

---

## Tema 2

# ESTRUCTURA DE LOS MATERIALES

1. Introducción
2. Ordenamiento de corto y largo alcance
3. La estructura cristalina
4. Imperfecciones en sólidos cristalinos
5. Observación de la microestructura

## 2.1. INTRODUCCIÓN

### ✓ Conceptos:

#### Átomos

- *Estado fundamental*: los e<sup>-</sup> ocupan los niveles de energía más bajos (es posible transiciones a estados energéticos superiores)
- *Configuración electrónica*: Modo en cómo se van ocupando estos estados
- *Electrones de valencia*: e<sup>-</sup> que ocupan los niveles más externos. Participan en el enlace entre átomos

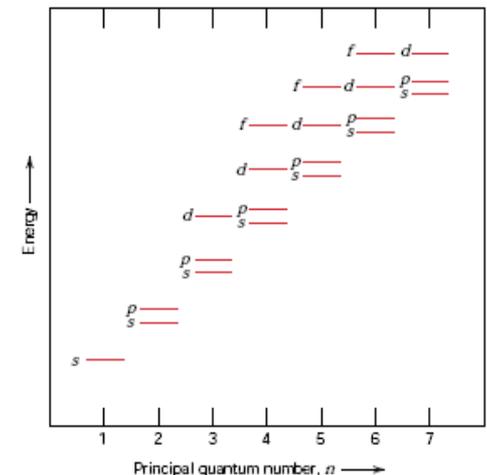
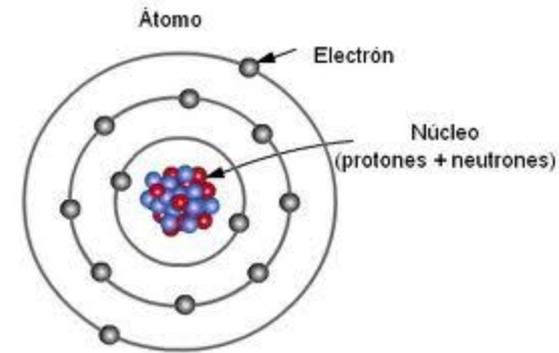
### ✓ Propiedades del sólido → dependen de la disposición de átomos y fuerzas de enlace entre ellos

### ✓ Según el ordenamiento atómico:

Metales → ductilidad, resistencia

Cerámicos → transductores (captan vibraciones y generan señal eléctrica)

Polímeros → comportamiento heterogéneo



Un e<sup>-</sup> puede cambiar de energía dando un salto a valores de energía permitidos

# 2.1. INTRODUCCIÓN

## Tabla periódica

Key

- 29 ← Atomic number
- Cu ← Symbol
- 63.54 ← Atomic weight

Metal  
 Nonmetal  
 Intermediate

IA 1 H 1.0080																	O 2 He 4.0026		
	IIA 4 Be 9.0122											IIIA 5 B 10.811	IVA 6 C 12.011	VA 7 N 14.007	VIA 8 O 15.999	VIIA 9 F 18.998			
11 Na 22.990	12 Mg 24.312	IIIB	IVB	VB	VIB	VIIIB	VIII					IB	IIB	13 Al 26.982	14 Si 28.086	15 P 30.974	16 S 32.064	17 Cl 35.453	18 Ar 39.948
19 K 39.102	20 Ca 40.08	21 Sc 44.956	22 Ti 47.90	23 V 50.942	24 Cr 51.996	25 Mn 54.938	26 Fe 55.847	27 Co 58.933	28 Ni 58.71	29 Cu 63.54	30 Zn 65.37	31 Ga 69.72	32 Ge 72.59	33 As 74.922	34 Se 78.96	35 Br 79.91	36 Kr 83.80		
37 Rb 85.47	38 Sr 87.62	39 Y 88.91	40 Zr 91.22	41 Nb 92.91	42 Mo 95.94	43 Tc (99)	44 Ru 101.07	45 Rh 102.91	46 Pd 106.4	47 Ag 107.87	48 Cd 112.40	49 In 114.82	50 Sn 118.69	51 Sb 121.75	52 Te 127.60	53 I 126.90	54 Xe 131.30		
55 Cs 132.91	56 Ba 137.34	Rare earth series	72 Hf 178.49	73 Ta 180.95	74 W 183.85	75 Re 186.2	76 Os 190.2	77 Ir 192.2	78 Pt 195.09	79 Au 196.97	80 Hg 200.59	81 Tl 204.37	82 Pb 207.19	83 Bi 208.98	84 Po (210)	85 At (210)	86 Rn (222)		
87 Fr (223)	88 Ra (226)	Actinide series																	
Rare earth series		57 La 138.91	58 Ce 140.12	59 Pr 140.91	60 Nd 144.24	61 Pm (145)	62 Sm 150.35	63 Eu 151.96	64 Gd 157.25	65 Tb 158.92	66 Dy 162.50	67 Ho 164.93	68 Er 167.26	69 Tm 168.93	70 Yb 173.04	71 Lu 174.97			
Actinide series		89 Ac (227)	90 Th 232.04	91 Pa (231)	92 U 238.03	93 Np (237)	94 Pu (242)	95 Am (243)	96 Cm (247)	97 Bk (247)	98 Cf (249)	99 Es (254)	100 Fm (253)	101 Md (256)	102 No (254)	103 Lw (257)			

Metales: electropositivos  
 No metales: electronegativos

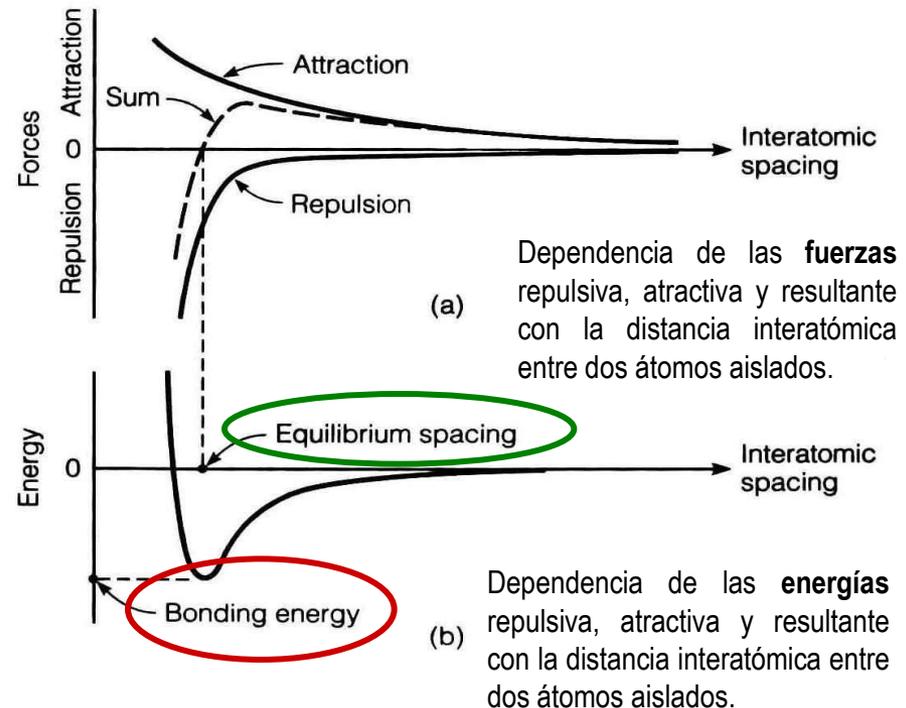
## 2.1. INTRODUCCIÓN. Enlace

### Fuerza y Energía de enlace

- Fuerza de enlace  $\Rightarrow$  fuerza neta de atracción o repulsión en función de la distancia de separación entre dos átomos o iones

$$F_{\text{neta}} = F_A + F_R$$

- Estado de equilibrio  $\Rightarrow F_A + F_R = 0$
- La distancia donde la F neta es cero  $\Rightarrow$  **distancia de equilibrio**
- Energía de enlace  $\Rightarrow F = dE/da$
- Posiciones estables de iones corresponden a un mínimo en la energía  $\Rightarrow$  **Energía de enlace**



- Energía de enlace**  $\Rightarrow$  depende del mecanismo molecular que mantiene unidos a los átomos
- Propiedades de los materiales**  $\Rightarrow$  dependen de la energía de enlace, forma de la curva y tipo de enlace

## 2.1. INTRODUCCIÓN. Enlace

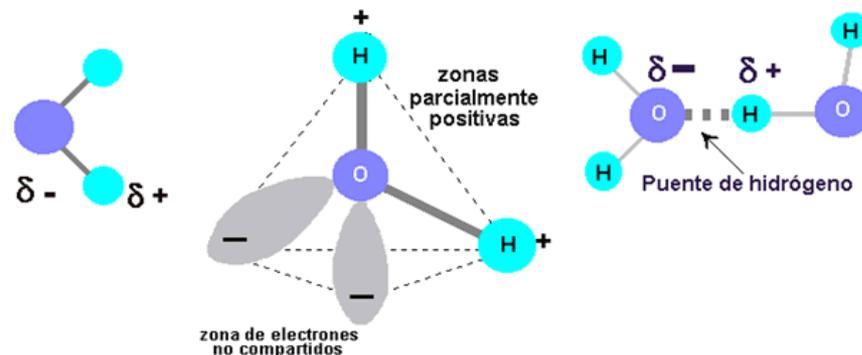
- Tipo de enlace  $\Rightarrow$  **PROPIEDADES DEL MATERIAL**
  - Enlace primario o químico
  - Enlace secundario o físico

**1. Enlaces primarios**  $\Rightarrow$  átomos comparten o intercambian electrones de sus capas externas para conseguir una estructura electrónica estable.

- Iónico
- Covalente
- Metálico

**2. Enlaces secundarios**  $\Rightarrow$  la disposición física de los átomos en la molécula da como resultado una carga eléctrica no equilibrada. Las moléculas se unen mediante fuerzas electrostáticas.

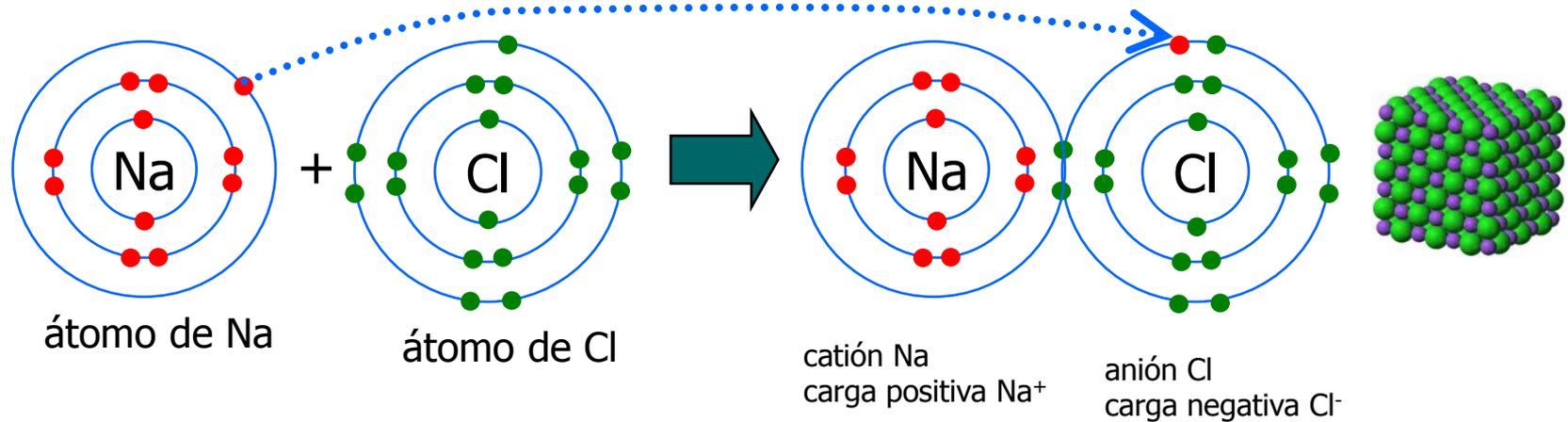
- Fuerzas de Van der Waals (interacciones tipo dipolo)
- Puentes de hidrógeno



## 2.1. INTRODUCCIÓN. Enlace

### ENLACE IÓNICO

- Transferencia de electrones de un átomo a otro  $\Rightarrow$  Molécula de NaCl



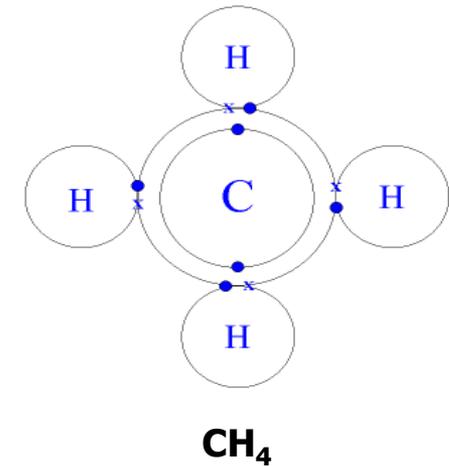
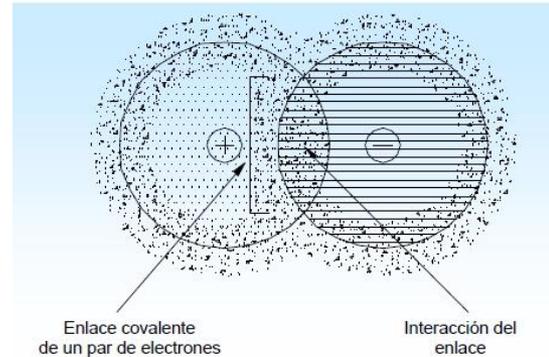
#### Características

- Electronegatividades de los átomos muy diferentes
- Estructuras compactas
- Enlace no direccional
- La resistencia del enlace aumenta con la carga
- Energía de enlace: 600-1500 kJ/mol  $\Rightarrow \uparrow T$  de fusión
- Materiales iónicos: duros, frágiles, eléctrica y térmicamente aislantes
- Típico de materiales cerámicos

## 2.1. INTRODUCCIÓN. Enlace

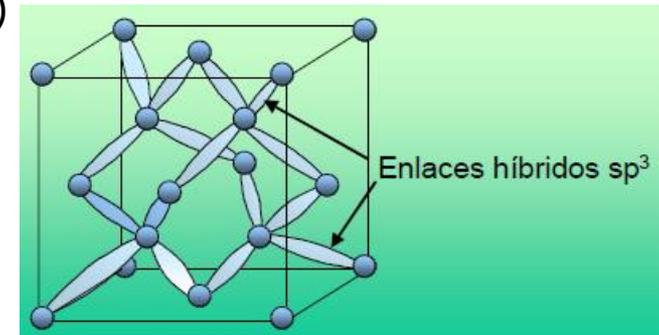
### ENLACE COVALENTE

- Compartición de electrones entre átomos
- La resistencia del enlace depende del número de electrones de valencia



### Características

- Electronegatividades similares (próximos tabla periódica)
- Estructuras no compactas
- Enlace direccional
- Compuestos con resistencia y temperaturas de fusión altas
- A menudo poseen expansión térmica baja
- Típico: polímeros, enlaces C-C, C-H, C-N;ceramicos covalentes

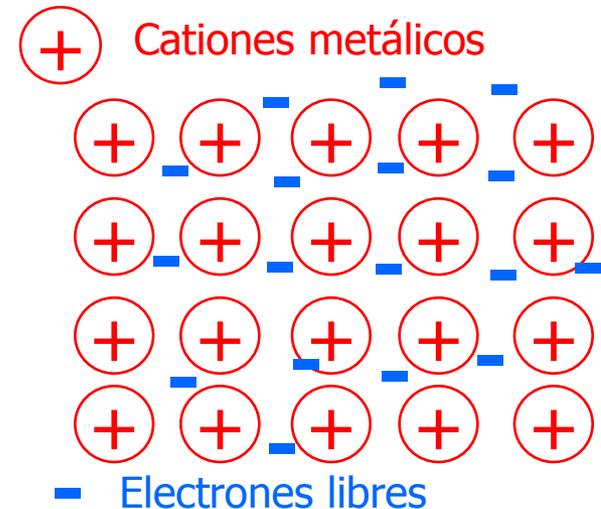
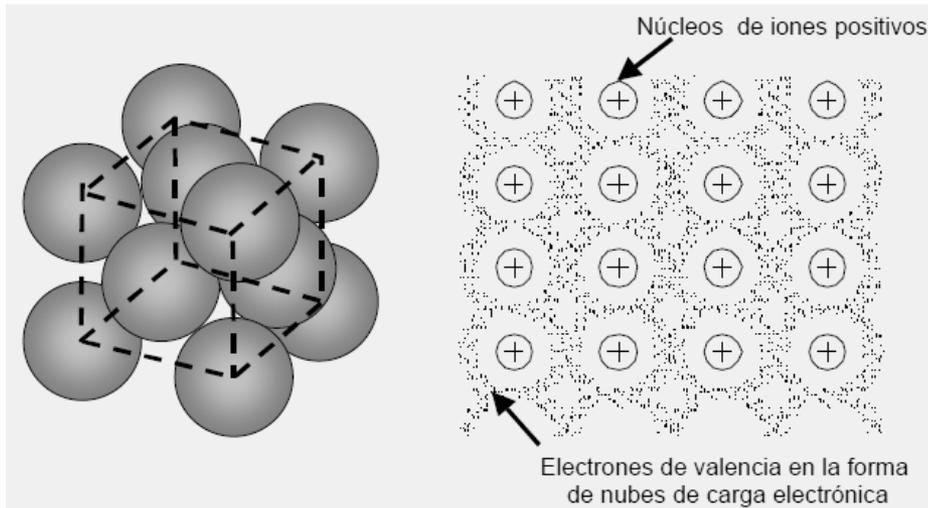


