

INTRODUCCIÓN

Redes cristalinas metálicas

El estado sólido se caracteriza por tener los átomos ordenados en espacio, unidos por enlaces químicos, formando redes cristalinas.

Los metales están constituidos por enlace metálico, que implica la compartición de toda una serie de electrones deslocalizados, que producen un enlace no direccional. Algunas de las propiedades que caracterizan a los metales, y los hacen muy versátiles para diferentes aplicaciones son, por ejemplo:

El estado sólido se caracteriza por tener los átomos ordenados en espacio, unidos por enlaces químicos, formando redes cristalinas. Los metales están constituidos por enlace metálico, que implica la compartición de toda una serie de electrones deslocalizados, que producen un enlace no direccional. Algunas de las propiedades que caracterizan a los metales, y los hacen muy versátiles para diferentes aplicaciones son, por ejemplo:

①. Tiene gran resistencia mecánica y puede ser conformado fácilmente,

②. Su gran ductilidad, o capacidad para experimentar una gran cantidad de deformación permanente,

③. Brillo (metálico) característico,

④. Buena conductividad térmica y eléctrica

⑤. Calor específico (c.p.).

⑥. Plasticidad

⑦. Tenacidad

⑧. Posibilidad de cambiar su comportamiento mediante tratamientos térmicos, mecánicos,...

⑨. Posibilidad de crear aleaciones (metal compuesto por más de un elemento) en función de las necesidades.

Aspectos a considerar a la hora de elegir un material son:

- Composición \leftrightarrow Naturaleza
- Condición \leftrightarrow Calidad
- Estado \leftrightarrow Tratamiento

↳ Se elige la composición, se selecciona la condición y se manipula el estado.

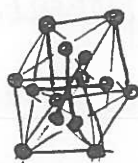
Existen 230 redes cristalinas posibles, agrupadas en 7 sistemas cristalinos, y en ellos se definen las 14 redes denominadas de Bravais, aunque las estructuras cristalinas de la mayoría de los metales pertenecen a uno de tres tipos relativamente sencillos (por unirse los átomos con enlace metálico cristalizan en redes muy compactas). Esos tres tipos, que son las redes cristalinas de mayor compactidad (llamadas redes metálicas) son:

- ⊗. Cúbica centrada en las caras: fcc (ccc) - CF4
- ⊗. Cúbica centrada en el cuerpo: bcc (cc) - Cl2
- ⊗. Hexagonal compacta: hc - hP2

Como celdillas fundamentales se tomarán las más cómodas de manejar.

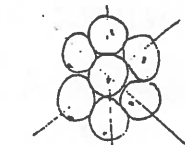
- Formación de las redes.

a) Cúbica centrada en las caras . fcc.

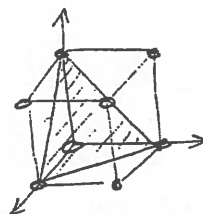


Planos compactos apilados en secuencia ABC ABC ABC ... que son el sistema (111)

Plano compacto:



Plano (111)



repetitivos.

todos tangentes (átomos).

A B C A B C ...

↳ no se proyecta sobre A

↳ no se proyecta ni sobre A ni sobre B

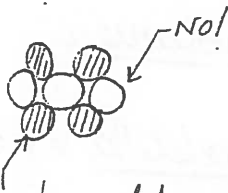
Empaquetamiento
máximo en un
plano → 6
átomos

b) Cúbica centrada en el cuerpo . bcc.



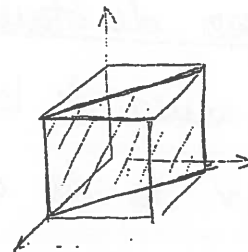
Planos no compactos apilados en secuencia AB AB ... que son el sistema (110)

Plano no compacto



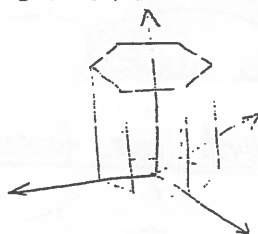
Plano (110)

equidistantes del central



c) Hexagonal compacta . hc

Planos compactos apilados en secuencia AB AB ... que son el sistema (0002).



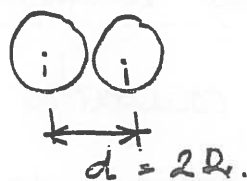
* Las tres redes metálicas presentan grandes similitudes (se diferencian en ligeros "movimientos de los átomos") lo que posibilita que se pueda pasar de una a otra con relativa facilidad y la alotropía. → un mismo metal se puede presentar en redes cristalinas diferentes, ej: hierro $\alpha \rightarrow bcc$
hierro $\gamma \rightarrow fcc$

* Si en la red fcc ABC ABC... movemos ligeramente el plano C de forma que se proyecte sobre el A, tenemos una red AB AB... de planos compactos \rightarrow hc!

⊗ Número de coordinación = número de átomos más próximos y equidistantes de cada uno (número de átomos de la celdilla unidad en contacto con otros átomos de la red. Es máximo ($N=12$) para las redes compactas (fcc, hc) y el siguiente mayor ($N=8$) para bcc (red no compacta). Con esta observación, nos damos cuenta de que el paso en un metal de una estructura fcc a una bcc llevará asociado un cambio de volumen.

⊗ Número de átomos de la celdilla = número de átomos completos (o la suma de las fracciones de ellos) que están en el interior de la celdilla.

⊗ Distancias atómicas: distancia entre dos de los átomos más próximos $\Rightarrow R_i = d/2$.



Por tanto, para cada metal, depende de la red que forma.

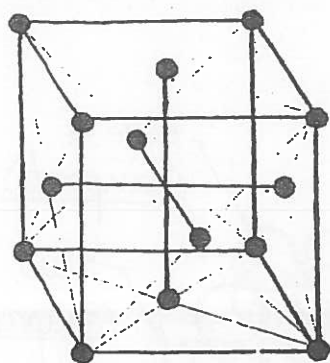


Fig. 46.—Red cúbica o de caras centradas.

(fcc)
RED CÚBICA
CENTRADA EN
CARAS.

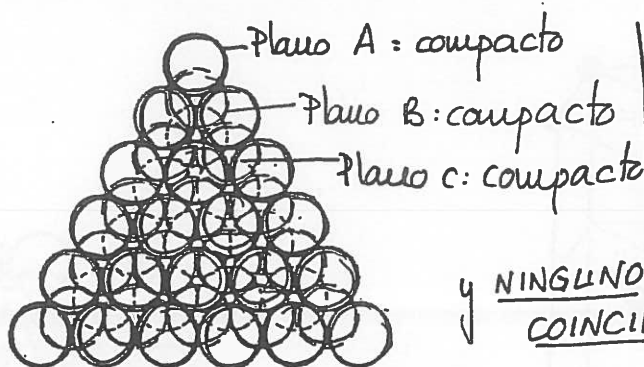


Fig. 47.—Agrupación compacta de esferas que constituyen el cristal cúbico de caras centradas.

NINGUNO
COINCIDE!

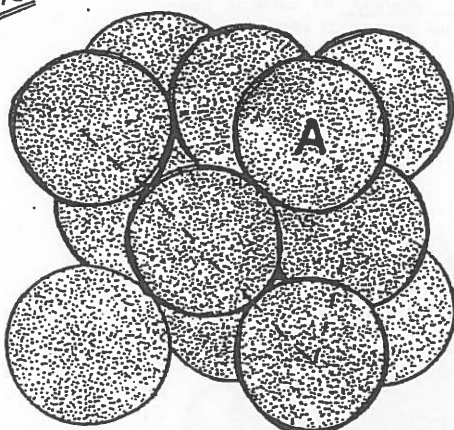


Fig. 48.—Cristal cúbico de caras centradas. Celdilla fundamental compacta.

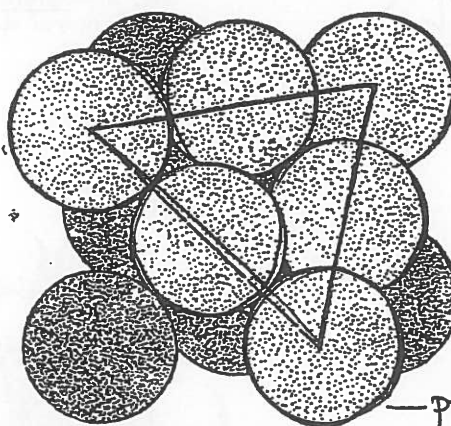


Fig. 49.—Celdilla fundamental del cristal anterior después de quitar el átomo A, poniendo en descubierta un plano (111).

