



Estudio y Ensayo de Materiales Industriales

Estructura de los Sólidos Cristalinos



Contenido

- **Introducción a los materiales**
- **Sólidos cristalinos y amorfos**
- **Sistemas cristalinos**
- **Estructuras cristalinas de metales (FCC, HCP, BCC)**
- **Otras estructuras cristalinas**
- **Policristales, granos, borde de grano**
- **Propiedades de las estructuras cristalinas**
- **Cristalografía y técnicas para la determinación de las estructuras cristalinas**

Bibliografía:

Ciencia e Ingeniería de los Materiales, Cuarta edición, International Thomson. **Donald R. Askeland, Pradeep P. Phulé.**

Ciencia e Ingeniería de los Materiales. Tercera edición, Mc Graw Hill. **William Smith.**

Materiales metálicos

- Inmenso rango de aleaciones y temple que permite la optimización de sus propiedades para diversas aplicaciones.
- Generalmente alta conductividad eléctrica, térmica, resistencia, resistencia a la corrosión.
- Fácil de formar por fundición y por procesos de deformación.

Los mayores sistemas de aleaciones metálicas son:

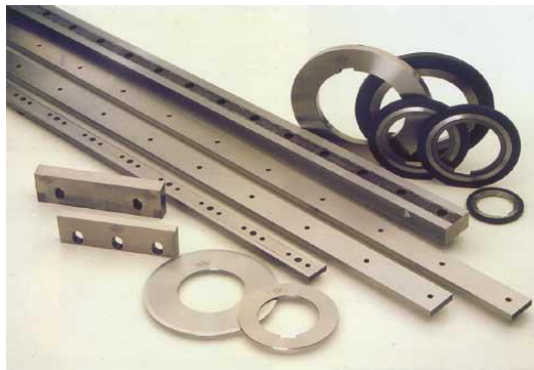
Aceros: bajo costo, alta resistencia (90% en peso de todo el uso de metal es acero)

Aleaciones de aluminio: Alta resistencia específica, resistencia a la corrosión, conductividad alta.

Aleaciones de titanio: Alta resistencia específica, aplicaciones de alta temperatura.

Cobre: Alta conductividad térmica y eléctrica, fácil de formar, resistencia a la corrosión.

Níquel: Alta resistencia a la corrosión y a la deformación a alta temperatura.



Materiales cerámicos

Los cerámicos son compuestos de metales y no metales, típicamente óxidos, nitruros y carburos.

- Alta dureza
- Malos conductores eléctricos y térmicos (aislantes)
- Estabilidad química
- Altas temperaturas de fusión



Materiales poliméricos

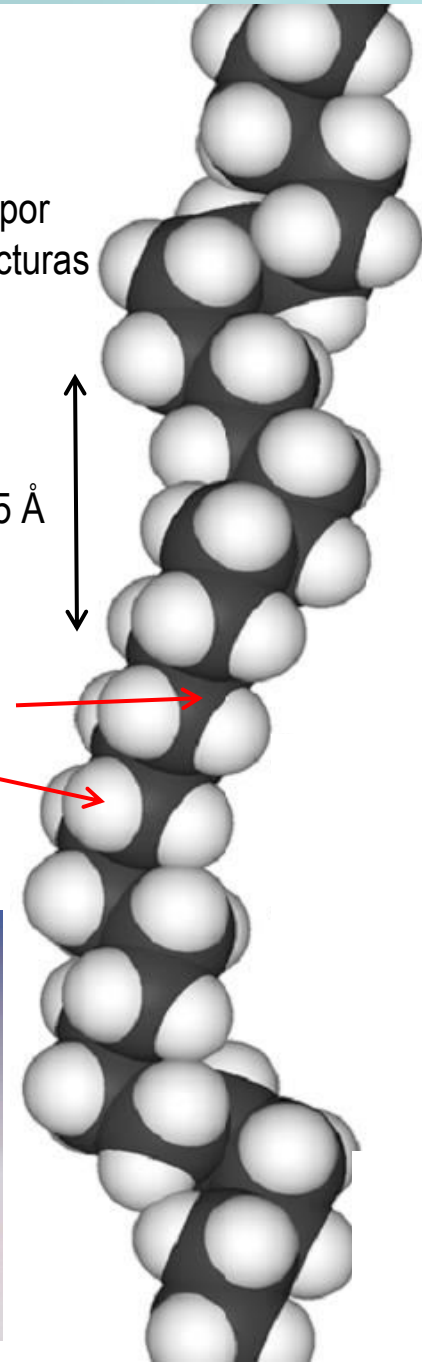
Los polímeros incluyen a los familiares polietileno y caucho. La mayor parte están formados por componentes orgánicos de Carbono, Hidrogeno y otros no metales (O, N y Si). Tienen estructuras moleculares muy grandes, típicamente basadas en cadenas de Carbono.

- Baja densidad respecto a los metales y cerámicos
- Alta resistencia a la corrosión
- Baja conductividad eléctrica y térmica
- Buena relación resistencia/peso (para algunos de ellos)



Carbono →
Hidrogeno →

5 Å



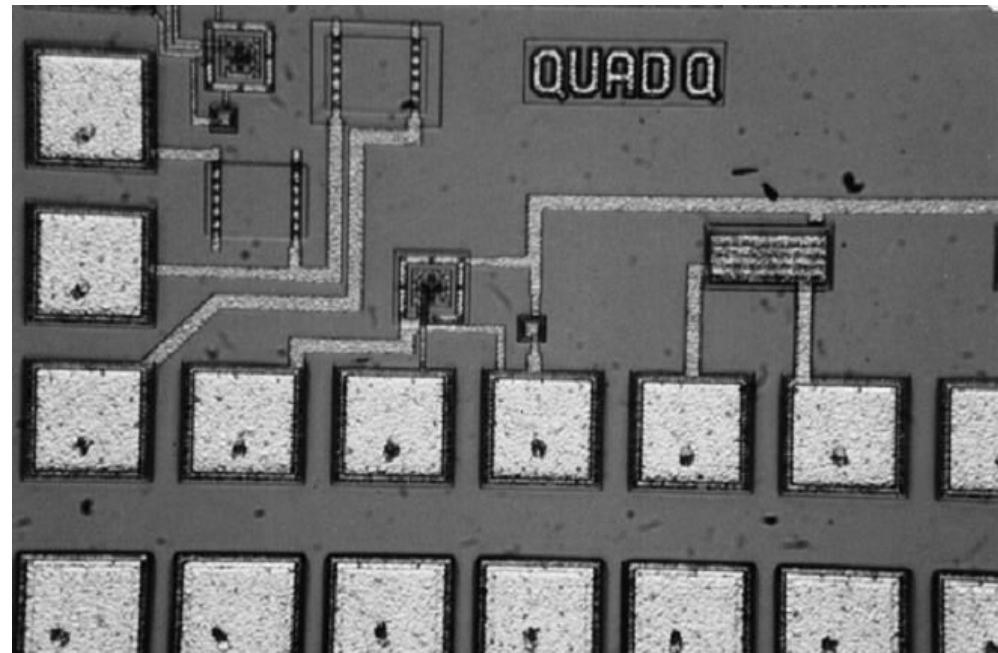
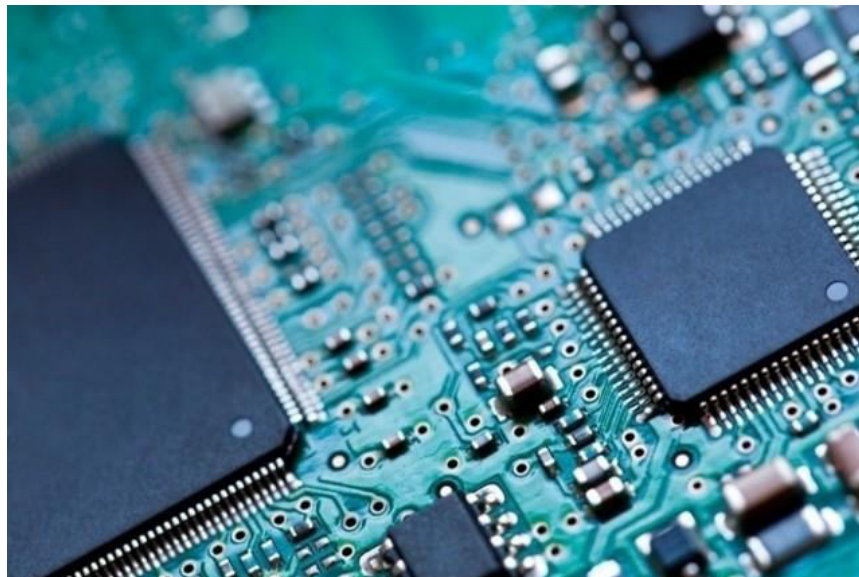
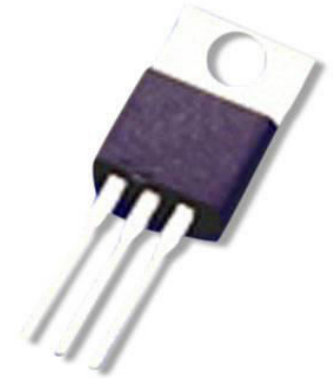
Materiales compuestos

Formados por dos o más fases físicas de distinta naturaleza, cuya combinación produce propiedades conjuntas que son diferentes a las de sus constituyentes.



Materiales electrónicos

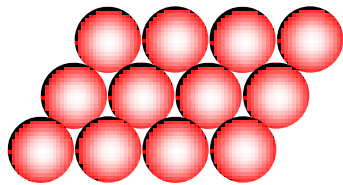
Pueden considerarse una nueva categoría de materiales por su actual importancia y difusión.



Fuerza de enlace y orden

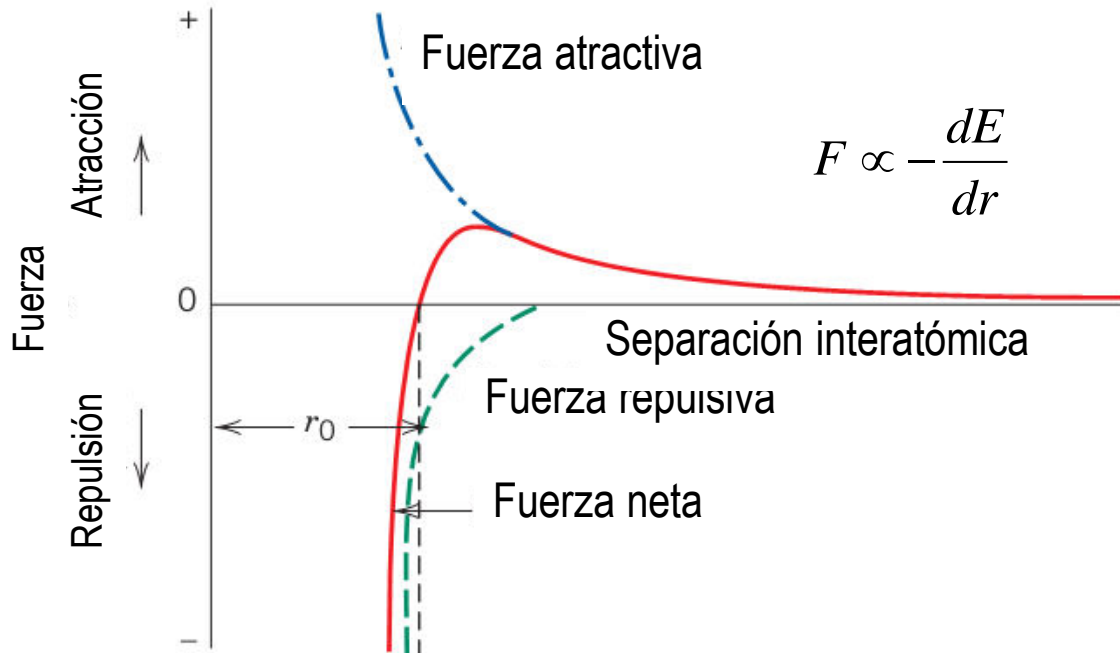
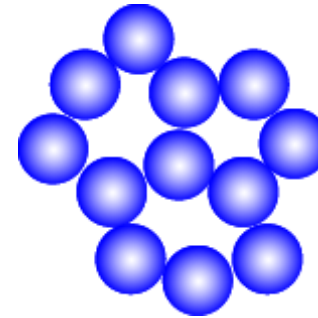
Sólido cristalino

Posiciones atómicas ordenadas,
alta densidad



Líquido

Posiciones atómicas
aleatorias, baja densidad



	Radio (nm)
Hidrogeno	0,046
Oxigeno	0,060
Carbono	0,071
Hierro (α)	0,1241
Cobre	0,1278
Oro	0,1442
Plata	0,1445
Zinc	0,1332

Orden atómico en sólidos

En los materiales cristalinos los átomos se ordenan en arreglos tridimensionales periódicos

- Típico de:
- Metales**
 - Cerámicos**
 - Algunos polímeros**

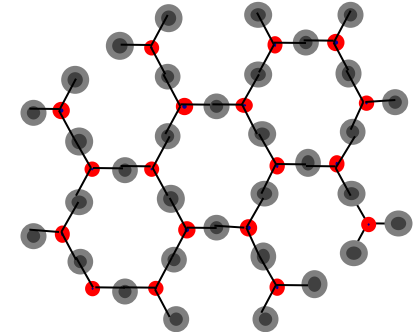
En los materiales no cristalinos (amorfos) los átomos no poseen arreglos periódicos

- Ocurre en:
- Moléculas complejas, sólidos con muchos componentes
 - Sólidos enfriados muy rápidamente
 - Vidrios

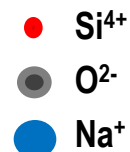
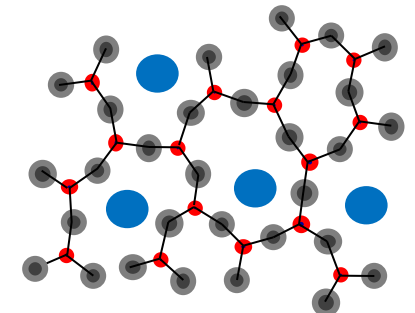
Casos especiales:

- Polímeros parcialmente cristalinos
- Cristales líquidos
- Moléculas orgánicas cristalinas

SiO₂ cristalino

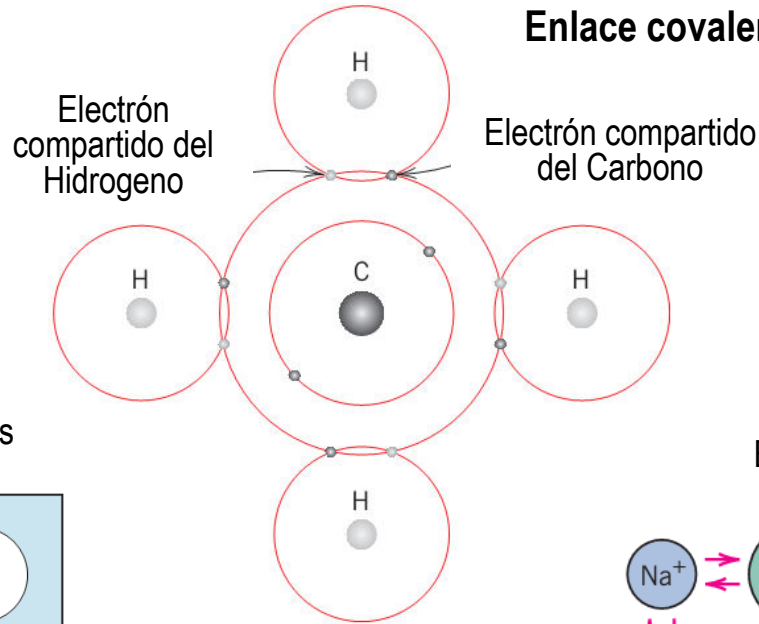


Vidrio de sílice-sodio

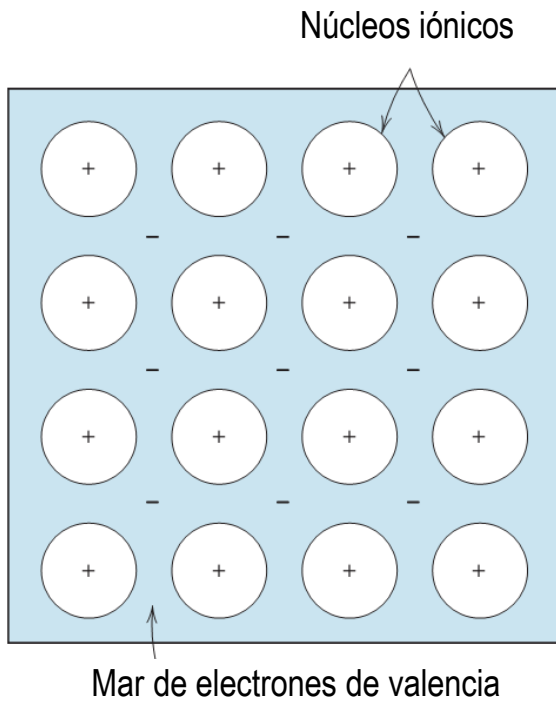


Tipos de enlace

Enlace covalente

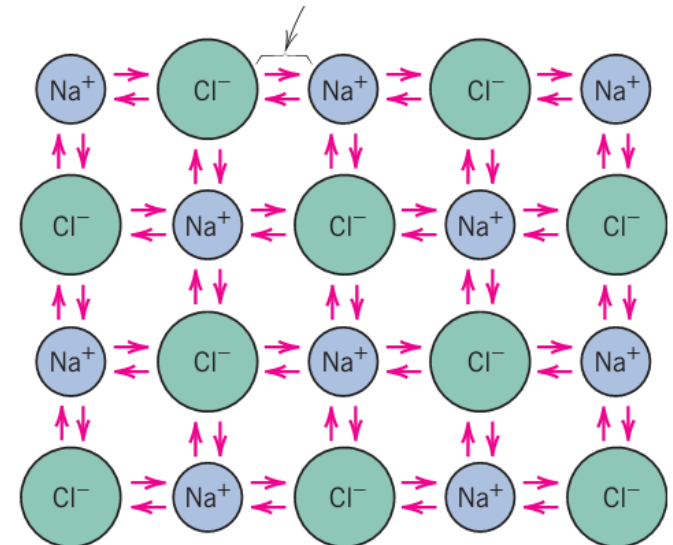


Enlace metálico



Enlace iónico

Enlace por fuerza de Coulomb

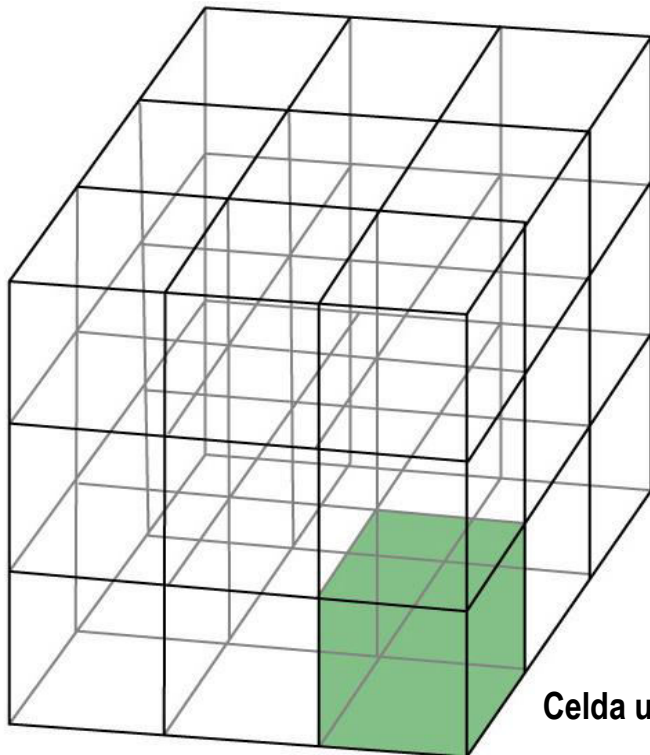
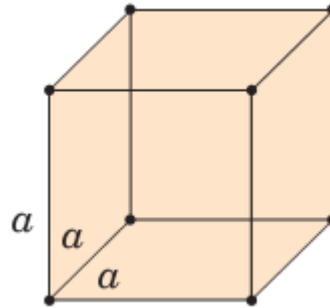