Enlaces interatómicos  $\Rightarrow$  parcialmente iónicos y covalentes

## 2.1. INTRODUCCIÓN. Enlace

### ENLACE METÁLICO

- Compartición en masa de electrones entre varios átomos
- Electrones deslocalizados (no pertenecen a ningún átomo en concreto)  $\Rightarrow$  forman una nube electrónica (electronegativa) que cohesiona a los átomos cargados positivamente
- Átomos unidos por una nube electrónica  $\Rightarrow$  fácil movimiento de electrones  $\Rightarrow$  Alta conductividad térmica y eléctrica
- Enlace no direccional
- Agrupación en estructuras simples de alta densidad



## 2.1. INTRODUCCIÓN. Enlace

Energías de enlace y temperatura de fusión para diferentes sustancias

Tipo de enlace	Sustancia	Energía de enlace		Temperatura de fusión (°C)
		KJ/mol	eV/átomo, ión, molécula	
IÓNICO	NaCl	640	3.3	801
	MgO	1000	5.2	2800
COVALENTE	Si	450	4.7	1410
	C(diamante)	713	7.4	>3550
METÁLICO	Hg	68	0.7	-39
	Al	324	3.4	660
	Fe	406	4.2	1538
	W	849	8.8	3410
VAN DER WAALS	Ar	7.7	0.08	-189
	Cl <sub>2</sub>	31	0.32	-101
PUENTES DE HIDRÓGENO	NH <sub>3</sub>	35	0.36	-78
	H <sub>2</sub> O	51	0.52	0

## 2.1. INTRODUCCIÓN. Clasificación según el tipo de enlace

- **METALES**

- Enlace metálico entre átomos con 1, 2, o 3 electrones de valencia
- Metales puros: Hierro, Aluminio, Cobre, Zinc, Plomo...
- Aleaciones: Acero (Fe-C), aceros aleados (Fe-C-X, X= Cr, Mo, Ni, Mn), latones (Cu-Zn), bronce (Cu-Sn), aleaciones ligeras base Al, Ti, Mg, superaleaciones base Ni...

- **SÓLIDOS INORGÁNICOS**

- Enlace iónico/covalente entre átomos con 5, 6, o 7 electrones de valencia
- **CERÁMICOS** (SiO<sub>2</sub>, cemento, hormigón...)

- **SÓLIDOS ORGÁNICOS**

- Enlace covalente en moléculas basadas en C, H y otros elementos no metálicos (O, N, F..) y enlaces secundarios entre cadenas moleculares
- **POLÍMEROS**
- Asfalto, madera

Tipo de material	Carácter del enlace	Ejemplo
Metal	Metálico	Hierro (Fe) y aleaciones férreas
Cerámico y vidrio	Iónico/covalente	Sílice (SiO <sub>2</sub> ): cristalina y no cristalina
Polímero	Covalente y secundario	Polietileno (C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>n</sub>
Semiconductor	Covalente o covalente/iónico	Silicio (Si)

## 2.1. INTRODUCCIÓN. Clasificación según el tipo de enlace

### POLÍMEROS

Elevado peso molecular ( $10^4$ - $10^6$  g/mol)

Son ligeros, resistentes a la corrosión y aislantes eléctricos

Baja resistencia mecánica y no adecuados para usos a elevada temperatura

Fáciles de conformar y obtener formas complejas

Numerosas aplicaciones: juguetes, artículos domésticos, artículos estructurales y decorativos, recubrimientos, pinturas, adhesivos, neumáticos...

### CERÁMICOS

Elevada dureza y resistencia

Baja ductilidad, conformabilidad y resistencia al impacto

Baja conductividad eléctrica y térmica

Elevado punto de fusión, elevada estabilidad química y resistencia a la abrasión

Buenas propiedades ópticas, eléctricas y térmicas

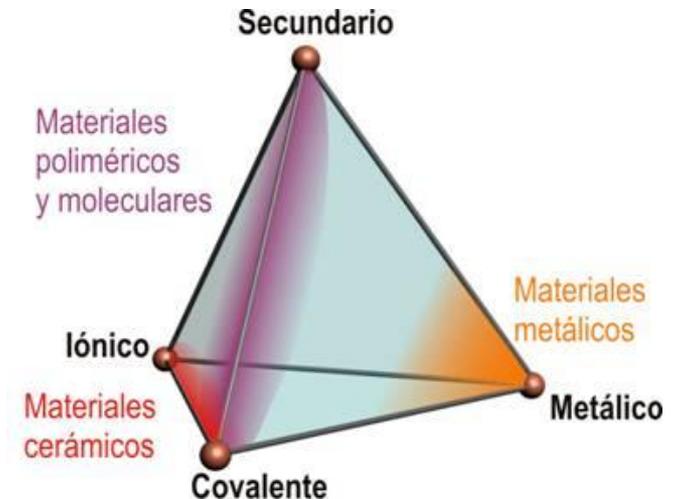
Numerosas aplicaciones: alfarería, ladrillos, loza, azulejos, refractarios, imanes, abrasivos, aislantes eléctricos, componentes de turbinas de gas...

### METALES

Elevada conductividad térmica y eléctrica

Resistencia mecánica alta, alta rigidez (modulo elástico), ductilidad y conformabilidad, resistencia al impacto

Aplicaciones estructurales



## 2.2. ORDENAMIENTO DE CORTO Y LARGO ALCANCE

Propiedades del sólido → dependen de disposición de átomos y fuerzas enlace entre ellos

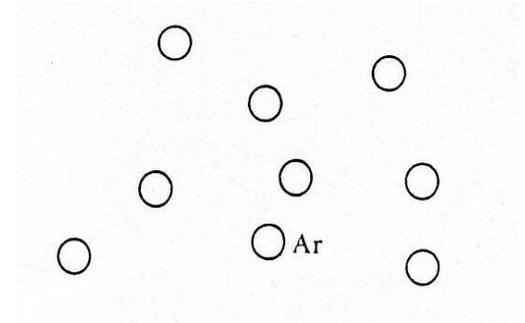
El concepto que se utiliza para describir la regularidad en el empaquetamiento atómico es el **orden**

Existen 3 niveles de organización de los átomos

### 1) DESORDEN:

Átomos y moléculas carecen de estado ordenado.  
Gases y líquidos.

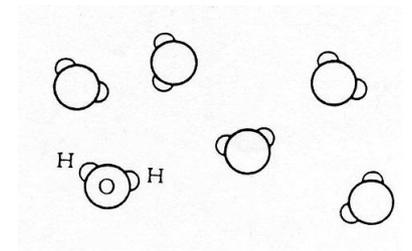
Ej: Ar (átomos distribuidos aleatoriamente en el espacio que ocupa el gas)



### 2) ORDENAMIENTO DE CORTO ALCANCE:

Distribución regular de los átomos restringida a los circunvecinos.

Ej: *molécula de H<sub>2</sub>O* (ordenamiento limitado por enlaces covalentes entre átomos de H y O con ángulos de enlace de 104°). En estado vapor distribución aleatoria.

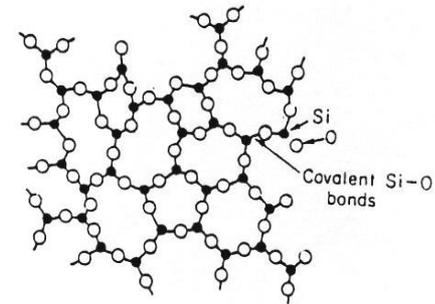
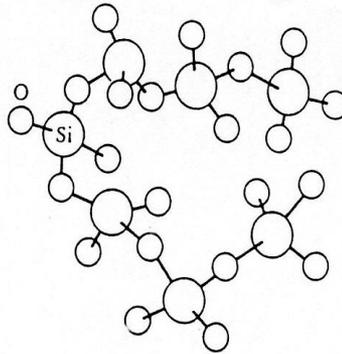
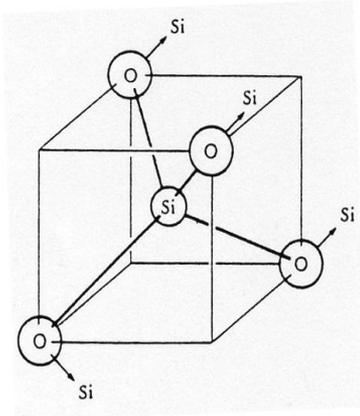


## 2.2. ORDENAMIENTO DE CORTO Y LARGO ALCANCE

### **Ej. Sílice ( $\text{SiO}_2$ ):**

Orden de corto alcance. Estructura tetraédrica, unión covalente de cuatro átomos de O con uno de Si (con ángulos de enlace de  $109^\circ$ ).

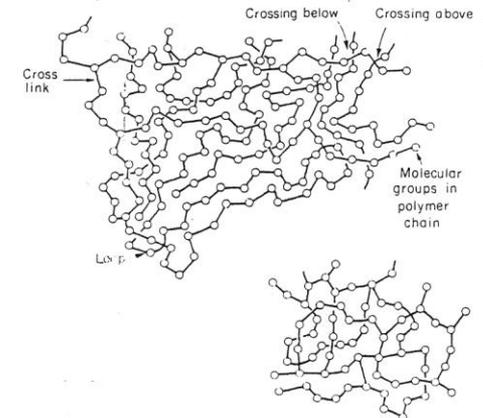
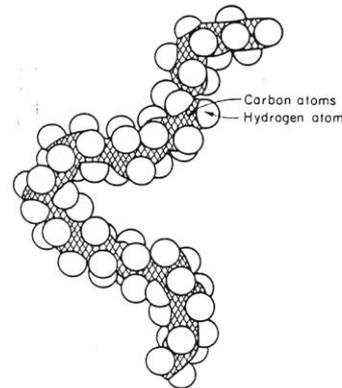
Unidades tetraédricas se unen de forma aleatoria  $\rightarrow$  vidrios amorfos



### **Ej. Polietileno:**

Ordenamiento de corto alcance: enlace covalente átomos C-H monómero

Distribución de cadenas al azar en el espacio.



## 2.2. ORDENAMIENTO DE CORTO Y LARGO ALCANCE

### 3) ORDENAMIENTO DE LARGO ALCANCE:

Átomos muestran ordenamiento general o de largo alcance que se distribuye por todo el material → metales, muchos cerámicos y algunos polímeros.

#### Red o Retícula

Conjunto de puntos (puntos reticulares) que siguen patrón regular.

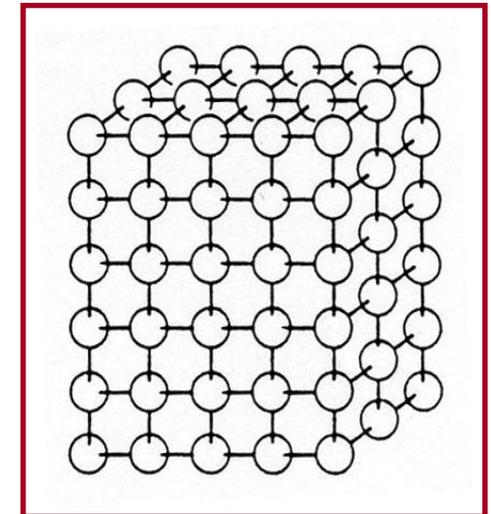
Cada átomo tiene

*ordenamiento de corto alcance* → inmediaciones de cada punto idénticas

*ordenamiento de largo alcance* → la red se distribuye regular y uniformemente en todo el material

Diferente configuración reticular del material en forma y dimensiones → según tamaño de átomos y tipo de enlace

La **estructura cristalina** se refiere al tamaño, forma y ordenamiento atómico dentro de la red



## 2.3. LA ESTRUCTURA CRISTALINA

Atendiendo al diferente grado de ordenación que puede existir en un material existen *4 tipos sólidos*:

Monocristalinos  $\Rightarrow$  ordenación de largo alcance, único cristal sin cambios de orientación

Policristalinos  $\Rightarrow$  ordenación de largo alcance, asociación de cristales con diferente orientación

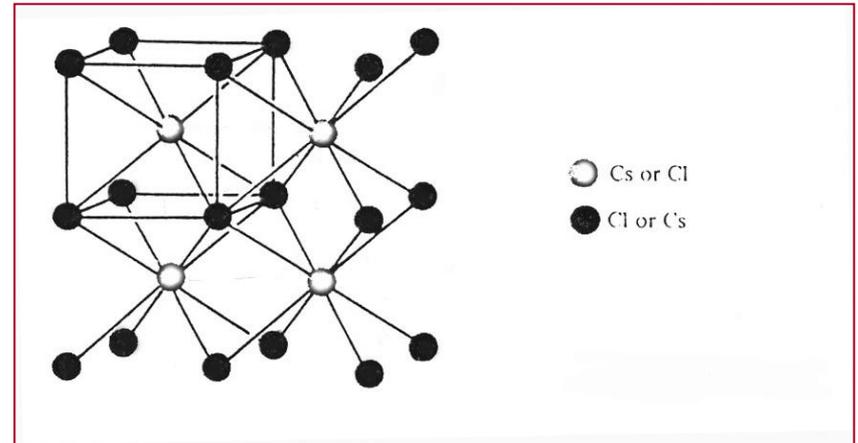
Vítreo  $\Rightarrow$  ordenamiento de corto alcance

Amorfo  $\Rightarrow$  desorden

### Celdilla unidad

Menor subdivisión de la red que tiene las características generales de toda la retícula.

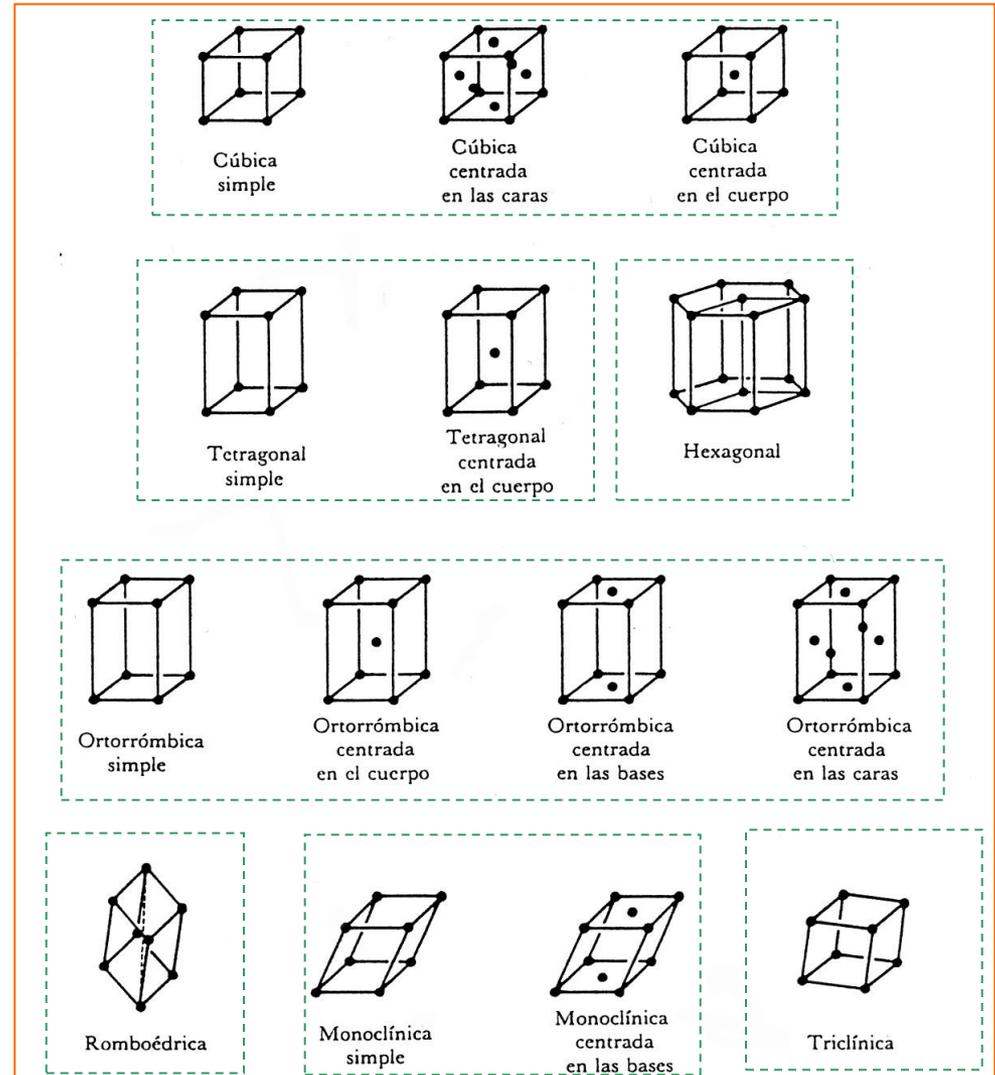
Apilando celdas siguiendo la misma orientación en las tres direcciones del espacio  $\Rightarrow$  colocación de átomos en sus posiciones correctas en el cristal.