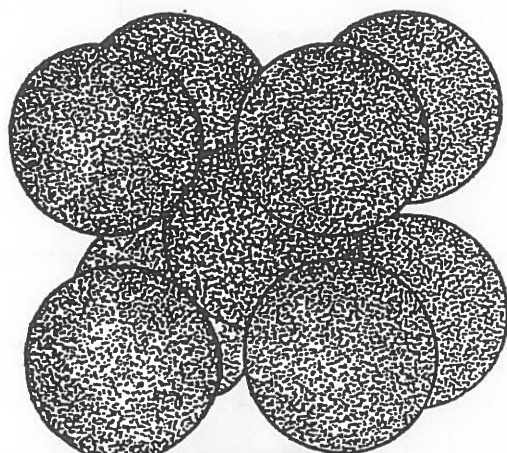


Fig. 55.—Cristal cúbico centrado Celdilla fundamental.

(bcc)

CÚBICA
CENTRADA
EN EL CUERPO (c.c.)
(b.c.c.)

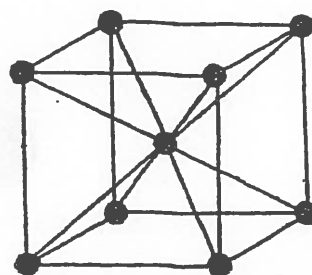


Fig. 53.—Red cúbica no compacta centrada en el cuerpo.

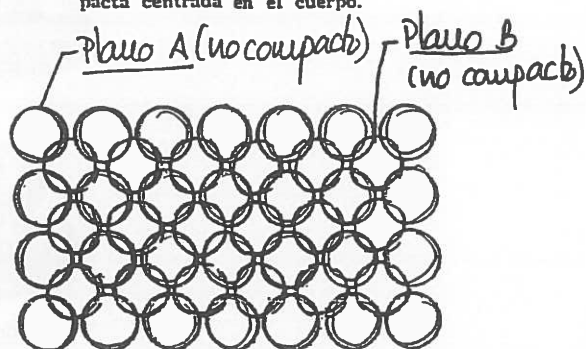


Fig. 54.—Agrupación no compacta de esferas que constituye el cristal cúbico centrado.

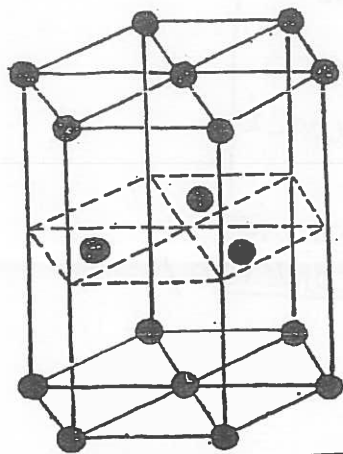


Fig. 50.—Red hexagonal compacta. (hc)

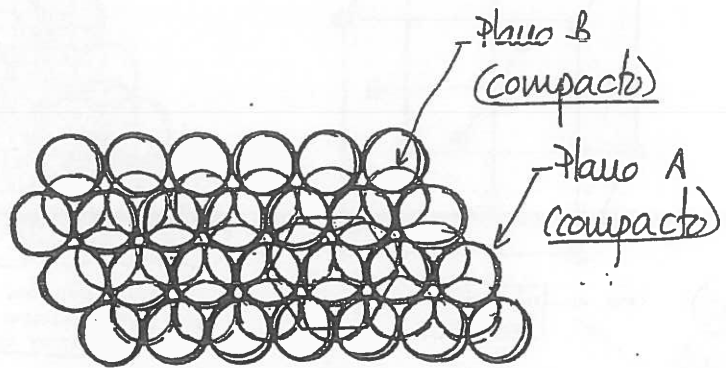


Fig. 51.—Agrupación compacta de esferas que constituyen el cristal hexagonal compacto.

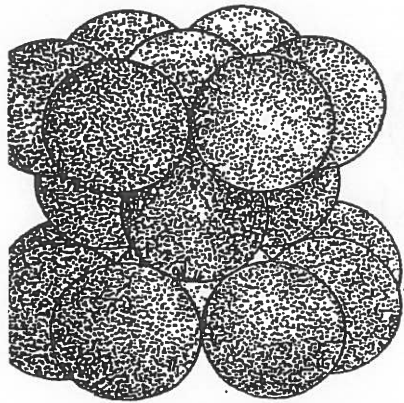


Fig. 52.—Cristal hexagonal compacto. Célula fundamental.

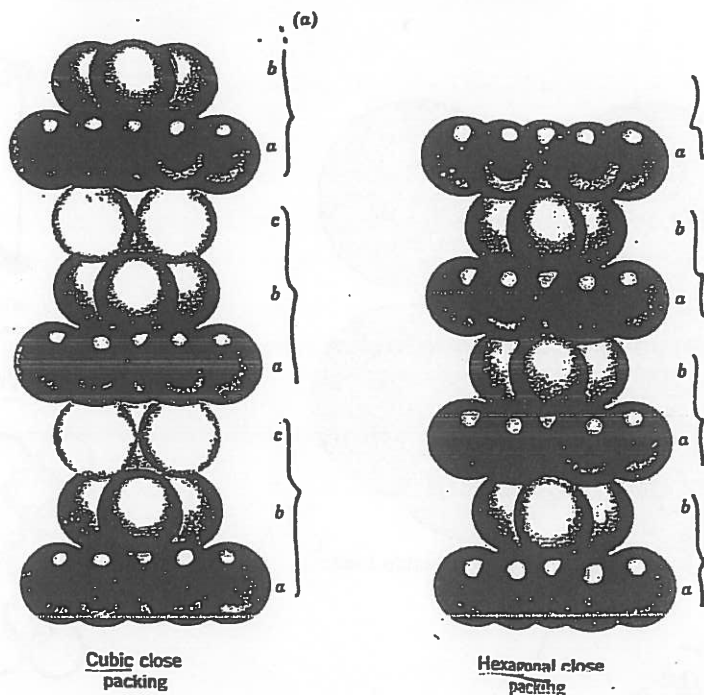
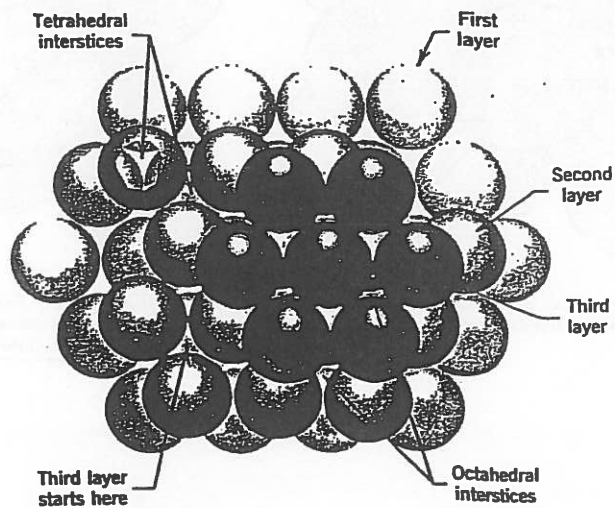


Fig. 2.16. Development of hexagonal close packing.

• Variaciones al cambiar de red (datos empíricos, no se puede calcular exactamente por la naturaleza del enlace), de diámetro:

± 3% de disminución al pasar de $N=12$ a $N=8$ ^{compacta (fcc)} ^{no compacta (bcc)}

≈ 4% de disminución al pasar de $N=12$ a $N=6$

≈ 12% de disminución al pasar de $N=12$ a $N=4$

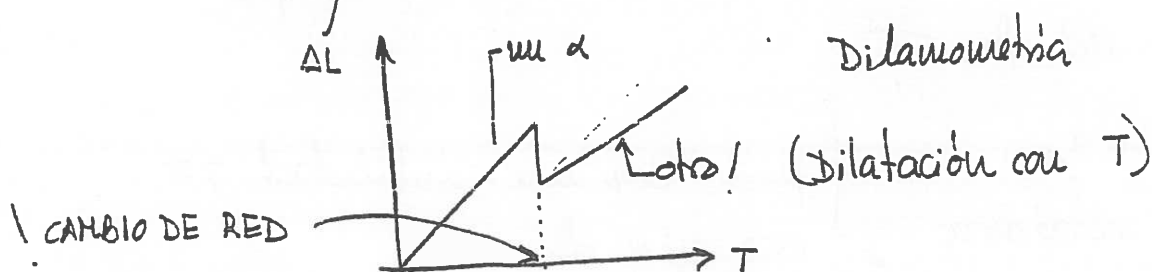
que se reflejan en un cambio de volumen al cambiar la red

• Volumen de huecos: volumen de la celdilla no ocupado por átomos y que será igual al volumen de la celdilla menos el volumen de los átomos en la celdilla.