Sistemas cristalinos

Cúbico

$$a = b = c \quad \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$$

Parámetros de red



Celda unidad

Halita NaCl, cúbico



Pirita Fe₂S, cúbico

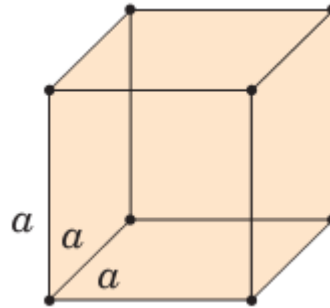


Sistemas cristalinos

Cúbico

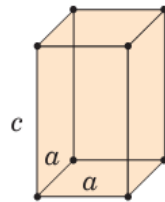
$$a = b = c \quad \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$$

Parámetros de red



Tetragonal

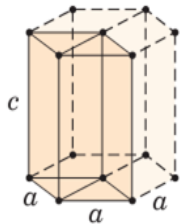
$$a = b \neq c \quad \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$$



Hexagonal

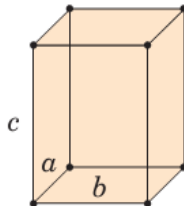
$$a = b \neq c$$

$$\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$$



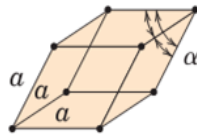
Ortorrómbico

$$a \neq b \neq c \quad \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$$



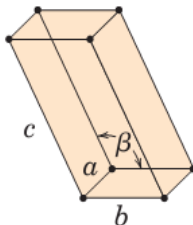
Romboédrico

$$a = b = c \quad \alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$$



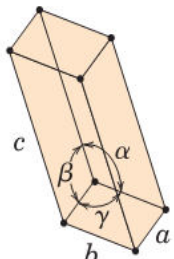
Monoclínico

$$a \neq b \neq c \quad \alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$$



Triclínico

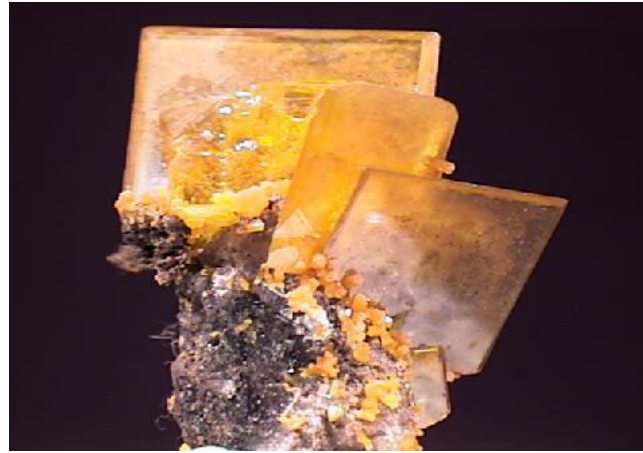
$$a \neq b \neq c \quad \alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$$



Estructuras cristalinas de minerales



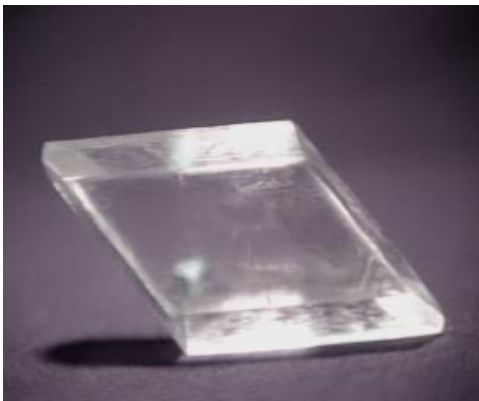
Fluorita F_2Ca , cúbico



Wulfenita $PbMoO_4$, tetragonal



Azufre nativo, ortorrómbico



Mineral de yeso
 $CaSO_4 \cdot 2(H_2O)$,
monoclínico



Microclina $KAlSi_2O_8$,
triclínico



Berilo $Be_3Al_2(SiO_3)_6$,
hexagonal

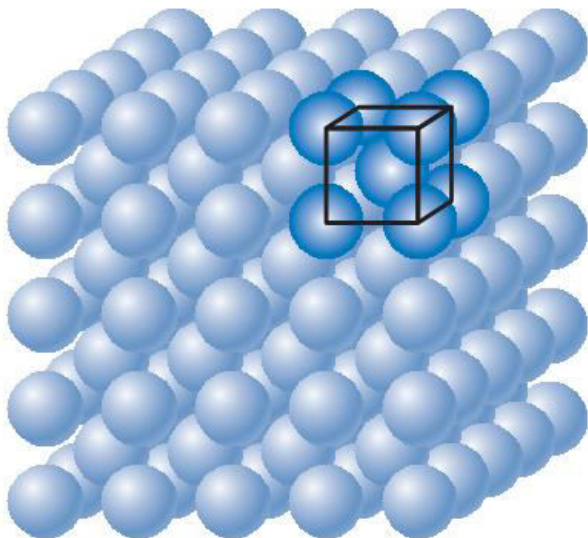
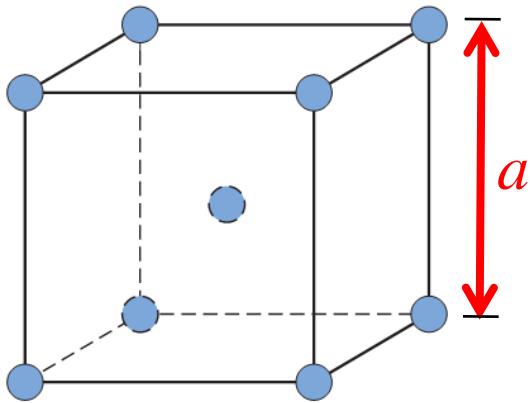


Dolomita $CaMg(CO_3)_2$,
romboédrico

Estructuras cristalinas de metales

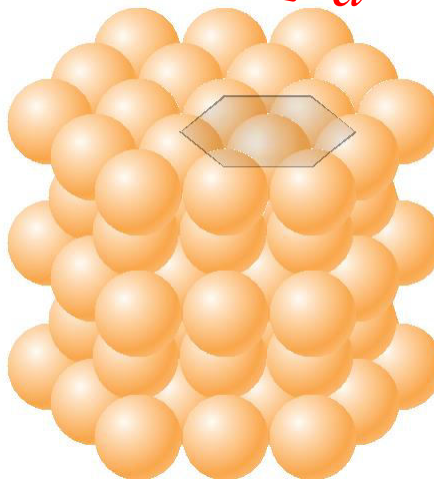
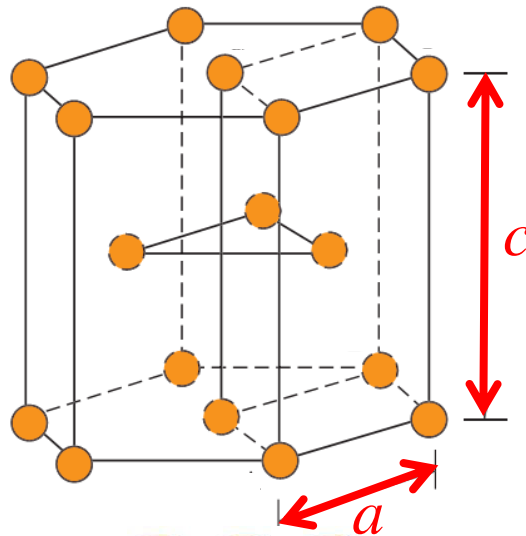
BCC

Cubica centrada en el cuerpo



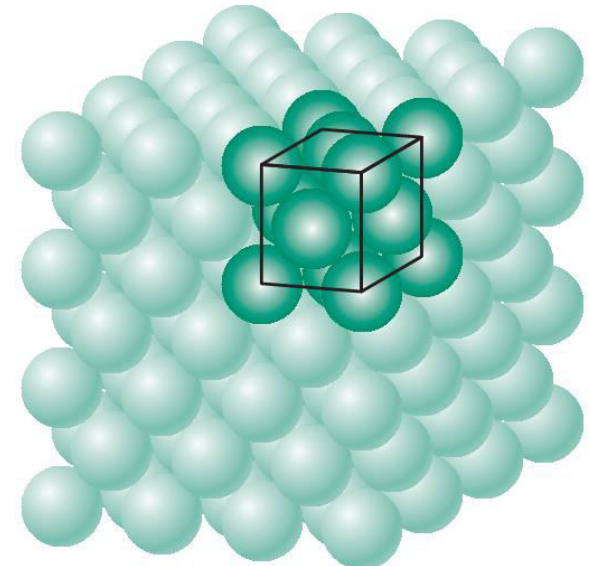
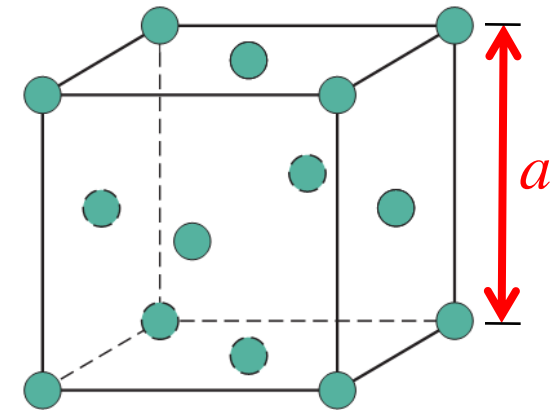
HCP

Hexagonal compacta

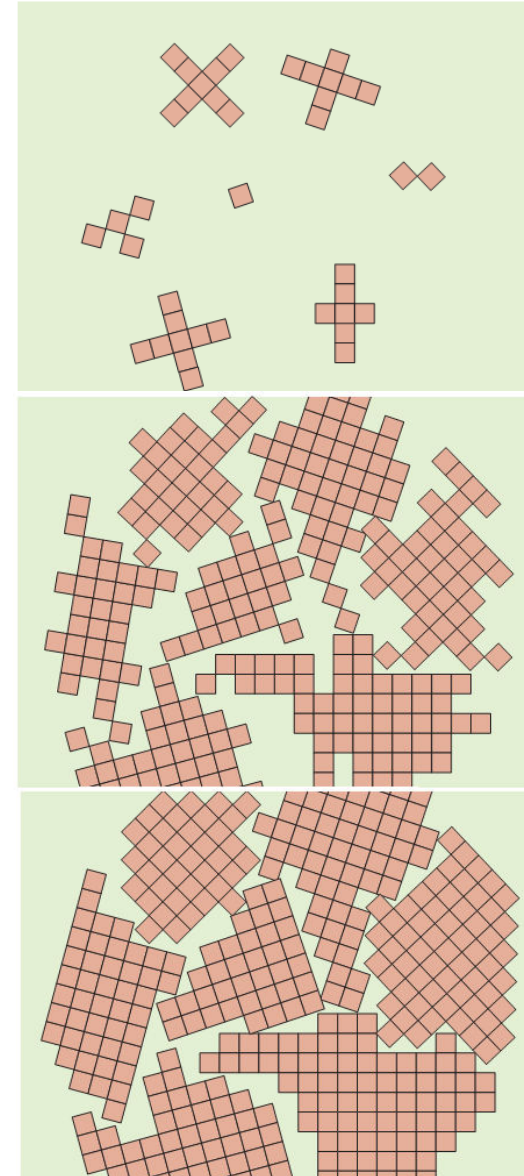
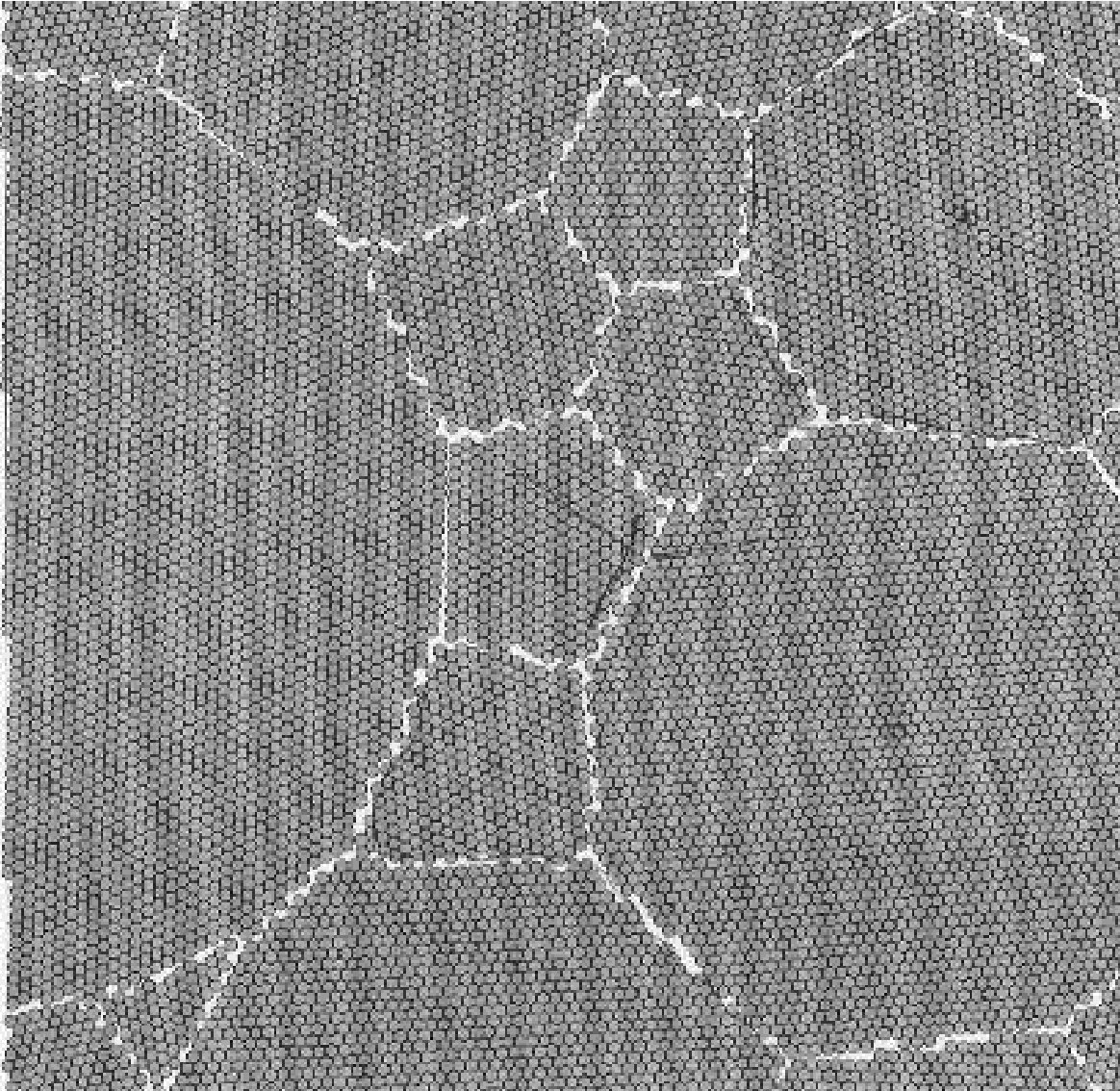


