

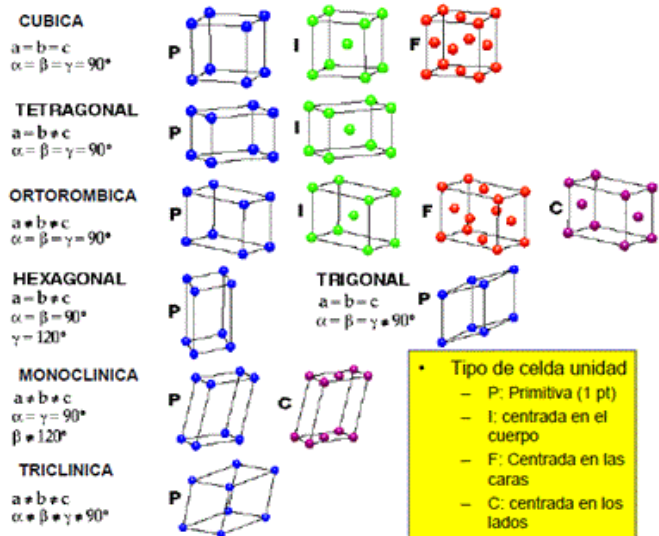
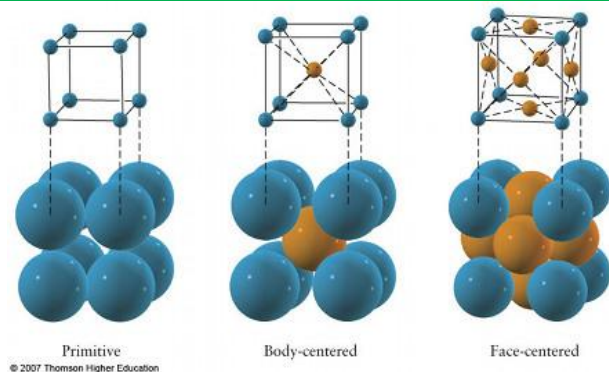
MATERIA: TECNOLOGÍA INDUSTRIAL I.

BLOQUE III. MATERIALES.

TEMA 11C. MODIFICACIÓN DE LAS PROPIEDADES DE LOS METALES.

ÍNDICE:

1. GENERALIDADES ACERCA DE LOS METALES.
2. ESTRUCTURA INTERNA DE LOS METALES.
 - 2.1. Estructuras cristalinas.
 - 2.2. Estructura cristalina cúbica centrada en el cuerpo (BCC).
 - 2.3. Estructura cristalina cúbica centrada en las caras (FCC).
 - 2.4. Estructura cristalina hexagonal compacta (HCP).
 - 2.5. Intersticios cristalinos.
 - 2.6. Polimorfismo o alotropía.
3. DEFECTOS EN LA ESTRUCTURA CRISTALINA.
 - 3.1. Defectos atómicos puntuales.
 - 3.1.1. Difusión.
 - 3.2. Defectos atómicos lineales.
 - 3.3. Defectos atómicos superficiales.
4. SOLUCIONES SÓLIDAS.
 - 4.1. Soluciones sólidas de sustitución.
 - 4.2. Soluciones sólidas de inserción.
5. MECANISMOS DE ENDURECIMIENTO EN METALES.
6. ACTIVIDADES DE SÍNTESIS.
7. RECURSOS WEB.
8. BIBLIOGRAFÍA.



La utilización de los metales ha sido siempre una constante en la historia de la humanidad. Buena prueba de ello es que a lo largo de la Prehistoria se distinguen distintas épocas (Edad del Cobre, Edad del Bronce o Edad del Hierro), a las que se conoce con el nombre del metal que durante ellas fue utilizado preferentemente.

En la actualidad los metales siguen estando situados entre los materiales de mayor utilidad; por ello, resulta necesario conocer tanto su estructura como las propiedades más características que poseen. Sin embargo, son muchos los interrogantes que se plantean: ¿cómo es la estructura interna de los metales?; ¿estará relacionada con las propiedades que estos presentan y que los diferencian de otros tipos de materiales, como los plásticos o los cerámicos? En esta Unidad se abordan las respuestas a estas y otras preguntas acerca de la estructura interna de los metales y la forma en que sus propiedades pueden ser potenciadas.

1. GENERALIDADES ACERCA DE LOS METALES

Los metales, perfectamente localizados en el Sistema Periódico, son sustancias simples que se caracterizan por una serie de propiedades comunes:

- Elevada conductividad térmica y eléctrica.
- Considerable resistencia mecánica.
- Gran plasticidad, ductilidad y tenacidad; es decir, capacidad de deformación antes de experimentar la rotura.
- Elevada maleabilidad.
- Posibilidad de reciclado, ya que se pueden fundir y conformar de nuevo.

Todas estas propiedades se derivan de su estructura interna basada en la existencia entre sus átomos de un tipo de enlace característico que se conoce con el nombre de **enlace metálico**.

2. ESTRUCTURA INTERNA DE LOS METALES

Los átomos en un metal se encuentran situados muy próximos entre sí, formando redes tridimensionales muy compactas en las que el aprovechamiento del espacio disponible es máximo. Este es el denominado **estado cristalino** de la materia, en el que los átomos o iones de un sólido se encuentran ordenados en una disposición que se repite en tres dimensiones. Además de los metales, también forman estructuras cristalinas las aleaciones metálicas, algunos materiales cerámicos y polímeros con suficiente regularidad.

