

TEMA 3. ESTRUCTURA CRISTALINA

- *Así como las fuerzas que mantienen unidos a los átomos (enlace) condicionan las propiedades de los materiales (por ej. cond. eléctrica, térmica), la disposición espacial de estos en estructuras ordenadas o no, y el tipo de orden, será determinante para las propiedades (por ej. mecánicas, ópticas)*
- *Para proseguir en el conocimiento de la estructura de los materiales pasamos a la siguiente etapa: LA ESTRUCTURA CRISTALINA*

ESTRUCTURA DEL TEMA

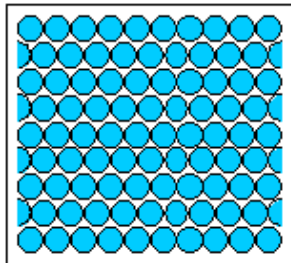
- 3.1** CONCEPTOS FUNDAMENTALES. SIMETRÍA DE TRASLACIÓN. CELDA UNIDAD. SISTEMAS CRISTALINOS Y REDES DE BRAVAIS
- 3.2** EJEMPLOS DE ESTRUCTURAS 2D
- 3.3** PRINCIPALES ESTRUCTURAS CRISTALINAS
- 3.4** DIRECCIONES Y PLANOS CRISTALOGRAFICOS. NOTACIÓN DE MILLER

3.1 CONCEPTOS FUNDAMENTALES (I)

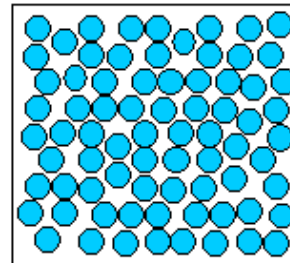
En función de la regularidad con qué se sitúan los átomos (o iones), unos respecto de otros, los materiales se clasifican en:

- **MATERIAL CRISTALINO.-** *Aquel cuyos átomos están dispuestos de forma periódica y repetitiva a lo largo de grandes distancias en el espacio (respecto de las distancias interatómicas) → **ORDEN DE LARGO ALCANCE***
- **MATERIAL NO-CRISTALINO o AMORFO.-** *NO presenta orden de largo alcance*

La forma en que están ordenados los átomos constituye la **ESTRUCTURA CRISTALINA**, cuya principal característica es ser periódica y repetitiva. La mayoría de los materiales son cristalinos, con estructuras que varían desde sencillas en metales hasta extremadamente complejas en algunos cerámicos y polímeros



CRISTALINO

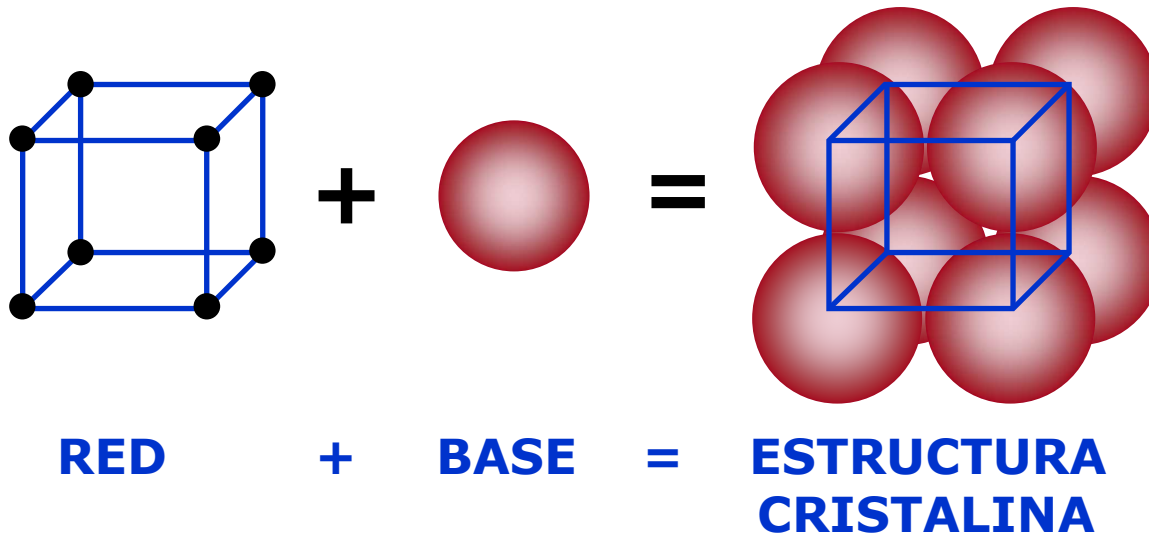


NO CRISTALINO

3.1 CONCEPTOS FUNDAMENTALES (II)

¿Cómo describir la estructura cristalina?