FCC

Cubica centrada en las caras

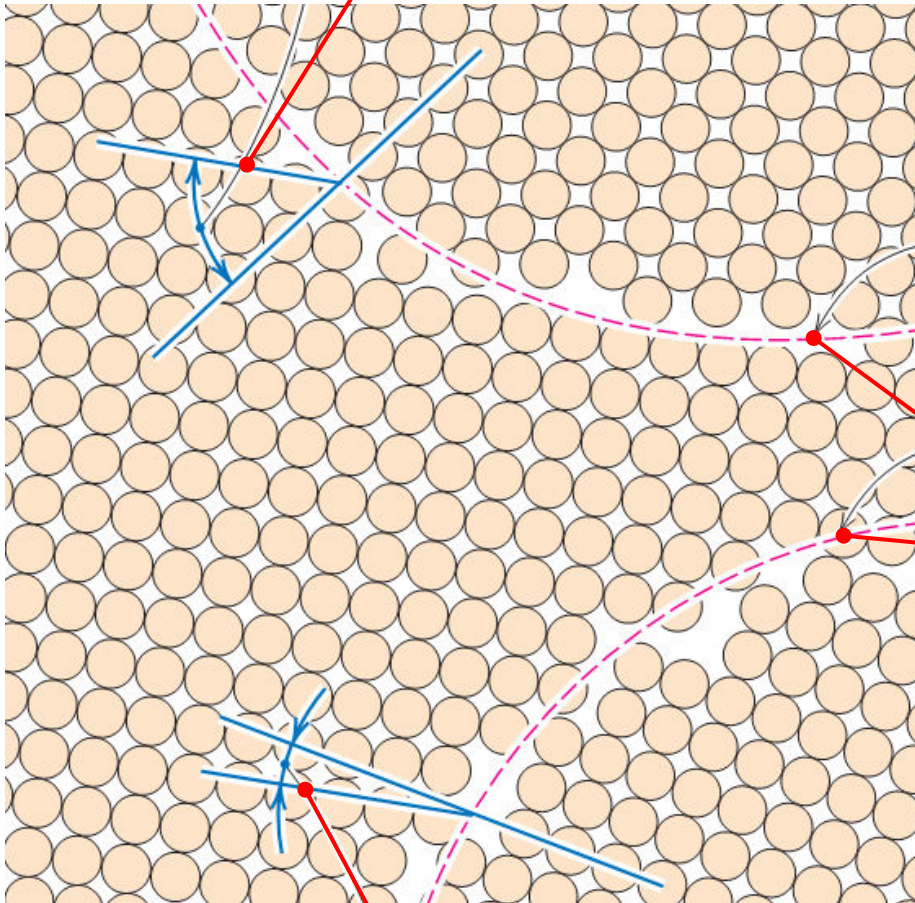


Solidificación y cristales



Granos y borde de grano

Ángulo de desalineación



Las regiones entre los granos cristalinos, bordes de grano, están más desordenadas:

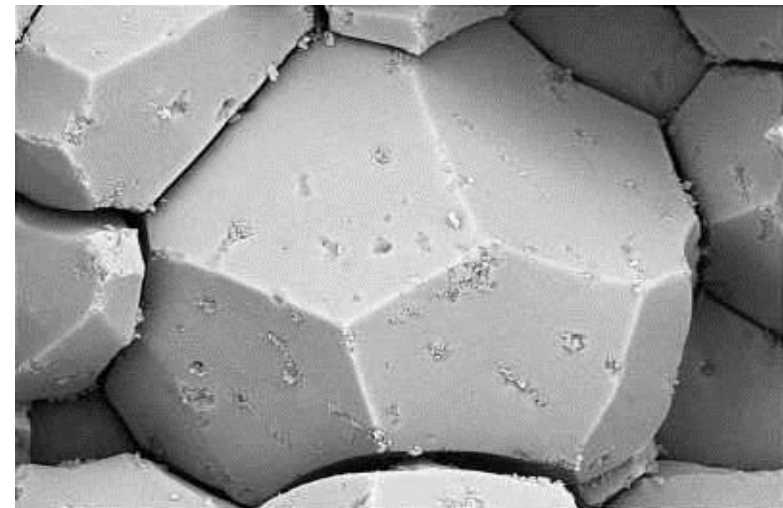
- Menor densidad
- Alta movilidad de los átomos
- Alta difusividad
- Alta reactividad química

Borde de grano de alto ángulo

Borde de grano de bajo ángulo

Ángulo de desalineación

Cristal de calcita de aprox. 50 μm)
Crecido a: $T = 800\text{ }^\circ\text{C}$ y $p = 300\text{ MPa}$ en 10 horas



Materiales policristalinos

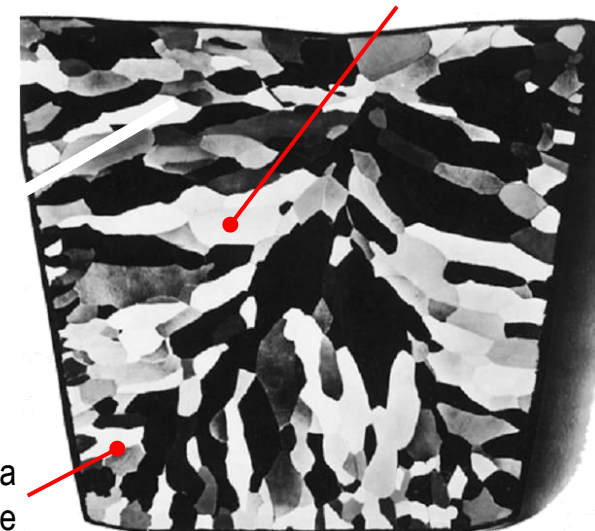


Placa de Nb-Hf-W con cordón de soldadura

- Cada grano de un material policristalino es un cristal individual
- Si los granos están orientados al azar las propiedades mecánicas no son direccionales: **isótropo**
- Si los granos tienen una orientación preferencial (textura) las propiedades varían según la dirección: **anisótropo**
- La textura en los metales se logra mediante procesos de transformación plástica, ej. laminado

Granos en lingote de plomo

Granos columnares con menos sobrefriamiento



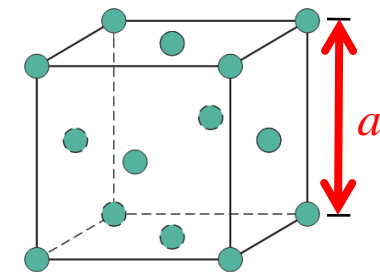
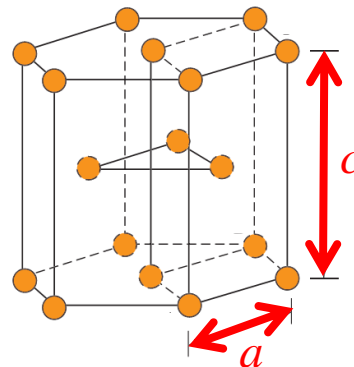
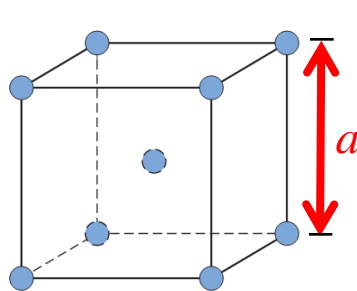
Granos equiaxiales cerca de la pared del molde

Estructuras cristalinas de metales

El enlace metálico es no-direccional, por lo que no hay restricciones en el número y posición de los átomos próximos vecinos. Las distancias se minimizan para disminuir la energía de enlace.

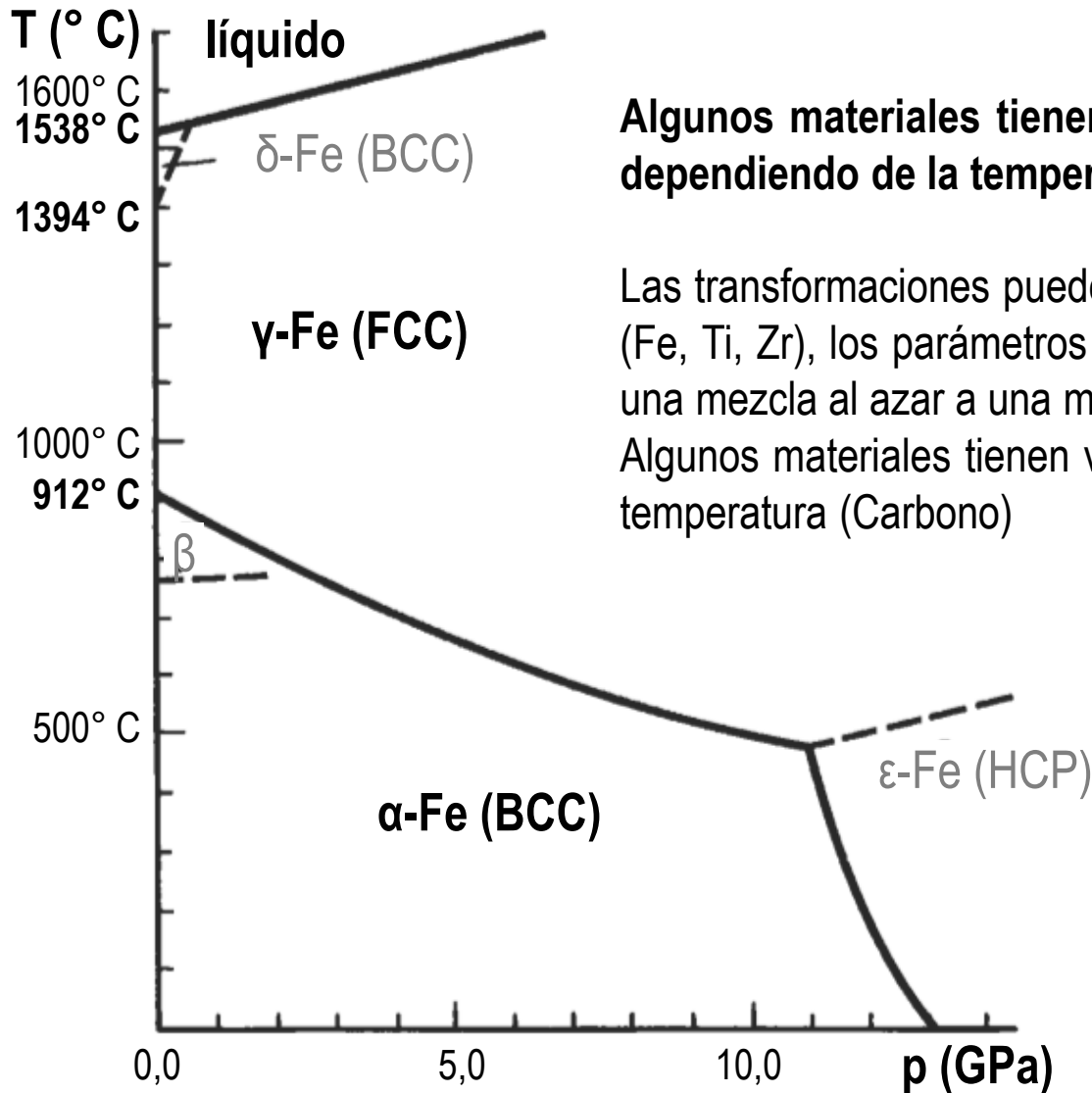
	Estructura	Radio (nm)
Aluminio	FCC	0,1431
Cadmio	HCP	0,1490
Cromo	BCC	0,1249
Cobalto	HCP	0,1253
Cobre	FCC	0,1278
Oro	FCC	0,1442
Hierro (α)	BCC	0,1241
Plomo	FCC	0,1750

	Estructura	Radio (nm)
Molibdeno	BCC	0,1363
Níquel	FCC	0,1246
Platino	FCC	0,1387
Plata	FCC	0,1445
Tantalio	BCC	0,1430
Titanio (α)	HCP	0,1445
Tungsteno	BCC	0,1371
Zinc	HCP	0,1332





Polimorfismo/Alotropía



Algunos materiales tienen diferentes estructuras cristalinas, dependiendo de la temperatura y presión.

Las transformaciones pueden cambiar el número de coordinación (Fe, Ti, Zr), los parámetros de red (Sn) o en aleaciones pasar de una mezcla al azar a una mezcla ordenada (Cu-Au).

Algunos materiales tienen varias estructuras estables a la misma temperatura (Carbono)

Estructuras cristalinas iónicas

• Las estructuras cristalinas iónicas están formadas por cationes (+) y aniones (-) unidos por fuerzas electrostáticas, las cargas deben estar balanceadas.

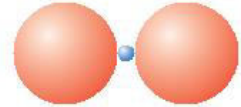
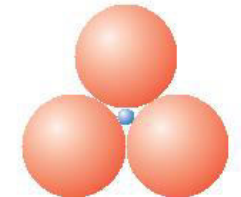
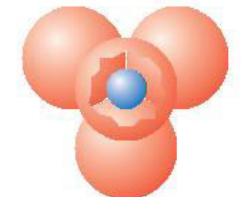
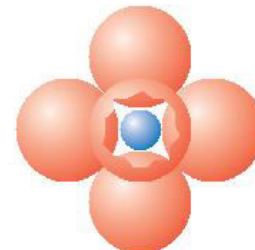
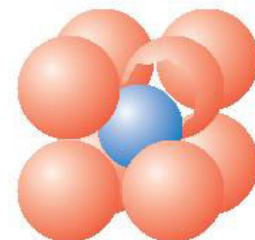
• Al perder o ganar electrones se modifica el radio iónico de los cationes y aniones. La relación entre estos radios definirá la geometría de coordinación del cristal

Catión	Radio iónico (nm)
Al ³⁺	0,053
Ba ²⁺	0,136
Ca ²⁺	0,100
Cs ⁺	0,170
Fe ²⁺	0,077
Fe ³⁺	0,069
K ⁺	0,138
Mg ²⁺	0,072
Na ⁺	0,102
Ti ⁴⁺	0,061

Anión	Radio iónico (nm)
Br ⁻	0,196
Cl ⁻	0,181
F ⁻	0,133
I ⁻	0,220
O ²⁻	0,140
S ²⁻	0,184

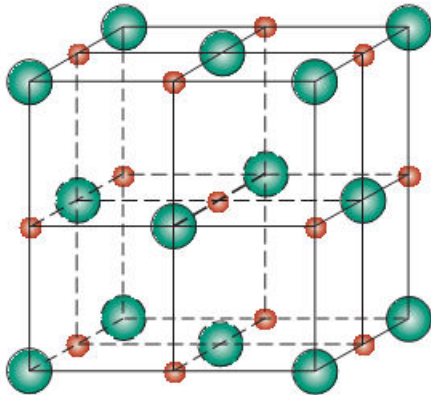
 $R_{\text{catión}}/R_{\text{anión}}$

Geometría de coordinación

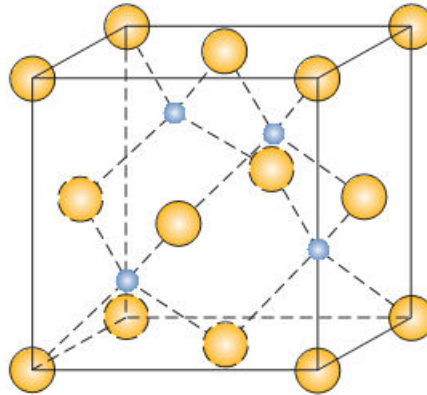
 $<0,155$

 $0,155-0,225$

 $0,225-0,414$

 $0,414-0,732$

 $0,732-1,0$


Estructuras cristalinas iónicas

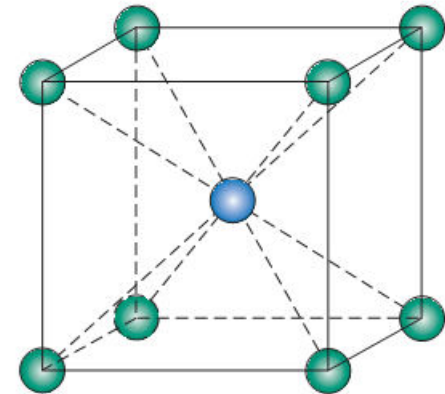
Cloruro de Sodio



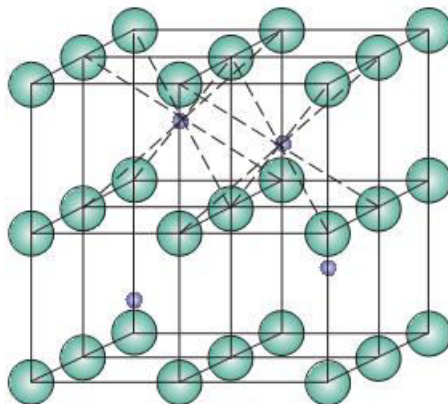
Blenda de Zinc



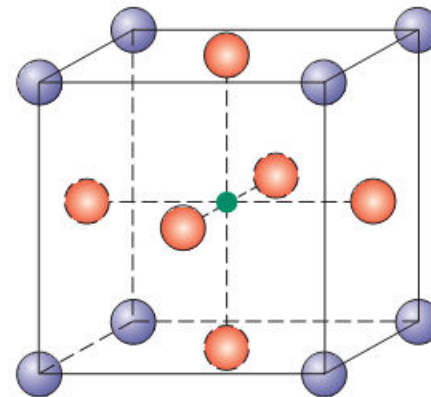
Cloruro de Cesio



Flourita

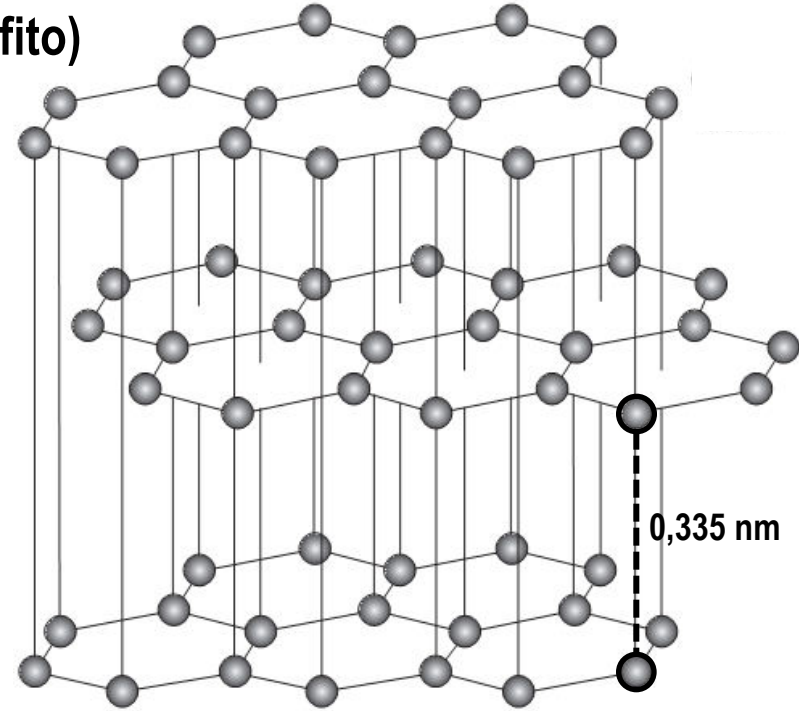


Perovskita



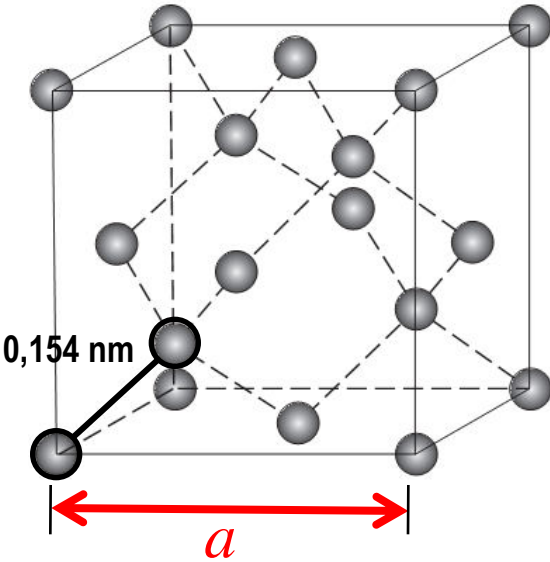
Estructuras cristalinas covalentes

Carbono (grafito)