El enlace predominante en la estructura de un metal es el **enlace metálico**. En un metal los electrones de mayor energía tienden a abandonar los átomos a los que pertenecen, pasando a formar una nube electrónica; de manera que esos electrones liberados no pertenecen a un átomo en concreto, sino que todos ellos son comunes a la red. Esta nube de electrones posibilita el movimiento de los mismos en el interior de un sólido metálico y de ahí su elevada conductividad eléctrica y térmica.

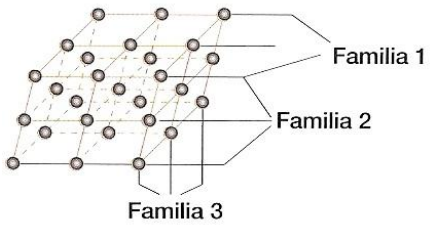
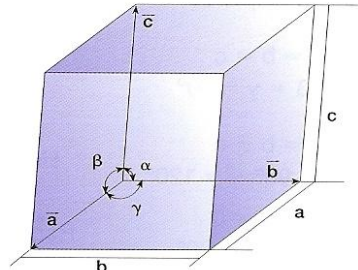
2.1. Estructuras cristalinas

El ordenamiento atómico existente en los sólidos cristalinos se puede representar considerando que los átomos se sitúan en los puntos de intersección de tres familias de planos, cada una de ellas formada por un número infinito de planos paralelos y equidistantes. Los puntos de intersección entre tres planos, cada uno de ellos perteneciente a una familia distinta, forman una **red puntual tridimensional**.

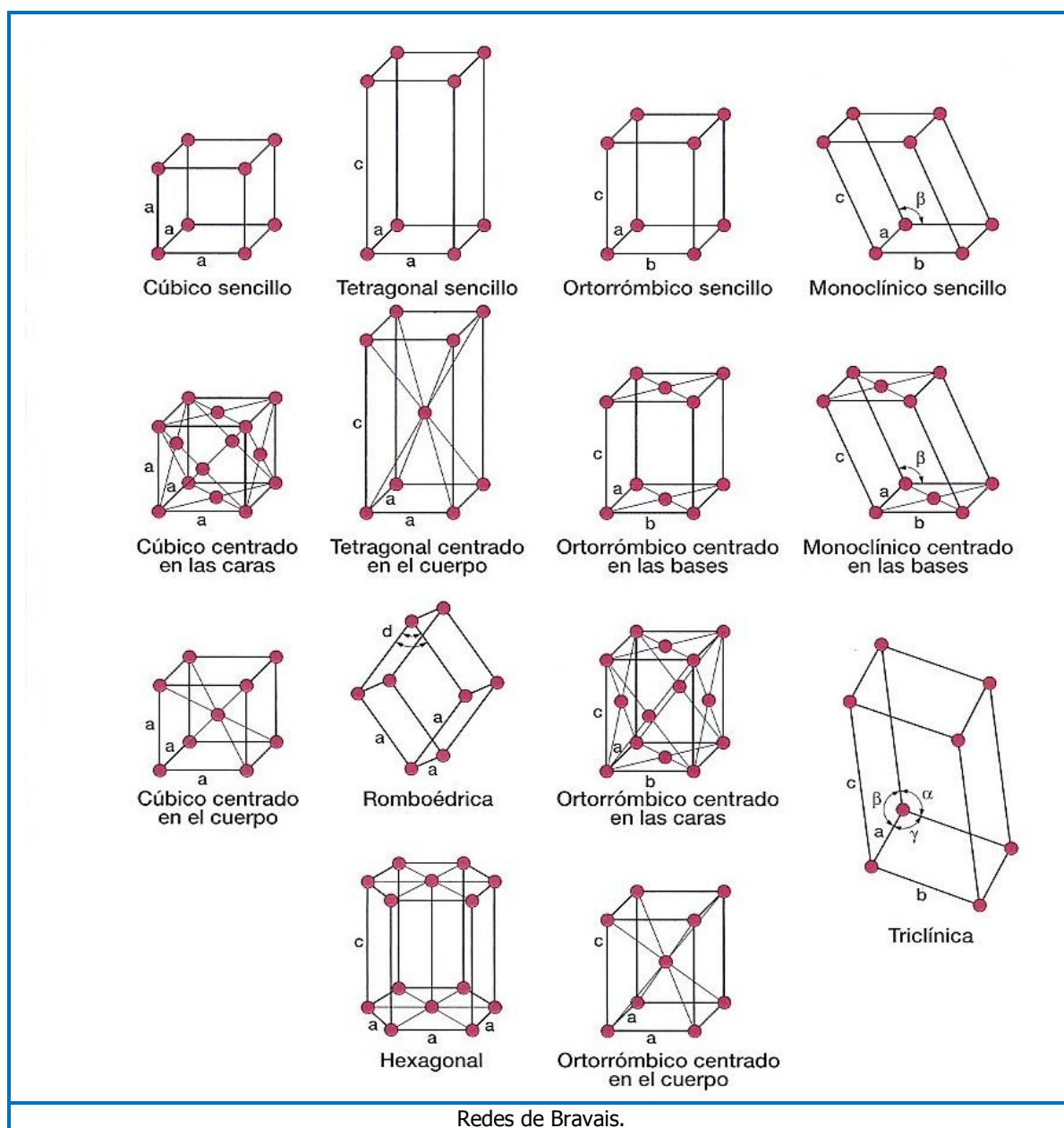
Las redes puntuales poseen la propiedad de que todos sus puntos tienen la **misma vecindad**; es decir, la disposición de los demás puntos respecto a uno cualquiera de la red es siempre la misma. Mediante esta propiedad resulta posible identificar a una red puntual a partir de una celda constructiva repetitiva denominada **celda unidad**.