• Volumen relativo de huecos: proporción de volumen de hueco, relativo al de la celdilla ($V_r = \frac{V_h}{V_c}$) - proporción de la celdilla no ocupada.

* Es una "medida" de la compacidad de la red: menor volumen relativo ⇒ mayor compacidad de la red (pues corresponde a menos huecos!). Vemos que, por ejemplo, fcc y hc son igual de compactos (tienen el mismo volumen relativo de huecos).

* Influye en el cambio de volumen al cambiar la red



Vol. de huecos.

Hay que tener mucho cuidado para no confundir tamaño de huecos con volumen de huecos, pues son cosas diferentes. El tamaño de huecos es el tamaño del átomo que cabe en ese hueco, y es una característica muy importante a tener en cuenta para, p.e., las aleaciones: nos permite saber si un determinado átomo "cabe" en la red de un metal o no. *

↳ Influyen en la solubilidad de átomos por inserción y en la formación de redes de algunos tipos de fases. La proporción de huecos influye en la cantidad de átomos que pueden "disolverse" o en la proporción de los elementos que forman otras fases.

*. Huecos octaédricos y tetraédricos: los existentes en el centro de un octaedro o tetraedro en cuyos vértices se sitúan átomos de la red.

*. Sistema de planos que pertenecen a una red, son los que cumplen una doble condición:

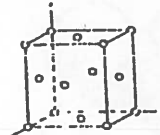


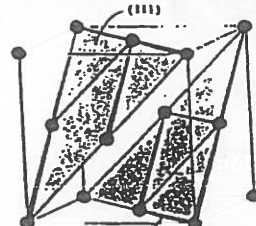
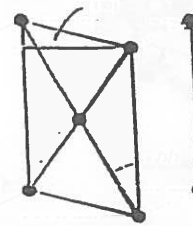
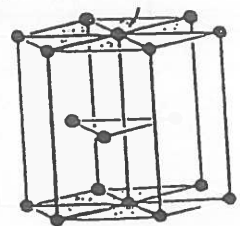
- Todos los átomos de la red están contenidos en los planos del sistema.

- No hay planos del sistema que estén "vacíos" (sin átomos)

⊙ Por ejemplo: red fcc →

- N° de átomos = 4 //

- N° de huecos octaédricos = 4 // + puede tener una solubilidad por INSERCIÓN del 50%.

TIPO DE RED	C.C. CARAS 	P 	NA 
Nº de átomos por celdilla N_c	$\left(8 \cdot \frac{1}{8}\right) \cdot \left(6 \cdot \frac{1}{2}\right) = 4$	$\left(8 \cdot \frac{1}{8}\right) \cdot 1 = 2$	$\left(12 \cdot \frac{1}{6}\right) \cdot \left(2 \cdot \frac{1}{2}\right) \cdot 3 = 6$
Radio atómico	$d = \frac{a\sqrt{2}}{2}$ $r = \frac{a}{2\sqrt{2}}$	$d = \frac{a\sqrt{3}}{2}$ $r = \frac{a\sqrt{3}}{4}$	$d = a ; r = \frac{a}{2}$ Caso de no compacto: $r = \frac{\sqrt{\frac{c^2}{4} \cdot \frac{a^2}{3}}}{2}$
Volumen de celdilla V_c y huecos V_h	$V_c = a^3$ $V_h = V_c - 4\left(\frac{4}{3}\pi r^3\right)$	$V_c = a^3$ $V_h = V_c - 2\left(\frac{4}{3}\pi r^3\right) = 3.94r^3$	$V_c = 6 \cdot \frac{a}{2} \cdot \frac{a\sqrt{3}}{2} \cdot c$ $V_h = V_c - 6\left(\frac{4}{3}\pi r^3\right) = 8.808r^3$
Volumen relativo de huecos V_r	$V_r = \frac{V_h}{V_c} = 0.26$	$V_r = \frac{V_h}{V_c} = 0.32$	$V_r = \frac{V_h}{V_c} = 0.26$
Huecos octaédricos	Centro y aris $1 \cdot \frac{12}{4} = 4 = N_c$ $x_1 = \frac{a-2r}{2} = 0.41r$ ¡Igualar!	Caras y aristas: $\left(6 \cdot \frac{1}{2}\right) \cdot \left(12 \cdot \frac{1}{4}\right) = 6$ $x_1 = \frac{a-2r}{2} = 0.15r$ ≠ por ser inequilar	Por ser red compacta (como la c.c. caras) hay 6 huecos - N_c . $x_1 = 0.41r$
Huecos tetraédricos	Bajo vértices: $8 = N_c \cdot 2$ $x_2 = \left(\sqrt{\frac{3}{2}} - 1\right)r = 0.225r$	En caras: $4 \times 6 \times \frac{1}{2} = 12$ $x_2 = \left(\sqrt{\frac{5}{3}} - 1\right)r = 0.291r$	Por ser red compacta (como la c.c. caras) hay 12 huecos - $N_c \cdot 2$. $x_2 = 0.225r$
Planos	$h \cdot k$ - par; $h \cdot l$ - par; $k \cdot l$ - par (Con h, k, l ; todos de la misma paridad) Planos compactos: $\{111\}$ hay 4 Otros planos: $\{200\}$; $\{220\}$; $\{311\}$	$h \cdot k \cdot l$ - par $\{110\}$: hay 6 $\{200\}$; $\{211\}$ $\{222\}$; $\{321\}$	Hay un solo plano compacto: $\{0002\}$ Otro plano: $\{2\bar{1}\bar{1}0\}$
Direcciones compactas			

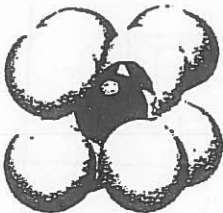
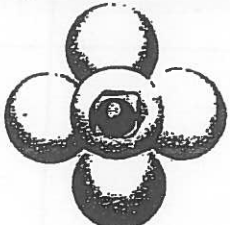

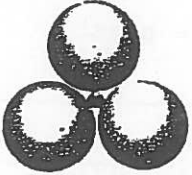
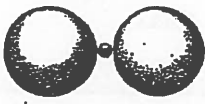
Coordination Number	Disposition of Ions about Central Ion	Range of - Cation Radius Ratio Anion Radius	
8	Corners of cube	≥ 0.732	
6	Corners of octahedron	≥ 0.414	
4	Corners of tetrahedron	≥ 0.225	
3	Corners of triangle	≥ 0.155	
2	Linear	≥ 0	

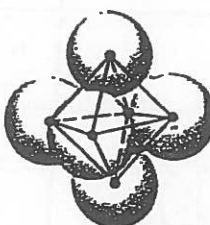
Fig. 2.21. Critical radius ratios for various coordination numbers. The most stable structure is usually the one with the maximum coordination number allowed by the radius ratio.

HUECOS



Tetrahedral

(e)



Octahedral

Pueden establecerse condiciones que deben cumplir los índices del sistema de planos para que sean una red fcc o bcc.

El número de sistemas de planos (hkl) que existen en la familia de sistemas $\{hkl\}$, (o el de direcciones $[pqr]$) que pertenecen a la familia $\langle pqr \rangle$ es:

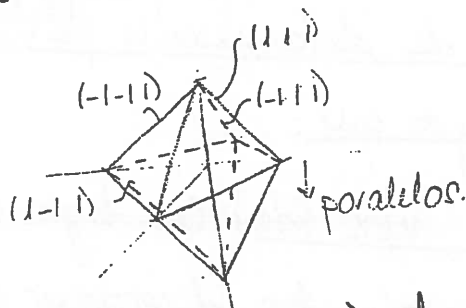
$$\frac{3!}{m!} 2^{(2-n)}$$

siendo $\begin{cases} m = n^\circ \text{ de índices iguales} \\ n = n^\circ \text{ de índices nulos} \end{cases}$

- Un sistema de planos será compacto si tiene la máxima densidad superficial, que es 6 (cada átomo rodeado de 6 átomos tangentes y equidistantes a él)

De los sistemas de planos que pertenecen a una red, podrá ser compacto el sistema de mayor espaciado entre planos del sistema

* Es compacto el (111) de la red fcc; los planos de los cuatro sistemas de esa familia (y otros 4 paralelos a ellos) forman un octaedro regular:



* No es compacto el (110) de la red bcc; los planos de los 6 sistemas de esa familia (y otros 6 paralelos a ellos) forman un dodécaedro regular.

* Es compacto el (0002) de la red hc.