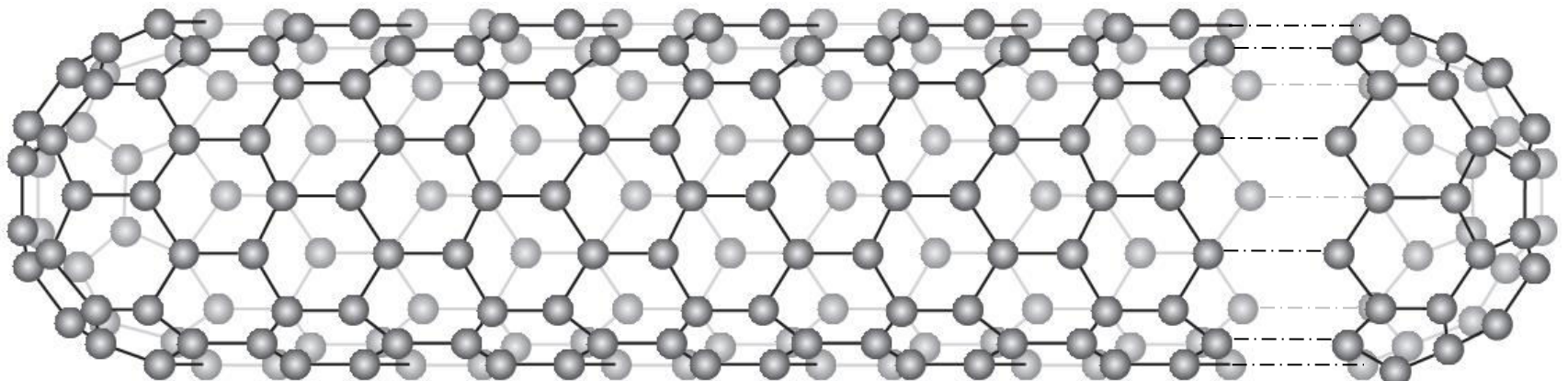


FCC-diamante

- Silicio
- Germanio
- Estaño- α
- Carbono (diamante)

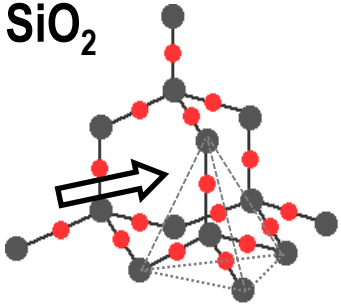


Carbono (nanotubos)



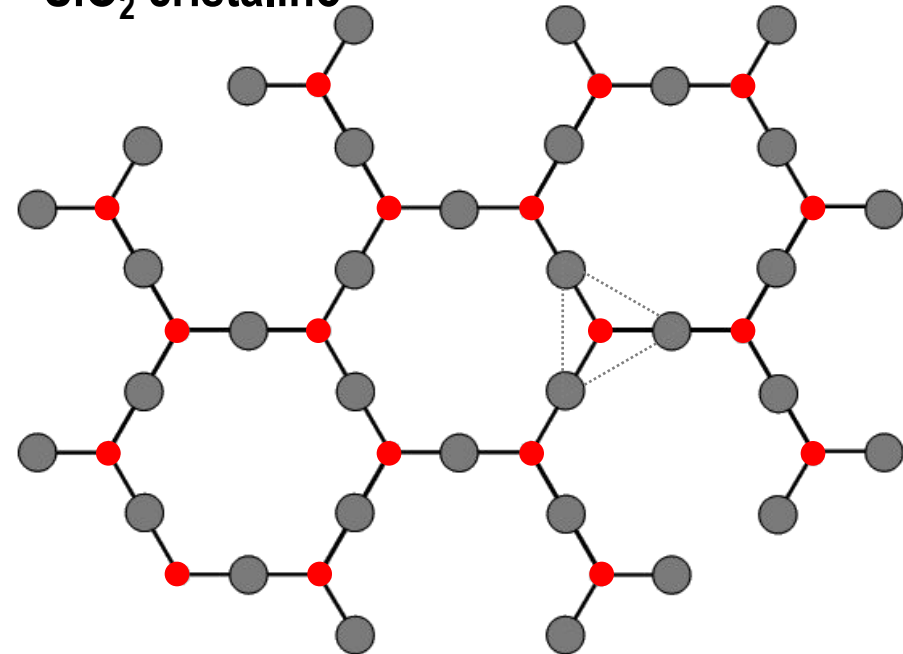
Estructuras cristalinas covalentes

SiO_2

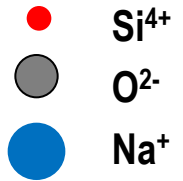
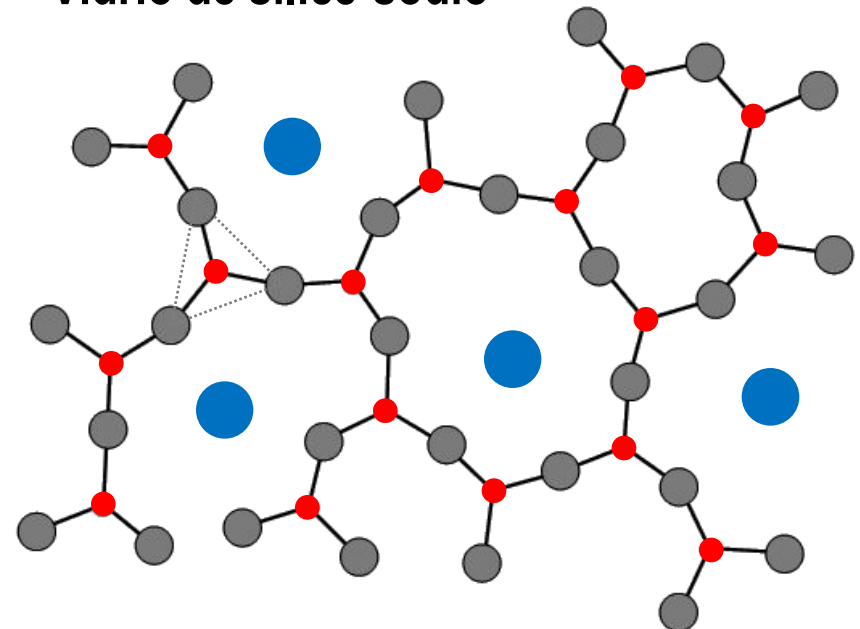


Los sólidos amorfos (no cristalinos) no tienen un arreglo sistemático y regular de los átomos en distancias grandes. La formación de un sólido cristalino o amorfo depende de la facilidad de pasar de un ordenamiento aleatorio de los átomos en la fase líquida a un estado ordenado durante la solidificación

SiO_2 cristalino



Vidrio de sílice-sodio



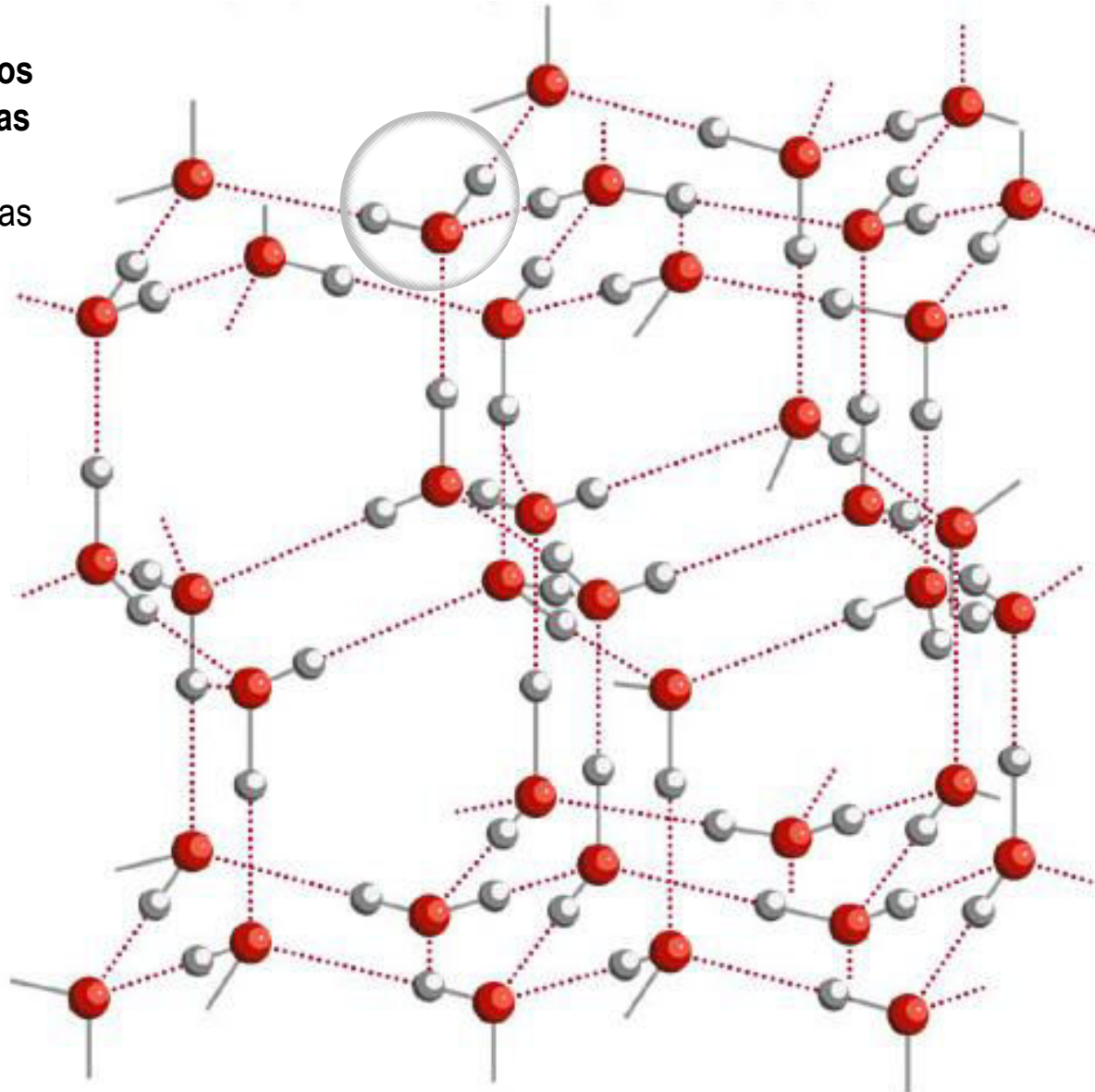
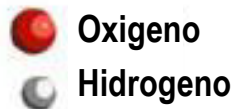
Cristales moleculares

• Muchas moléculas pueden formar sólidos cristalinos. Ej. agua, sacarosa y moléculas biológicas.

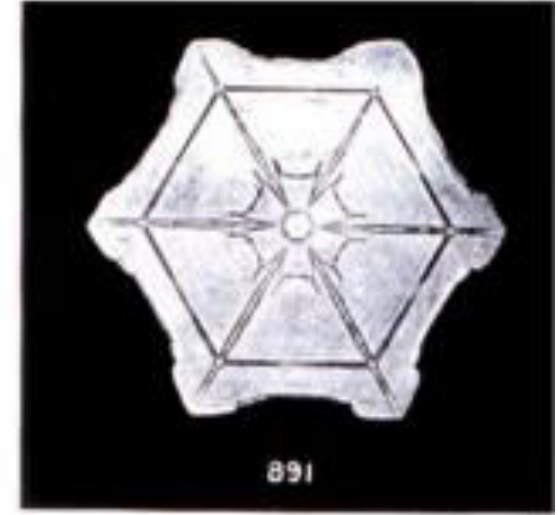
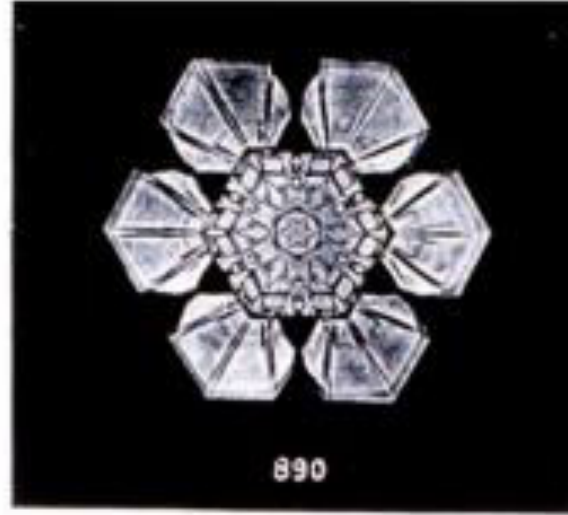
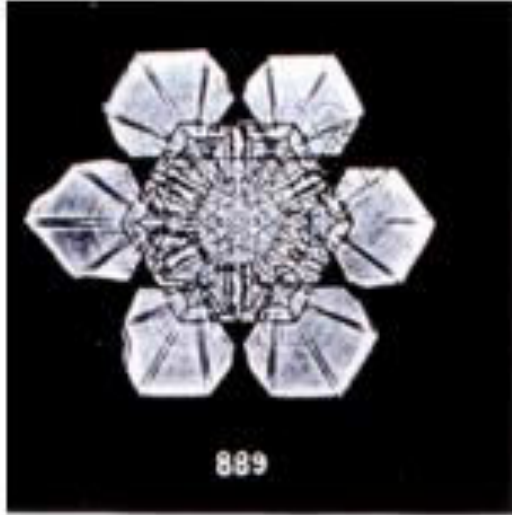
• En estos materiales la unión entre moléculas se produce por fuerzas intermoleculares:

- Enlaces de hidrogeno
- Fuerzas de Van del Waals

Agua (hielo)



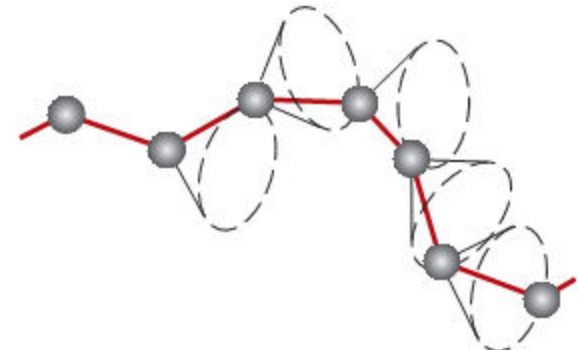
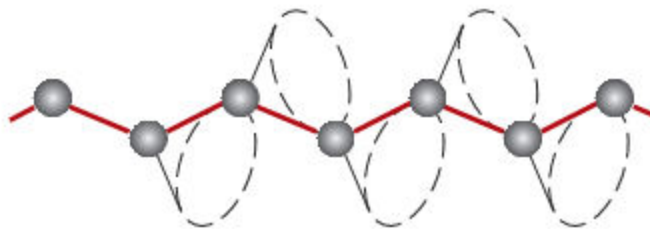
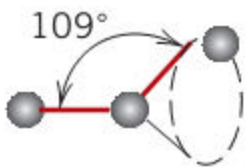
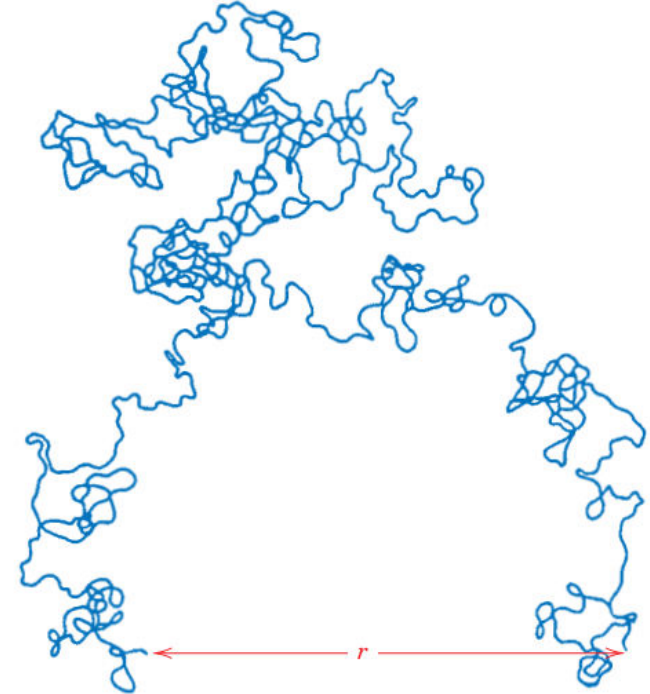
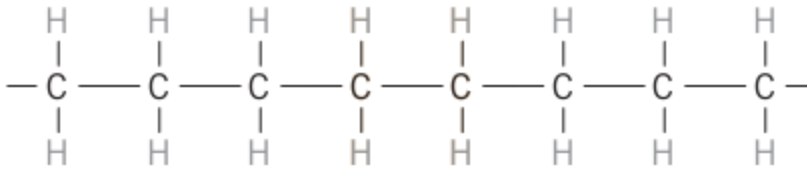
Cristales moleculares



Estructuras de los polímeros

- Los polímeros tienen estructuras moleculares muy grandes, típicamente basadas en cadenas de Carbono, con unidades que se repiten periódicamente.

- Debido al enlace covalente, estas estructuras pueden rotar y doblarse.