La celda unidad queda definida por tres vectores o ejes cristalográficos, $\vec{a}$, $\vec{b}$ y $\vec{c}$; o lo que es lo mismo, por tres constantes a , b y c (que son los módulos de los vectores) y por los ángulos α , β y γ que los ejes cristalográficos forman entre sí.

Modificando los parámetros que definen la celda unidad (es decir, los ángulos entre los ejes y la longitud de las aristas de la celda unidad) se pueden obtener todos los tipos posibles de redes puntuales.

El estado amorfo		
Los átomos constituyentes de los cuerpos sólidos no siempre se encuentran dispuestos en forma ordenada; en algunos casos, la ordenación solo se produce a una distancia muy corta (a longitudes del orden de la distancia interatómica): este es el denominado estado amorfo , típico de los vidrios y de los polímeros vítreos que no poseen suficiente regularidad como para que sus átomos aparezcan perfectamente ordenados.		
	Red puntual formada por la intersección de tres familias de planos.	Celda unidad.

Los estudios cristalográficos han demostrado que para crear todas las posibles redes puntuales únicamente son necesarios siete tipos diferentes de celdas unidad; en los vértices de ellas se sitúan los átomos, y su repetición en el espacio da lugar a las **siete redes cristalinas simples**.



En 1848 el físico y mineralogista francés Auguste Bravais (1811-1863) descubrió la existencia de otras redes puntuales que también cumplían la propiedad fundamental de la misma vecindad. Sus celdas unidad generadoras eran más complejas, pues poseían, además, átomos que estaban situados fuera de los vértices de la red. De esta forma, mientras que a las celdas que constituyen los siete sistemas cristalinos se las denomina **celdas primitivas**, a estas otras se las conoce como **celdas no primitivas**. Según la posición de los átomos no situados en los vértices de la red, las celdas no primitivas pueden dar lugar a las siguientes redes cristalinas:

- **Sencillas**, cuando los átomos únicamente ocupan los vértices de la celda unidad.
- **Centradas en el cuerpo**, cuando un átomo se sitúa en el centro de la celda.
- **Centradas en las caras**, cuando existen átomos situados en el centro de las caras de la celda unidad.
- **Centradas en la base**, cuando se sitúan dos átomos en el centro de dos caras opuestas de la celda unidad.

Bravais demostró que todas las estructuras reticulares posibles se podían describir mediante catorce celdas unidad. A estas redes se las denomina actualmente **redes de Bravais**.

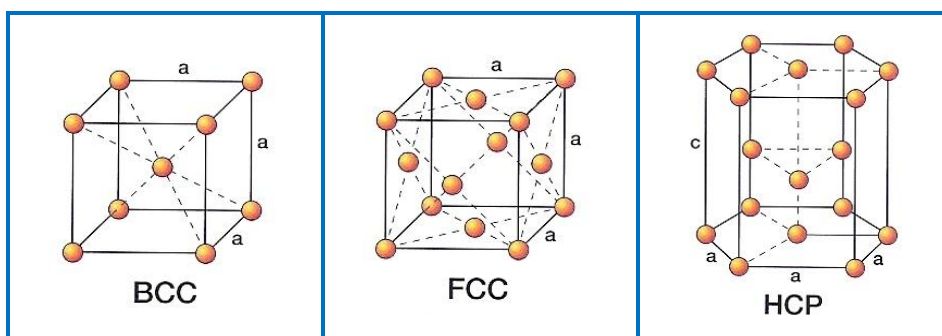
Ejes y ángulos	Sistema cristalino	Descripción	Red espacial	Ejemplo
$a \neq b \neq c$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$	Triclínico	Tres ejes desiguales sin ser perpendiculares	Sencillo	Ácido bórico Dicromato de potasio
$a \neq b \neq c$ $\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$	Monoclínico	Tres ejes desiguales, uno perpendicular a los otros dos	Sencillo Centrado en la base	Azufre (beta) Yeso Bórax
$a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	Ortorrómbico	Tres ejes desiguales perpendiculares dos a dos	Sencillo Centrado en la base Centrado en las caras Centrado en el cuerpo	Azufre (alfa) Galio
$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	Tetragonal	Tres ejes perpendiculares y solo dos iguales	Sencillo Centrado en el cuerpo	Estaño (blanco) Indio, Martensita
$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	Cúbico	Tres ejes iguales perpendiculares	Sencillo Centrado en las caras Centrado en el cuerpo	Carbono (diamante) Oro, Aluminio Hierro alfa
$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = 90^\circ; \gamma = 120^\circ$	Hexagonal	Dos ejes iguales a 120° y perpendiculares al tercero	Sencillo	Magnesio, Berilio, Cinc Cadmio, Grafito
$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$	Romboédrico	Tres ejes iguales sin ser perpendiculares	Sencillo	Antimonio, Mercurio Arsénico, Bismuto

Tipos de sistemas cristalinos y las catorce redes de Bravais.