- Consideramos los átomos (o iones) como esferas sólidas de diámetro definido → **modelo atómico de esferas rígidas**
- Se toma un conjunto de puntos en el espacio tridimensional, denominado **RED CRISTALINA**, que define la disposición ordenada del sólido cristalino.
- La red constituye el edificio o esqueleto sobre el que se construye la estructura cristalina, situando átomos o grupos de ellos en los puntos de red, o cerca de ellos



3.1 CONCEPTOS FUNDAMENTALES (III) – CELDA UNIDAD

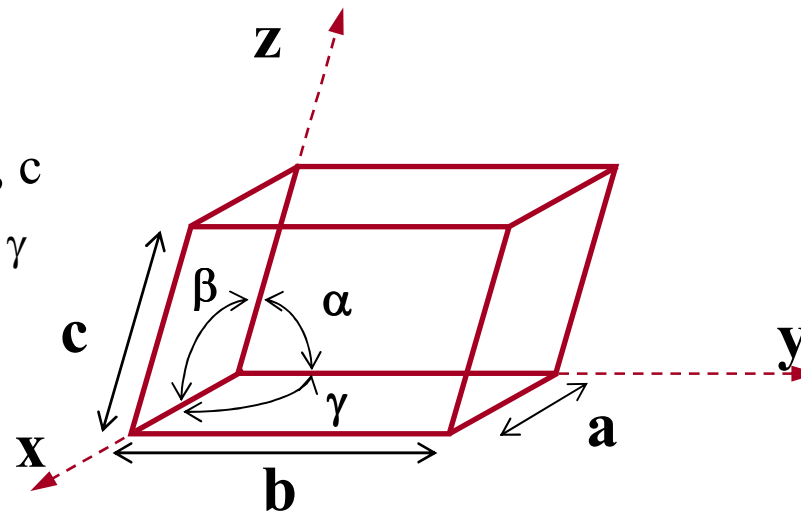
- ❑ Para describir cualquier estructura cristalina, dado su carácter periódico y repetitivo, se recurre a la unidad estructural más sencilla y representativa, de forma que su repetición genera el cristal.
- ❑ Esta unidad se denomina **CELDA UNIDAD**, y se escoge de forma que contenga la información de la estructura como un todo: **simetría y posiciones atómicas**
- ❑ La estructura completa puede ser generada por la TRASLACIÓN de la celda unidad, a modo de bloque constituyente, a lo largo de sus tres ejes en el espacio tridimensional.
- ❑ De las múltiples celdas posibles, se escoge la más simple y que represente en mayor grado la simetría del cristal

celda unidad general

parámetros de red: a, b, c

α, β, γ

$1\text{nm} = 10^{-9}\text{m} = 10^{-7}\text{cm} = 10\text{\AA}$



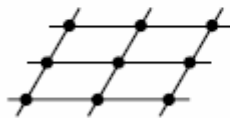
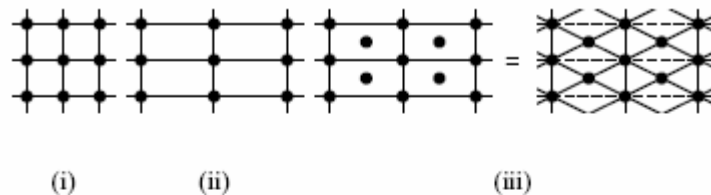
3.1 CONCEPTOS FUNDAMENTALES (IV)

SIMETRÍA DE TRASLACIÓN.

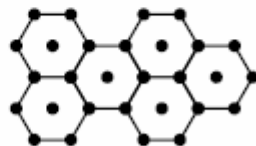
Es la característica clave del modelo de sólido cristalino ideal:

El conjunto de puntos que configura la red cristalina es equivalente entre sí. Si nos trasladamos de uno a otro, la situación es totalmente equivalente.

