante para la modelación de los cambios de fase polimórficos. El menor empaquetamiento atómico a lo largo del límite favorece la difusión atómica y la falta de coincidencia entre granos adyacentes modifica la evolución de los movimientos de las dislocaciones. De esta manera el límite de grano modifica la deformación plástica de un material.

A temperaturas normales los límites de grano interfieren con el deslizamiento. Por lo tanto, un material de grano fino es más resistente que uno de grano grueso.

#### 18.6.4. DEFECTOS DE VOLUMEN

Se pueden presentar como inclusiones de material extraño, como restos de escoria atrapada por el metal, o huecos o poros producidos por burbujas de gas que no pueden escapar a la superficie durante la solidificación.



**Figura 19:** Defectos de volumen