- Dirección compacta es la que tiene mayor densidad lineal. En ella cada átomo es tangente al átomo anterior (y al siguiente) en esa dirección.

* Las direcciones compactas pueden estar contenidas en planos compactos o no compactos

. Es compacta la $[110]$ de la red fcc contenida en el sistema compacto (111) . Hay tres direcciones en cada plano que son las aristas del octaedro. (ver cuadro)

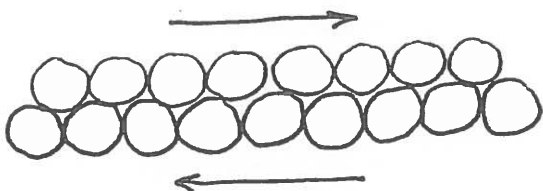
. Es compacta la $[111]$ de la red bcc contenida en el sistema no compacto (110) . Hay dos direcciones en cada plano que son las aristas del dodecaedro.

. Es compacta la $[2110]$ de la red hc contenida en el sistema compacto (0002) . Hay tres direcciones en el plano.

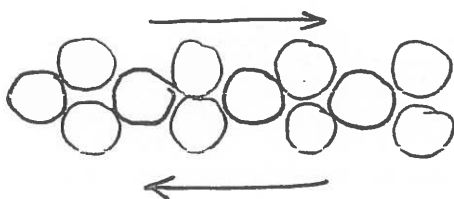
- El número de sistemas de planos compactos (o de máxima compactidad) y el de direcciones compactas influye notablemente en la capacidad de deformación plástica (plasticidad) de una red cristalina ya que:

. La deformación más fácil (se logra con menor tensión) se produce según las direcciones compactas (menor distancia entre átomos) contenidas en sistemas de planos compactos (máximo espaciado)

- Se define un sistema de fácil deslizamiento como la combinación de dirección compacta y un sistema de planos compactos (que contiene la dirección)
 - * Hay 12 sistemas en la red fcc y con orientaciones diferentes en el espacio (las aristas del octaedro)
 - * Hay 12 sistemas en la red bcc, pero de deslizamiento menos fácil (planos no compactos) y con orientaciones diferentes en el espacio (las aristas del dodecaedro)
 - * Hay 3 sistemas en la red hc y con orientaciones en un mismo plano.
- Tendrán mucha plasticidad los metales que cristalizan en la red fcc como el Al o el Fe a alta temperatura
- De menor plasticidad serán los de la red bcc, como el Fe a baja temperatura o el Ti a alta temperatura
- De baja plasticidad, en principio, serán los metales de red hc como el Mg, el Be o el Ti a baja temperatura.



Deslizamiento atómico sobre un plano de empaquetamiento compacto, fcc: "fácil" \Rightarrow \uparrow plasticidad



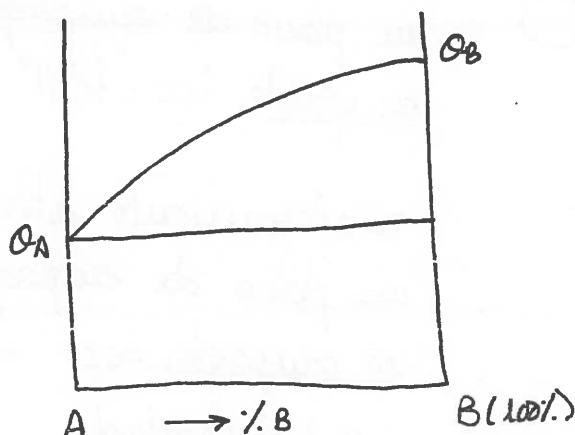
Deslizamiento atómico sobre un plano de empaquetamiento no compacto, bcc: "difícil" \Rightarrow \downarrow plasticidad

● Transformaciones de los metales

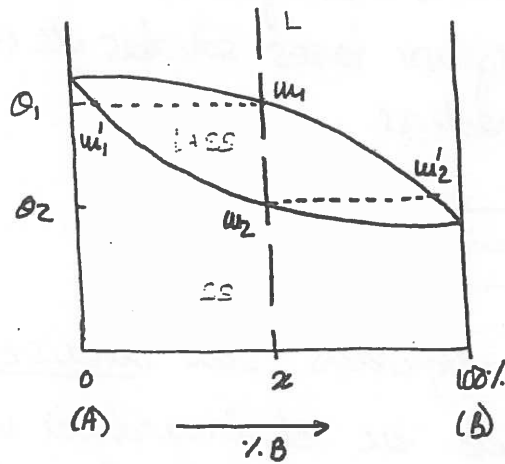
- Metal puro. Un metal puro, en enfriamiento desde el estado líquido se transforma:
 - En la solidificación (cristalización primaria) → formación de un cristal
 - En transformaciones alotrópicas (cristalización secundaria) → formación de otro cristal de red diferente
- Aleaciones. Al mezclar un metal con otro elemento (aleación) las transformaciones posibles se representan en un diagrama, así como las fases que pueden existir con diferentes combinaciones temperatura-composición (las transformaciones son las mismas, pero ocurrirán a determinada temperatura, con diferentes composiciones, pueden aparecer nuevas fases... vamos a ver algunas de las transformaciones en las que intervienen fases líquidas y sólidas:

a) Transformaciones en las que intervienen dos fases.

1) Insolubilidad total. Solidificación de elementos por separado.



[2] Solubilidad total: formación de una solución sólida. Se tiene un cambio de composición del líquido y del sólido en el proceso de solidificación \Rightarrow segregación (ley palanca)



L = líquido
 SS = solución sólida

x : composición del sistema

w_1 : composición de L a T_1

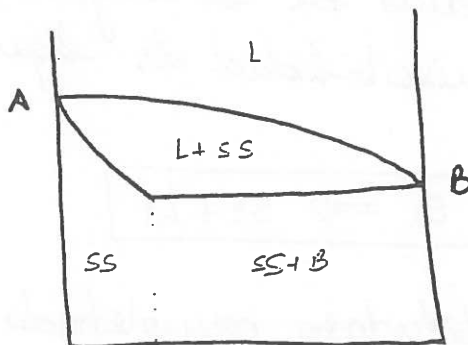
w_1' : composición de SS a T_1

w_2 : composición de SS a T_2

w_2' : composición de L a T_2

Diferentes! \rightarrow SEGREGACIÓN

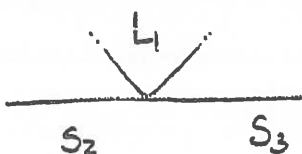
[3] Solubilidad parcial: formación de una solución sólida con solubilidad limitada. Hay también cambio de composición del líquido y del sólido en el proceso de solidificación.



\rightarrow B se disuelve en A
A no se disuelve en B

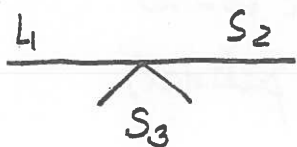
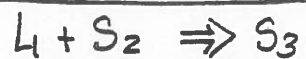
b) Transformaciones en las que intervienen tres fases

[1] Reacción eutéctica $L_1 \Rightarrow S_2 + S_3$



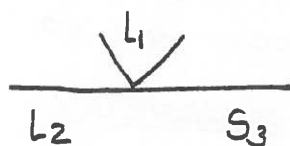
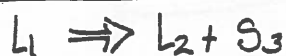
las fases sólidas pueden ser de solubilidad parcial

2) Reacción peritéctica



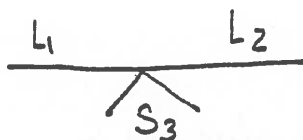
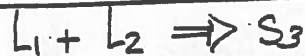
- Aparece una fase sólida de diferente composición de la ya existente: solidificación, o fusión, incongruente
- Suele originar fases sólidas de composiciones intermedias

3) Reacción monotéctica



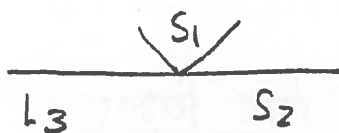
- Los dos líquidos son inmiscibles, apareciendo en el diagrama una zona de inmiscibilidad de líquidos.

4) Reacción eutéctica



- Los dos líquidos son inmiscibles, apareciendo en el diagrama una zona de inmiscibilidad de líquidos.

5) Reacción catatéctica



- Habiéndose completado la solidificación, se forma un líquido, en enfriamiento, a partir de un sólido.

* Transformaciones en estado sólido.

a) Transformaciones en las que intervienen dos fases

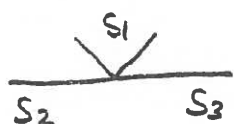
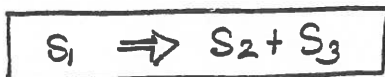
[1] Transformación alotrópica; puede conllevar que las dos fases alotrópicas tengan diferente composición.