Redes bidimensionales



(iv)



(v)

(Fuente: Schackelford)

Redes tridimensionales

Sólo existen siete celdas únicas que pueden agruparse de manera que rellenen completamente el espacio 3D. Son los siete **sistemas cristalinos**.

Si además consideramos cómo pueden disponerse los átomos, considerados como esferas rígidas, las posibilidades son limitadas: catorce, que constituyen las **redes de Bravais**

3.1 CONCEPTOS FUNDAMENTALES (V)

SISTEMAS CRISTALINOS Y REDES DE BRAVAIS

TABLA 3.1 LOS SIETE SISTEMAS CRISTALINOS

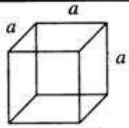
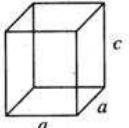
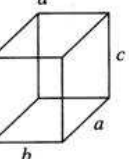
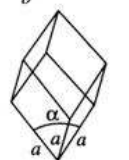
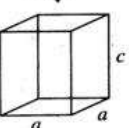
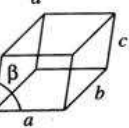
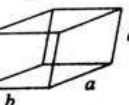

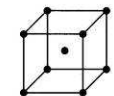
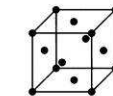
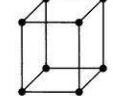
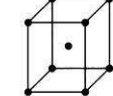

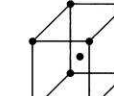
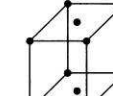
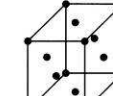

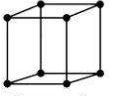
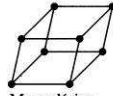
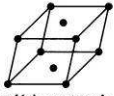
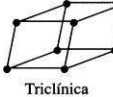
Sistema	Longitudes y ángulos°	Geometría de la celda unidad
Cúbico	$a = b = c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	
Tetragonal	$a = b \neq c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	
Ortorrómbico	$a \neq b \neq c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	
Romboédrico	$a = b = c, \alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$	
Hexagonal	$a = b \neq c, \alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$	
Monoclínico	$a \neq b \neq c, \alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$	
Triclínico	$a \neq b \neq c, \alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$	

TABLA 3.2 LAS CATORCE REDES CRISTALINAS (DE BRAVAIS)

 Cúbica simple	 Cúbica centrada en el cuerpo	 Cúbica centrada en las caras	 Tetragonal simple	 Tetragonal centrada
 Ortorrómbica simple	 Ortorrómbica centrada en el cuerpo	 Ortorrómbica centrada en las bases	 Ortorrómbica centrada en las caras	 Romboédrica
 Hexagonal	 Monoclínica simple	 Monoclínica centrada en las bases	 Triclínica	

(Fuente: Schackelford)

3.3 PRINCIPALES EST. CRISTALINAS - METALES (I)

Debido a las características del enlace metálico (no direccional), las estructuras cristalinas de los metales presentan alto grado de empaquetamiento entre los átomos, con gran nº de vecinos muy próximos.

En los metales, utilizando el modelo de esferas rígidas, cada átomo (catión) ocupa una posición de la red

Las estructuras cristalinas de la mayoría de los metales son tres:

- Cúbica centrada en el cuerpo (**bcc** – body-centered cubic)
- Cúbica centrada en las caras (**fcc** – face centered cubic)
- Hexagonal compacta (**hcp** – hexagonal close-packed)

bcc - cúbica centrada en el cuerpo

a – parámetro de red R – radio atómico

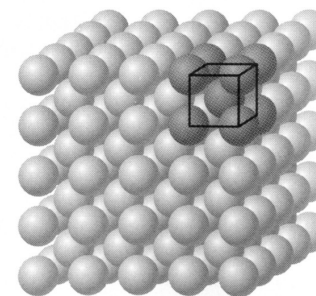
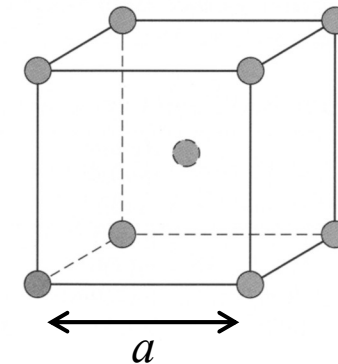
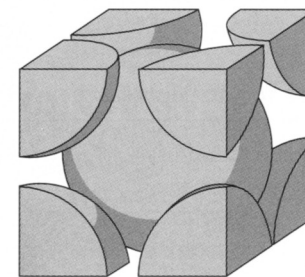
Condición de compacidad: $a\sqrt{3} = 4R$