Los átomos de un sólido cristalino se disponen en el espacio ocupando los puntos de una red de Bravais, o bien en algunas posiciones fijas respecto a esos puntos. En el primer caso se tratará de una **red cristalina simple**; y en el segundo, de una **red cristalina compleja**.

La mayor parte de los metales -aproximadamente alrededor del 90%- cristalizan en tres estructuras cristalinas densamente empaquetadas, que son:

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



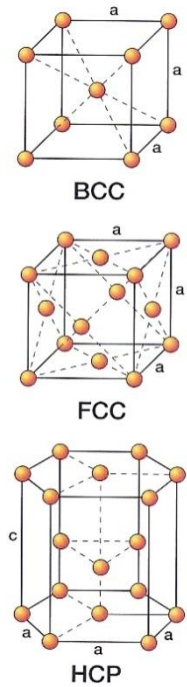
Las redes BCC y FCC son simples (sus celdas unidad coinciden con las redes de Bravais de su mismo nombre), mientras que la HCP es compleja, ya que en el interior de la celda unidad se aloja un átomo que no está incluido en la red de Bravais.

El hecho de que la mayor parte de los metales cristalicen en estas estructuras densamente empaquetadas se debe a que la energía liberada es mayor a medida que los átomos se encuentran más próximos entre sí.

En el estudio del ordenamiento espacial de un sólido cristalino se suele asumir como hipótesis simplificada que los átomos son esferas rígidas situadas en los puntos correspondientes a una red tridimensional.

En la tabla siguiente se muestran las redes cristalinas de algunos metales, así como sus radios atómicos y la dimensión fundamental de la celda. Que un metal cristalice en uno u otro sistema dependerá de cuál sea la estructura cristalina que haga mínima su energía.

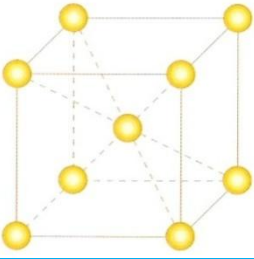
Elemento	Red cristalina	Radio atómico (Å)	Dimensión de la red a (Å)
Aluminio	FCC	1,431	4,049
Berilio	HCP	1,142	2,286
Cromo	BCC	1,249	2,884
Cobalto	HCP	1,254	2,507
Cobre	FCC	1,278	3,615
Oro	FCC	1,441	4,079
Hierro	BCC	1,241	2,866
Plomo	FCC	1,750	4,951
Magnesio	HCP	1,604	3,209
Níquel	FCC	1,246	3,524
Paladio	FCC	1,375	3,890
Platino	FCC	1,388	3,923
Potasio	BCC	2,312	5,334
Plata	FCC	1,444	4,086
Titanio	HCP	1,475	2,950
Vanadio	BCC	1,316	3,039
Cinc	HCP	1,332	2,665



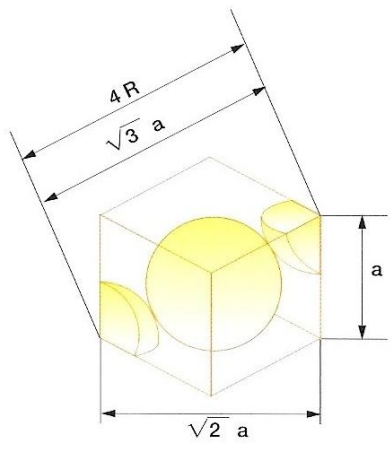
2.2. Estructura cristalina cúbica centrada en el cuerpo (BCC)

En una red cúbica centrada en el cuerpo los átomos -considerados como esferas rígidas- se encuentran situados en los vértices y en el centro de un cubo. Se puede observar que el átomo central de la celda unidad está rodeado de otros ocho vecinos más cercanos; se dice, en este caso, que su **índice de coordinación** es ocho.

El número de átomos que corresponden a cada celda unidad en un sistema cristalino cualquiera viene dado por la siguiente expresión:



Celda unidad BCC.



Máximo empaquetamiento en BCC.

$$N = N_i + N_c/2 + N_v/8$$

donde:

N es el número de átomos que corresponden a cada celda unidad.

N_i es el número de átomos situados en el interior de la celda unidad.

N_c es el número de átomos situados en el centro de las caras (cada cara es compartida por dos celdas unidad).

N_v es el número de átomos situados en los vértices de la celda (cada vértice es compartido por ocho celdas unidad).

Así, en la red BCC existen dos átomos por celda unidad (uno en el interior y ocho en los vértices, estando compartido cada uno de estos últimos por ocho celdas). El máximo empaquetamiento tiene lugar cuando los átomos se encuentran en contacto según la diagonal del cubo, tal como se representa en la figura; de esta forma se cumple la igualdad $4R = a\sqrt{3}$.

de donde:

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

siendo a la longitud de la arista del cubo en la celda unidad y R el radio atómico.