[2] Cambios de solubilidad; precipita una fase sólida desde una solución sólida al llegar ésta a su saturación o límite de composición.

[3] Reacción orden-desorden; una solución sólida desordenada se transforma en una solución sólida ordenada.

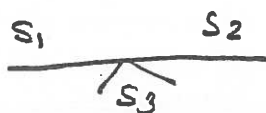
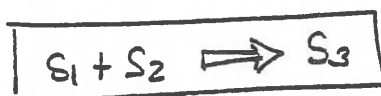
b) Transformaciones en las que intervienen tres fases.

[1] Reacción eutectoide



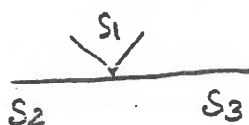
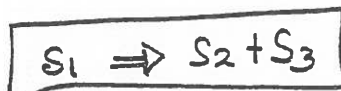
las dos fases sólidas formadas pueden ser de solubilidad parcial.

[2] Reacción peritectoide



Suele originar fases sólidas de composiciones intermedias.

[3] Reacción monotectoide



Uno de los sólidos formados es inmiscible con el sólido inicial, apareciendo en el diagrama una zona de inmiscib.

The following is a list of the

of the following is a list of the

The following is a list of the

of the following is a list of the

The following is a list of the

of the following is a list of the

11. 2

The following is a list of the

of the following is a list of the

The following is a list of the

of the following is a list of the

The following is a list of the

of the following is a list of the

The following is a list of the

of the following is a list of the

The following is a list of the

of the following is a list of the

The following is a list of the

of the following is a list of the

The following is a list of the

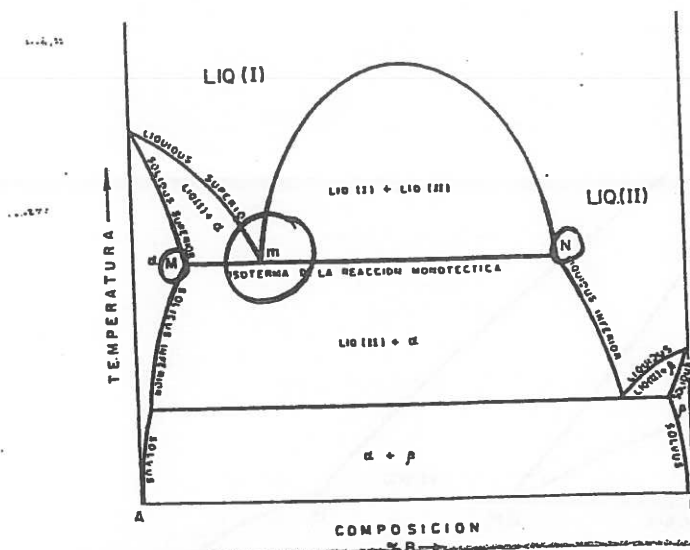


Fig. 8. Inmiscibilidad parcial en estado líquido y parcial solubilidad en estado sólido (monotéctico de líquido y solución sólida).

α = solución sólida de B en A.
 β = solución sólida de A en B.
 m = punto monotéctico.

Reacción monotéctica: $\text{liq. (I) (comp. } m) \xrightleftharpoons[\text{Al calentar}]{\text{Al enfriar}} \alpha \text{ (comp. } M) + \text{liq. (II) (comp. } N).$

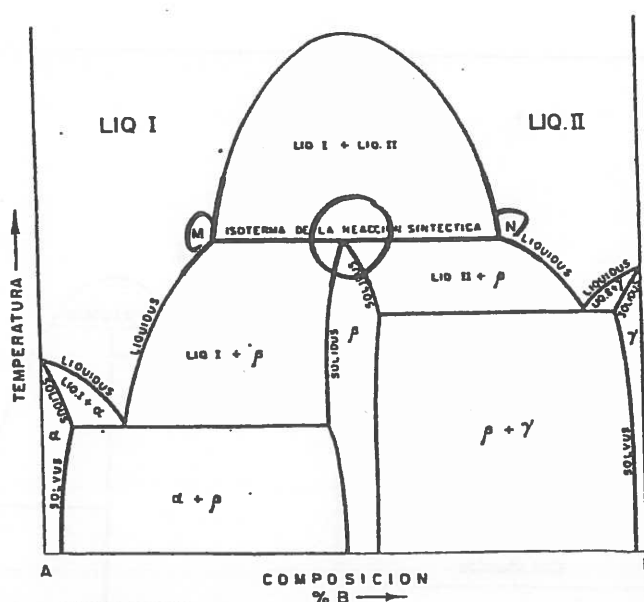


Fig. 9. Reacción líquido-líquido (síntectica con formación de fase intermedia).

α = solución sólida de B en A.
 γ = solución sólida de A en B.
 β = fase intermedia de composición variable.

Reacción síntectica: $\text{liq. I (comp. } M) + \text{liq. II (comp. } N) \xrightleftharpoons[\text{Al calentar}]{\text{Al enfriar}} \beta$

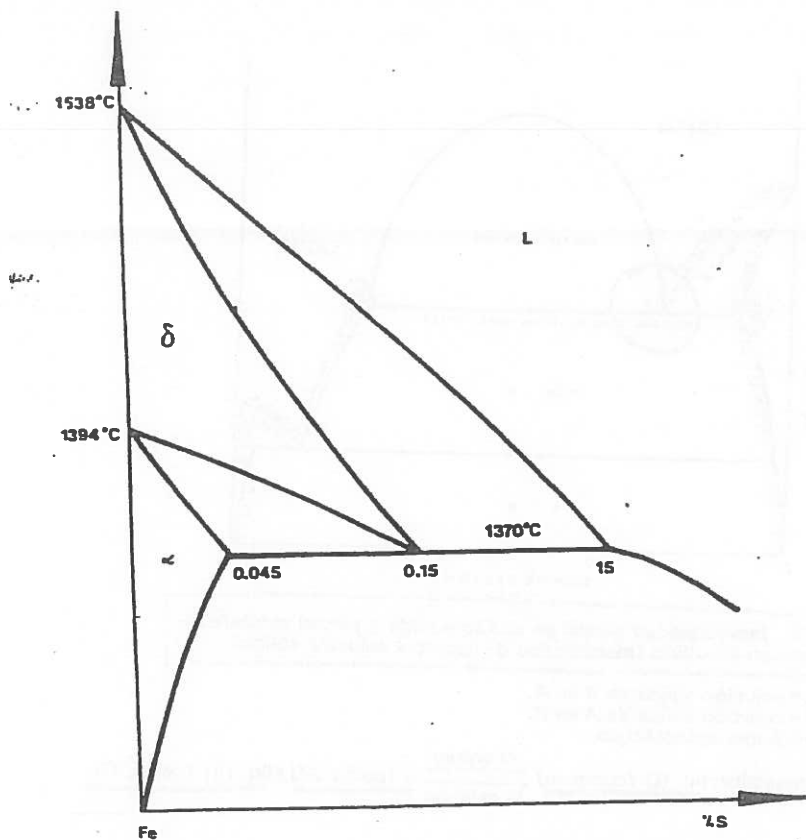


Fig. IV 32. Sistema Fe-S (Detalle de la zona superior del diagrama).