Nº átomos/celda = 2

Nº de coordinación (1^{os} vecinos) = 8

Factor de empaquetamiento atómico = 0.68

FEA = $\frac{\text{Vol. de átomos en una celda unidad}}{\text{Vol. total de la celda unidad}}$



(Fuente: Callister)

3.3 PRINCIPALES EST. CRISTALINAS - METALES (II)

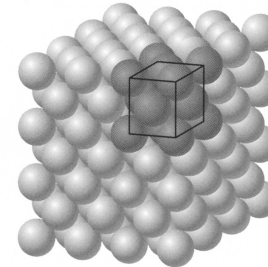
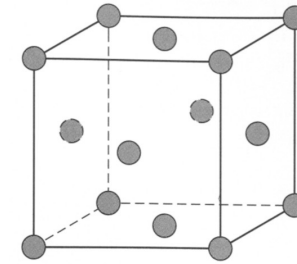
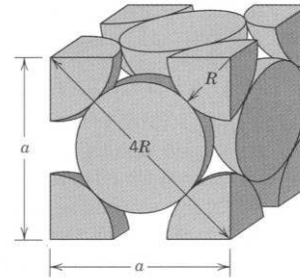
fcc - cúbica centrada en las caras

Condición de compacidad: $a\sqrt{2} = 4R$

Nº átomos/celda = 4

Nº de coordinación (1ºs vecinos) = 12

FEA = 0.74



(Fuente: Callister)

hcp - hexagonal compacta

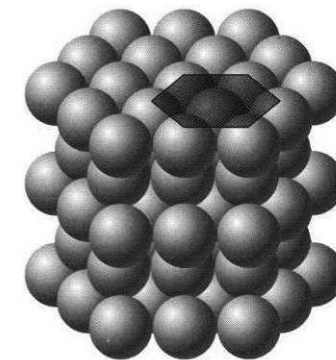
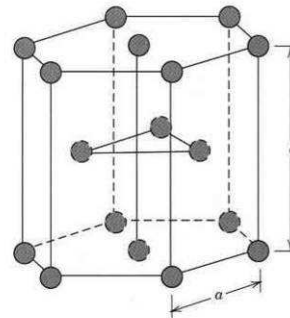
a, c – parámetros de red R – radio atómico

Condición de compacidad: $a=2R$ $c/a=1.633$

Nº átomos/celda = 6

Nº de coordinación (1ºs vecinos) = 12

FEA = 0.74



(Fuente: Callister)

3.3 PRINCIPALES EST. CRISTALINAS - METALES (III)

Resumen de las características de las estructuras de los metales

Estructura	Condición de Compacidad	Átomos por celda	Nº de coordinación	FEA	Metales típicos
Cúbica	$a = 2R$	1	6	0.52	Mn
bcc	$a = 4R/\sqrt{3}$	2	8	0.68	Fe, Ti, V, Cr, Zr
fcc	$a = 4R/\sqrt{2}$	4	12	0.74	Fe, Cu, Al, Au, Ag
hcp	$a = 2R; c=1.633a$	6	12	0.74	Ti, Mg, Zn, Co, Cd

Cálculo de densidades

Se puede calcular la densidad a partir de la celda unidad mediante:

$$\rho = \frac{nA}{V_C N_A} \quad \text{donde} \quad \begin{array}{l} n = \text{n}^\circ \text{ de átomos de la celda unidad} \\ A = \text{peso atómico} \quad V_C = \text{vol. celda unidad} \\ N_A = \text{n}^\circ \text{ de Avogadro (6.023x10}^{23} \text{ at/mol)} \end{array}$$

Polimorfismo y alotropía

Polimorfismo.- *Cuando los materiales presentan más de una estructura cristalina, en función de la temperatura y la presión.*

