

## ESTRUCUTRA Y GEOMETRÍA CRISTALINA

Hasta ahora hemos trabajado las diferentes maneras como los átomos constitutivos de los elementos se enlazan para formar moléculas y estas a su vez para formar compuestos. En éste módulo vamos a trabajar la geometría y la estructura cristalina.

Dentro de los sólidos podemos distinguir sólidos cristalinos y sólidos amorfos.

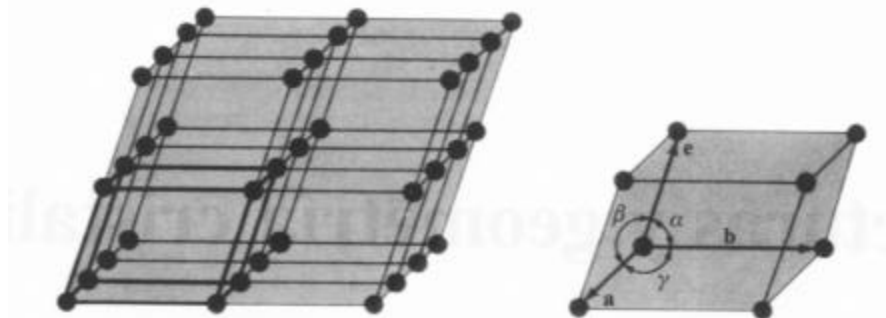
Los sólidos cristalinos están constituidos por átomos ordenados a larga distancia, o sea que están dispuestos de tal forma que su ordenamiento se repite en las tres dimensiones, formando un sólido con una estructura interna ordenada.

Los sólidos amorfos, en cambio, son aquellos en los que el estado ordenado, de existir, solo se manifiesta a corta distancia (a longitudes del orden de la distancia interatómica).

La mayor parte de los materiales tanto naturales como sintéticos son cristalinos. Por ello vamos a iniciar con el estudio de éstos.

Los materiales cristalinos están formados por átomos. Las fuerzas que mantienen unidos los átomos en los cristales, hacen que los átomos adopten ciertas disposiciones geométricas cuya forma depende del número y clases de átomos implicados. Cuando un cristal se forma a partir de estas unidades, existen fuerzas adicionales que hacen que estos “ motivos “ iniciales se sitúen a distancias y direcciones específicas unos de otros. El resultado de esto es una repetición casi infinita del motivo en tres direcciones.

En los cristales, las distancias que se repiten a lo largo de cada uno de los ejes de coordenadas pueden ser todas iguales o todas diferentes y las direcciones en las cuales se repiten pueden o no ser ortogonales. En cualquier caso, si el motivo se sustituye por un punto, el resultado es un ordenamiento tridimensional de puntos que define un retículo o red espacial. En la red espacial, cada punto tiene idéntico alrededor.



La unidad mínima que por repetición translacional puede generar todo el cristal, se denomina CELDA UNIDAD. La celda unidad se define mediante las longitudes de 3 ejes a, b y c (ejes de coordenadas) y los ángulos entre ellos  $\alpha$ ,  $\beta$ , y  $\gamma$ .

Los cristalógrafos han mostrado que todos los materiales cristalinos existentes pueden agruparse en 7 sistemas cristalinos, que son

Sistema	Ejes	Angulos
Cúbico	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ .
Tetragonal	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ .
Ortorrómico	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ .
Romboédrico	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$ .
Hexagonal	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = 90^\circ \quad \gamma = 120^\circ$ .
Monoclínico	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \gamma = 90^\circ, \beta \neq 90^\circ$
Triclínico	$a \neq b \neq c$	$\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$

En 1848 Bravais demostró que solo hay posibilidad de tener 14 tipos de redes espaciales que cumplan la condición de que cada punto tenga idéntico alrededor. Por esta razón estas redes fueron denominados retículos espaciales de Bravais y se muestran en la siguiente figura 1 .