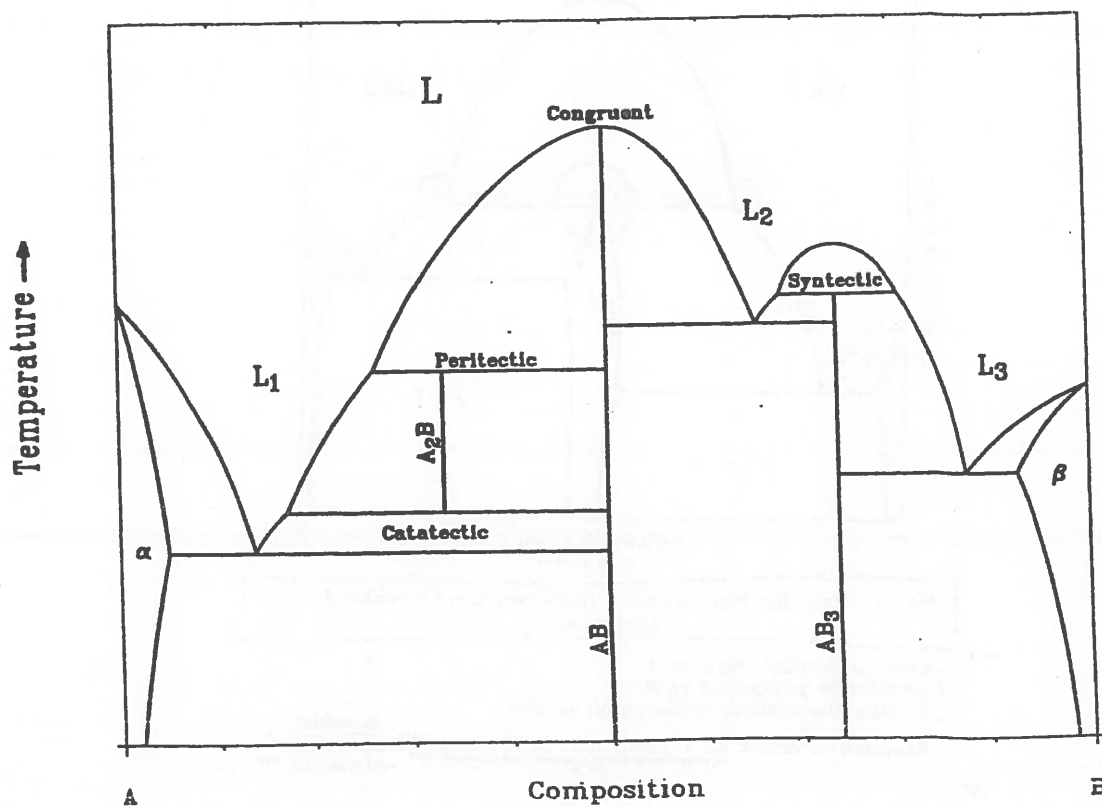
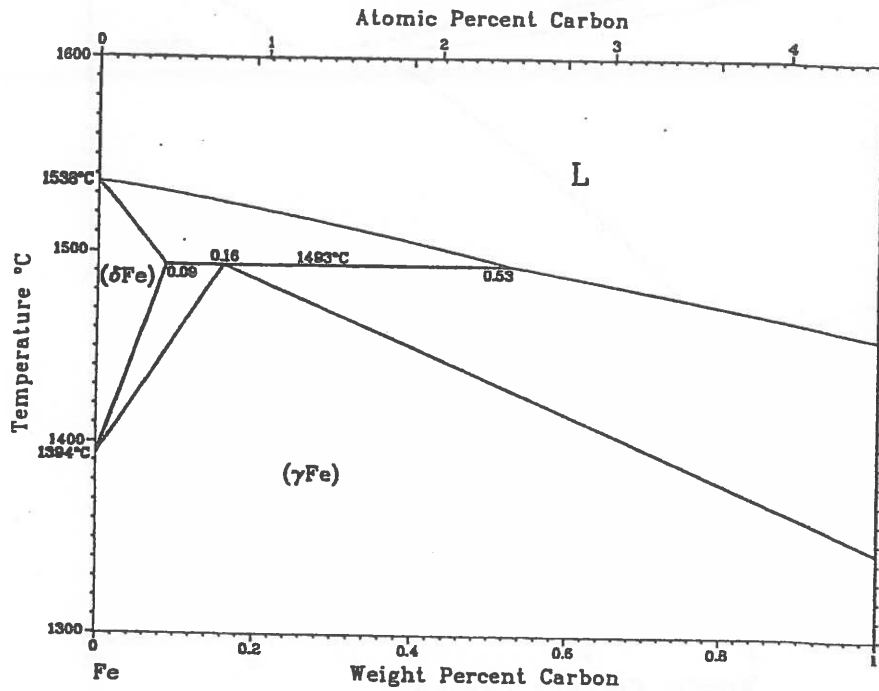


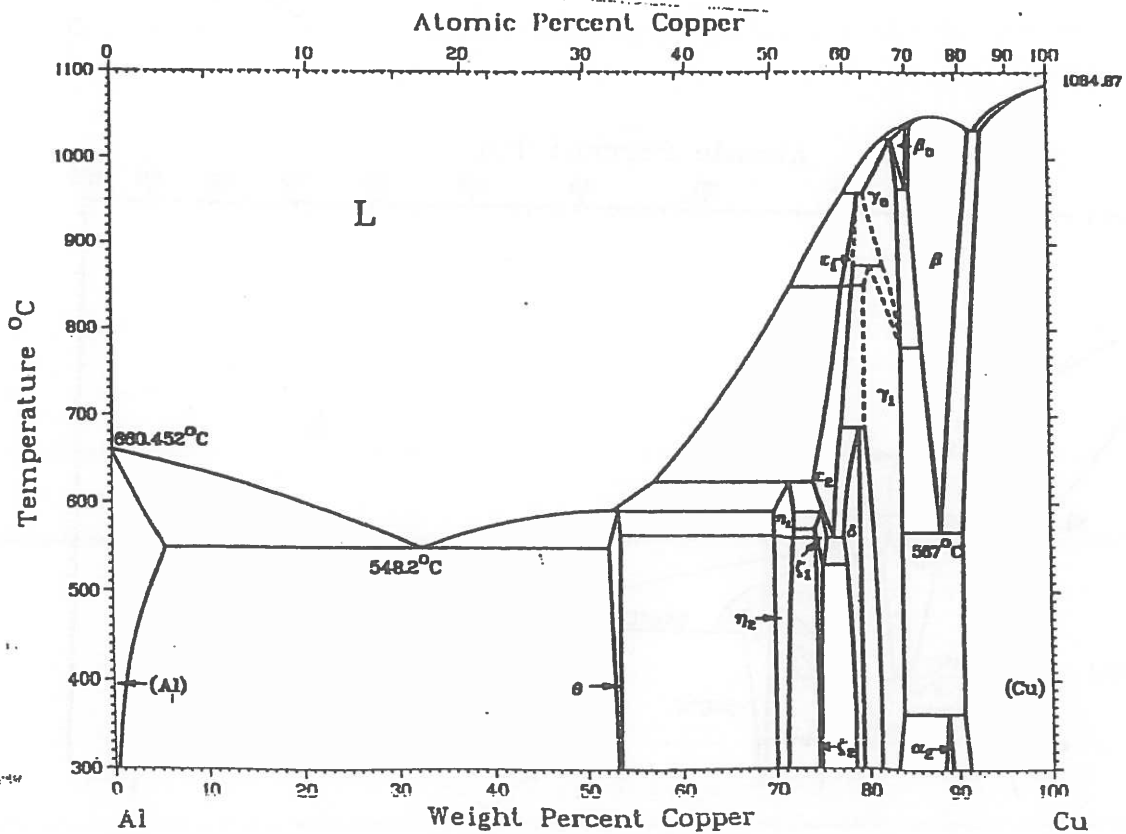
Fig. 8 Hypothetical binary phase diagram showing three intermetallic line compounds and four melting reactions