Alotropía.- Referido a elementos puros

Ejemplos: Carbono grafito y diamante

Hierro bcc para $T < 912^\circ\text{C}$, fcc para $T > 912^\circ\text{C}$

Estas transformaciones suelen ir acompañadas de cambio en la densidad y otras propiedades

3.4 DIRECCIONES Y PLANOS CRISTALOGRAFICOS (I)

Notación empleada para describir las posiciones de la red:

Se expresan como fracciones o múltiplos de las dimensiones de la celda unidad. Así el centro de la celda será $\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}$

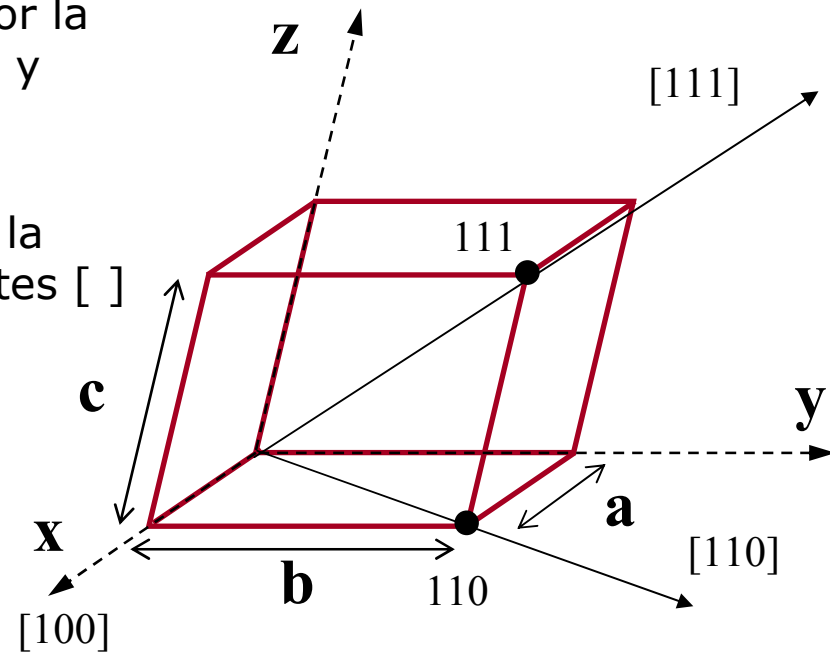
Notación empleada para describir las direcciones reticulares [uvw]:

Se identifican las posiciones enteras más pequeñas, que son interceptadas por la línea correspondiente a la dirección y que pase por el origen de los ejes cristalográficos

Los números enteros que designan la dirección se encierran entre corchetes []

Si son negativos se indica con una barra encima del índice.

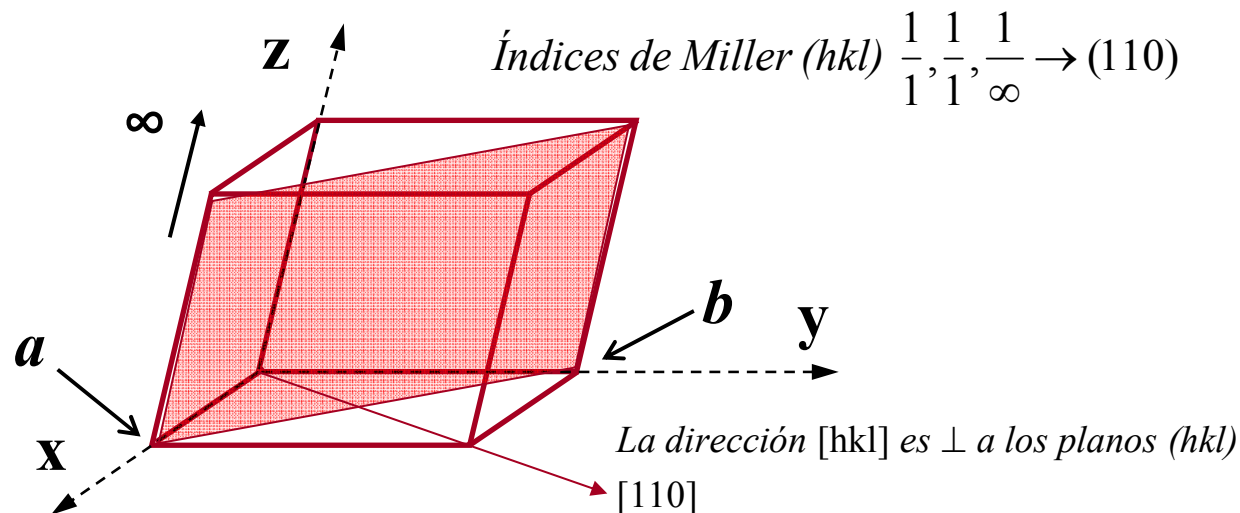
Así la dirección $[111]$ intercepta la posición 11-1