Según esta figura, se pueden definir cuatro tipos básicos de celda unidad:

- Celda simple
- Celda centrada en el cuerpo
- Celda centrada en las caras
- Celda centrada en la base

En el sistema cúbico hay tres tipos de celdas, la simple, la centrada en el cuerpo y la centrada en las caras. En el sistema tetragonal están las celdas simple y centrada en el cuerpo. En el rómbico, hay los cuatro tipos de celdas. En el romboédrico solo existe la celda simple. En el hexagonal está la centrada en las bases, que es una derivación de la centrada en las caras. En el Monoclínico, está la simple y la centrada en las bases y en el triclínico solo aparece la celda simple. Así se tiene un total de 14 redes.

Para saber cuantos puntos o átomos hay en cada red, se utilizan las siguientes relaciones:

$$N = N_i + \frac{N_c}{2} + \frac{N_v}{8} \quad \text{Todos los sistemas cristalinos menos en el hexagonal}$$

$$N = N_i + \frac{N_c}{2} + \frac{N_v}{6} \quad \text{Sistema Hexagonal}$$

$N_i$  : Número de puntos en el interior de la celda

$N_c$  : Número de puntos en el centro de las caras

$N_v$  : Número de puntos en los vértices de la celda

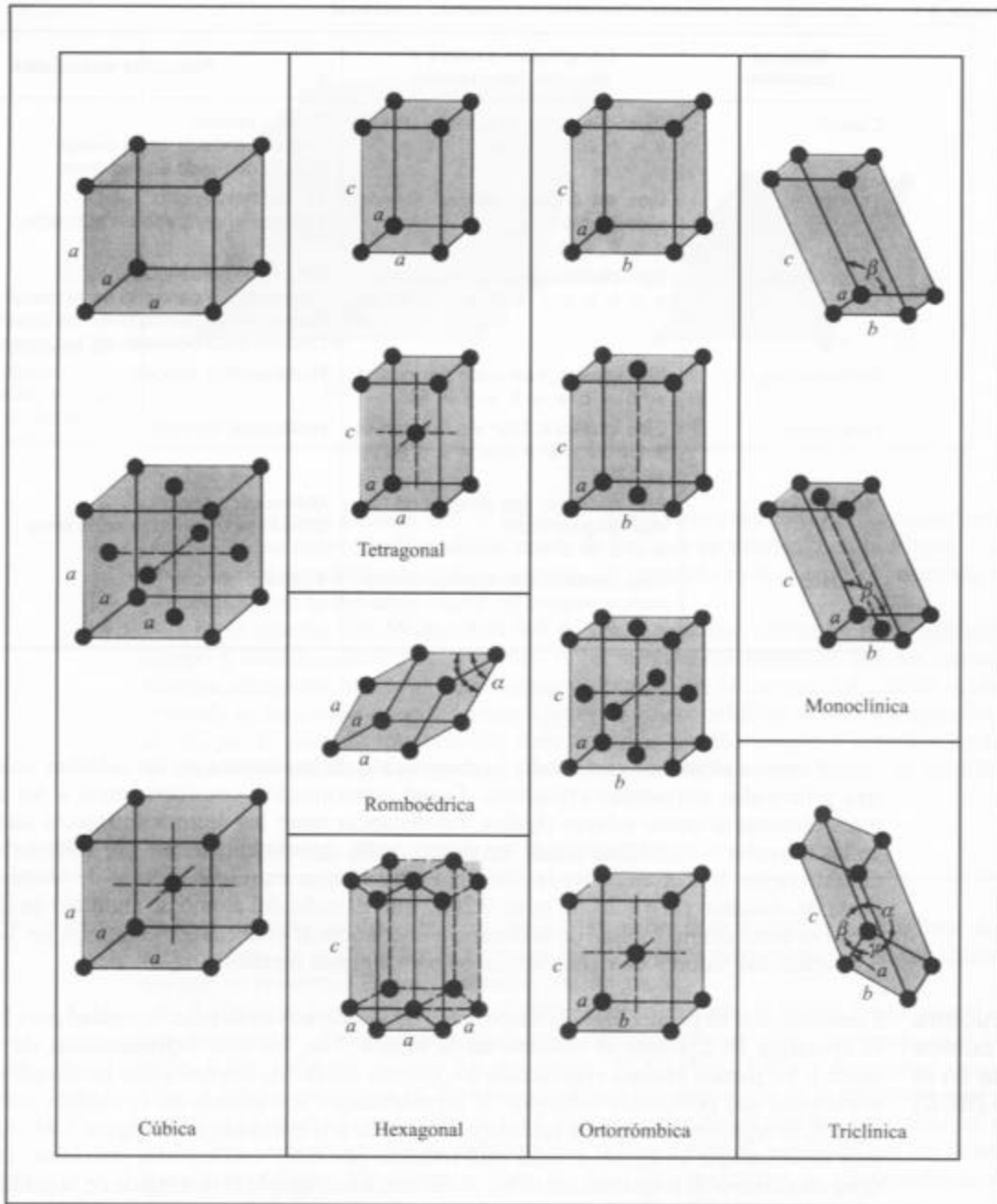
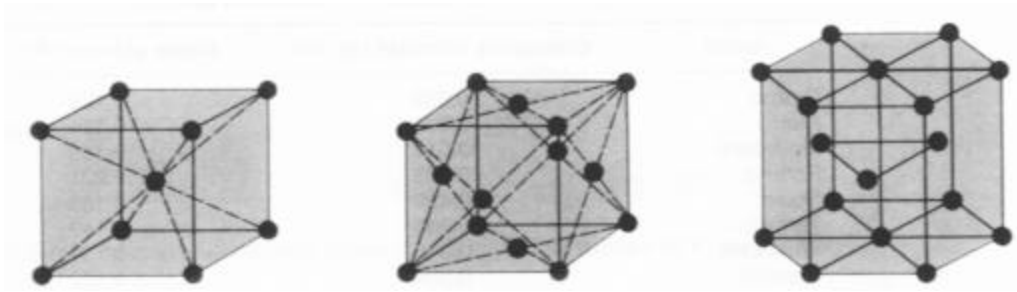