Se denomina **factor de empaquetamiento atómico (FEA)** de una red cristalina a la fracción de espacio ocupado por sus átomos. Se calcula dividiendo el volumen que ocupan los átomos de una celda unidad entre el volumen total de dicha celda y es un indicador de la compacidad estructural.

En el caso de la red cristalina BCC,

$$\text{El volumen de los átomos de la celda unidad es} = 2 \text{ (átomos/celda unidad)} \cdot \frac{4}{3} \pi R^3$$

y,

$$\text{El volumen total de la celda} = a^3$$

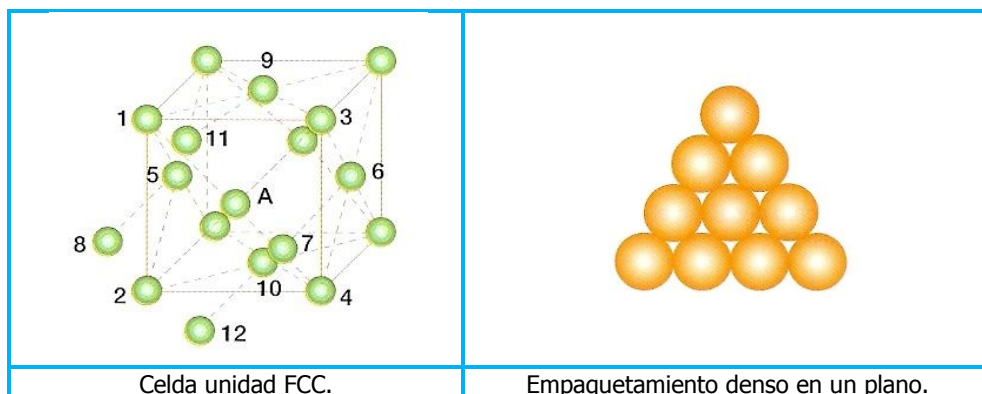
Por lo tanto:

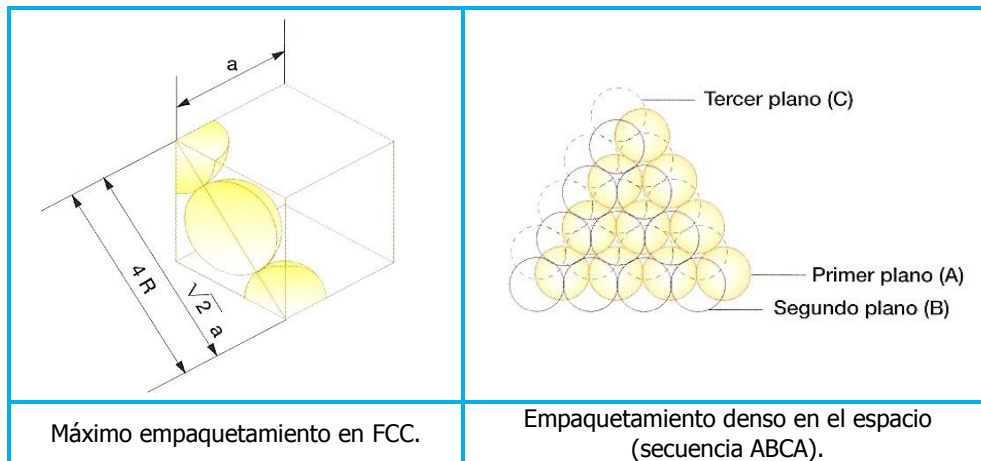
$$\text{FEA}_{(\text{BCC})} = \frac{2 \cdot \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot R^3}{a^3} = \frac{2 \cdot \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot R^3}{\left(\frac{4R}{\sqrt{3}}\right)^3} = \frac{\pi \cdot \sqrt{3}}{8} = 0,68$$

Es decir, el 68% del volumen de la celda BCC está ocupado por átomos y el 32% restante corresponde a espacio vacío (huecos). La red BCC no es una estructura totalmente compacta, puesto que los átomos se podrían situar más próximos entre sí.

2.3. Estructura cristalina cúbica centrada en las caras (FCC)

En una red cúbica centrada en las caras los átomos se encuentran situados en los vértices y en los centros de las caras de un cubo. En la celda unidad se puede observar que cada átomo está rodeado de otros doce vecinos más próximos; por lo tanto, su índice de coordinación es doce. En la figura se representa la celda unidad FCC con los doce átomos vecinos más cercanos al átomo A.





En la red FCC existen cuatro átomos por celda unidad (seis en los centros de las caras compartidos por dos celdas, y ocho en los vértices del cubo compartidos por ocho celdas). El máximo empaquetamiento tiene lugar cuando los átomos se encuentran en contacto según la diagonal de las caras del cubo, tal como se representa en la figura; de esta forma se cumple la relación:

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

siendo a la longitud de la arista del cubo en la celda unidad y R el radio atómico.