3.4 DIRECCIONES Y PLANOS CRISTALOGRAFICOS (II)

Notación empleada para describir los planos cristalográficos (hkl):

1. Si el plano pasa por el origen, se traza otro plano paralelo con una adecuada traslación dentro de la celda unidad, o se escoge un nuevo origen en el vértice de la celda adyacente
2. El plano corta o es paralelo a cada uno de los tres ejes de la celda. Los puntos de corte se determinan en función de los parámetros de red a, b y c
3. Se toman las inversas de esos valores
4. Se multiplican o dividen para obtener los mínimos enteros
5. Esos tres enteros se escriben entre paréntesis (hkl) y se conocen como **Índices de Miller**, y determinan el plano cristalográfico



3.4 DIRECCIONES Y PLANOS CRISTALOGRAFICOS (III)

$$\text{Densidad atómica lineal} = \frac{\text{N}^\circ \text{ de diámetros atómicos cortados}}{\text{Longitud seleccionada de la línea}}$$

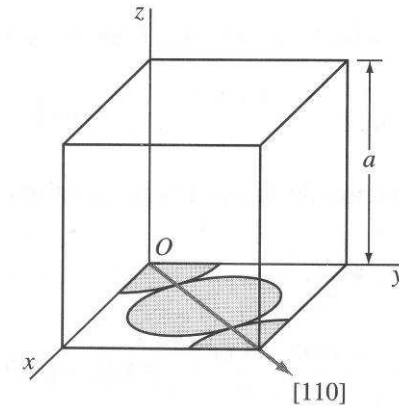
Densidades atómicas lineales más importantes de los sistemas bcc y fcc

bcc

Dirección	Densidad atómica lineal
[100]	$\frac{1}{a}$
[110]	$\frac{1}{a\sqrt{2}}$
[111] *	$\frac{2}{a\sqrt{3}}$

fcc

Dirección	Densidad atómica lineal
[100]	$\frac{1}{a}$
[110] *	$\frac{2}{a\sqrt{2}}$
[111]	$\frac{1}{a\sqrt{3}}$



Densidad atómica lineal
dirección [110] red *fcc*
(Fuente Smith)

* Direcciones más compactas o de máxima densidad

3.4 DIRECCIONES Y PLANOS CRISTALOGRAFICOS (IV)

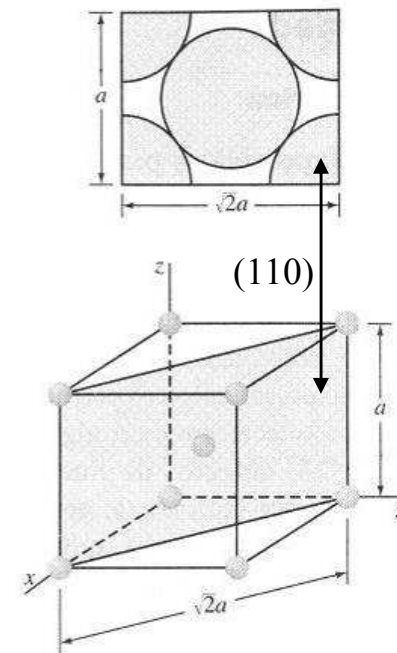
$$\text{Densidad atómica superficial} = \frac{\text{N}^{\circ} \text{ equivalente átomos cortados}}{\text{Área seleccionada}}$$

Densidades atómicas superficiales más importantes de los sistemas bcc y fcc

<i>bcc</i>		<i>fcc</i>	
Plano	Densidad atómica superficial	Plano	Densidad atómica superficial
(100)	$\frac{1}{a^2}$	(100)	$\frac{2}{a^2}$
(110)*	$\frac{2}{a^2\sqrt{2}}$	(110)	$\frac{2}{a^2\sqrt{2}}$
(111)	$\frac{1}{a^2\sqrt{3}}$	(111)*	$\frac{4}{a^2\sqrt{3}}$