Figura 1. Redes espaciales de Bravais

La gran mayoría de los metales cristalizan en tres estructuras de empaquetamiento compacto, a saber:

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



Las dos primeras son estructuras sencillas, mientras que la última es una estructura más compleja.

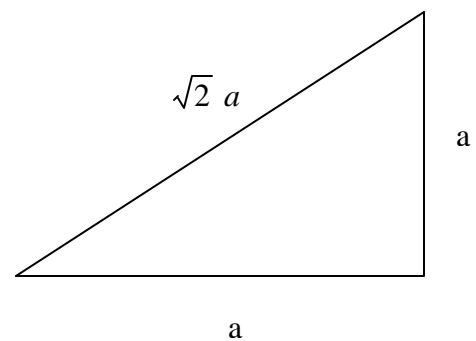
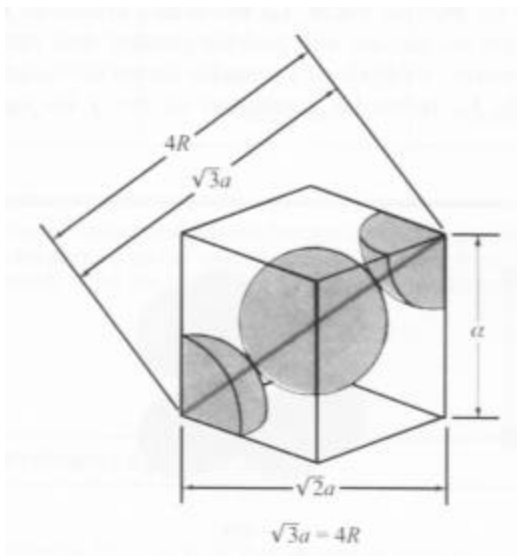
### ESTRUCURA CÚBICA CENTRADA EN EL CUERPO (BCC)

En esta estructura, representando los átomos por esferas rígidas se puede observar que el átomo central está rodeado por 8 vecinos idénticos, de tal forma que el número total de átomos que constituyen una celda unidad individual es

$$N = 1 + 0 + 8/8 = 2 \text{ átomos}$$

Un átomo completo está en el centro de la celda y 1/8 de cada esfera está ubicada en cada vértice equivaliendo a otro átomo.