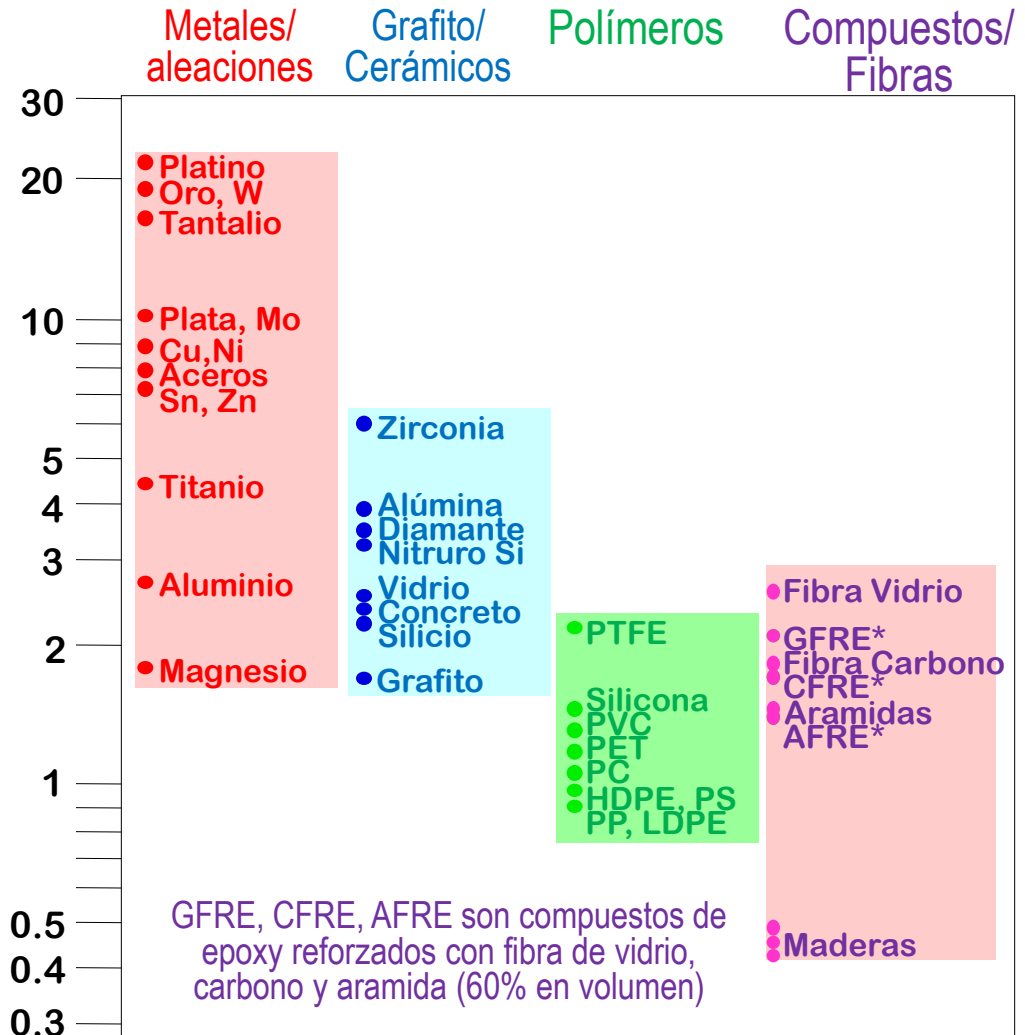




Estructuras y densidad

- El enlace metálico es no-direccional, por lo que no hay restricciones en el numero y posición de los átomos próximos vecinos
- Los **metales** tienen estructuras compactas, y altos pesos atómicos
- Los **cerámicos** tienen enlaces direccionales (iónicos y covalentes)
- Los **polímeros** tienen bajos empaquetamientos y bajos pesos atómicos (C, H, O)
- Los **compuestos** tienen densidades intermedias

δ (g/cm³)



Estructuras cristalinas

Algunas propiedades de las estructuras cristalinas...

Numero de coordinación: Número de átomos vecinos próximos.

Átomos por celda: Número de átomos en la celda.

Dimensiones de celda unidad: Tres dimensiones que caracterizan a la celda unidad.

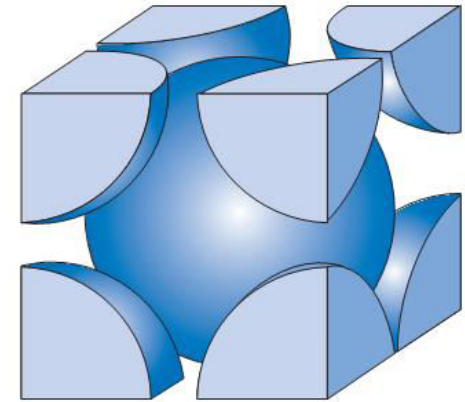
Volumen ocupado: Volumen ocupado efectivamente por los átomos en la celda.

Volumen celda: Volumen dado por la geometría y dimensiones de la celda.

Factor de empaquetamiento atómico: Cociente entre el volumen ocupado por los átomos y el volumen de la celda.

Densidad teórica: Densidad a partir del volumen de la celda y la masa atómica del elemento.

$$\rho \left[g/cm^3 \right] = \frac{\text{masa celda unidad}}{\text{volumen celda unidad}} = \frac{n \cdot A}{V_c \cdot N_A} \quad \text{Con } N_A = 6,023 \cdot 10^{23} \text{ 1/mol}$$



Estructuras cristalinas

Cubica simple

Numero de coordinación: 6

Átomos por celda: 1

Longitud de celda unidad: $a = 2R$

Volumen ocupado: $V_s = (1) \frac{4}{3} \pi R^3$

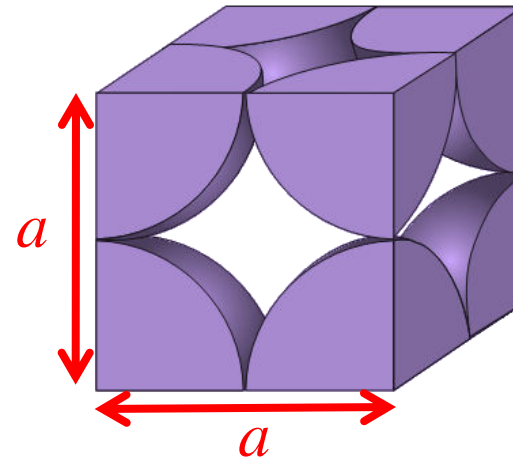
Volumen celda: $V_c = a^3 = 8R^3$

Factor de empaquetamiento atómico:

$$V_s / V_c = \frac{\frac{4}{3} \pi R^3}{8R^3} = 0,52359$$

Densidad teórica:

$$\rho [g/cm^3] = \frac{n \cdot A}{V_c \cdot N_A} = \frac{(1) \cdot A [g/mol]}{8(R[nm] \cdot 10^{-8} [cm/nm])^3 \cdot 6,023 \times 10^{23} [mol^{-1}]}$$



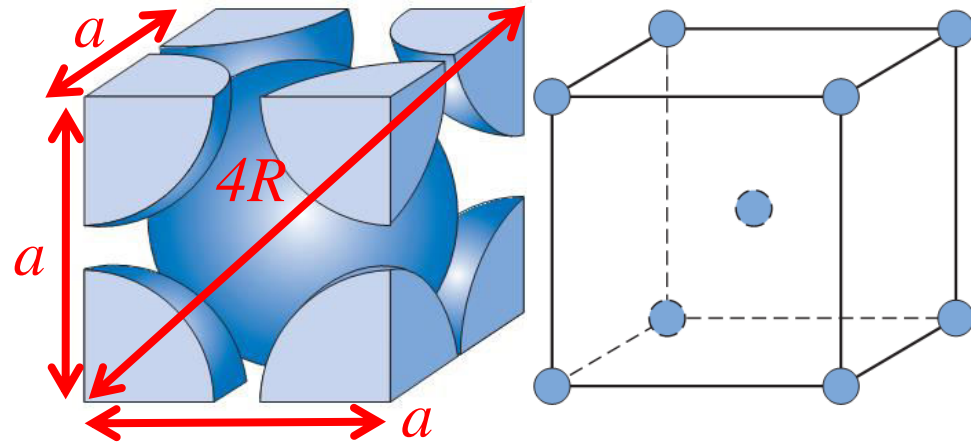
Estructuras cristalinas

BCC

Numero de coordinación: 8

Longitud de celda unidad: $a = \frac{4R}{\sqrt{3}}$

Volumen ocupado: $V_s = (2) \frac{4}{3} \pi R^3$



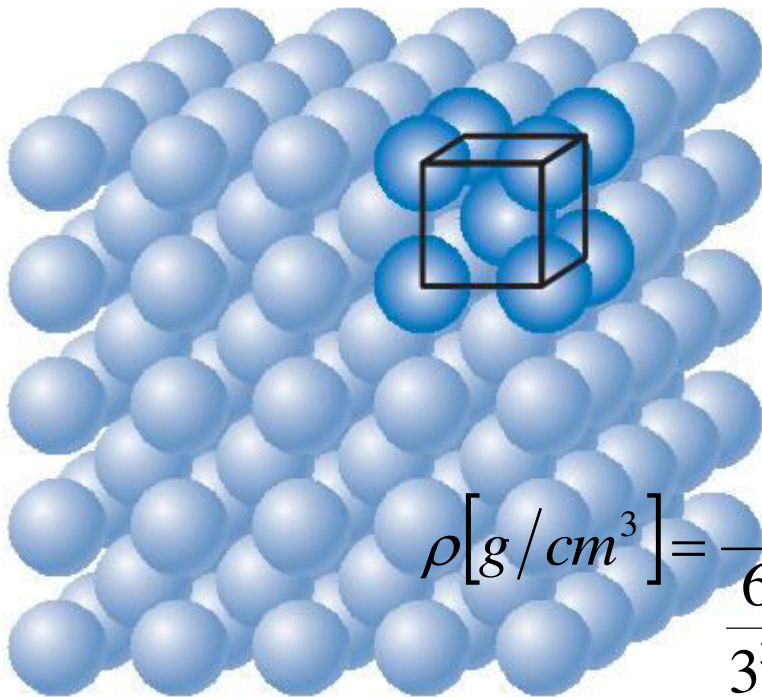
Volumen celda: $V_c = a^3 = 64R^3 / (\sqrt{3})^3$

Factor de empaquetamiento atómico:

$$V_s / V_c = \frac{\frac{8}{3} \pi R^3}{\frac{64}{3^{3/2}} R^3} = 0,68017$$

Densidad teórica:

$$\rho [g/cm^3] = \frac{(2) \cdot A [g/mol]}{\frac{64}{3^{3/2}} (R [nm] \cdot 10^{-8} [cm/nm])^3 \cdot 6,023 \times 10^{23} [mol^{-1}]}$$



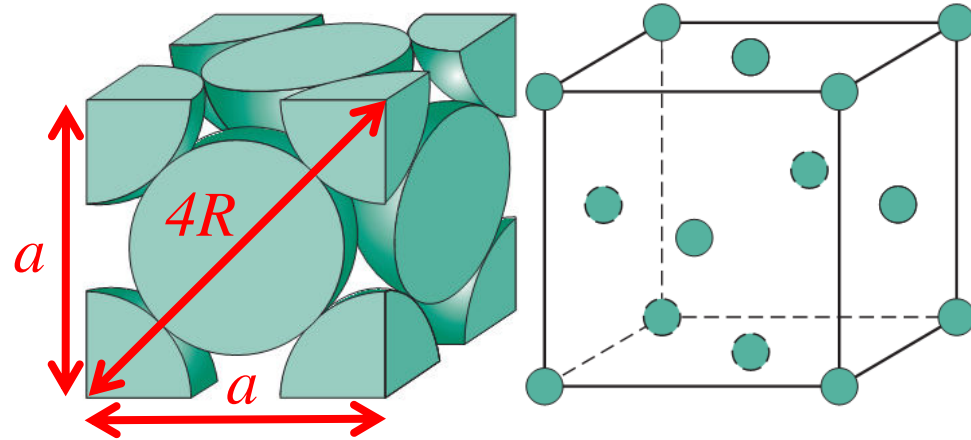
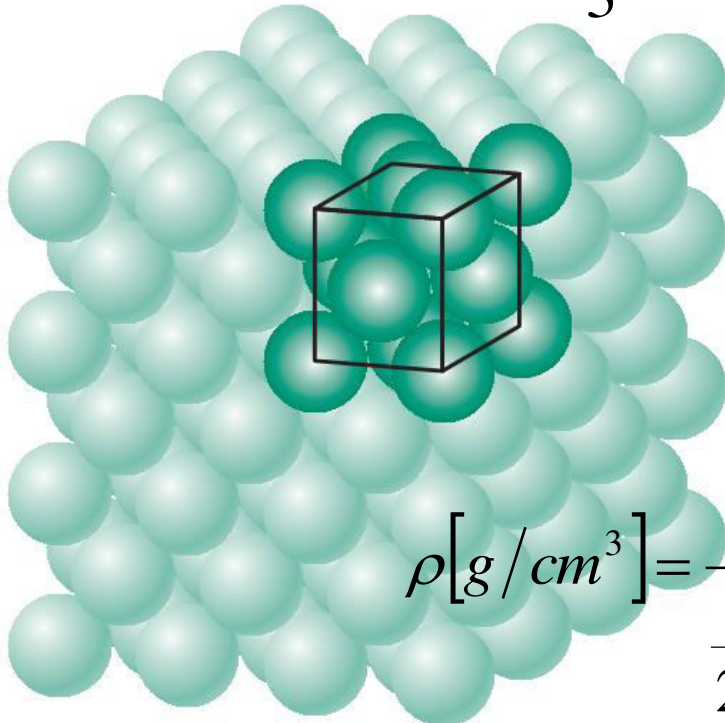
Estructuras cristalinas compactas

FCC

Numero de coordinación: 12

Longitud de celda unidad: $a = \frac{4R}{\sqrt{2}}$

Volumen ocupado: $V_s = (4) \frac{4}{3} \pi R^3$



Volumen celda: $V_c = a^3 = 64R^3 / (\sqrt{2})^3$

Factor de empaquetamiento atómico:

$$V_s / V_c = \frac{16/3 \pi R^3}{64 / 2^{3/2} R^3} = 0,74048$$

Densidad teórica:

$$(4).A [g / mol]$$

$$\frac{64}{2^{3/2}} (R [nm].10^{-8} [cm / nm])^3 6,023 \times 10^{23} [mol^{-1}]$$

Estructuras cristalinas compactas

HCP

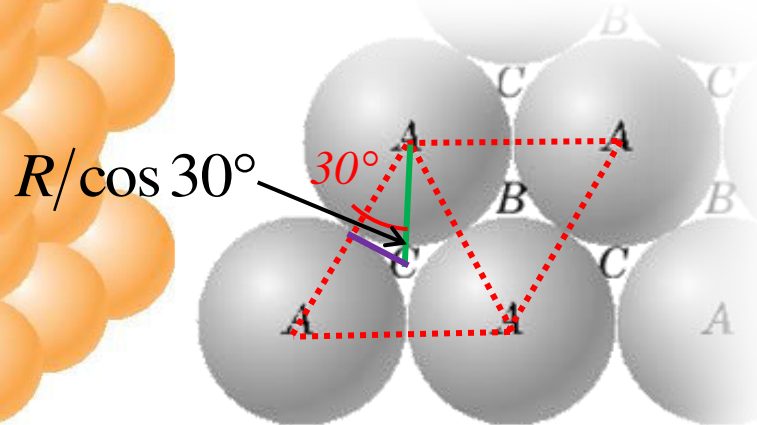
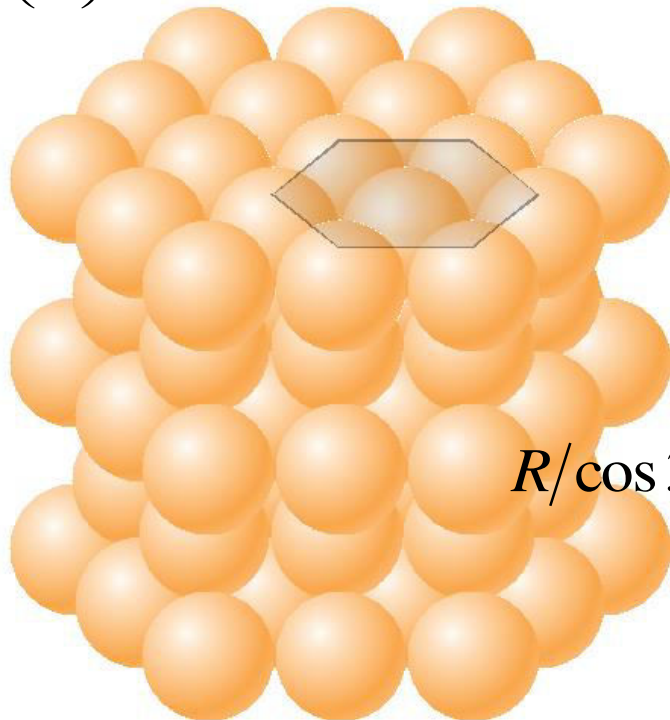
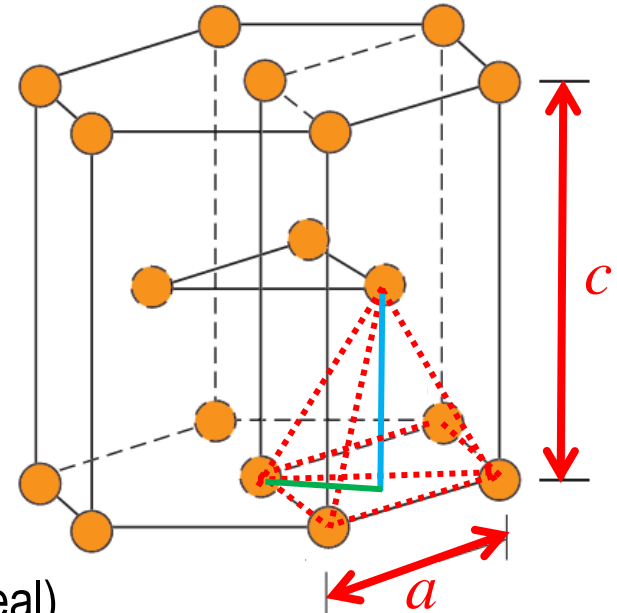
Numero de coordinación: 12

Longitud de celda unidad: $a = 2R$

$$\left(\frac{c}{2}\right)^2 = (2R)^2 - (R/\cos 30^\circ)^2 = R^2\left(4 - \frac{4}{3}\right) = R^2 \frac{8}{3}$$



$$c = 2R\sqrt{8/3} \text{ (valor ideal)}$$



Área base

$$= 2R \times 2R \cos 30^\circ$$

$$= 2R \times 2R \frac{\sqrt{3}}{2} = 2\sqrt{3} R^2$$

Estructuras cristalinas compactas

HCP

Numero de coordinación: 12

Longitud de celda unidad: $a = 2R$ $c = 2R\sqrt{8/3}$

Volumen ocupado: $V_s = (2)\frac{4}{3}\pi R^3$

Volumen celda:

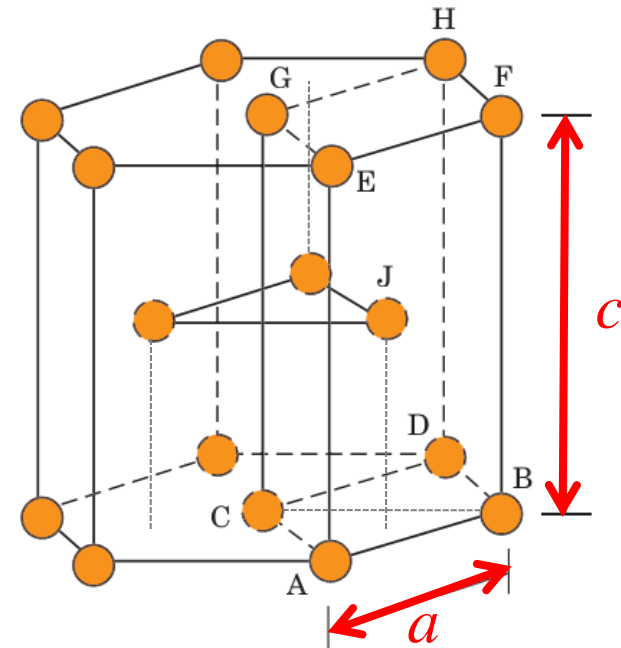
$$V_c = \frac{4\sqrt{3}}{2} R^2 \times c = \frac{4\sqrt{3}}{2} R^2 \times 2R\sqrt{8/3} = 4\sqrt{8}R^3$$

Factor de empaquetamiento atómico:

$$V_s / V_c = \frac{8}{3} \pi R^3 \times 4\sqrt{8}R^3 = 0,74048$$

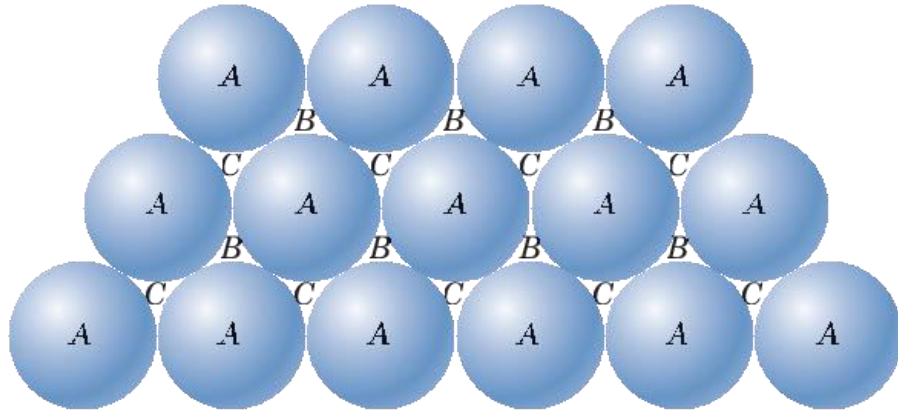
Densidad teórica:

$$\rho [g/cm^3] = \frac{(2) \cdot A [g/mol]}{4\sqrt{8} (R [nm] \cdot 10^{-8} [cm/nm])^3 \cdot 6,023 \times 10^{23} [mol^{-1}]}$$



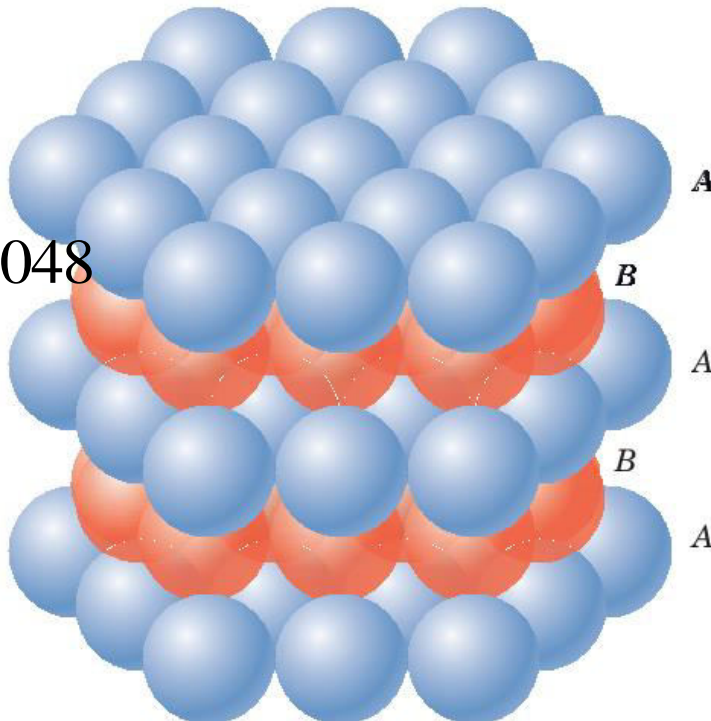


Estructuras cristalinas compactas



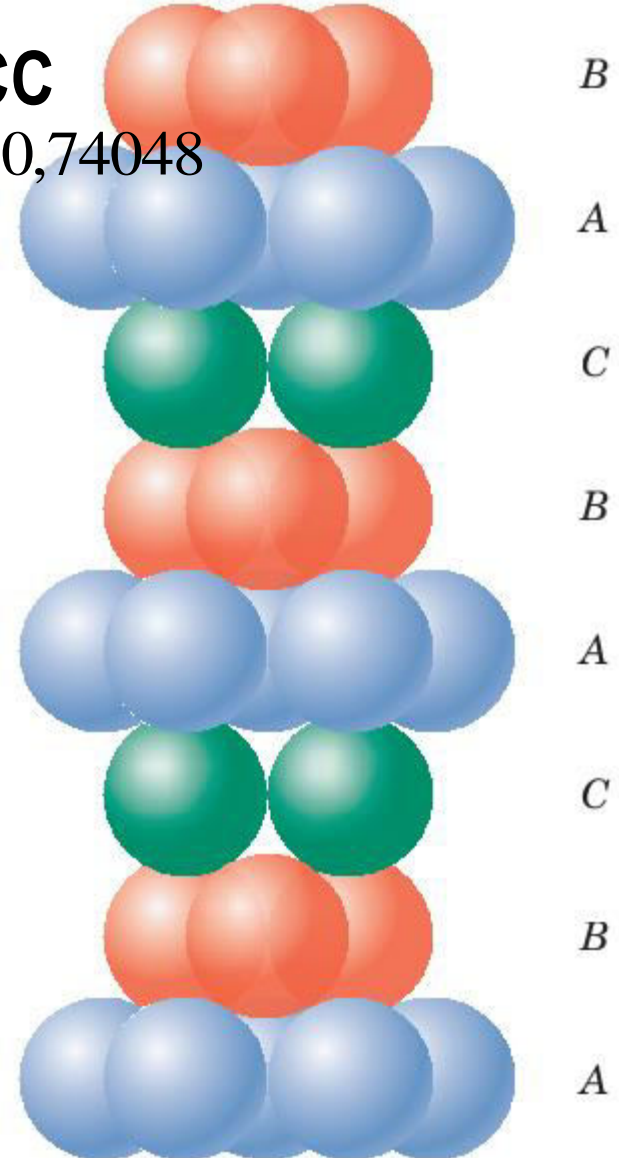
HCP

$$V_s / V_c = 0,74048$$



FCC

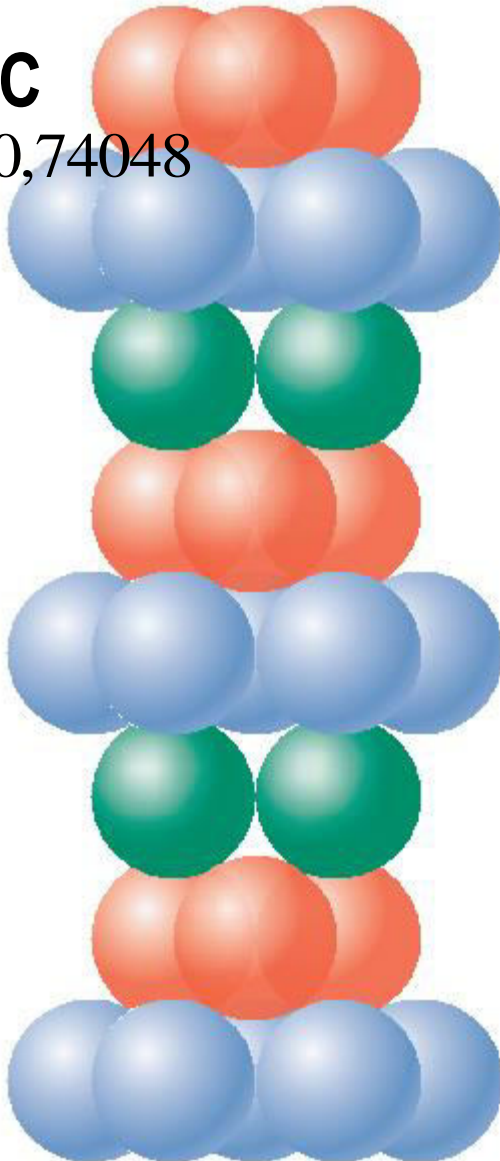
$$V_s / V_c = 0,74048$$



Estructuras cristalinas compactas

FCC

$$V_s / V_c = 0,74048$$



B

A

C

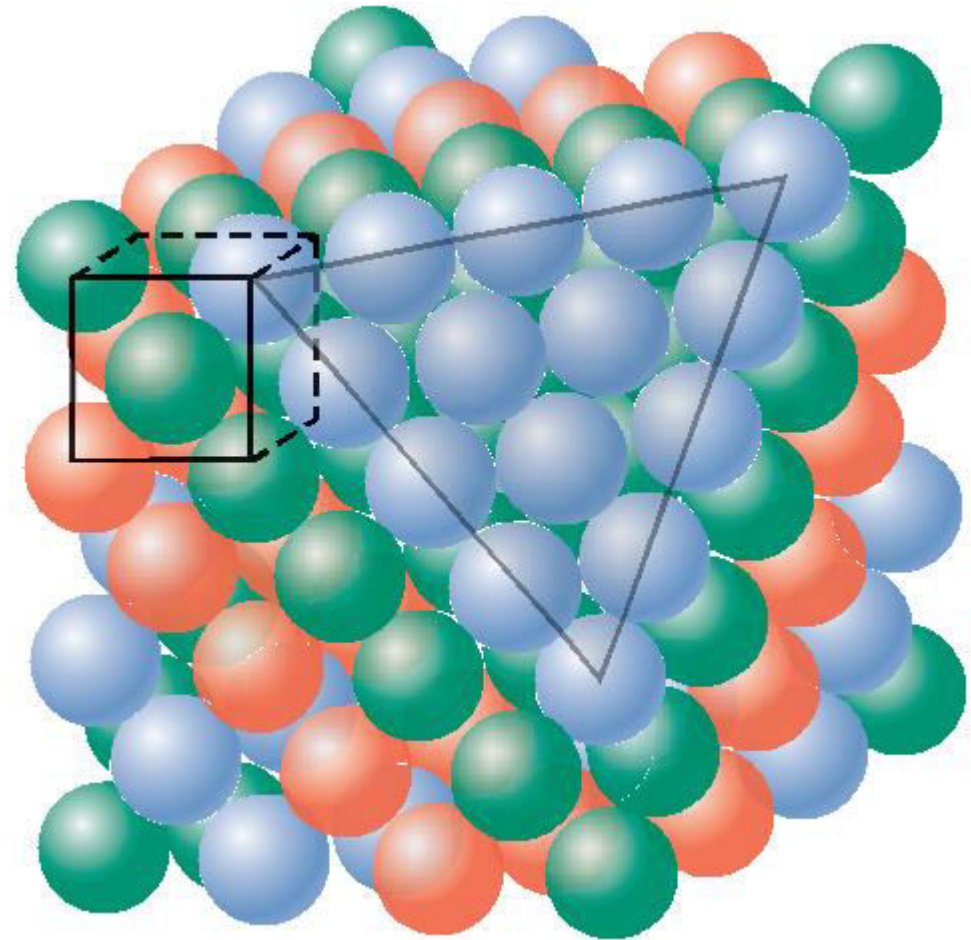
B

A

C

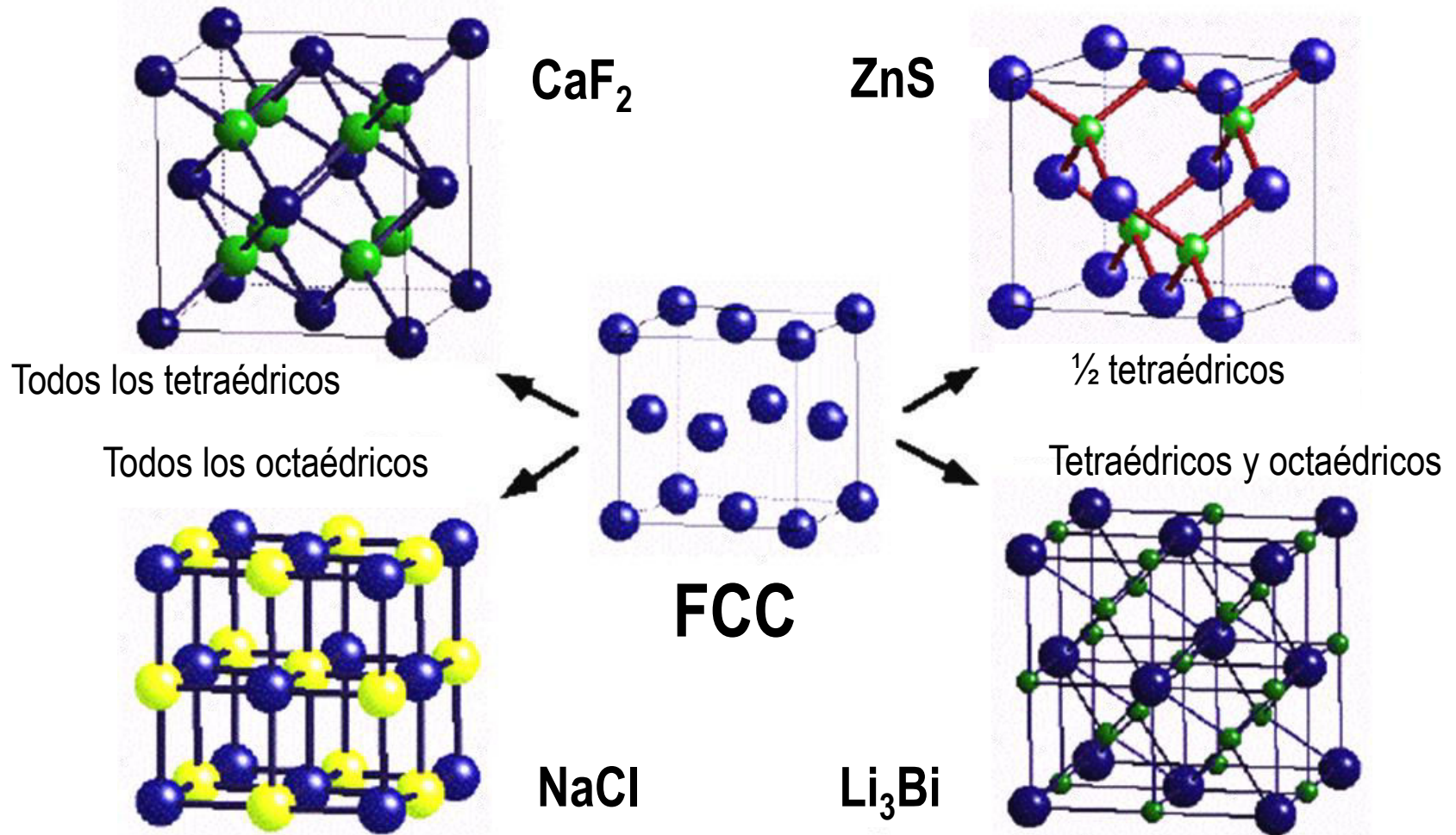
B

A



Estructuras cristalinas de sólidos iónicos

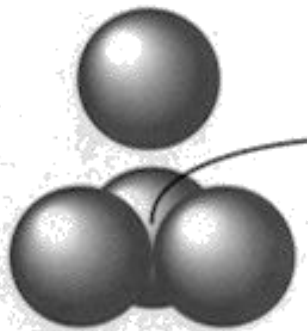
Muchas estructuras solidas iónicas simples pueden describirse a partir de las estructuras de los metales FCC, BCC y HCP, donde los cationes y aniones se colocan en los intersticios de la red.



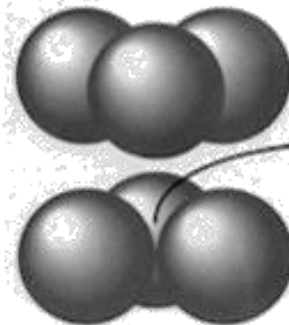
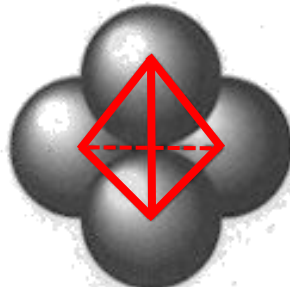
Intersticiales en estructuras cristalinas

Las estructuras FCC y HCP son las que presentan estructuras más compactas. Igualmente presentan agujeros (intersticios) en su estructura.