* Planos más compactos o de máxima densidad

Densidad atómica superficial plano (110) red bcc

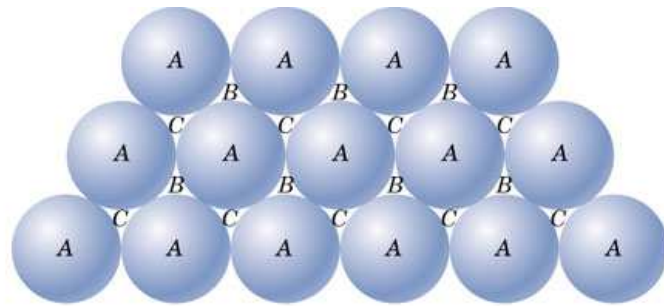


(Fuente Smith)

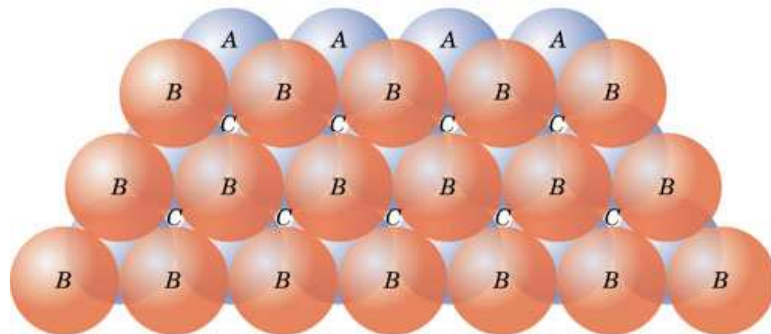
3.4 DIRECCIONES Y PLANOS CRISTALOGRAFICOS (V)

**Comparativa estructuras fcc – hcp en metales:
Diferente secuencia de apilación de planos más compactos**

1ª capa de átomos

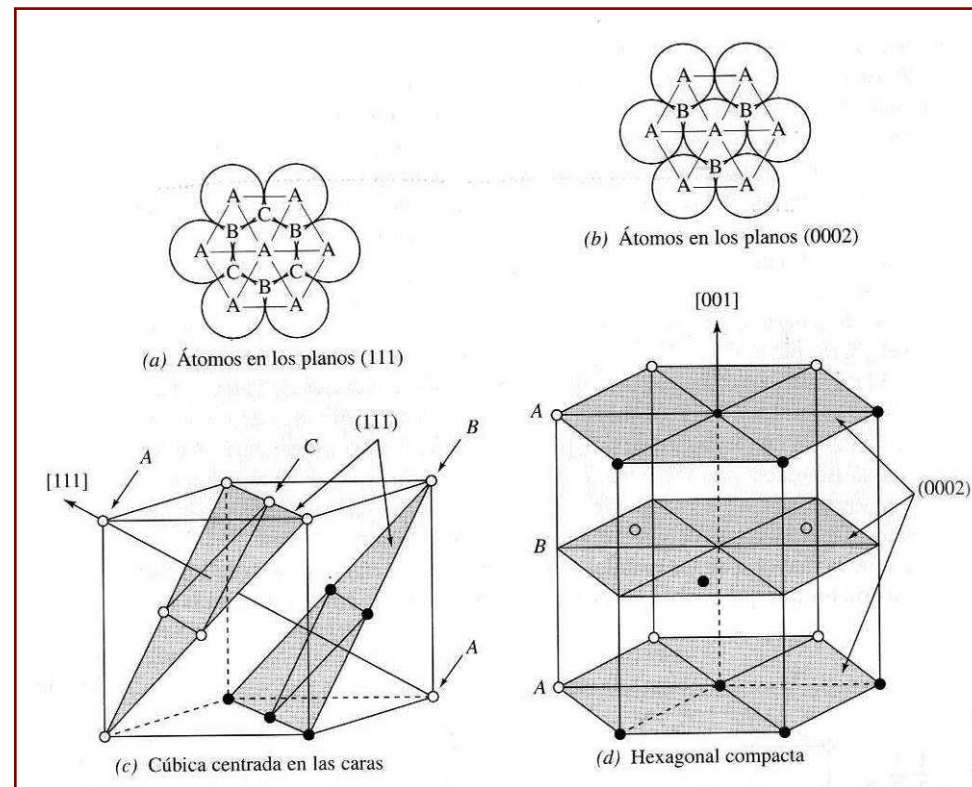


(a)