$$\text{El volumen de los átomos de la celda unidad es} = 4 \text{ (átomos/celda unidad)} \cdot \frac{4}{3} \pi R^3$$

y,

$$\text{El volumen total de la celda} = a^3$$

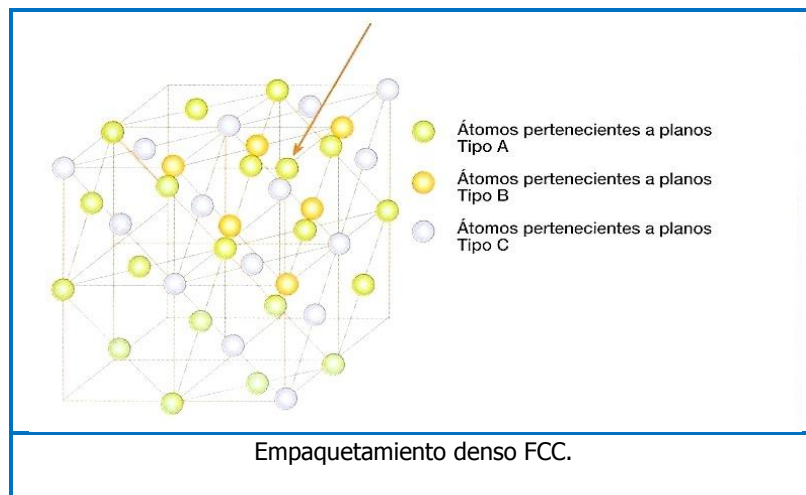
Por tanto, su factor de empaquetamiento atómico será:

$$FEA_{(FCC)} = \frac{4 \cdot \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot R^3}{a^3} = \frac{4 \cdot \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot R^3}{\left(\frac{4R}{\sqrt{2}}\right)^3} = \frac{\pi \cdot \sqrt{2}}{6} = 0,74$$

es decir, el 74% del volumen de la celda FCC está ocupado por átomos y el 26% restante está constituido por huecos. La red FCC sí es una estructura totalmente compacta, puesto que los átomos considerados como esferas rígidas ya no se pueden situar más próximos entre sí.

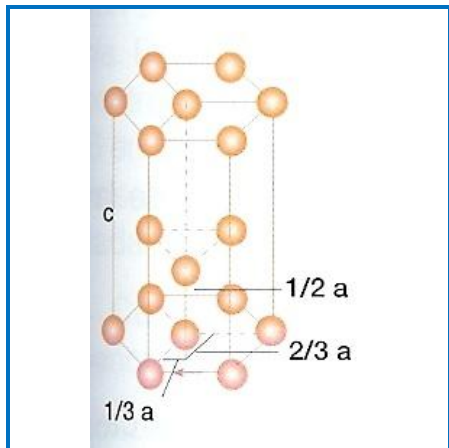
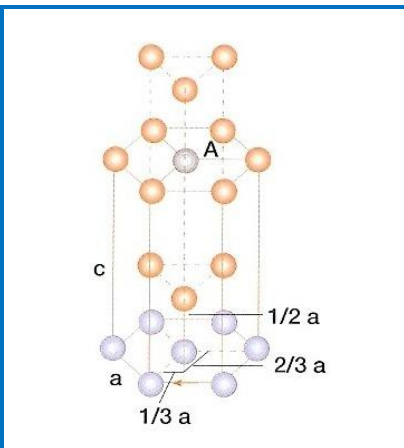
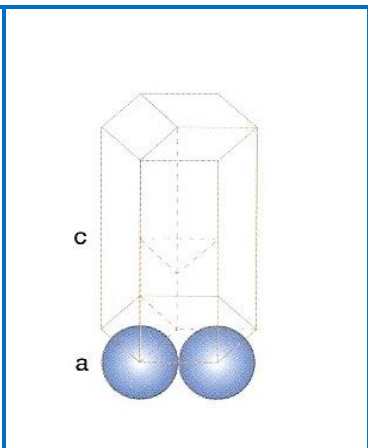
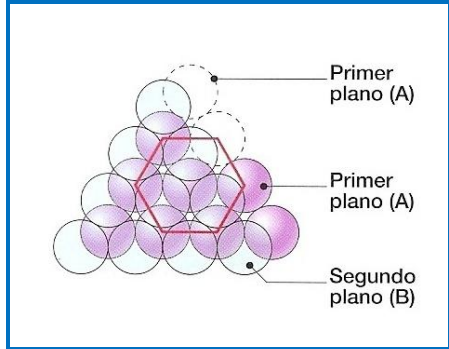
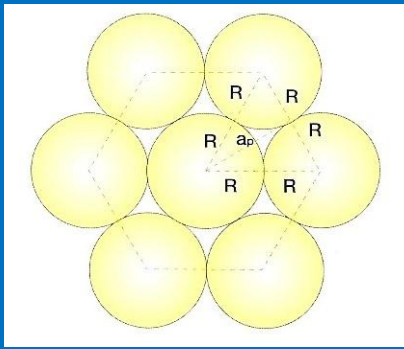
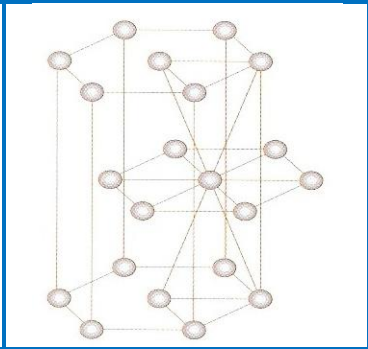
Una forma de analizar este empaquetamiento denso de átomos, considerados como esferas rígidas, es imaginar una primera capa de ellos ordenados en forma de «triángulo» -como las bolas de billar en una mesa antes de comenzar la partida-. Sobre esta primera capa bidimensional se coloca otra segunda, en la que las esferas se sitúan en las «depresiones» originadas por la primera capa; y así sucesivamente. Se forma de esta manera una secuencia repetitiva de tres planos densos ABCABC..., que no es más que la red cúbica centrada en las caras.