## 2.3. LA ESTRUCTURA CRISTALINA

Existen:

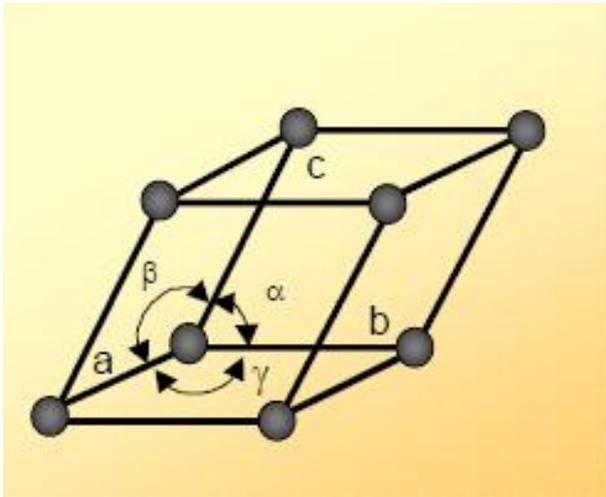
- ✓ 14 tipos de celdillas unitarias → Redes de Bravais
- ✓ 7 sistemas cristalinas



## 2.3. LA ESTRUCTURA CRISTALINA

### CARACTERÍSTICAS DE LA REDES CRISTALINAS

**1) Parámetros de red:** parámetros reticulares que describen el sistema cristalino, el tamaño y la forma de la celdilla unidad → Lados de las celdas unidad ( $a$ ,  $b$ ,  $c$ ) y ángulos que forman sus ejes ( $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ )



**Tabla 2.1.** Características de los siete sistemas cristalinos

<i>Estructura</i>	<i>Ejes</i>	<i>Ángulos entre los ejes</i>
Cúbica	$a_1 = a_2 = a_3$	Todos los ángulos son de $90^\circ$
Tetragonal	$a_1 = a_2 \neq c$	Todos los ángulos son de $90^\circ$
Ortorrómbica	$a \neq b \neq c$	Todos los ángulos son de $90^\circ$
Hexagonal	$a_1 = a_2 \neq c$	Dos ángulos de $90^\circ$ Un ángulo igual a $120^\circ$
Romboédrica	$a_1 = a_2 = a_3$	Todos los ángulos son iguales y diferentes de $90^\circ$
Monoclínica	$a \neq b \neq c$	Dos ángulos de $90^\circ$ Un ángulo diferente de $90^\circ$
Triclínica	$a \neq b \neq c$	Todos los ángulos distintos entre sí y diferentes de $90^\circ$

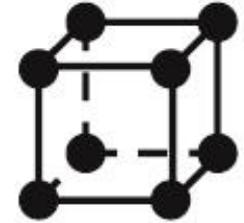
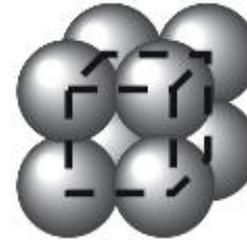
## 2.3. LA ESTRUCTURA CRISTALINA

### 2) Número de átomos por celda unidad

Cada celda tiene un número específico de puntos reticulares. Éstos pueden estar compartidos por más de una celda.

⇒ Producto de átomos por punto reticular multiplicado por el número de puntos de red por celda unidad.

Modelo de esferas rígidas



Modelo de esferas reducidas

*Sistema cúbico:*

Número de puntos reticulares por celda unidad:

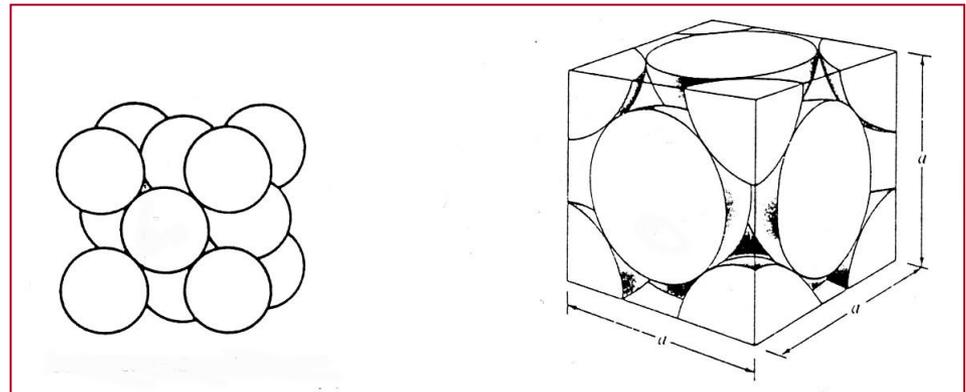
vértices  $1/8$ , caras  $1/2$ , posición centrada 1

$$\text{CS}=1$$

$$\text{BCC}=2$$

$$\text{FCC}=4$$

Número de átomos en la celda unitaria FCC.

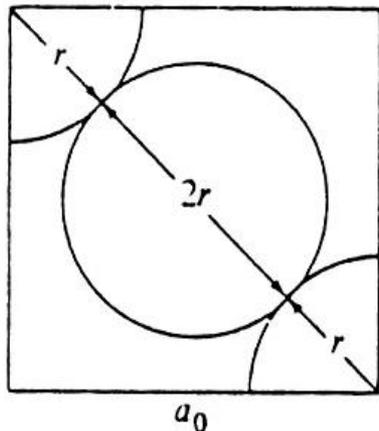


## 2.3. LA ESTRUCTURA CRISTALINA

### 3) Radio atómico en función del parámetro de red

Considerar átomos como si fueran esferas, buscar dirección compacta en la celda, determinar geoméricamente la longitud relativa en función de parámetros de red y dividir por el nº de radios atómicos presentes en esa dirección

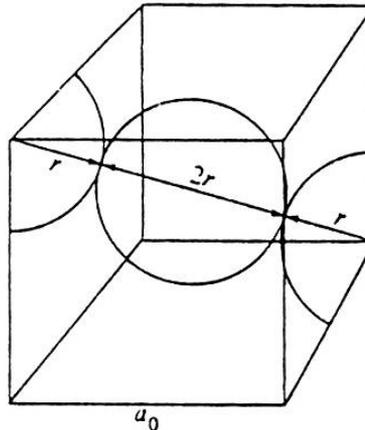
*Radio atómico en FCC*



$$4r = a_0\sqrt{2} = \text{Longitud de la diagonal de la cara}$$

$$r = \frac{a_0\sqrt{2}}{4}$$

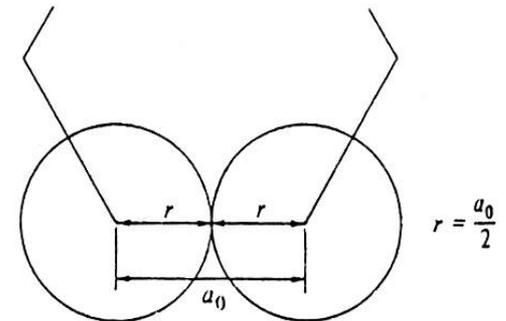
*Radio atómico en BCC*



$$4r = a_0\sqrt{3} = \text{Longitud de la diagonal}$$

$$r = \frac{a_0\sqrt{3}}{4}$$

*Radio atómico en HCP*

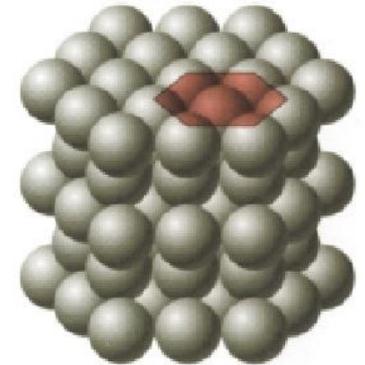
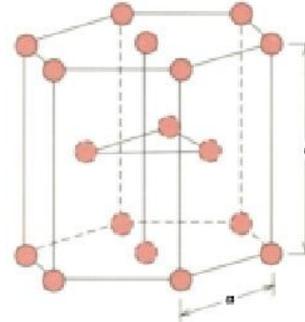
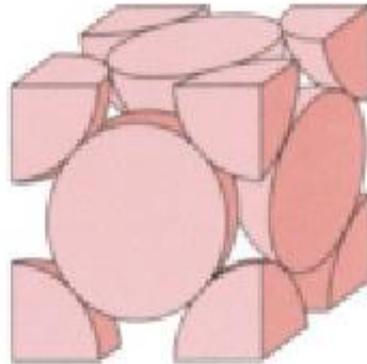
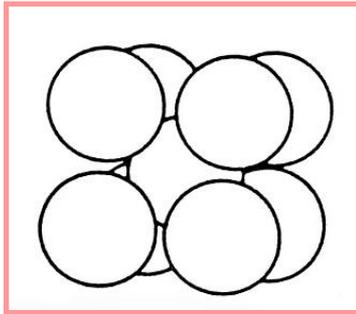


$$r = \frac{a_0}{2}$$

## 2.3. LA ESTRUCTURA CRISTALINA

**4) Número de coordinación**  $\Rightarrow$  Número de átomos en contacto con un átomo en particular

BCC= 8



**5) Factor de empaquetamiento**  $\Rightarrow$  Fracción del espacio ocupada por átomos

$$\text{FEA} = \frac{[(\text{n}^\circ \text{ de átomos/celda}) (\text{volumen de cada átomo})]}{(\text{volumen de celda})}$$

$$\text{FEA}_{\text{BCC}} = 0,68; \text{FEA}_{\text{FCC}} = 0,74; \text{FEA}_{\text{CS}} = 0,52; \text{FEA}_{\text{HCP}} = 0,74$$

## 2.3. LA ESTRUCTURA CRISTALINA

**6) Densidad** de un sólido considerando el modelo de esferas rígidas

$$\rho_v = \frac{\text{masa celda unidad}}{\text{volumen celda unidad}} = \frac{n^\circ \text{ átomos celdilla unidad} \times \text{masa átomo}}{\text{volumen celdilla unidad}}$$

donde,

$\rho$  = densidad

$n$  = número de átomos equivalentes en la celda unidad

$A$  = masa atómica (g/mol)

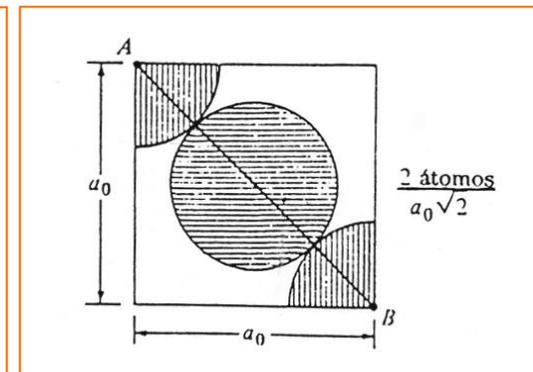
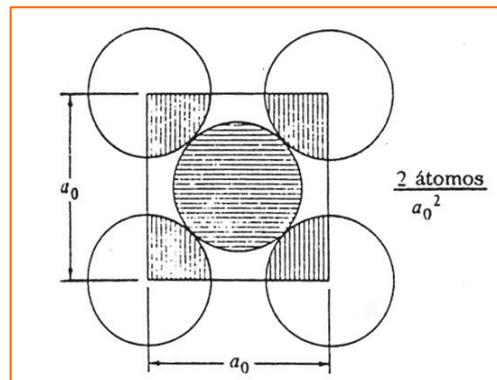
$V_c$  = volumen de la celda unidad

$N_A$  = número de Avogadro ( $6.022 \times 10^{23}$  átomos/mol)

$$\rho = \frac{nA}{V_c N_A}$$

**Densidad planar**  $\Rightarrow$   $n^\circ$  de átomos que existen en un plano por unidad de superficie

**Densidad lineal**  $\Rightarrow$   $n^\circ$  de diámetros de átomo localizados en una dirección para una determinada longitud



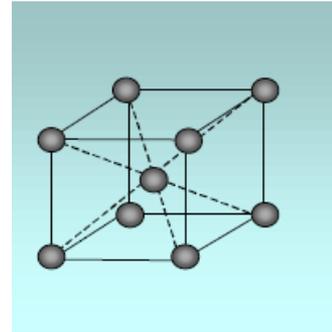
## 2.3. LA ESTRUCTURA CRISTALINA. Metales

### • Materiales metálicos

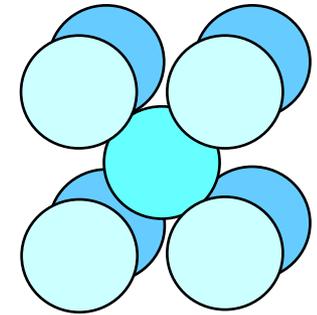
- Cúbica centrada en el cuerpo (BCC)
- Cúbica centrada en las caras (FCC)
- Hexagonal compacta (HCP)

Elemento	Estructura	Distancia interatómica (Å)	Relación Axial
Aluminio	ccc	2.86	
Zinc	HD	2.66	1.57
Cobalto	HD	3.17	1.59
	cc	3.13	
Cobre	ccc	2.55	
Cromo	cc	2.50	
Hierro	cc	2.48	
	ccc	2.58	
Molibdeno	cc	2.79	
Niquel	ccc	2.49	
Plata	ccc	2.88	
Platino	cc	2.77	
Plomo	ccc	3.50	
	ccc	3.50	
Titanio	HD	2.89	1.60
	cc	2.89	
Vanadio	cc	2.63	
Volframio	Cc	2.74	

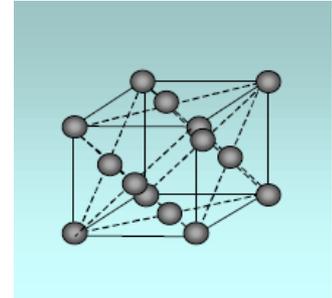
Ej: Fe- $\alpha$  (estable baja T<sup>a</sup>), Cr, Mo, K, V, W, aleaciones



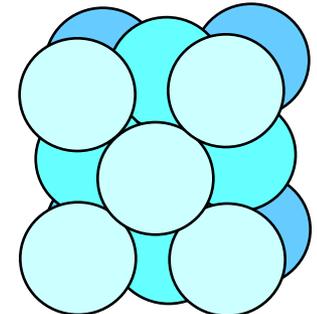
BCC



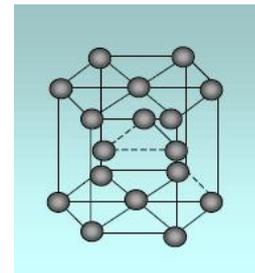
Ej: Fe- $\gamma$ , Al, Cu, Ni, Pt, Ag, Pt y Au