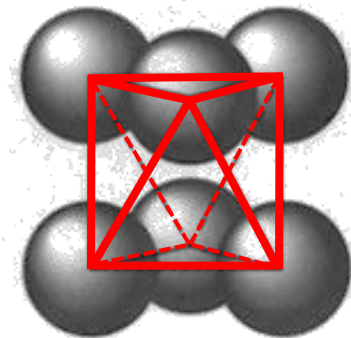
- Intersticios octaédricos son aquellos rodeados por 6 átomos vecinos.
- Intersticios tetraédricos son aquellos rodeados por 4 átomos vecinos.
- Intersticios octaédricos tienen un radio: $r = 0,414.R$
- Intersticios tetraédricos tienen un radio: $r = 0,225.R$



Intersticio tetraédrico



Intersticio octaédrico

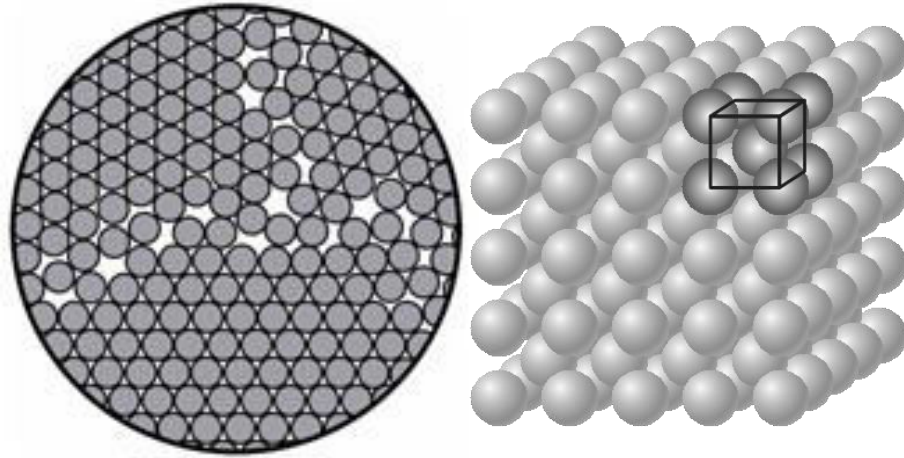


En estructuras BCC octaédricos: $r = 0,155.R$ y tetraédricos: $r = 0,290.R$

Átomos mas pequeños pueden alojarse en estos intersticios de la red.

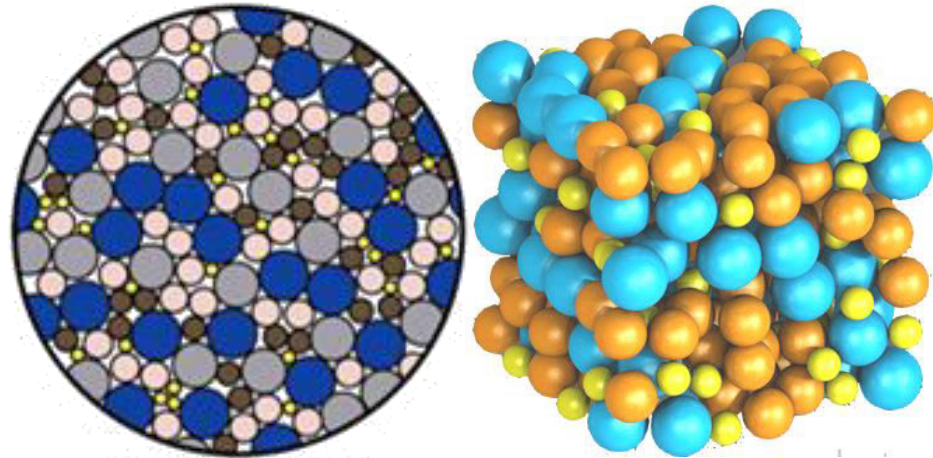
Estructuras cristalinas y amorfas

Metal policristalino



- Granos policristalinos, de variadas formas y tamaños
- Los planos desalineados se deslizan, absorbiendo energía y permitiendo que las dislocaciones se muevan, haciendo la deformación permanente (plástica)
- Los bordes de granos, enlace débil

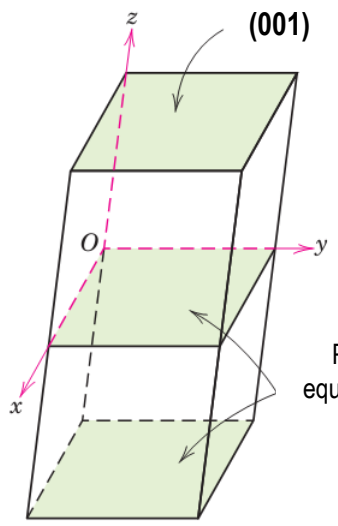
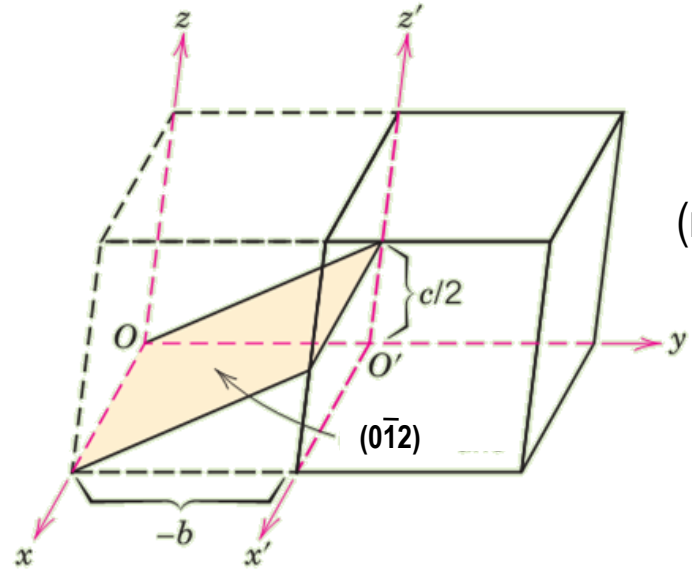
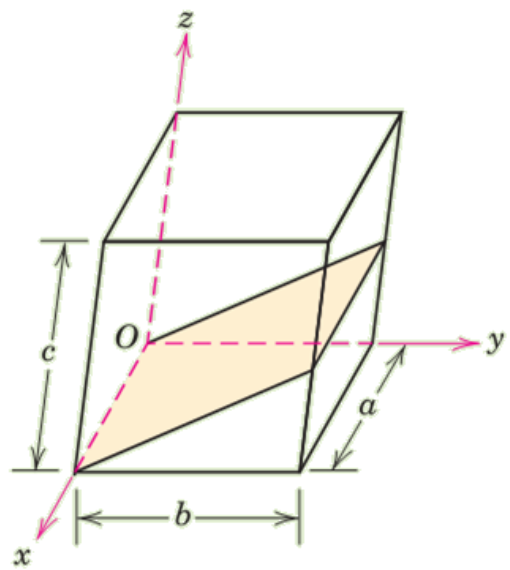
Metal amorfo - Metallic glass



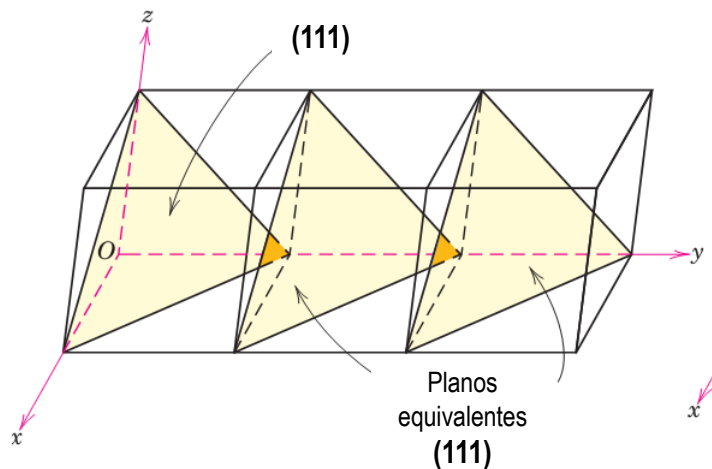
- Enfriados muy rápidamente, permitiendo que los átomos no puedan ordenarse en cristales y granos, manteniendo el desorden de la fase líquida
- Normalmente aleaciones de varios elementos
- El movimiento de las dislocaciones se obstruye, por lo que al deformarse absorbe menos energía y vuelve elásticamente a la forma inicial. Muy baja ductilidad.
- Resistente a la corrosión y al desgaste
- Propiedades eléctricas y magnéticas especiales
- La baja conductividad de calor limita el espesor de colado

Planos cristalográficos (Miller-Bravais)

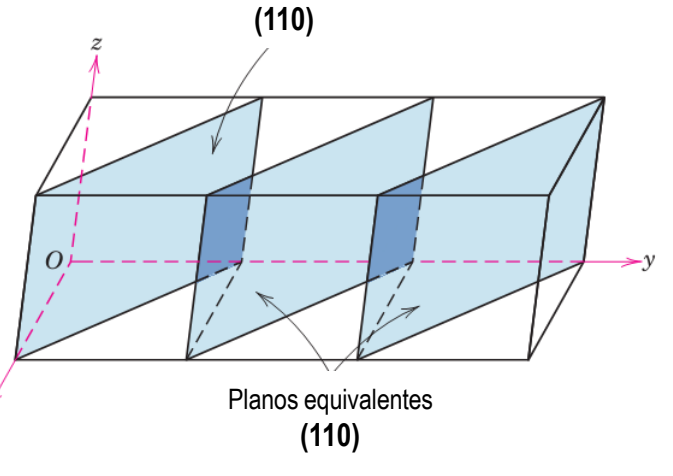
Los índices de Miller (hkl) de un **plano cristalográfico** corresponden al recíproco (reducido) de los puntos donde el plano corta a los ejes de la celda unidad



Planos equivalentes (110)



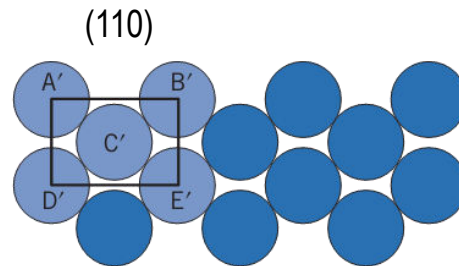
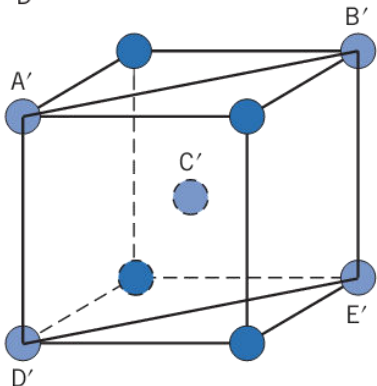
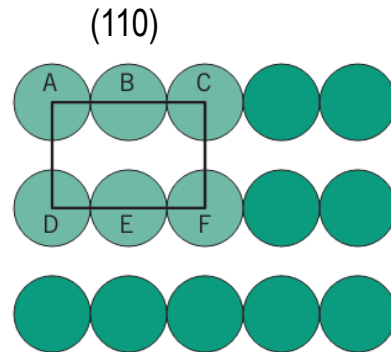
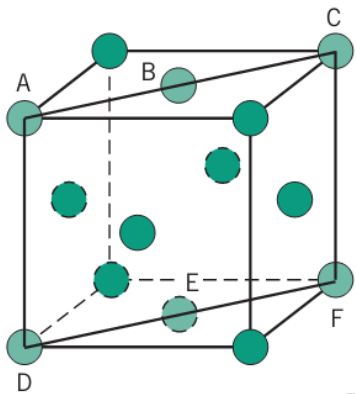
Planos equivalentes (111)



Planos equivalentes (110)

Planos cristalográficos (Miller-Bravais)

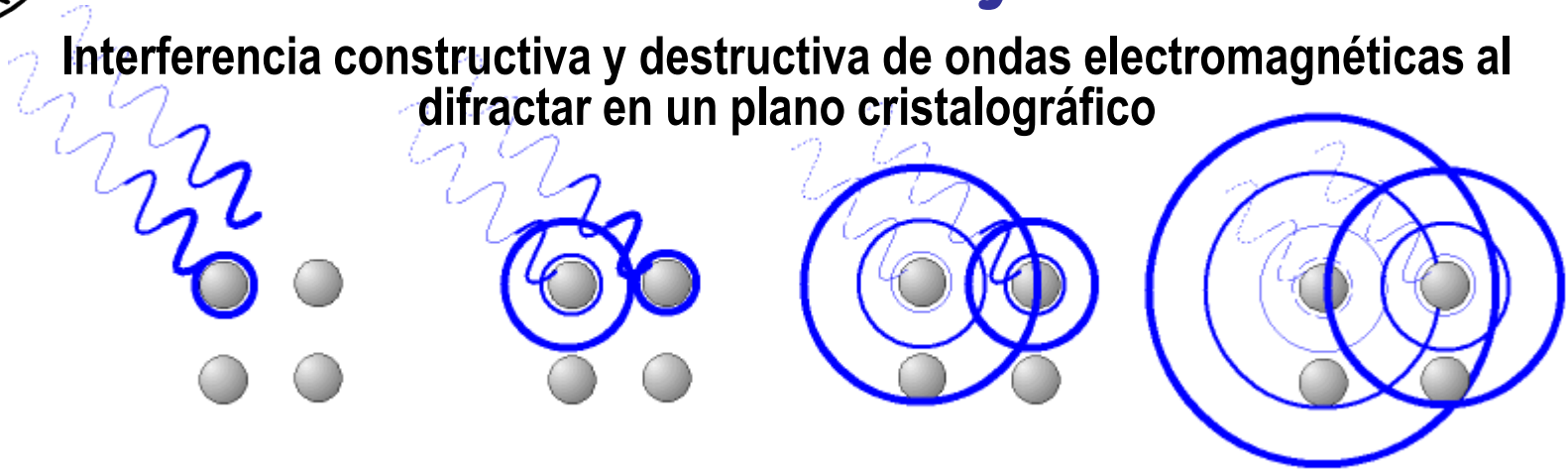
Densidad planar: Densidad a partir del área estudiada y el número de átomos en esa área.



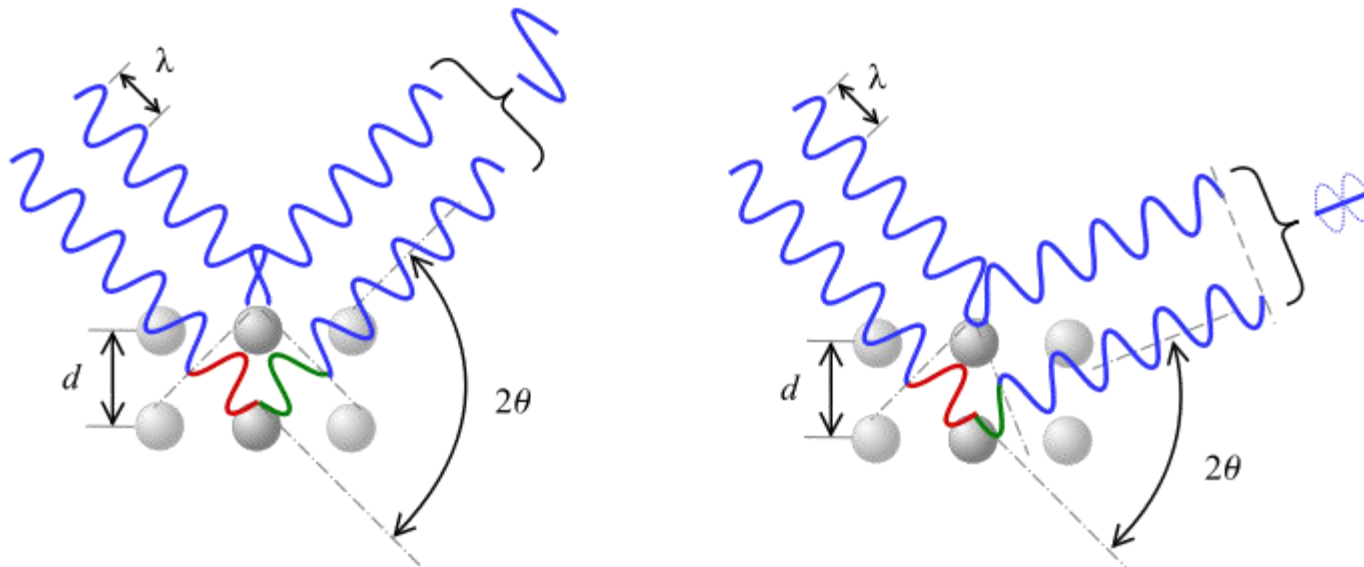
- Los planos cristalográficos son importantes para describir la deformación plástica, ya que influyen el movimiento de dislocaciones.
- La velocidad de la luz puede variar según la dirección (birrefringencia)
- La absorción y reactividad química con átomos o moléculas es diferente para diferentes planos
- La tensión superficial varía de acuerdo con la densidad de la superficie
- Los poros y bordes de grano tienden a seguir los planos más densos
- Los minerales cristalinos (diamante) se fracturan en ciertas direcciones con más facilidad

Difracción de rayos X

Interferencia constructiva y destructiva de ondas electromagnéticas al difractar en un plano cristalográfico



La difracción ocurre cuando una onda electromagnética se encuentra con una serie de **obstáculos regularmente espaciados** que son capaces de dispersar la onda y **tienen espaciados que son comparables en magnitud a la longitud de onda.**

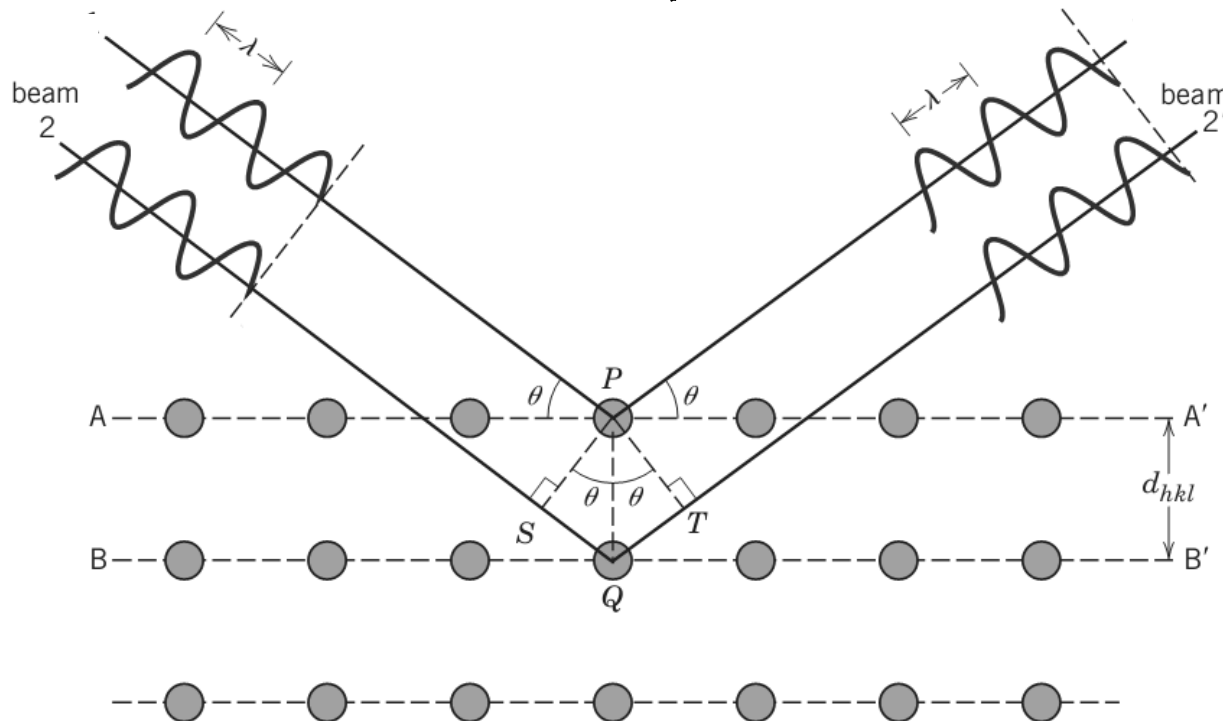


Difracción de rayos X

Condición de interferencia constructiva: $n\lambda = \overline{SQ} + \overline{QT}$