Para darse cuenta de este apilamiento de planos densos ABCABC, es conveniente examinar la celda unidad FCC, observándola a lo largo de la diagonal del cubo. Así se comprueba la secuencia de planos sucesivos ABC...



2.4. Estructura cristalina hexagonal compacta (HCP)

En una red hexagonal compacta la celda unidad es un prisma hexagonal en el que los vértices y los centros de las bases están ocupados por átomos y además en el interior de cada celda existen otros tres átomos, tal como se muestra en la figura.

		
Celda unidad HCP.	Índice de coordinación en HCP.	Empaquetamiento en HCP.
		
Empaquetamiento denso en el espacio (secuencia ABAB)	Empaquetamiento de átomos en la base del prisma.	La altura del prisma es igual al doble de la altura del tetraedro.

En la celda unidad se puede observar que cada átomo se encuentra rodeado de otros doce vecinos más cercanos; por consiguiente, su índice de coordinación, al igual que en la red FCC, es doce. En la figura se representa la celda unidad HCP con los doce átomos vecinos más cercanos al átomo A.

En la red HCP existen seis átomos por celda unidad (tres en el interior; dos en los centros de las bases compartidos entre dos celdas, y doce en los vértices del prisma compartidos entre seis celdas).

El máximo empaquetamiento tiene lugar cuando los átomos están en contacto según la arista de la base

del prisma, tal como se representa en la figura. De esta forma se cumple la relación:

$$a = 2R$$

siendo a la longitud de la arista de la base del prisma en la celda unidad y R el radio atómico.

Volviendo a examinar la manera en que se pueden empaquetar de forma densa esferas en el espacio repitiendo la estructura bidimensional en «triángulo» antes mencionada, es fácil imaginar la secuencia repetitiva de dos planos densos ABAB..., que no es más que la red hexagonal compacta, siendo uno de los planos el formado por los átomos de la base del prisma, y el otro el constituido por los átomos situados en el interior de la celda.

$$\text{El volumen total de los átomos de la celda unidad es} = 6 \left(\frac{\text{átomos}}{\text{celda unidad}} \right) \cdot \frac{4}{3} \pi R^3 = 8 \pi R^3$$

En lo que respecta al volumen total de la celda, por tratarse de un prisma hexagonal, será igual al área de la base por la altura. El área de la base del prisma (hexágono) es igual al semiproducto del perímetro por la apotema.

$$\text{El semiperímetro (ver figura)} = \frac{2R \cdot 2}{2} = 6R$$

y la apotema:

$$a_p = \sqrt{4R^2 - R^2} = R\sqrt{3}$$

Por consiguiente, el área de la base del prisma será:

$$S = 6R \cdot R\sqrt{3} = 6R^2\sqrt{3}$$

En cuanto a la altura del prisma, esta es igual al doble de la altura de un tetraedro regular formado por cuatro esferas de radio R . Se demuestra geométicamente que la altura de un tetraedro de arista a es $\frac{\sqrt{6}}{3} \cdot a$, siendo en este caso $a = 2R$; por lo tanto, la altura del prisma valdrá:

$$h = 2 \cdot \frac{\sqrt{6}}{3} \cdot 2R = \frac{4R\sqrt{6}}{3}$$

Teniendo esto en cuenta, el volumen del prisma, que corresponde a una celda unidad, será:

$$V = S \cdot h = 6R^2\sqrt{3} \cdot \frac{4R\sqrt{6}}{3} = 24R^3\sqrt{2}$$

Todo esto permite calcular el factor de empaquetamiento atómico de la red cristalina HCP:

$$FEA_{(HCP)} = \frac{8 \pi R^3}{24R^3\sqrt{2}} = \frac{\pi}{3\sqrt{2}} = 0,74$$

Se obtiene el mismo valor que en la red FCC, por tratarse en ambos casos de estructuras densamente empaquetadas.

2.5. Intersticios cristalinos

El cálculo del factor de empaquetamiento atómico en las estructuras cristalinas BCC, FCC y HCP pone de manifiesto que en el interior de los sólidos cristalinos existen huecos o **intersticios**, que pueden ser de dos tipos diferentes:

- *Octaédricos*, si están rodeados por 6 átomos.

- *Tetraédricos*, si son solamente 4 los átomos que los rodean.

Analizaremos a continuación el tamaño de estos huecos, según el tipo de estructura cristalina en que se presentan.