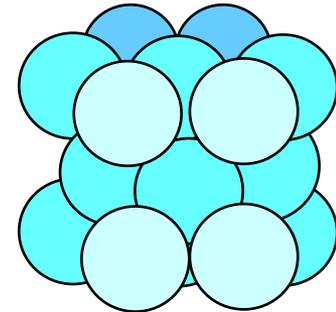
FCC



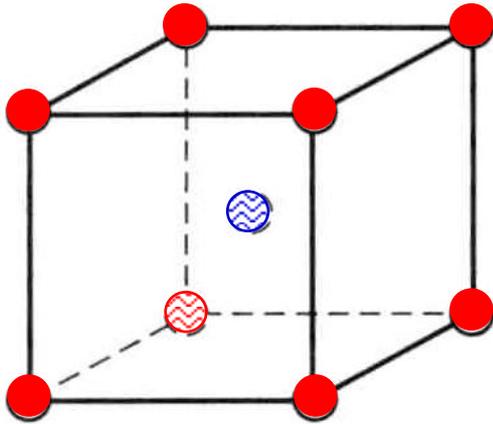
Ej: Be, Cd, Mg, Co, Ti- $\alpha$ , Zn



HCP



## 2.3. LA ESTRUCTURA CRISTALINA. Metales

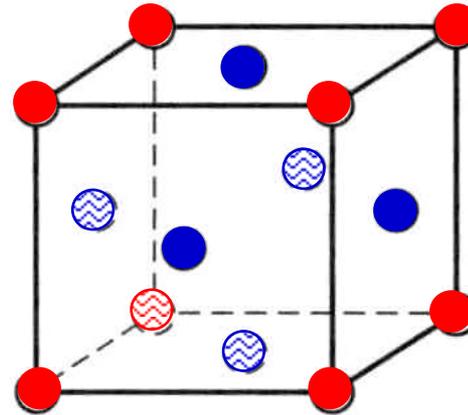


BCC (cúbica centrada en el cuerpo)

esquinas

centro del cubo

9 átomos

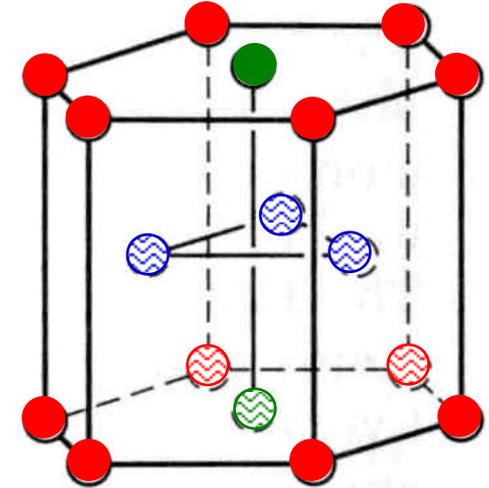


FCC (cúbica centrada en las caras)

esquinas

centro de las caras

14 átomos



HCP (hexagonal compacta)

esquinas

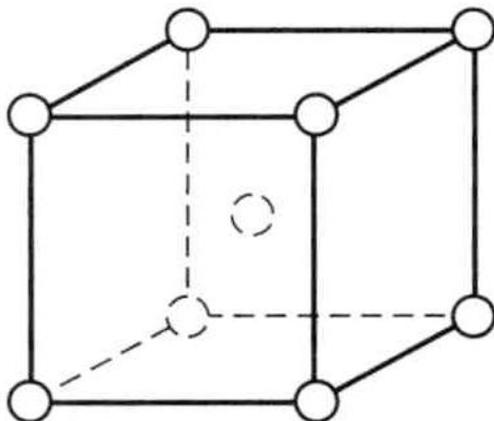
centro de cara superior e inferior

centro del plano

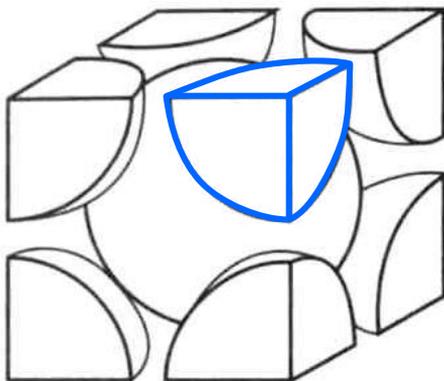
17 átomos

## 2.3. LA ESTRUCTURA CRISTALINA. Metales

- Número de átomos equivalente en celda unidad



Nueve átomos



Cada átomo de las esquinas compartido con otras siete celdas

Cada átomo de la esquina contribuye 1/8

**BCC**

**Número de átomos equivalentes**

Centro		1
Esquinas	$8 \times (1/8)$	1
Total átomos eq.		2

Nº de átomos equivalentes

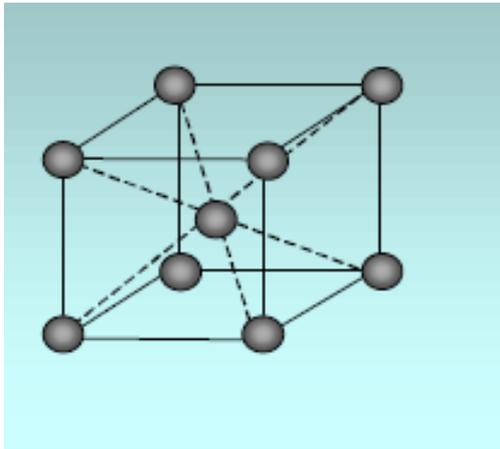
BCC 2

FCC 4

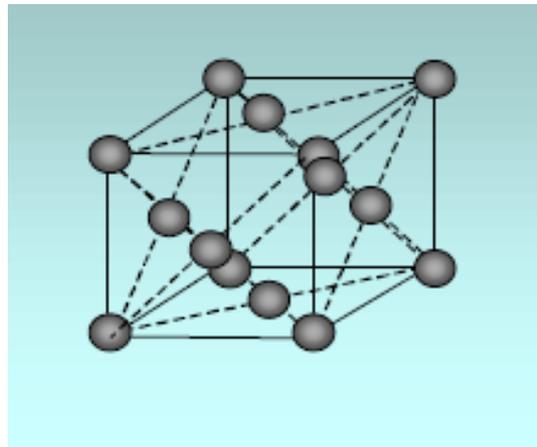
HCP 6

## 2.3. LA ESTRUCTURA CRISTALINA. Metales

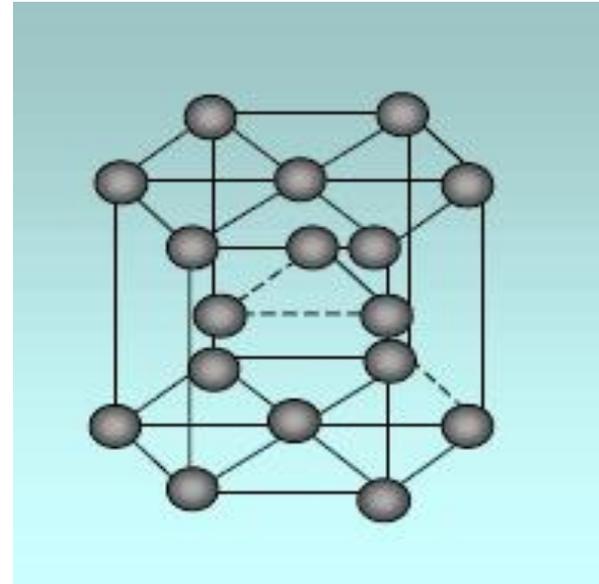
- Índice de coordinación  $\Rightarrow$  N° de vecinos más próximos



BCC 8



FCC 12

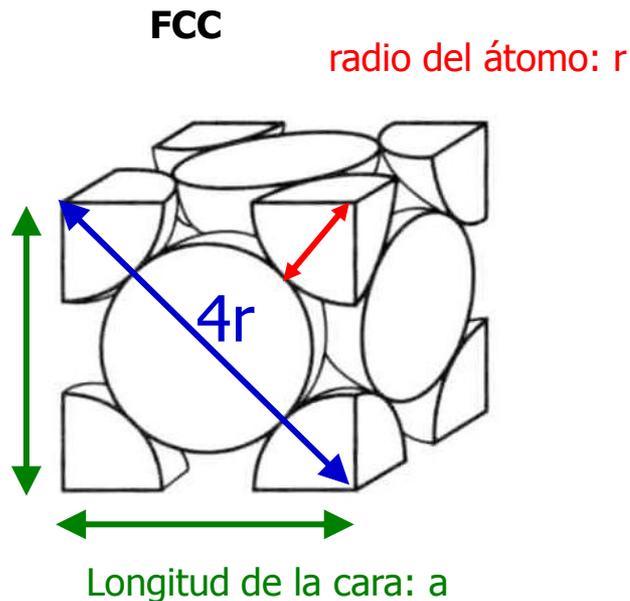


HCP 12

## 2.3. LA ESTRUCTURA CRISTALINA. Metales

- Cálculo del FEA

$$FEA = \frac{\text{Vol átomos celda unidad}}{\text{Vol celda unidad}}$$



Nº atom. eq. FCC:  $n = 4$

Volumen de átomos en celda unidad,  $V_a$

$$V_a = n \times V_{\text{esfera}} \quad V_{\text{esfera}} = \frac{4}{3} \pi r^3 \quad V_a = n \times \frac{4}{3} \pi r^3$$

Volumen de celda unidad,  $V_c$

$$a = 2\sqrt{2} \times r \quad V_c = (2\sqrt{2} \times r)^3$$

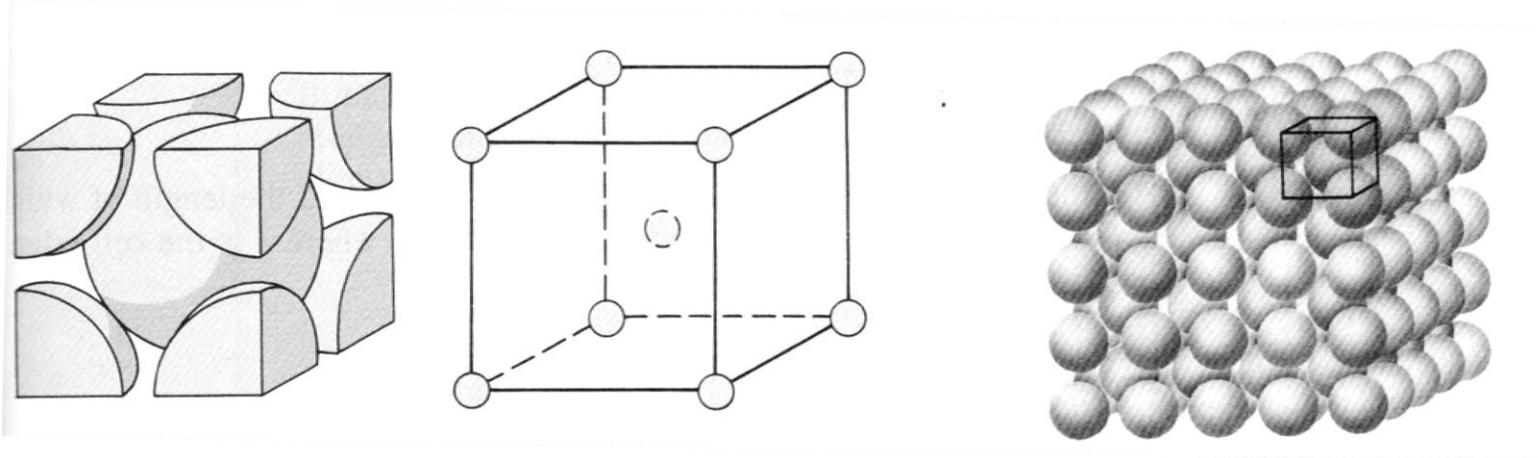
$$FEA = \frac{n \times \frac{4}{3} \pi r^3}{(2\sqrt{2} \times r)^3} = 0.74$$

## 2.3. LA ESTRUCTURA CRISTALINA. Metales

### *Estructura cristalina cubica centrada en el cuerpo (BBC)*

**Número de coordinación** = 8 (Átomo central rodeado por 8 vecinos)

**Nº átomos por celdilla:** 1 (centro) + 8 \* 1/8 (vértices) = 2 átomos



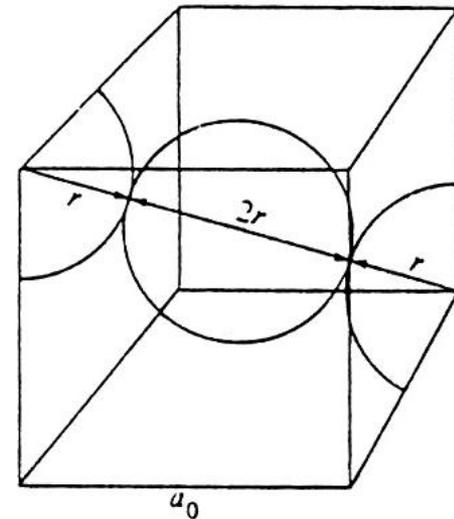
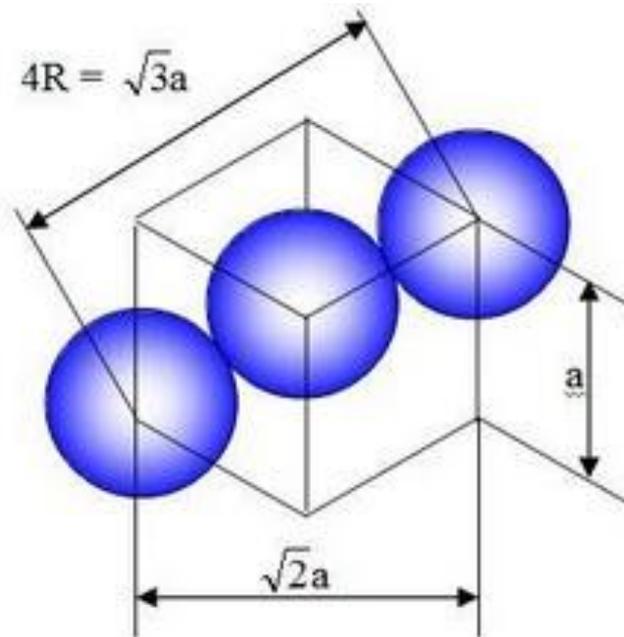
**Factor de empaquetamiento (FEA) = 0,68**

## 2.3. LA ESTRUCTURA CRISTALINA. Metales

### Radio atómico en función del parámetro de red (R)

Calculamos la arista del cubo en función del radio del átomo

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

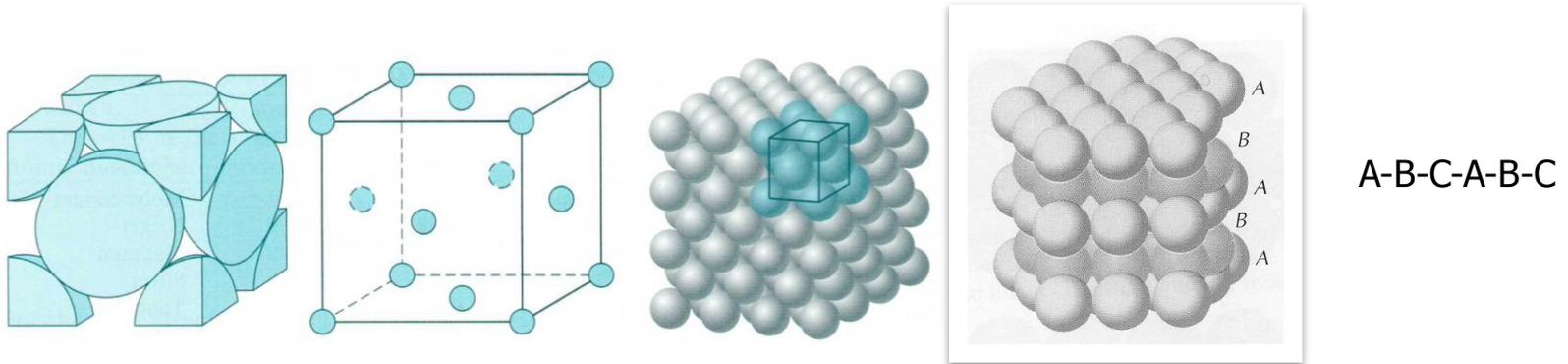


## 2.3. LA ESTRUCTURA CRISTALINA. Metales

### *Estructura cristalina cubica centrada en las caras (FCC)*

**Número de coordinación:** 12

**Nº átomos por celdilla:**  $6 * 1/2$  (centro caras) +  $8 * 1/8$  (vértices) = 4 átomos



**Factor de empaquetamiento:**

$$\text{FEA} = \frac{[(\text{n}^\circ \text{ de átomos/celda}) (\text{volumen de cada átomo})]}{(\text{volumen de celda})} = 0,74 \text{ máximo compacto} \\ \text{Átomos esféricos}$$

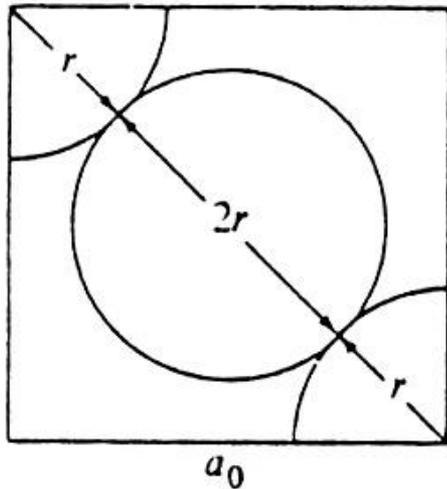
## 2.3. LA ESTRUCTURA CRISTALINA. Metales

### Radio atómico en función del parámetro de red (R)

máximo empaquetamiento, átomos en contacto en la diagonal de la cara del cubo

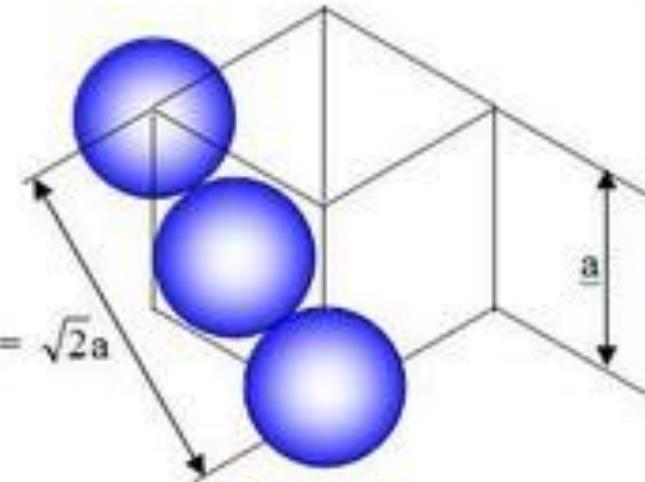
Relación entre la arista del cubo (a) y el radio atómico (R)