M/11

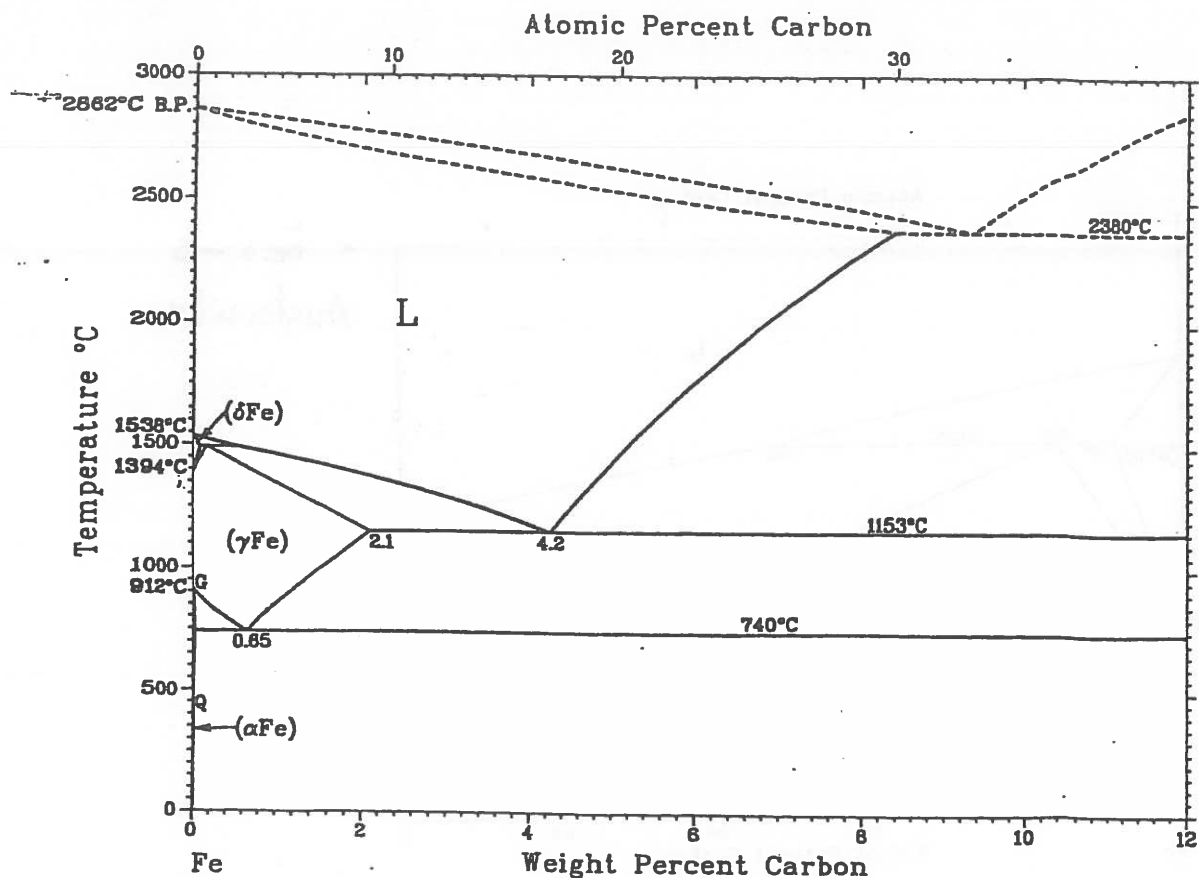


* Fe γ -C
Austenita

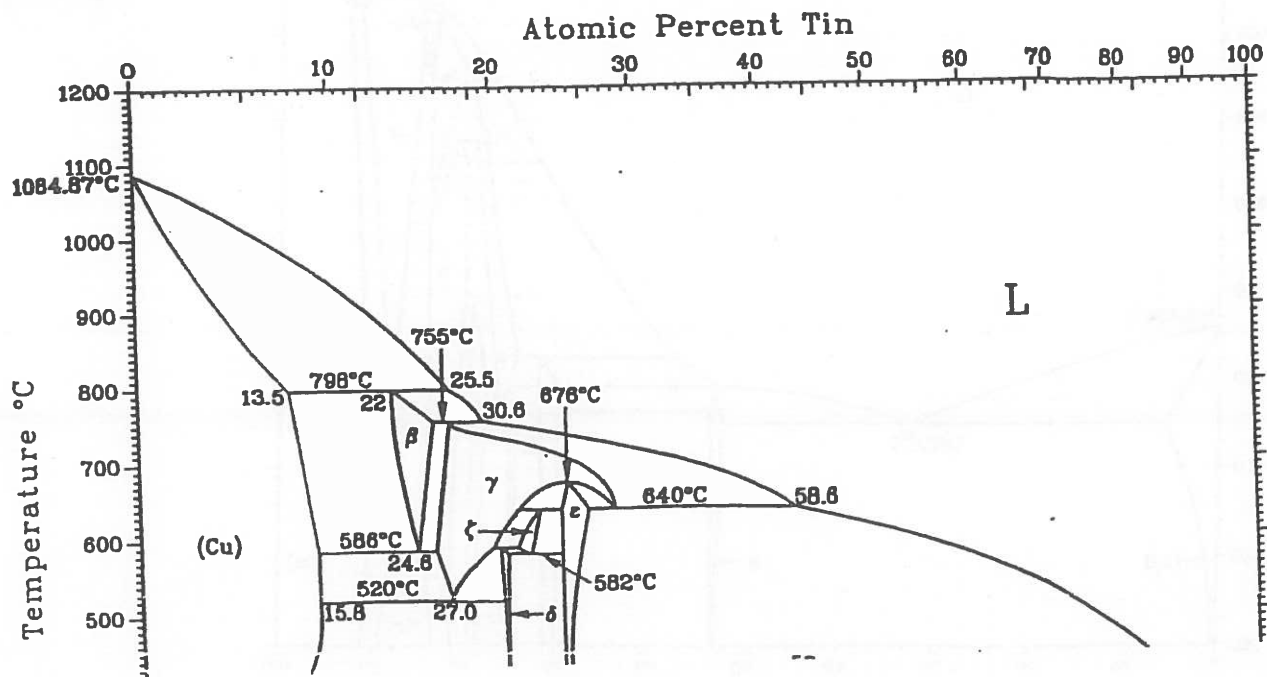
Al-Cu (Duraluminio)



C-Fe



Cu-Sn



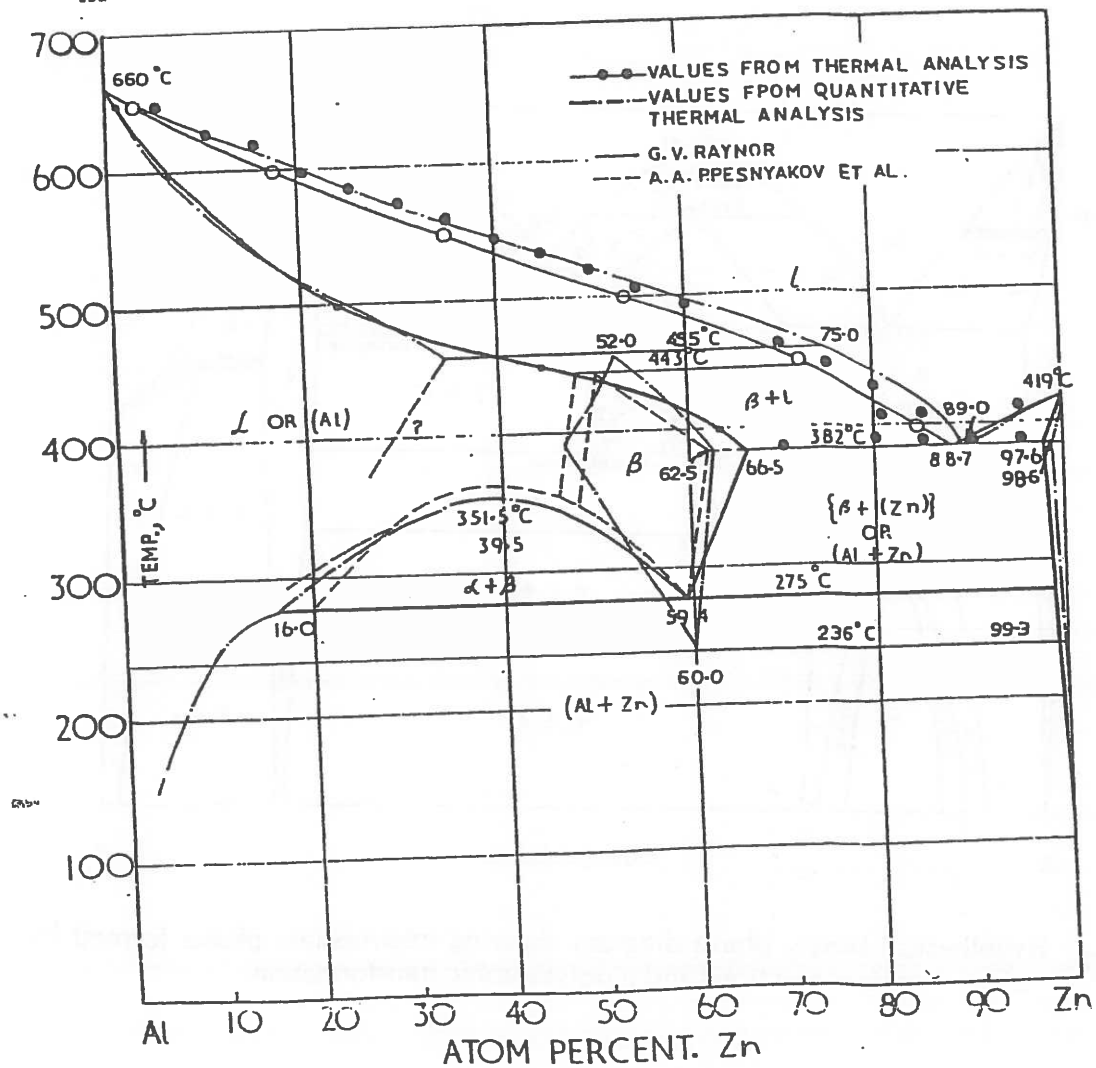
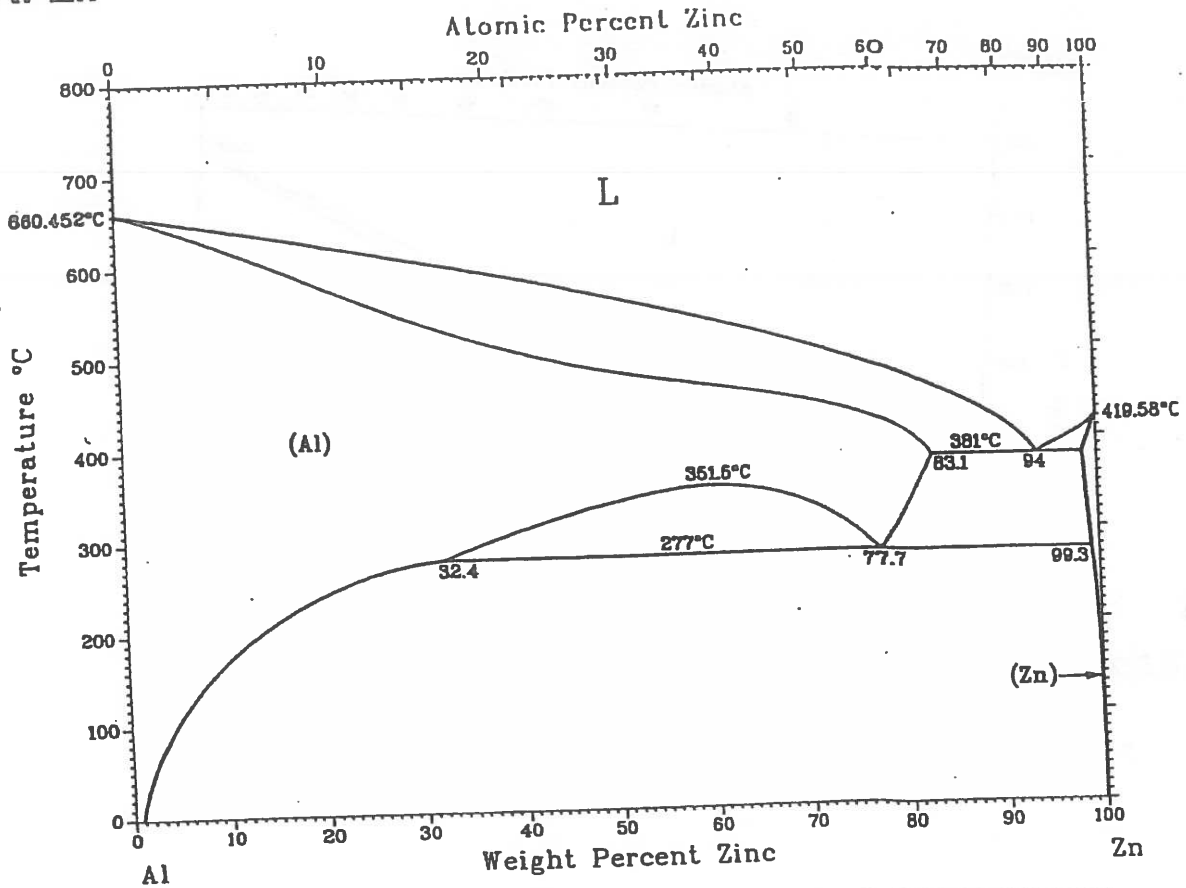