Los átomos de las celdas BCC se contactan entre si a través de la diagonal del cubo.



En esta diagonal hay dos átomos completos, o sea  $4R$ , donde  $R$  es el radio del átomo. En la diagonal del cubo entonces se cumple que:

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

o sea que la arista de la celda unidad cúbica es:

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

donde R es el radio atómico.

Si los átomos de la celda BCC se consideran esferas perfectas, el factor de empaquetamiento atómico (APF), se calcula así:

$$APF = \frac{\text{Volúmen de los átomos en la celda BCC}}{\text{Volumen de la celda unidad BCC}}$$

El volumen de la celda unidad BCC =  $a^3$

$$\text{Si } a = \frac{4}{\sqrt{3}} R, \text{ entonces } \text{Vol. BCC} = \left( \frac{4}{\sqrt{3}} R \right)^3 = 12.32 R^3$$

$$\text{Vol. átomos en la BCC} = 2 \text{ átomos} \times \frac{4}{3} \pi R^3 = 8.373 R^3$$

$$APF = \frac{8.373 R^3}{12.32 R^3} = 0.68$$

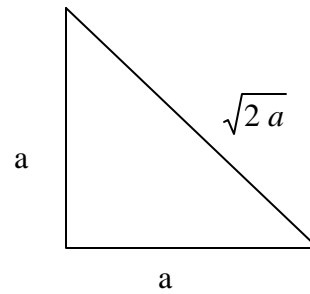
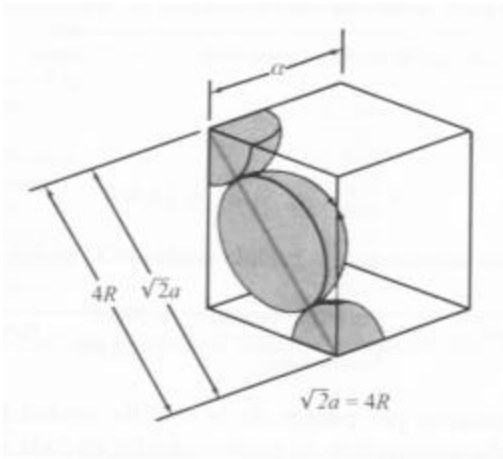
Esto quiere decir que en los metales que cristalizan en el BCC, el 68% del volumen está ocupado por átomos. El 32% es espacio vacío o sea que no es una celda totalmente compacta.

Tarea: Cite dos ejemplos de metales que cristalicen en el sistema Cúbico con una celda BCC. Qué propiedades piensa usted que dependen directamente de su forma de cristalización? Consulte algunos datos de estas propiedades y consérvelos con el fin de compararlos con otros materiales que cristalicen en otros sistemas.

## ESTRUCTURA CÚBICA CENTRADA EN LAS CARAS (FCC)

En esta estructura hay un total de

$$N = 0 + \frac{6}{2} + \frac{8}{8} = 4 \text{ átomos por celda}$$



Los átomos se contactan entre si en la diagonal de la cara del cubo, donde hay  $4R$ . O sea que

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

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

$$APF = \frac{\text{Vol. átomos celda FCC}}{\text{Vol. total celda FCC}}$$

$$\text{Vol de los átomos} = 4 \text{ átomos} \times \frac{4}{3} \pi R^3 = 16.75 R^3$$

$$\text{Vol. Total FCC} = a^3 = \left( \frac{4}{\sqrt{2}} R \right)^3 = 22.63 R^3$$

$$APF = \frac{16.75 R^3}{22.63 R^3} = 0.74$$

O sea que una celda FCC sin ser completamente compacta es más compacta que la BCC, porque en ella un 74% está ocupado por átomos.