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



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

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

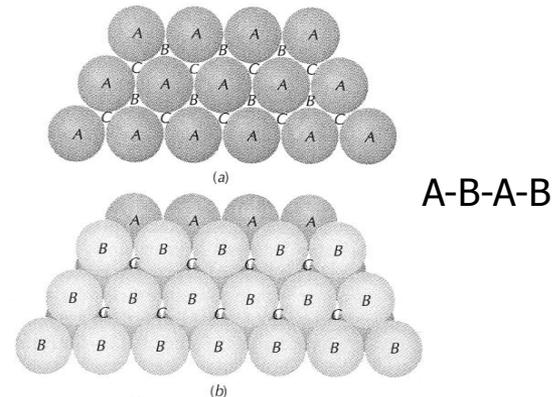
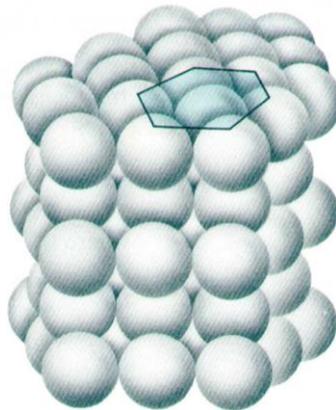
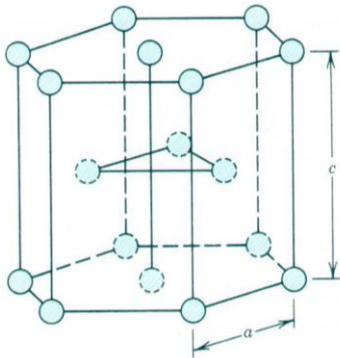


## 2.3. LA ESTRUCTURA CRISTALINA. Metales

### *Estructura cristalina Hexagonal Compacta (HCP)*

**Numero de coordinación:** 12

**Nº átomos por celdilla:** =  $12 * 1/6 + 2 * 1/2$  (vértices) + 3 centro = **6 átomos**



**Factor de empaquetamiento:** fracción del espacio ocupada por átomos

$$\text{FEA} = \frac{[(\text{n}^\circ \text{ de átomos/celda}) (\text{volumen de cada átomo})]}{(\text{volumen de celda})} = 0,74 \text{ máximo compacto} \\ \text{Átomos esféricos}$$

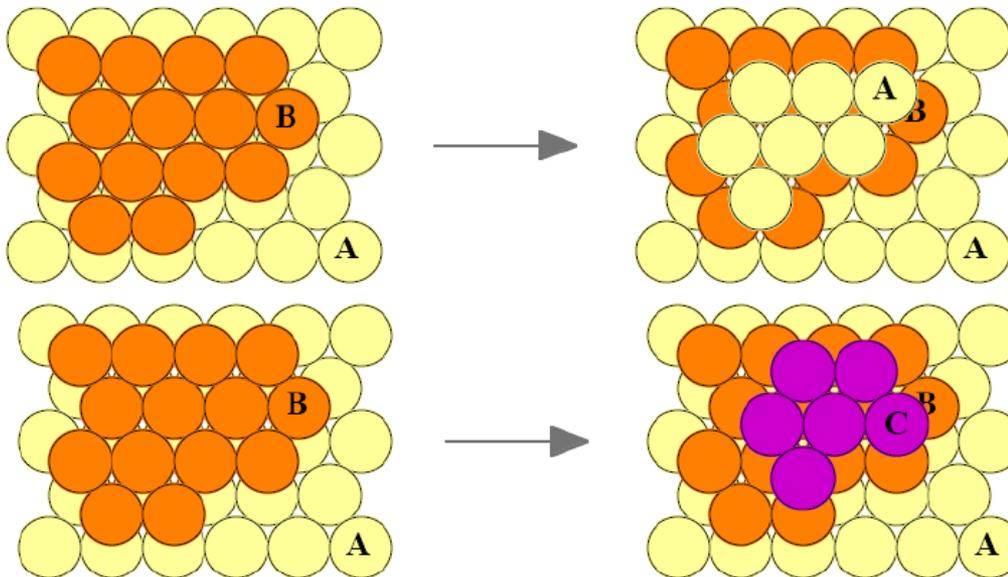
## 2.3. LA ESTRUCTURA CRISTALINA. Metales

ESTRUCTURA CRISTALINA	IC	n (at/celda)	Relación a-R	FEA
<b>BCC</b>	8	2	$a = \frac{4R}{\sqrt{3}}$	0,68
<b>FCC</b>	12	4	$a = 2R\sqrt{2}$	0,74
<b>HCP</b>	12	6	$a = 2R$ $\frac{c}{a} = 1,633$	0,74

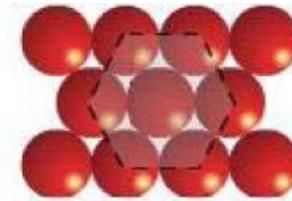
## 2.3. LA ESTRUCTURA CRISTALINA. Metales

### REDES METÁLICAS. ESTRUCTURAS COMPACTAS

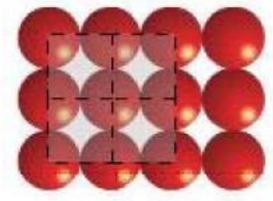
- Apilamientos compactos de esferas
  - Esferas apiladas que representan átomos o iones
  - Apilar en capas esferas de igual tamaño de la forma más compacta posible
  - En una capa, cada esfera queda rodeada de otras seis esferas



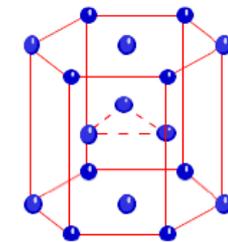
EMPAQUETAMIENTO



HEXAGONAL

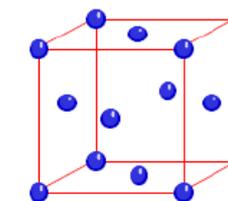


CÚBICO



Celdilla hexagonal

A-B-A-B (HCP)



Celdilla cúbica  
centrada en caras

A-B-C-A-B-C (FCC)

## 2.3. LA ESTRUCTURA CRISTALINA. Metales

### REDES METÁLICAS. ESTRUCTURAS COMPACTAS

Apilamientos compactos, empaquetamiento cerrado:

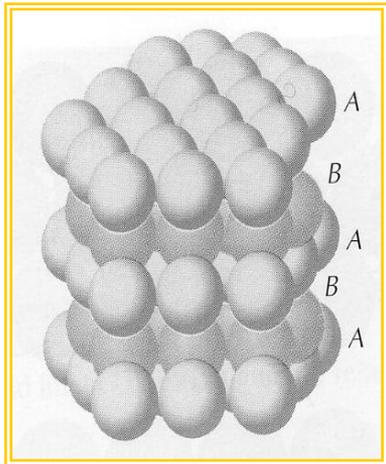
A-B-A-B (HCP)

A-B-C-A-B-C (FCC)

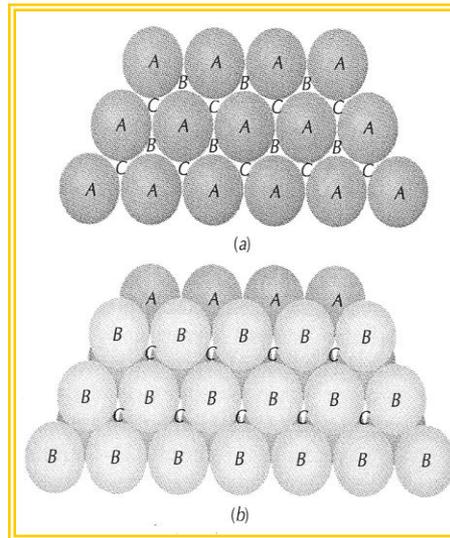
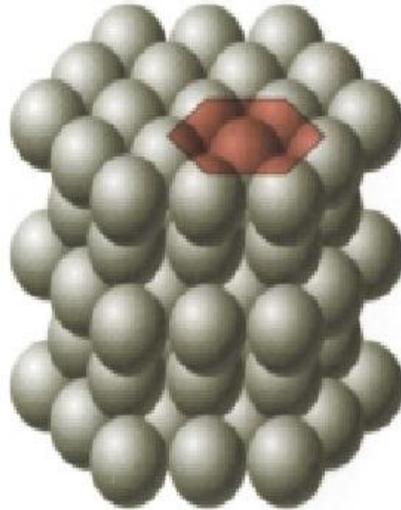
No forman empaquetamiento cerrado:

Sólidos iónicos → átomos de diferente tamaño

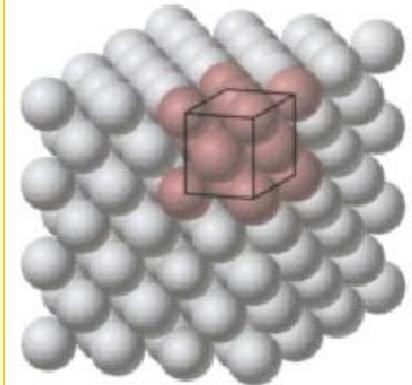
Sólidos covalentes → enlaces demasiado rígidos



**CPH**



**FCC**



## 2.3. LA ESTRUCTURA CRISTALINA

---

### TRANSFORMACIONES ALOTRÓPICAS

Materiales que poseen más de una estructura cristalina



<http://www.youtube.com/watch?v=FUoVEmHuykM>

Las transformaciones alotrópicas normalmente implican un cambio volumétrico

### ISOTROPÍA Y ANISOTROPÍA

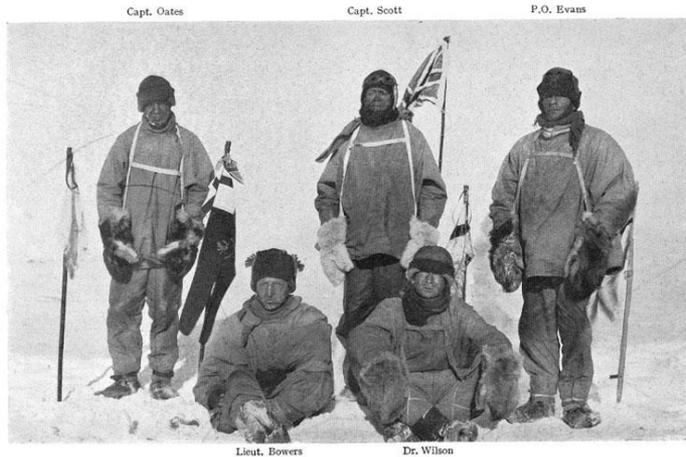
*Isotropía:* material aproximadamente iguales propiedades en todas la direcciones

*Anisotropía:* diferentes propiedades según la dirección

## 2.3. LA ESTRUCTURA CRISTALINA

### EJEMPLOS:

#### Expedición de Scott al Polo Sur



Para evitar pérdidas entre las juntas de piel de sus bombonas de queroseno, Scott había usado soldaduras enriquecidas con estaño o de estaño puro ⇒ al regreso las bombonas estaban vacías.

Todos murieron en marzo de 1912, entre otras causas, porque fueron incapaces de cocinar o de fundir hielo para beber.

#### Campaña de Napoleón a Rusia

Las tropas de Napoleón, cuando éste las mandó a invadir Rusia durante el invierno de 1812: los broches de estaño de las chaquetas de sus soldados, según algunos historiadores, se partían cada vez que se levantaba un viento helado, dejando expuestas las ropas interiores de los franceses.

Napoleón perdió más de 400.000 soldados, toda su artillería (unas 580 piezas) y 175.000 caballos



**Adolph Northen (1828-1876)**

## 2.4. IMPERFECCIONES EN SÓLIDOS

Irregularidad en la red en la cual una o más de sus dimensiones son del orden de un diámetro atómico.

Según la geometría o dimensiones del defecto: { De punto: vacantes.  
De línea: dislocaciones.  
De superficie: límites de grano y macla.

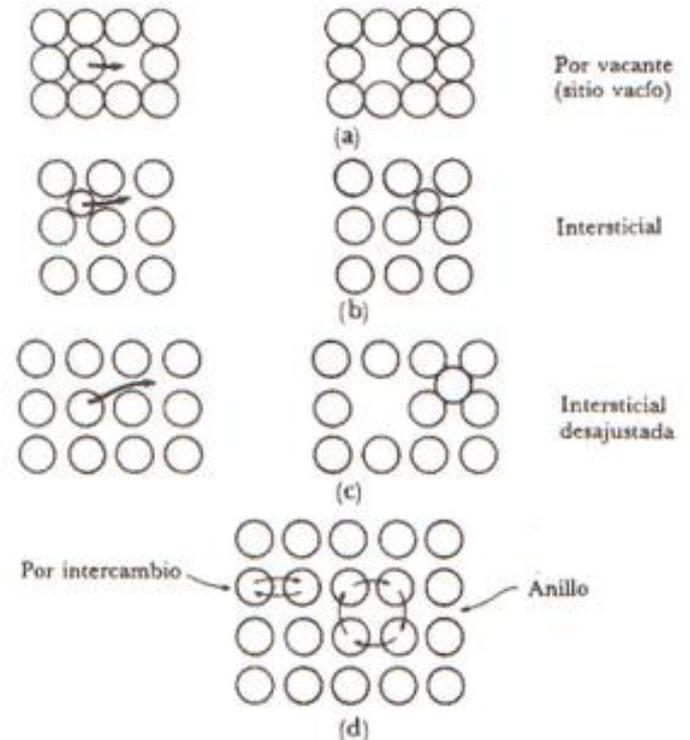
### 2.4.1. DEFECTOS DE PUNTO

➤ Dimensiones atómicas en las 3 direcciones del espacio

Se originan por el movimiento de átomos durante el calentamiento o procesado del material, introducción de impurezas o por aleación.

Se subdividen en:

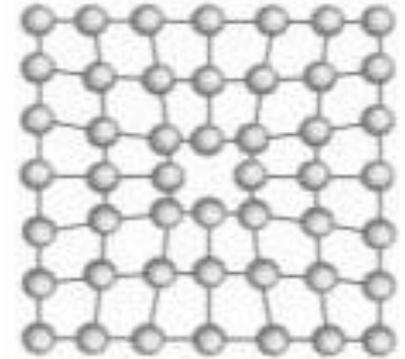
- Vacantes
- Sustitucionales
- Intersticiales



## 2.4. IMPERFECCIONES EN SÓLIDOS. Defectos puntuales

### Vacantes

- Posición reticular de un cristal no ocupada por un átomo.
- Existencia de vacantes → explicar fenómeno de difusión en estado sólido
- Se producen durante la solidificación y como consecuencia de vibraciones térmicas que desplazan a los átomos de sus posiciones reticulares
- En los sólidos a  $T > 0$  K  $\Rightarrow$  átomos con vibraciones térmicas
- Según  $\uparrow T \Rightarrow \uparrow$  la amplitud media de la vibración
- Para que un átomo abandone una posición reticular dejando un lugar vacante → su  $E$  vibracional debe ser mayor que  $E_v$



La probabilidad de que esto ocurra:

$$P = A \exp(-E_v/kT)$$

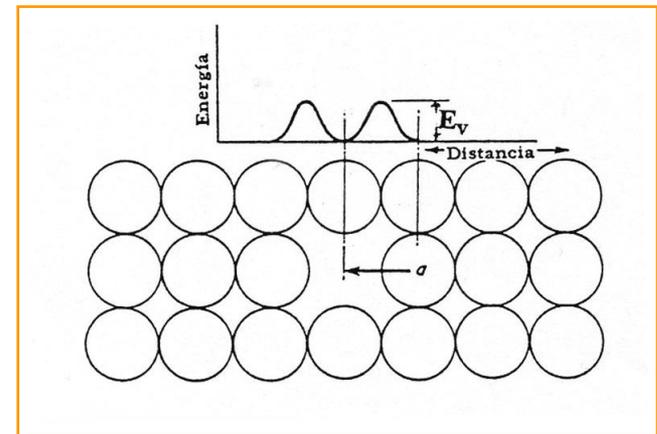
$P \Rightarrow$  n° de átomos que por segundo abandonan la posición reticular

$A \Rightarrow$  Cte

$E_v \Rightarrow$  E de activación por átomo

$k \Rightarrow$  Cte de Boltzman ( $1,38 \times 10^{-23}$  J/átomok)

$T \Rightarrow$  Temperatura en grados Kelvin



*Barrera de energía  $E_v$  que debe superar el átomo para abandonar la posición de equilibrio*

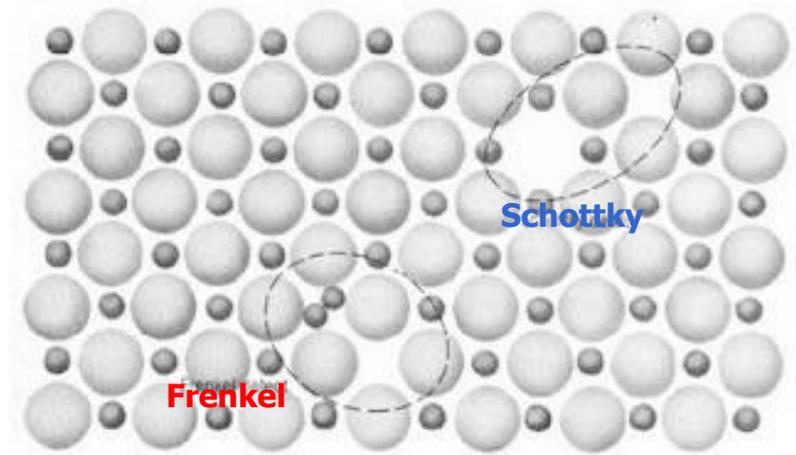
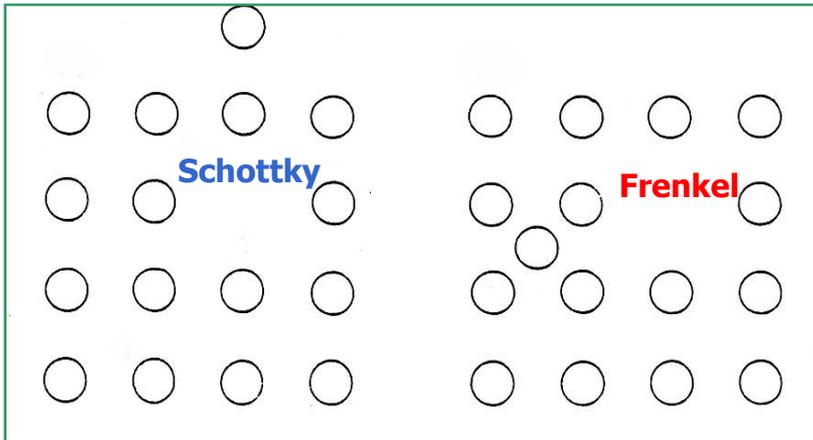
## 2.4. IMPERFECCIONES EN SÓLIDOS. Defectos puntuales