Fig. 1 Binary-phase diagram of Al-Zn system.

Reactions
ORDEN - DESORDEN

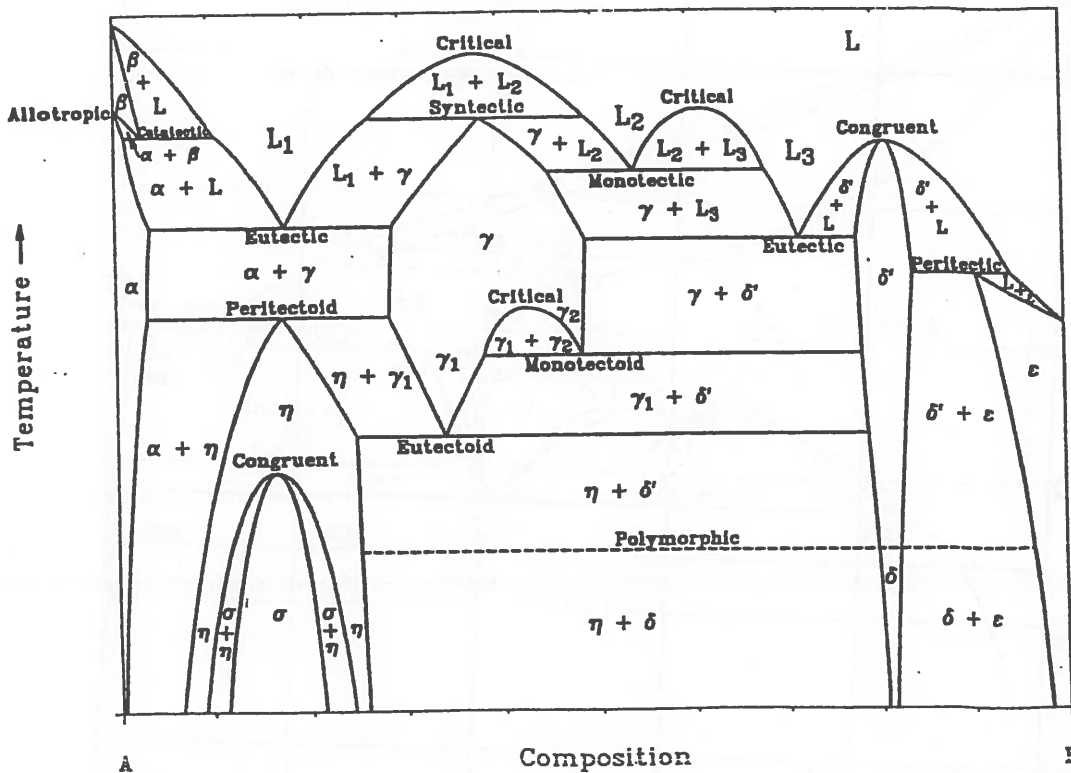
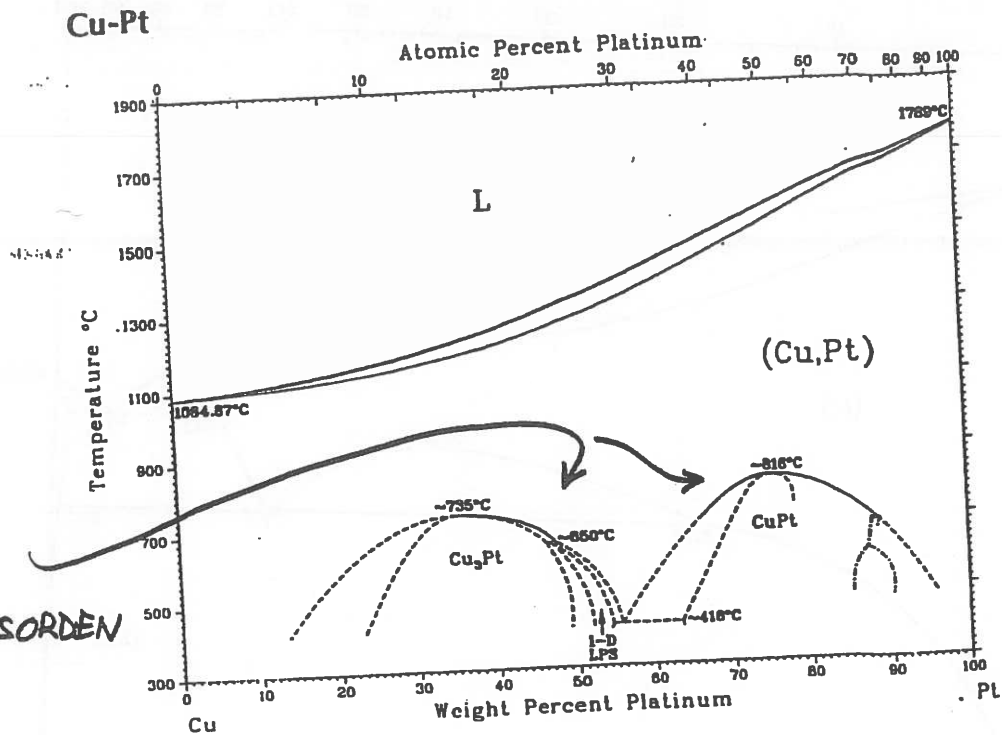


Fig. 7 Hypothetical binary phase diagram showing intermediate phases formed by various invariant reactions and a polymorphic transformation