(b)

2ª capa de átomos
situados en depresiones "B"



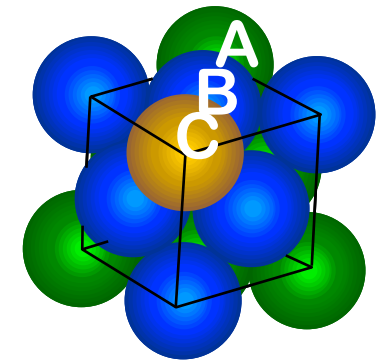
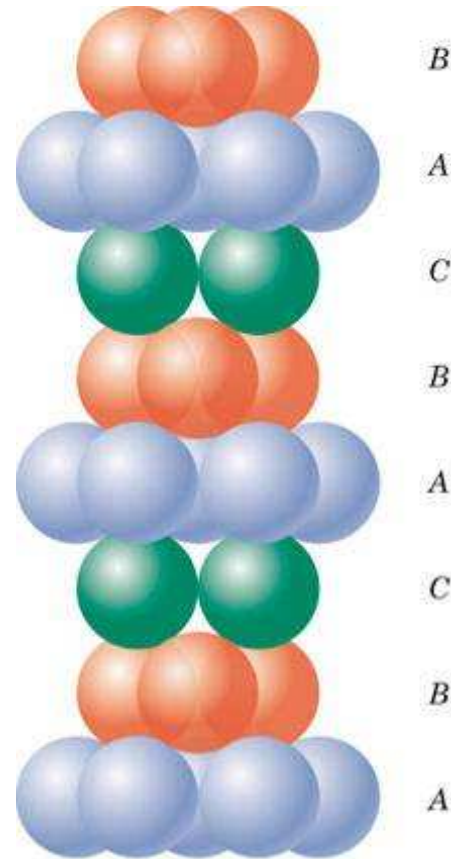
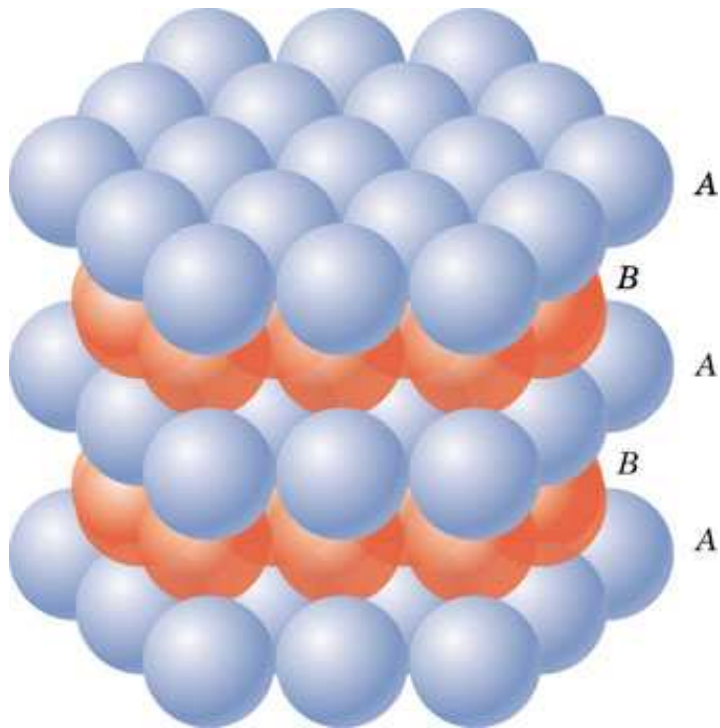
(Fuente: Schackelford)

3.4 DIRECCIONES Y PLANOS CRISTALOGRAFICOS (VI)

Diferente secuencia de apilación de planos más compactos fcc-hcp

hcp: secuencia ABAB...

fcc: secuencia ABCABC...



Celda unidad fcc