Dos posibilidades:

- ① Átomo desplazado pase a ocupar una posición intersticial → átomo auto-intersticial
- ② Átomo se mueve hacia una posición superficial en la red

**Defecto Frenkel:** átomo pasa a ocupar posición intersticial dejando una vacante (autointersticial).

**Defecto Schottky:** átomo se mueve a posición superficial de la red dejando una vacante simple.



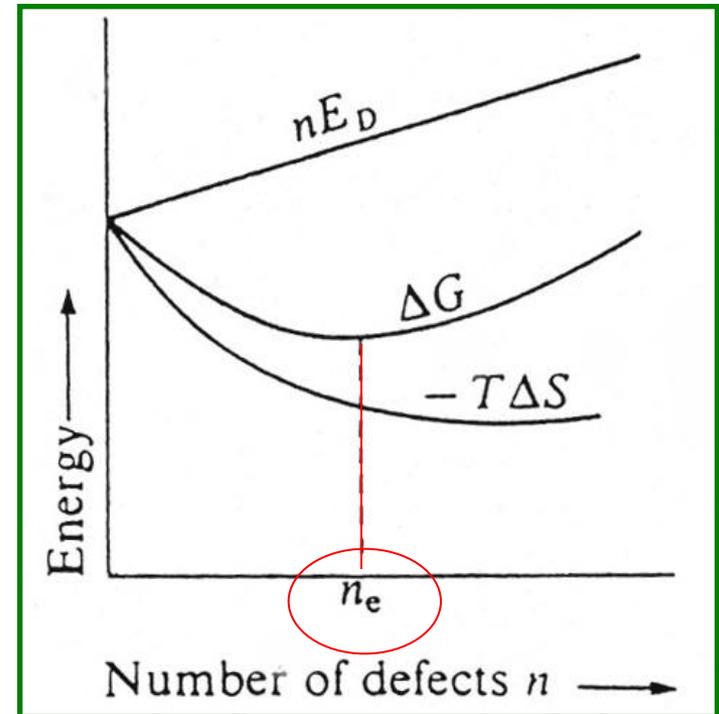
## 2.4. IMPERFECCIONES EN SÓLIDOS. Defectos puntuales

Experimentalmente → para una T existe una concentración de equilibrio de defectos Frenkel y Schottky.

Cristal imperfecto debe tener energía libre menor que un cristal perfecto

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

- $\Delta H$  se identifica con  $E_v$  (energía para desplazar un átomo desde su posición reticular hasta un intersticio (d. Frenkel) o hasta su posición reticular (d. Schottky) ) → aumento de energía libre
  - Presencia de defectos aumenta el grado de desorden (aumenta  $\Delta S$ ) → favorece descenso de energía libre
- ⇒  $\Delta G$  disminuye hasta un mínimo y luego a vuelve a aumentar ⇒ el mínimo marca el número de defectos de equilibrio



*Contribución de  $\Delta H$  y  $\Delta S$*

## 2.4. IMPERFECCIONES EN SÓLIDOS. Defectos puntuales

---

**Número de vacantes en equilibrio  $N_v$**  para una cantidad determinada de material se incrementa con la temperatura según la ecuación:

$$N_v = N \exp(-Q/kT) \Rightarrow N_v/N = C_e = A \exp(-E_v/kT)$$

$N_v = n^0$  de defectos en equilibrio

$N = n^0$  de átomos del cristal

$C_e$  = concentración de defectos en equilibrio

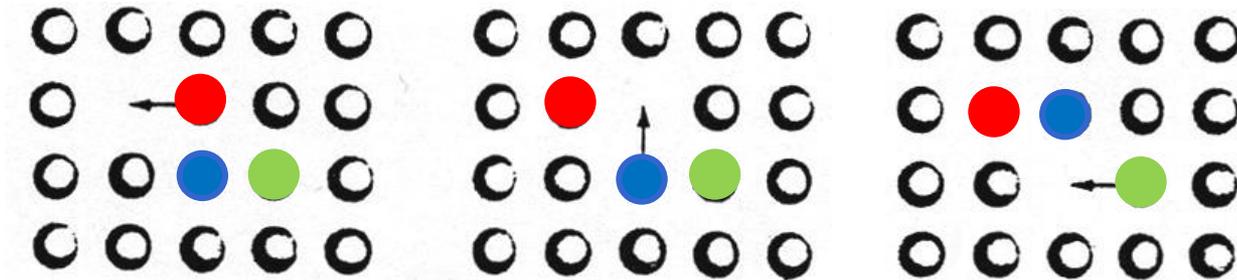
$E_v$  = energía de formación de defectos

*Concentración de defectos en equilibrio en función de la temperatura  
( $A = 1$ ,  $E_D = 1$  eV/atom)*

Temperatura (K)	$C_e$
0	$10^{-\infty}$
200	$6,5 \times 10^{-26}$
400	$2,5 \times 10^{-13}$
600	$4,2 \times 10^{-9}$
800	$5,2 \times 10^{-7}$
1000	$9,2 \times 10^{-6}$
1200	$6,1 \times 10^{-5}$

## 2.4. IMPERFECCIONES EN SÓLIDOS. Defectos puntuales

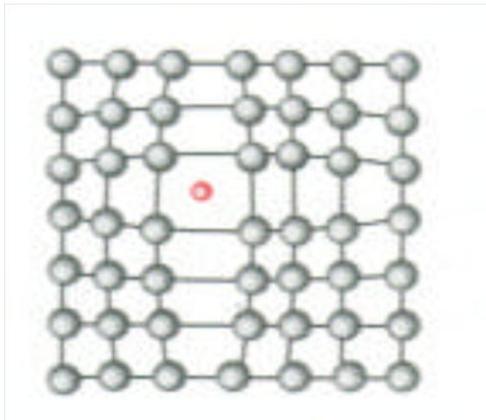
- **$E_v$**  a una temperatura dada depende del tipo de material
- En metales la proporción de defectos de estos dos tipos es muy pequeña
- Defectos Frenkel  $\rightarrow$  importantes en cristales que poseen redes abiertas, pueden acomodar átomos intersticiales sin mucha distorsión. Estructuras con bajos índices de coordinación  $\rightarrow$  ZnS
- Defectos Schottky  $\rightarrow$  mayor proporción en cristales con alto índice de coordinación  $\rightarrow$  NaCl
- Procesos importantes en materiales sólidos (recristalización, precipitación,...) tienen lugar por movimiento de átomos en el cristal
- Conocimiento de vacantes en equilibrio es importante  $\rightarrow$  la difusión de átomos sustitucionales se produce por mecanismo de vacantes



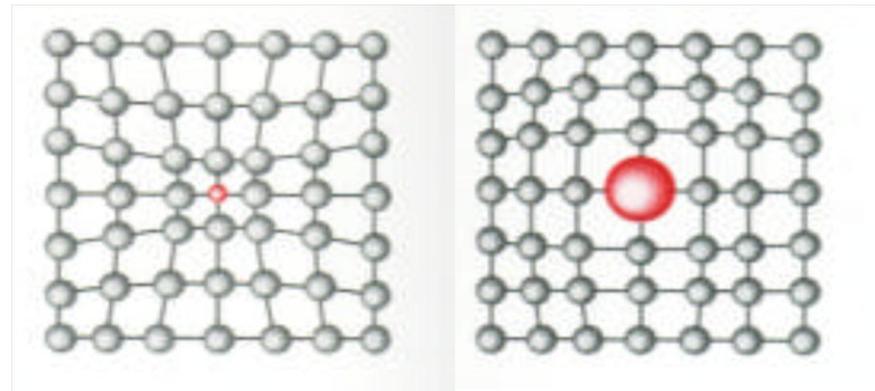
## 2.4. IMPERFECCIONES EN SÓLIDOS. Defectos puntuales

### Impurezas en sólidos

- **Aleaciones** → se añaden átomos extraños para conseguir unas determinadas propiedades
- Añadiendo átomos de impurezas a un metal se forma una **solución sólida** y/o una nueva fase dependiendo del tipo de impureza, concentración y temperatura de la aleación.
- Pueden aparecer **defectos puntuales** debido a impurezas de dos tipos:
  - **Intersticiales** → átomos de impurezas llenan los intersticios atómicos del disolvente
  - **Sustitucionales** → átomos de soluto sustituyen a los átomos de disolvente. Existen leyes que determinan el grado de solubilidad → **Soluciones Sólidas**



Intersticial



Sustitucionales

## 2.4. DEFECTOS CRISTALINOS. Defectos puntuales

➤ **Posiciones intersticiales** → huecos entre átomos de la red donde se pueden colocar átomos de menor tamaño

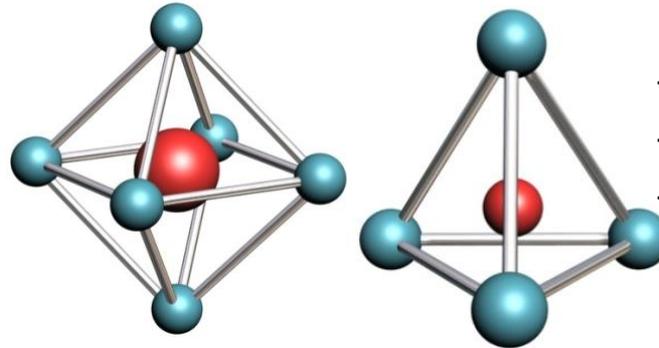
- Átomo intersticial con radio ligeramente mayor al radio de la posición intersticial se introduce desplazando átomos
- Átomos con radio inferior al radio del hueco no se acomodan → situación no estable
- Si el átomo intersticial es demasiado grande se introduce en un sitio con un nº de coordinación mayor

### – Huecos octaédricos (n)

BCC: caras del cubo

FCC: centro del cubo y centro de aristas

### – Huecos tetraédricos (2n)

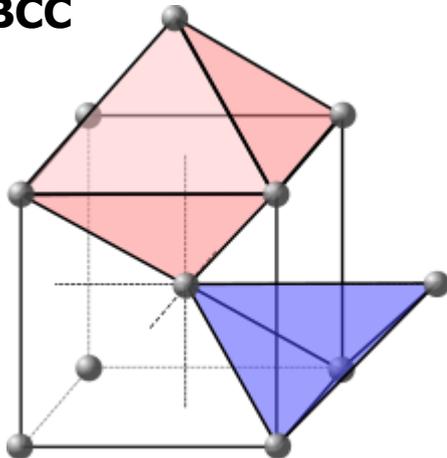


- BCC ⇒ h.o. = 3; h.t. = 6

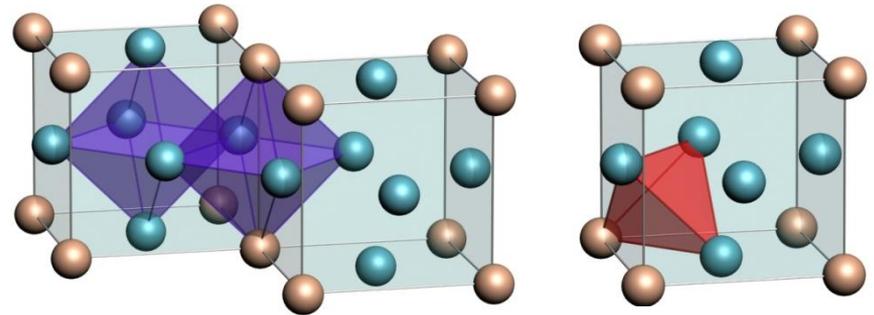
- FCC ⇒ h.o. = 4; h.t. = 8

- HCP ⇒ h.o. = 6; h.t. = 12

### Red BCC



### Red FCC

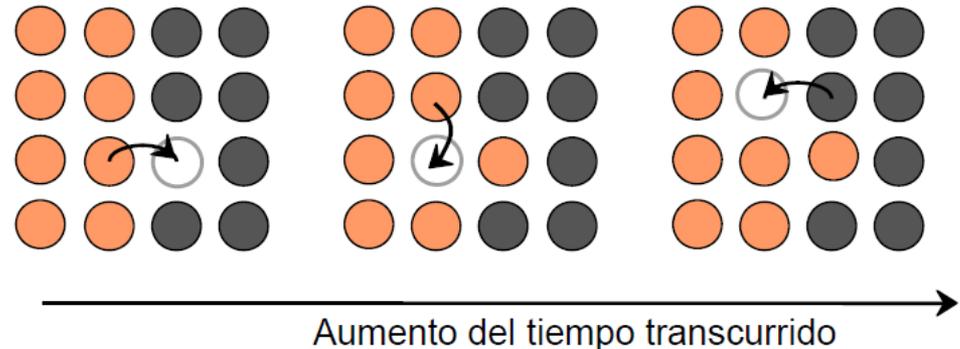


## 2.4. DEFECTOS CRISTALINOS. Defectos puntuales

### Mecanismos de difusión

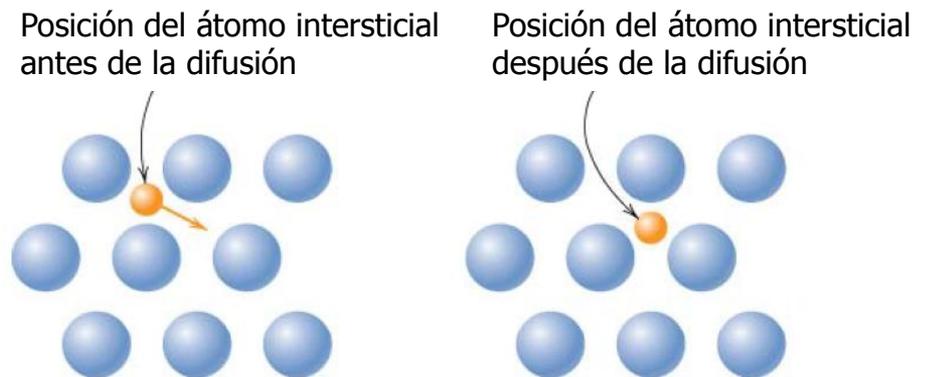
#### ➤ **Por vacantes**

- Intercambio de un átomo de una posición reticular normal a una vacante
- Depende del nº de vacantes y de la energía de activación para el intercambio



#### ➤ **Intersticial**

- Los átomos se mueven de una posición intersticial a otra vecina desocupada
- Tiene lugar por interdifusión de átomos pequeños: H, C, N.