Tarea: Investigue qué metales representativos pertenecen a este sistema de cristalización. Indique algunas de sus propiedades y compárelas con las investigadas anteriormente para el sistema BCC. Establezca la relación entre la estructura y las propiedades.

ESTRUCTURA HEXAGONAL COMPACTA (HCP)



Como puede observarse en la figura, esta celda consiste en:

Dos caras, una superior y otra la base de la celda unidad que consiste de 6 átomos que forman un hexágono y un átomo simple en el centro de estas caras. Hay además otro plano que provee 3 átomos adicionales en la celda, que está ubicado entre las caras superior e inferior. (Estos tres átomos están en el interior de la celda y no en la mitad de la cara).

El número de átomos será entonces:

$$N = 3 + \frac{2}{2} + \frac{12}{6} = 6 \text{ átomos}$$

El factor de empaquetamiento de la celda unidad hexagonal compacta es también del 74%.

Aquí la relación entre la altura  $c$  del prisma hexagonal de la estructura hexagonal compacta (HCP) y el lado  $a$  de su base se llama relación  $c/a$  y es importante para la definición de este tipo de estructura.

La relación  $c/a$  ideal para una estructura HCA de esferas ideales es de 1.633. Hay algunos metales con esta relación mayor que esta, indicando que los átomos están elongados a lo largo del eje  $c$ , y hay también algunos metales en los que la relación  $c/a$  es menor que la ideal, estando los átomos comprimidos en esa dirección.

Tarea: Investigue cuáles metales comunes cristalizan en la forma hexagonal compacta. Defina algunas de sus propiedades y relaciónelas con la estructura y su factor de empaquetamiento. Compare estos ejemplos con los de los otros sistemas.

Vale la pena aclarar que aunque un material cristalice en un sistema cristalino dado, y que su celda unidad sea una cualquiera de las mostradas en la figura, no necesariamente mostrará esta forma externamente pues las celdas unidades se pueden “apilar” de muchas maneras, dando lugar a formas externas muy diferentes en los cristales. Ver figura 2.

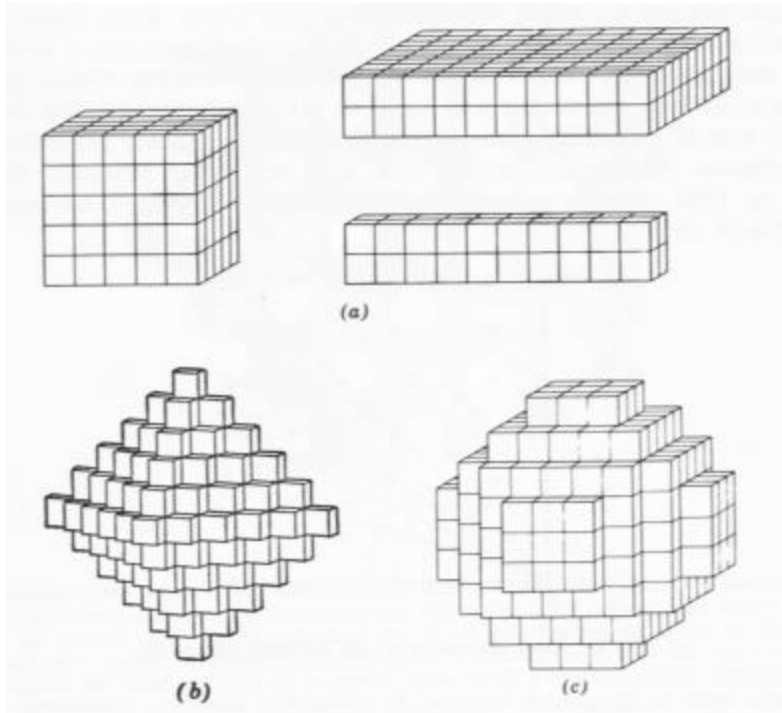


Figura 2. Diferentes formas de apilamiento de pequeñas unidades cúbicas a) Cubo y cubos imperfectos. b) Octaedro. C) Dodecaedro