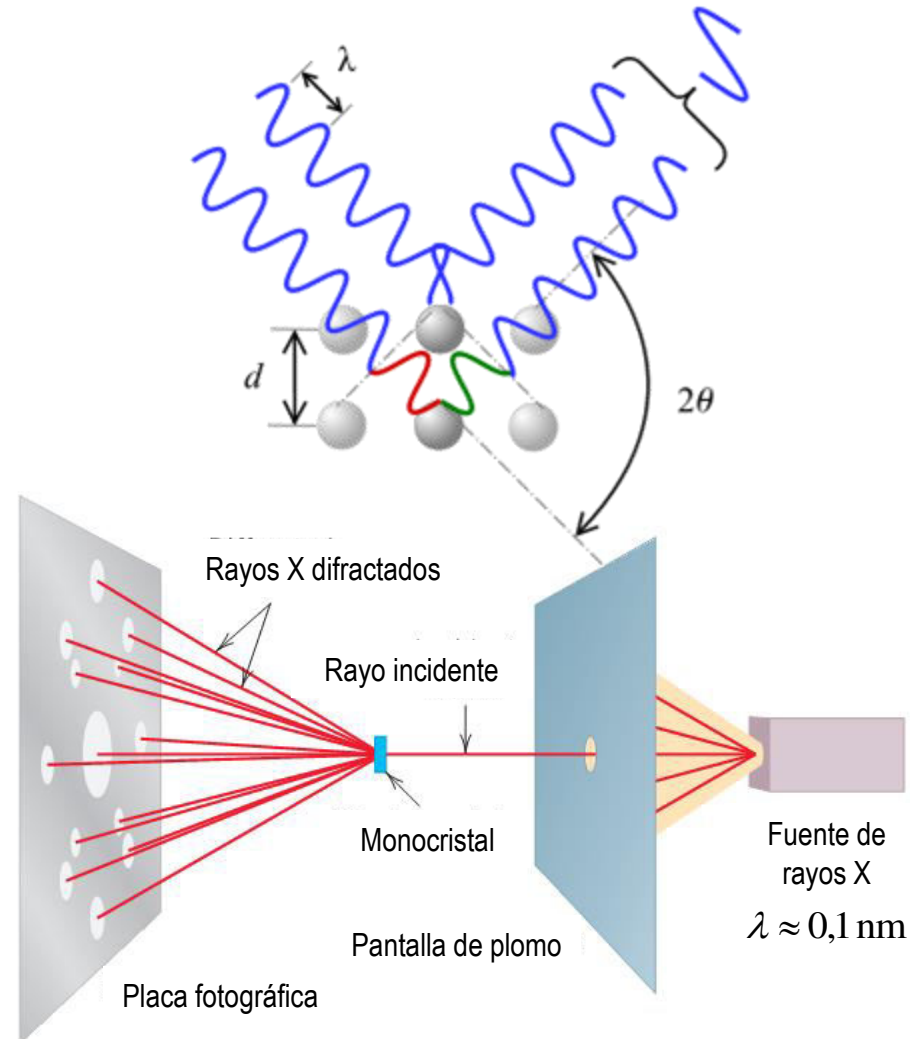
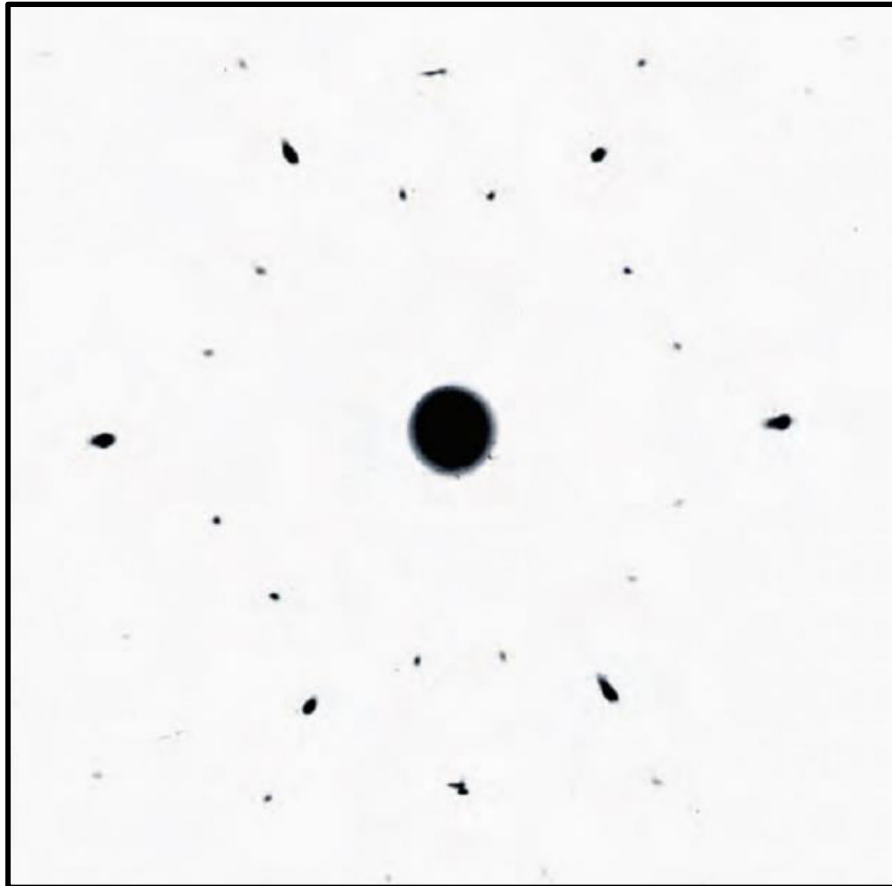
$$n\lambda = d_{hkl} \sin \theta + d_{hkl} \sin \theta = 2d_{hkl} \sin \theta$$

Para los sistemas cúbicos:
$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$$



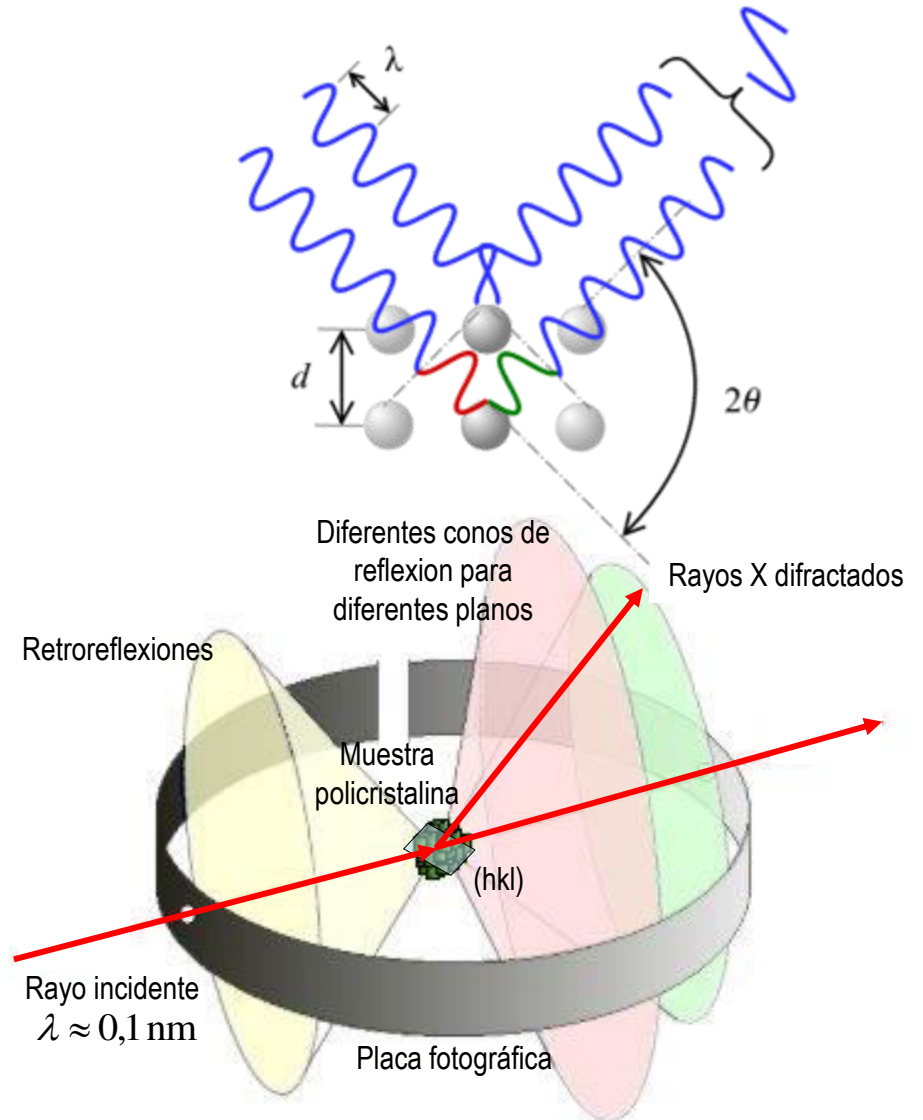
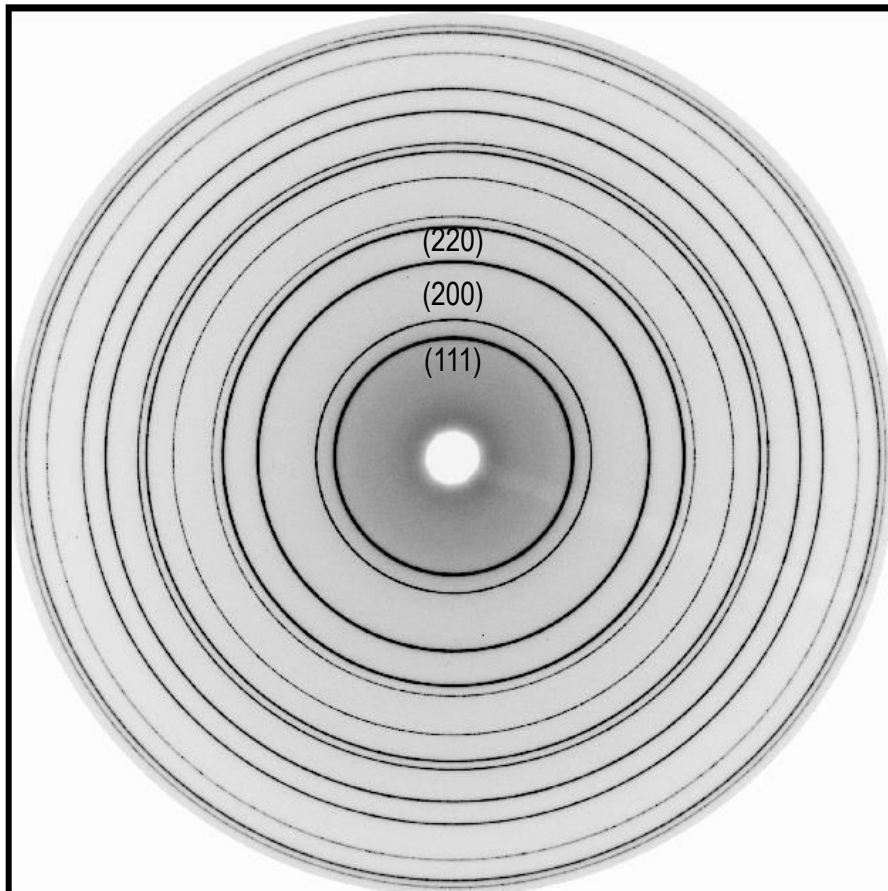
Técnicas de difracción

Difracción de muestra monocristalina de Mg, patrón de Laue



Técnicas de difracción

Difracción de muestra policristalina de Pb (FCC)



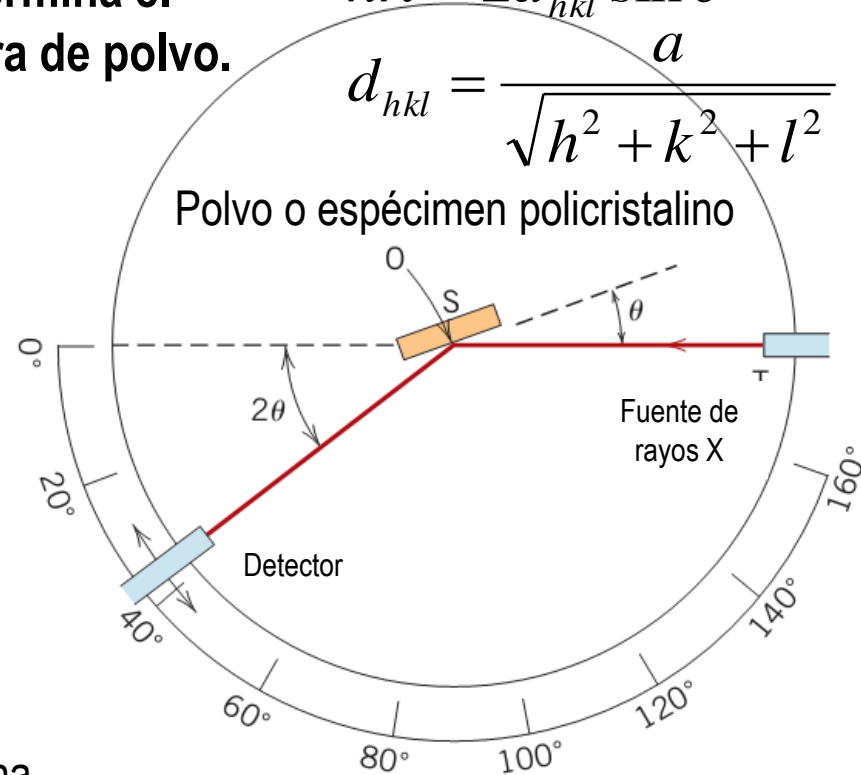
Técnicas de difracción

El difractómetro es un instrumento que determina el ángulo al cual ocurre la difracción de la muestra de polvo.

- La fuente, la muestra y el detector son coplanares
- La muestra rota acoplada al detector de manera de mantener los ángulos de incidencia y difracción iguales.
- Las distintas estructuras cristalinas poseen diferentes planos donde la difracción es posible, por lo que **cada estructura dará un distinto patrón de difracción**
- Esta técnica permite obtener la **geometría cristalina** y el **tamaño de la celda unidad** de la muestra asociándolos a las posiciones relativas de los picos.

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta$$

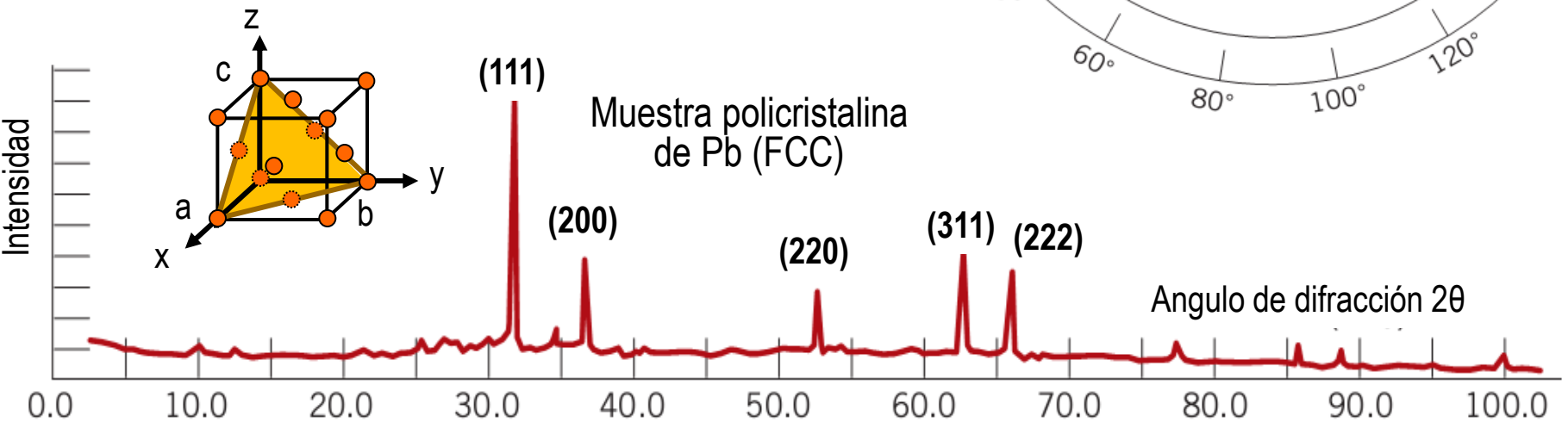
$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$$



Polvo o espécimen policristalino

Fuente de rayos X

Detector



Técnicas de difracción

El difractómetro es un instrumento que determina el ángulo al cual ocurre la difracción de la muestra de polvo.

- La fuente, la muestra y el detector son coplanares
- La muestra rota acoplada al detector de manera de mantener los ángulos de incidencia y difracción iguales.
- Las distintas estructuras cristalinas poseen diferentes planos donde la difracción es posible, por lo que **cada estructura dará un distinto patrón de difracción**
- Esta técnica permite obtener la **geometría cristalina** y el **tamaño de la celda unidad** de la muestra asociándolos a las posiciones relativas de los picos.

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta$$

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$$