Es más rápida que la difusión por vacancias

<https://www.youtube.com/watch?v=nvyOTTapLeI>

## 2.4. DEFECTOS CRISTALINOS. Defectos de línea

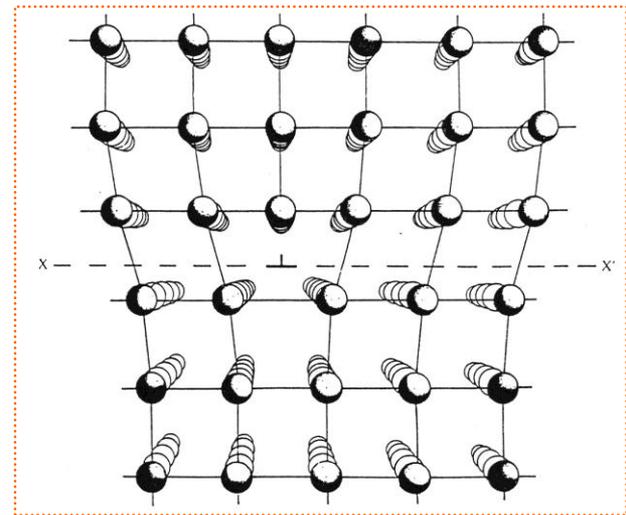
### 2.4.2. DEFECTOS DE LÍNEA. DISLOCACIONES

- Ausencia o presencia extra de un semiplano átomos en una zona determinada de un cristal
- Aparecen durante la solidificación de materiales cristalinos y como consecuencia de la aplicación de tensiones  $\Rightarrow$  Todos los cristales tienen dislocaciones
- Tienen la capacidad de desplazarse en el seno del cristal por la aplicación de una carga, siendo así las responsables de los procesos de deformación plástica
- Permiten explicar discrepancias entre tensión teórica y experimental para deformar plásticamente un cristal perfecto

#### **Dislocación de vértice o borde:**

En un cristal se introduce medio plano de átomos  $\rightarrow$  se genera defecto de línea (distorsión en el borde del plano extra)

<http://www.youtube.com/watch?v=MOemxfudDuo>

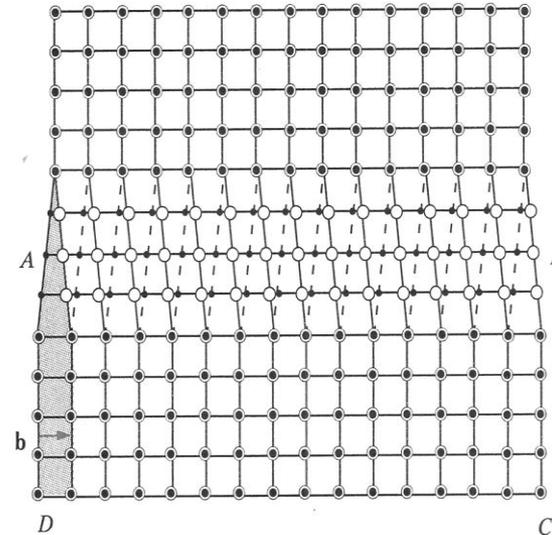
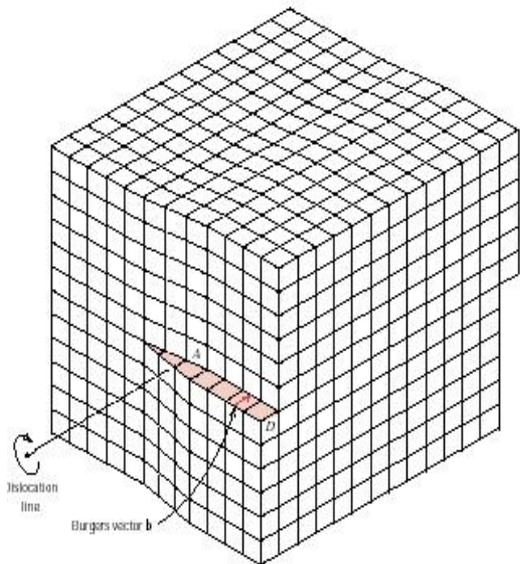


## 2.4. DEFECTOS CRISTALINOS. Dislocaciones

Movimiento de mayor nº de dislocaciones a lo largo de un mismo plano → aumenta la anchura del escalón

Magnitud y dirección del deslizamiento originado por el movimiento de una única dislocación →  $\mathbf{b}$  → *vector de Burgers*

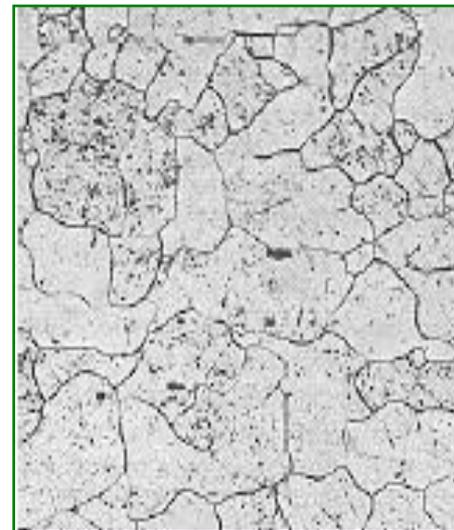
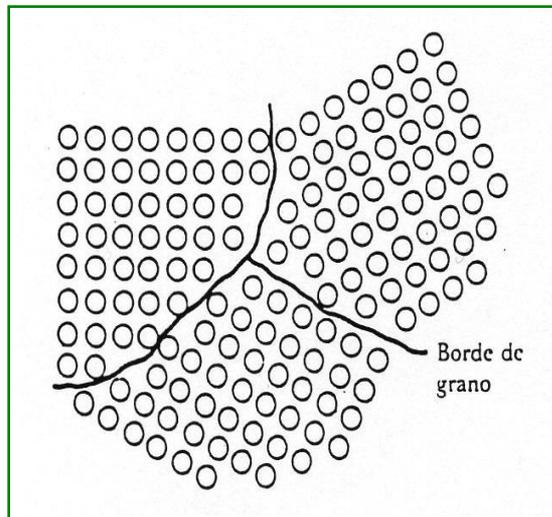
**Dislocación helicoidal** → planos reticulares forman una espiral alrededor de la línea de dislocación. Es paralela a su vector de Burgers. Se mueve en dirección perpendicular al vector de Burgers



## 2.4. DEFECTOS CRISTALINOS. Defectos de superficie

### 2.4.3. DEFECTOS DE SUPERFICIE. Límites de Grano

- Interfase entre cristales que poseen diferente orientación cristalográfica, composición o dimensiones de la celdilla unidad
- La superficie que separa los granos → zona estrecha donde los átomos no se encuentran espaciados de forma apropiada
- Los límites de grano son áreas de alta energía ⇨ esta región es más favorable para la nucleación y el crecimiento de precipitados

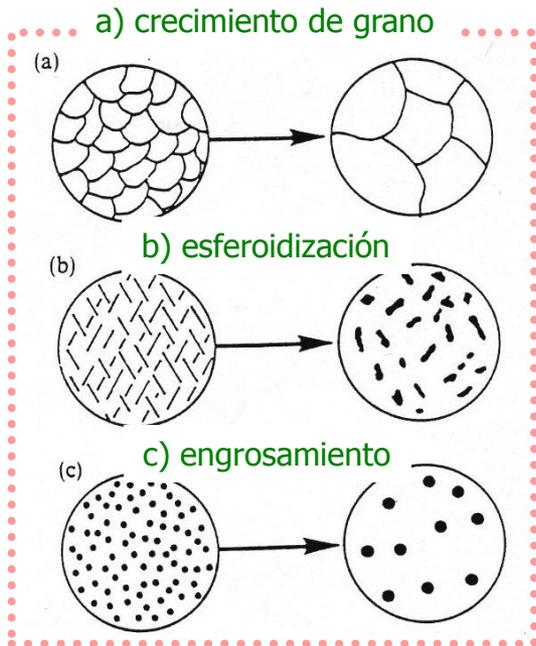


## 2.4. DEFECTOS CRISTALINOS. Defectos de superficie

Límite de grano posee elevada energía → defecto de no equilibrio

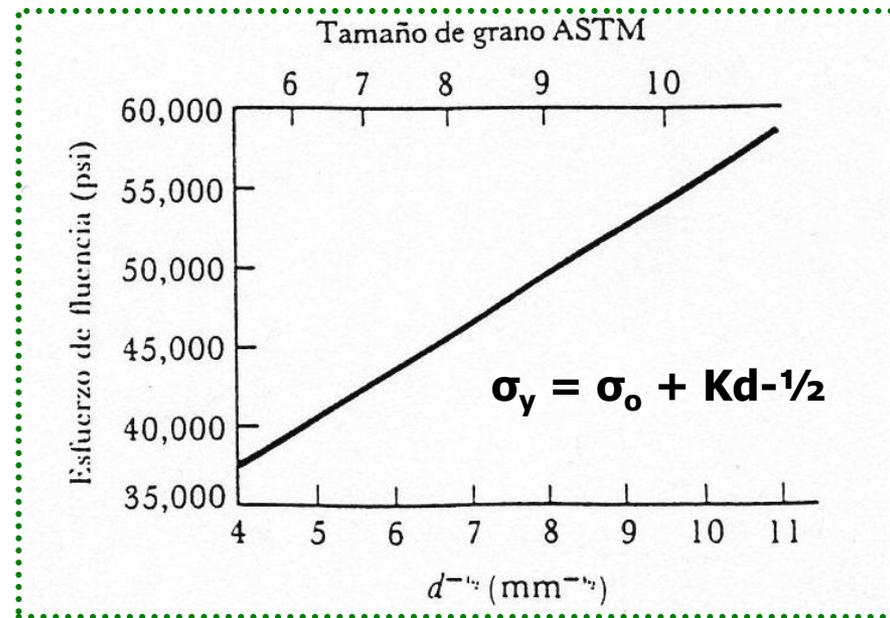
Cristal rebaja su energía libre → reduciendo el área total ocupada por los límites de grano → crecimiento de grano, esferoidización o engrosamiento de partículas

Con la temperatura



[Control de las propiedades del metal](#) ⇒ Ecuación de Hall-Petch

Reducción del tamaño de grano → ↑ nº de granos → ↑ límites de grano → obstaculiza el movimiento de las dislocaciones



Importante conocer el tamaño de grano de mi material

## 2.4. DEFECTOS CRISTALINOS. Defectos de superficie

---

### CÁLCULO DEL TAMAÑO DE GRANO

Importante conocer el tamaño de grano del material

*Método ASTM*

$$N' = 2^{G-1}$$

$N'$  = nº granos por pulgada<sup>2</sup> a 100 aumentos  
 $G$  = tamaño de grano

*Sistema Internacional*

$$N = 2^{G+3}$$

$N$  = nº granos por mm<sup>2</sup>  
 $G$  = tamaño de grano

*Diámetro medio de grano (d)*

$$d = \frac{C}{n_L M}$$

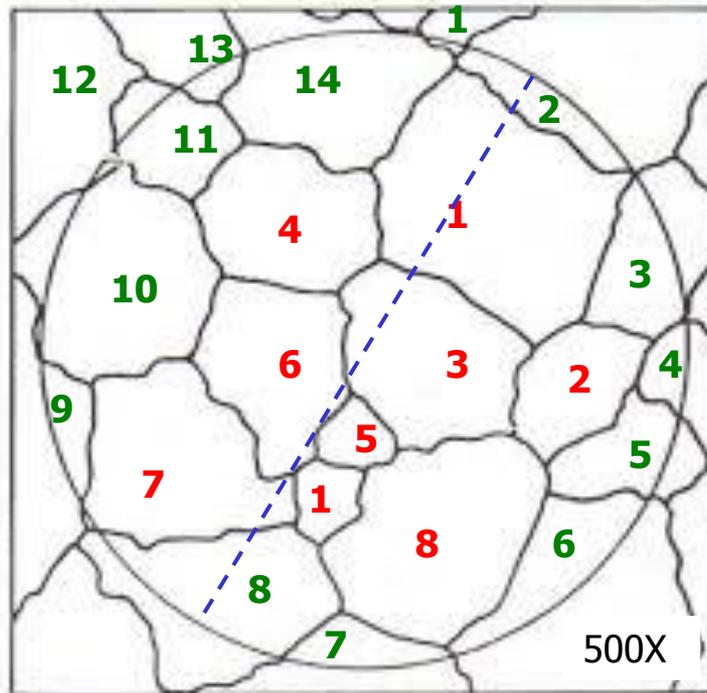
$n_L$  = nº de granos/Longitud línea  
 $C$  = cte (1,5 para granos equiaxiales)  
 $M$  = aumentos

## 2.4. DEFECTOS CRISTALINOS. Defectos de superficie

### CÁLCULO DEL TAMAÑO DE GRANO

#### Cálculo de G

IMAGEN TIPO N.º II



$$D = 7,3 \text{ cm}$$

#### 1º) N (nº de granos/mm<sup>2</sup>)

$$\text{Nº de granos} = 8 + 14/2 = 15 \text{ granos}$$

$$\text{Área} = \pi \cdot r^2 = \pi \cdot (36,5/500)^2 = 0,016 \text{ mm}^2$$

$$N = \text{nº de granos/mm}^2 = 15/0,016 = 895,97$$

#### 2º) G

$$N = 2^{G+3} \Rightarrow \text{Log } N = (G+3) \log 2$$

$$G = (\log N / \log 2) - 3 = 6,8$$

#### Cálculo de d (diámetro medio de grano)

$$d = C / (n_L \cdot M) = 1,5 / [(6/73) \cdot 500] = 0,0365 \text{ mm} = 36,5 \mu\text{m}$$

## 2.4. DEFECTOS CRISTALINOS. Defectos de superficie

### Faltas de apilamiento

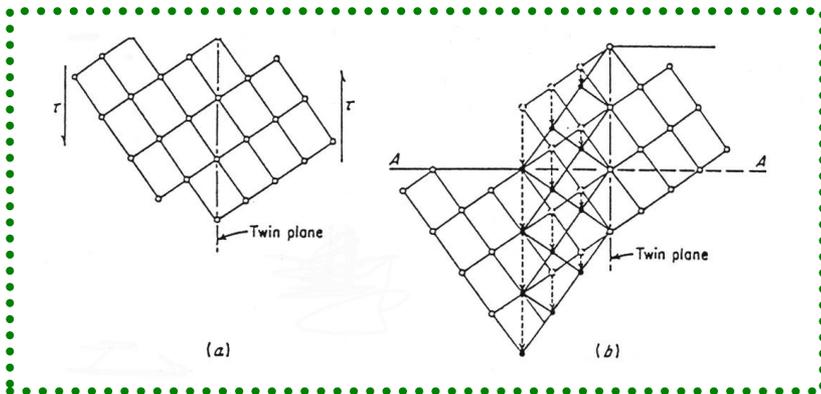
Error en secuencia de apilamiento de planos compactos. Se produce en metales FCC y HC

Ej:            ABCABCABC            Red FCC perfecta  
              ABCABABCABC            Existe plano A en vez de C

Falta de apilamiento interfiere en el proceso de deslizamiento

### Límite de macla

Defecto que separa dos partes de un grano que tienen una diferencia en la orientación cristalográfica → una parte de la red es una imagen especular de la porción vecina → plano que actúa como espejo es el límite de macla



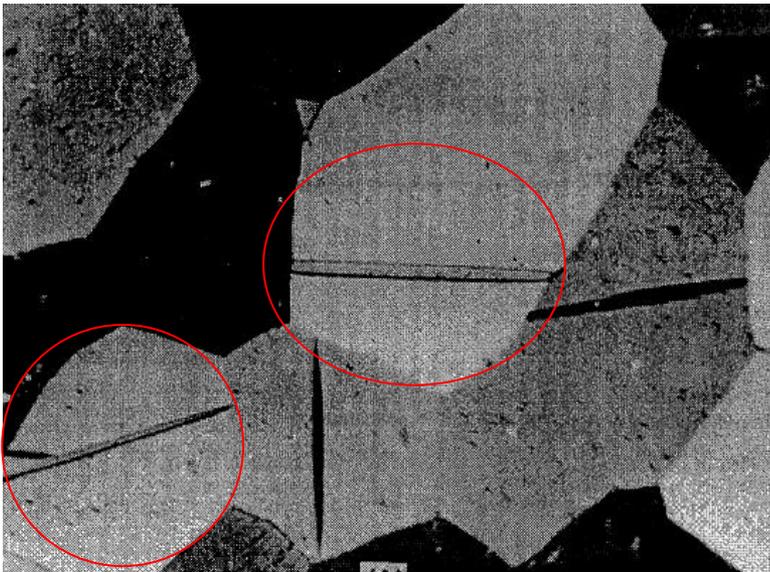
Maclas de recocido → durante la recristalización

Maclas de deformación → durante el movimiento de las dislocaciones

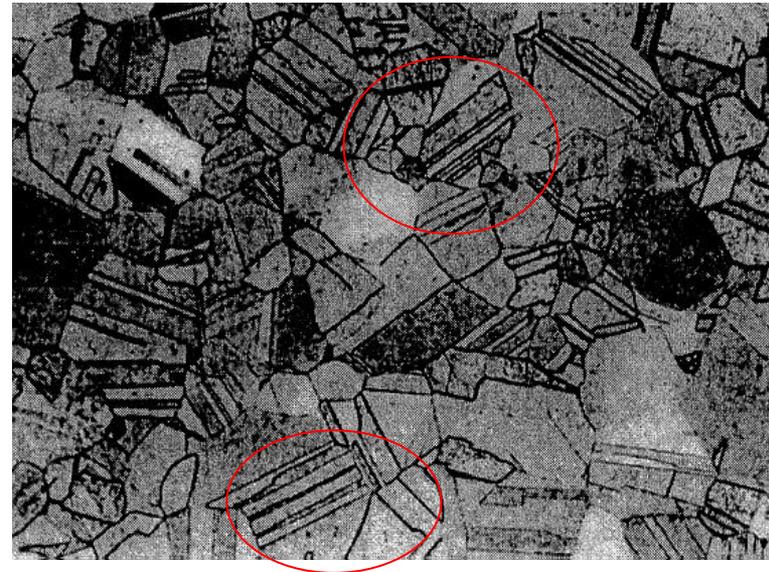
Importancia → se pone en juego nuevos sistemas de deslizamiento por el cambio de orientación producido

## 2.4. DEFECTOS CRISTALINOS. Defectos de superficie

- **Maclas de deformación:** son bandas estrechas de aspecto lenticular  
Se forman durante el movimiento de las dislocaciones
- **Maclas de recocido:** se forman cuando ciertos cristales son tratados térmicamente después de trabajados en frío y son consecuencia de la regeneración estructural (recristalización)  
Son rectas y muy anchas



Macla de deformación



Macla de recocido

## 2.5. OBSERVACIÓN DE LA MICROESTRUCTURA

---

**Metalografía:** técnica que revela la organización espacial de fases y compuestos que conforman un material metálico

Se obtienen:

- a) Los diversos compuestos y fases
- b) Las diferentes formas y tamaños que adoptan en la estructura
- c) Las diversas configuraciones entre las fases y compuestos

Etapas:

- a) **Selección de la muestra:** corte de la zona que se quiere observar
- b) **Preparación metalografía de las probetas:** desbaste y pulido para obtener una superficie pulida para su observación por el microscopio
- c) **Observación de las probetas por microscopía:** Óptica y electrónica
- d) **Tratamiento de la información**

## 2.5. OBSERVACIÓN DE LA MICROESTRUCTURA

### PREPARACIÓN METALGRÁFICA

#### 1. CORTE



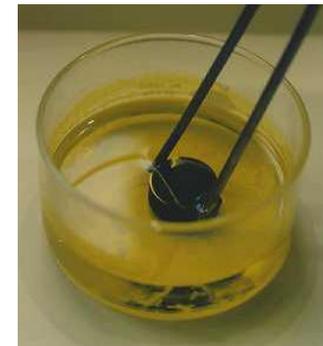
#### 2. EMBUTICIÓN



#### 3. DESBASTE Y PULIDO



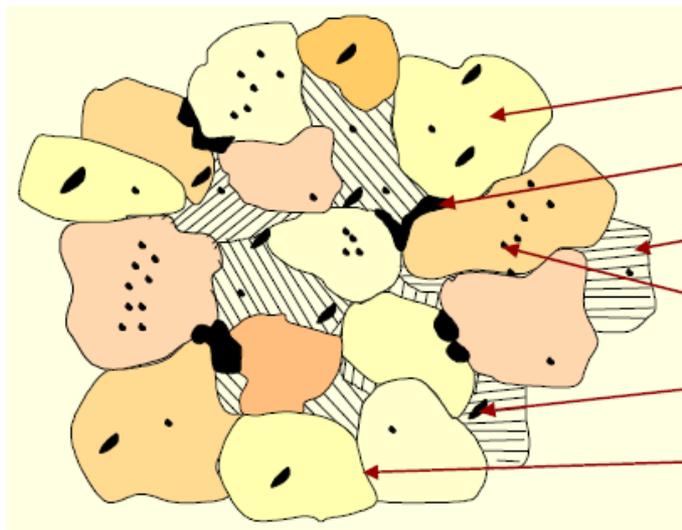
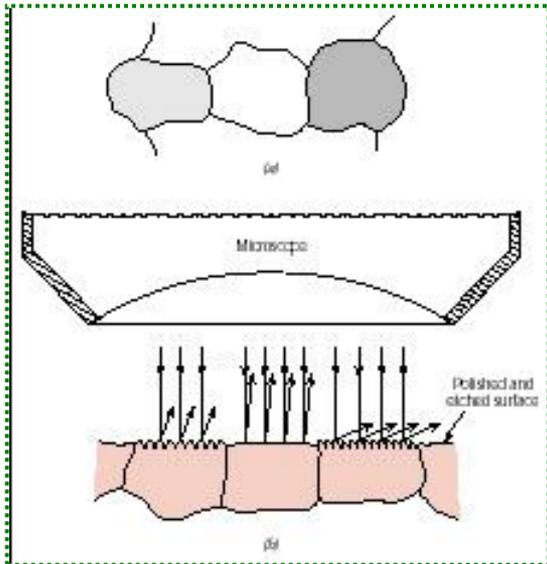
#### 4. ATAQUE QUÍMICO



## 2.5. OBSERVACIÓN DE LA MICROESTRUCTURA

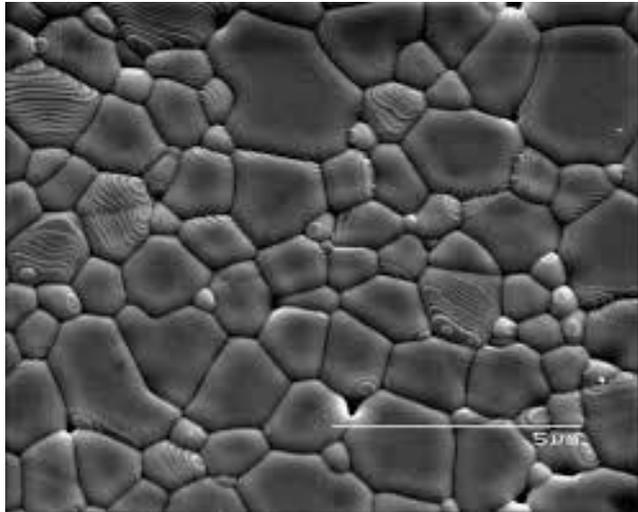
### MICROSCOPIA ÓPTICA

- Microscopio metalúrgico: Comparado con tipo biológico, difiere en la manera en que la muestra es iluminada
- Muestra metalográfica es opaca, debe ser iluminada con luz reflejada

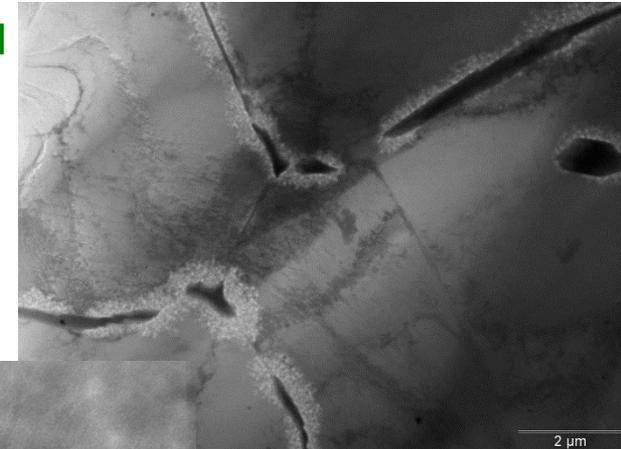


## 2.5. OBSERVACIÓN DE LA MICROESTRUCTURA

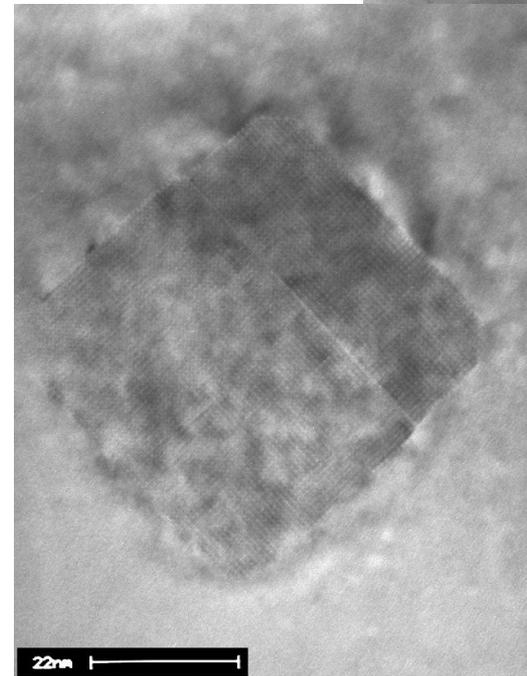
### MICROSCOPIA ELECTRÓNICA



SEM



TEM



## RESUMEN. Influencia de los defectos en las propiedades mecánicas

---

### Dislocación:

El encuentro entre varias dislocaciones produce interacciones → se requiere mayor esfuerzo → metal más resistente

Al aumentar el nº de dislocaciones → aumenta la resistencia del metal → endurecimiento por deformación

### Límite de grano:

↑ límites de grano → Reducción del tamaño de grano → + granos → > obstáculo al movimiento de las dislocaciones ⇨ aumenta la resistencia del metal

### Límite de macla:

Obstaculiza el movimiento de las dislocaciones ⇨ aumenta la resistencia del metal

# Anexo: Notaciones cristalográficas

## INDICES DE MILLER PARA DIRECCIONES

### Procedimiento

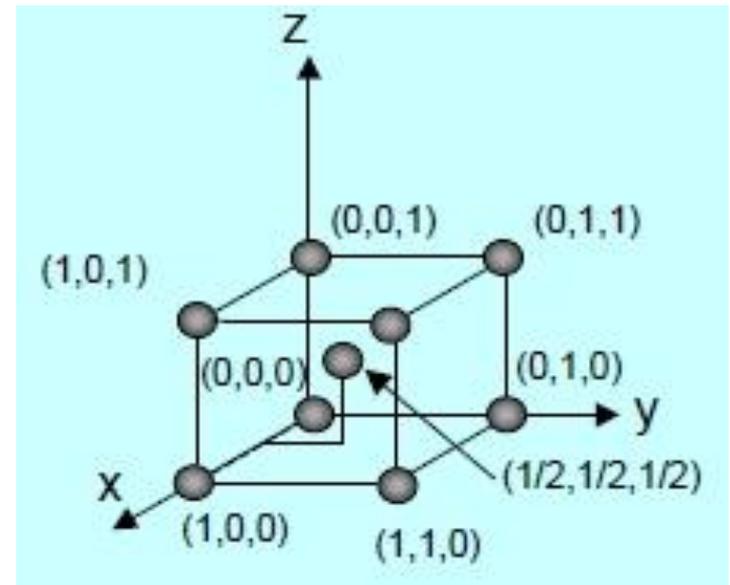
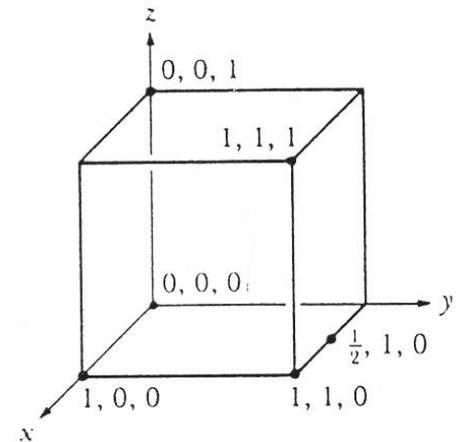
- Para definir la **dirección cristalográfica se traza una línea en dicha dirección**

que pase por el origen. Utilizando un sistema de coordenadas adecuado se determinan las coordenadas de dos puntos que están en esa dirección

- Se restan las coordenadas (segundo punto – primer punto) para obtener el nº de parámetros de red medidos en la dirección de cada eje del sistema de coordenadas

- Se eliminan las fracciones y/o se reducen los resultados a los enteros mínimos

- Se representan los números entre corchetes  $[uvw]$  sin comas entre ellos. Si se obtiene un nº negativo se representa una barra sobre el nº



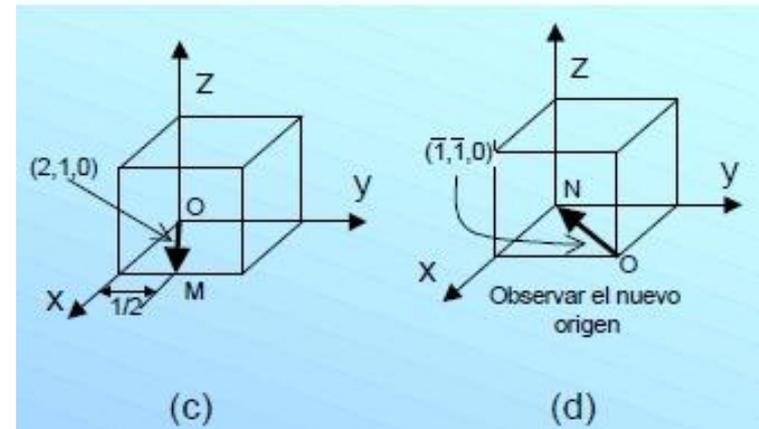
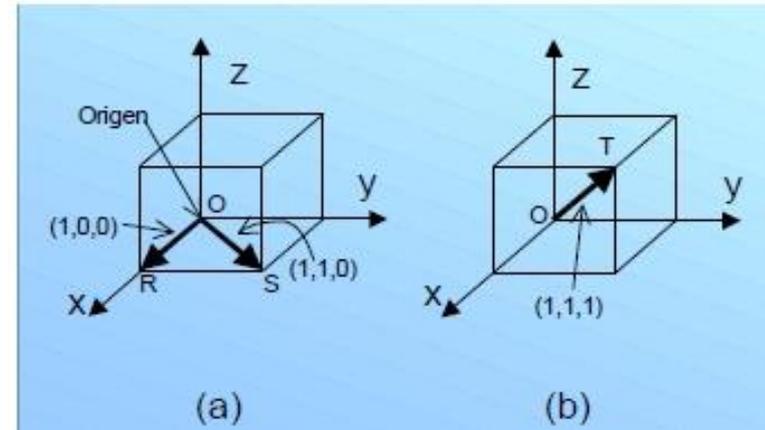
## Anexo: Notaciones cristalográficas

### Hay que tener en cuenta que:

- Una dirección y sus negativos no son idénticos. Representa misma línea pero direcciones opuestas.
- Los vectores de dirección paralelos poseen los mismos índices.
- Una dirección y sus múltiplos son idénticos. Ej:  $[100]$  y  $[200]$
- Direcciones equivalentes  $\rightarrow$  índices dependen de la forma de establecer ejes de coordenadas. Se denominan familias de direcciones y se indican entre paréntesis angulares  $\langle \rangle$ . Ej: Diagonales del cubo  $\langle 111 \rangle$ , diagonales de las caras cúbicas  $\langle 110 \rangle$ , lados del cubo  $\langle 100 \rangle$

Ej. Direcciones de la familia  $\langle 110 \rangle$ :

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



### ÍNDICES DE MILLER PARA PLANOS CRISTALOGRÁFICOS

#### Procedimiento:

- Se identifican los puntos en los cuales el plano intercepta a los ejes de coordenadas  $x$ ,  $y$ ,  $z$  en función del parámetro de red. Las intersecciones pueden ser fracciones. Si el plano pasa por el origen del sistema de coordenadas este debe ser desplazado.
- Se obtienen los recíprocos de estas intersecciones.
- Se despejan las fracciones y se determina el conjunto más pequeño de números enteros que estén en la misma razón que las intersecciones, pero no se reducen a mínimos enteros.

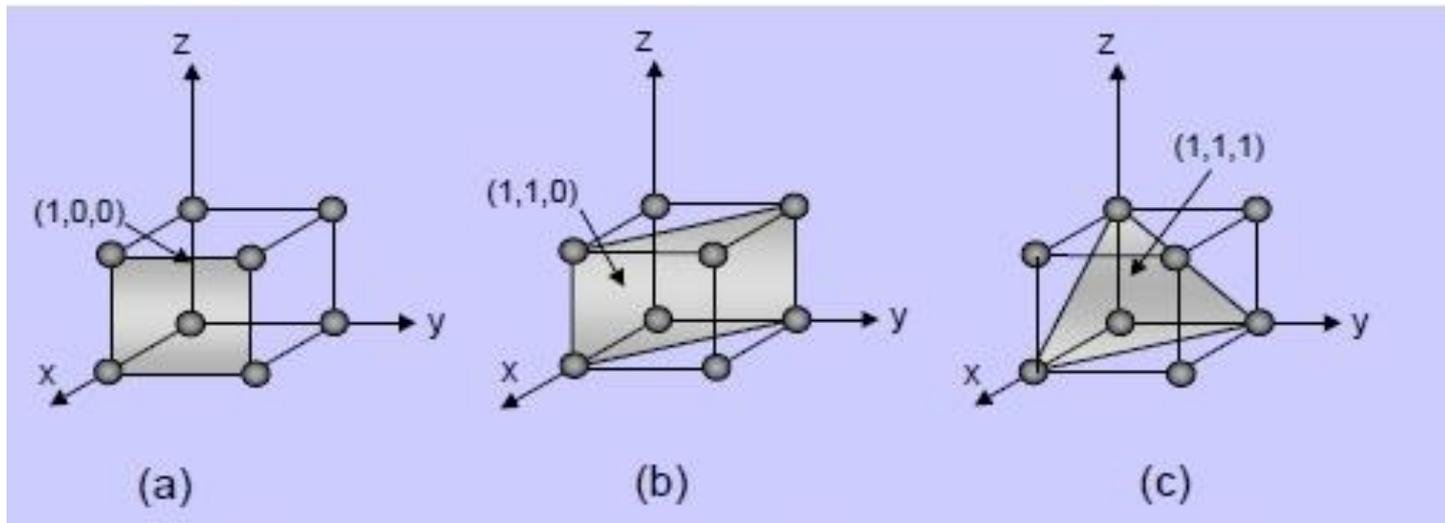
Ej:            **I**  $1/3$   $2/3$   $1$             **R**  $3$   $3/2$   $1$             **enteros**  $6$   $3$   $2$

- Se encierran cifras resultantes entre paréntesis sin comas ( $hkl$ ). Los  $n^{\circ}$  negativos se representan con una raya sobre la cifra.

## Anexo: Notaciones cristalográficas

### Tener en cuenta que:

- Los planos y sus negativos son idénticos (no es el caso de las direcciones)
- Los índices de Miller de un plano y sus múltiplos no representan planos idénticos ( $hkl \neq ah \ ak \ al$ )
- En la celda unitaria, los planos de una familia representan grupos de planos equivalentes que tienen sus índices de Miller cambiados debido a la orientación de las coordenadas. Se representan mediante llaves  $\{hkl\}$



# Anexo: Notaciones cristalográficas

## Indices de Miller-Bravais en celdas unitarias hexagonales

Plano  $(h\ k\ i\ l)$  donde  $h + k = -i$

Direcciones  $[h'\ k'\ l'] \rightarrow [h\ k\ i\ l]$

$$h = (2h' - k')/3$$

$$k = (2k' - h')/3$$

$$i = -(h' + k')/3$$

$$l = l'$$