• **Red FCC.** En la red FCC los **huecos octaédricos** se sitúan en el centro del cubo y en el centro de cada una de sus aristas. Por lo tanto, en cada celda existirán cuatro huecos (uno de ellos situado en el interior de la celda y otros doce en los centros de las aristas, estando estos últimos compartidos por cuatro celdas), lo que equivale a un hueco por cada átomo. A la hora de calcular las dimensiones del hueco se tiene en cuenta la mayor esfera que se puede insertar en él. De acuerdo con la figura, se debe cumplir:

$$2R + 2R_i = a$$

siendo R el radio del átomo metálico y R_i el del hueco. Como en la estructura FCC se cumple:

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

se verifica entonces la relación:

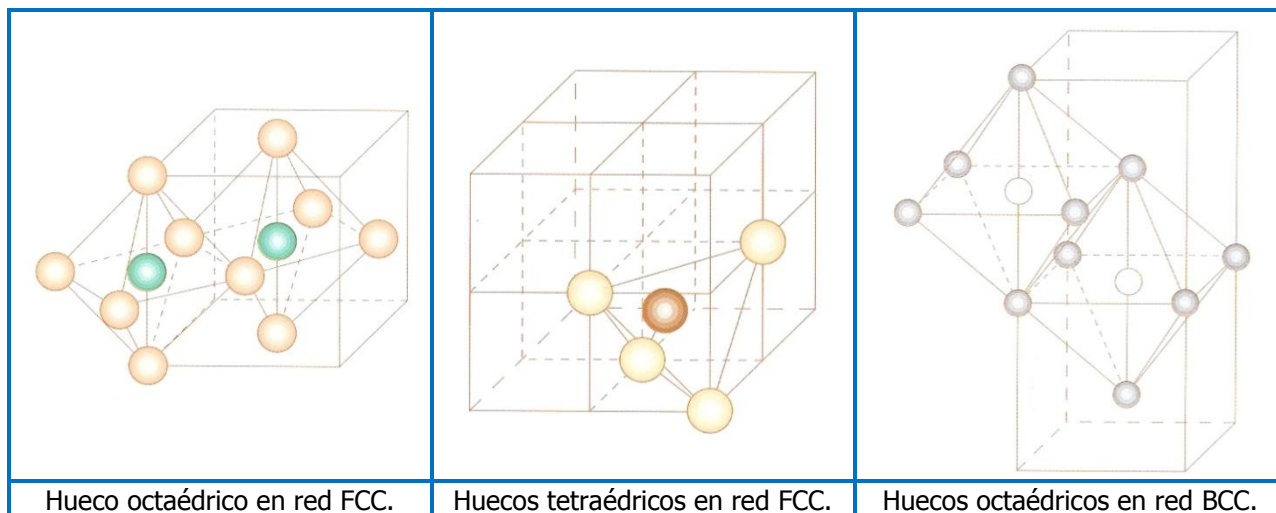
$$\frac{R_i}{R} = \sqrt{2} - 1 = 0,414$$

Los **huecos tetraédricos** en la red FCC ocupan los ocho centros de los ocho cubos en que se puede dividir la celda unidad, tal como se aprecia en la figura. Por tanto, existirán ocho huecos de este tipo en cada celda unidad; es decir, dos por cada átomo metálico. Cada hueco ocupa el centro de un tetraedro cuyos vértices coinciden con los centros de sus átomos vecinos. De acuerdo con la figura, se cumple:

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

$$\frac{R_i}{R} = \frac{\sqrt{3}}{\sqrt{2}} - 1 = 0,225$$

• **Red HCP.** En la red HCP los huecos son muy parecidos a los que existen en la red FCC; en particular, para los **huecos octaédricos** también se cumple la relación $R_i/R = 0,414$, y para los **tetraédricos**, $R_i/R = 0,225$.



• **Red BCC.** En la red BCC existen también huecos octaédricos y tetraédricos. La única diferencia radica en que en este caso los huecos octaédricos no son simétricos; es decir, sus átomos vecinos no se encuentran a igual distancia. Estos **huecos octaédricos** ocupan los centros de las caras del cubo y los centros de sus aristas. Por tanto, en cada celda unidad existirán seis huecos (6 en los centros de las caras compartidos entre dos celdas, y 12 en los centros de las aristas compartidos por cuatro celdas); es decir, tres huecos por cada átomo presente.

Cada hueco octaédrico en una red BCC está rodeado por dos átomos (superior e inferior en la figura) a una distancia $a/2$ y por otros cuatro átomos (plano horizontal de la figura) a una distancia $\frac{\sqrt{2}}{2} \cdot a$.

La dimensión del hueco queda definida por el menor espacio libre entre átomos; por lo que se cumple:

$$2R + 2R_i = a$$

y puesto que en una red BCC se verifica la relación geométrica:

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

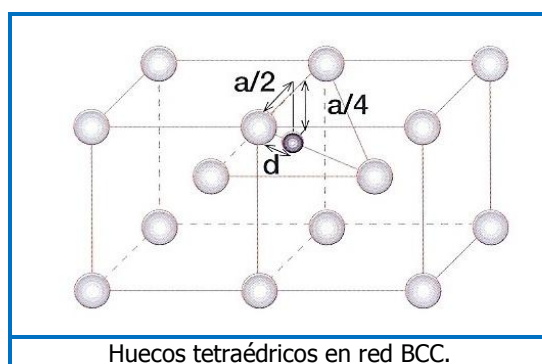
Se obtiene como resultado:

$$\frac{R_i}{R} = \frac{2}{\sqrt{3}} - 1 = 0,155$$

Estructuras cristalinas				
Red		BCC	FCC	HCP
Relación		$a = 4R/\sqrt{3}$	$a = 4R/\sqrt{2}$	$a = 2R$
Índice de coordinación		8	12	12
Átomos por celda		2	4	6
FEA		0,68	0,74	0,74
Huecos	Octaédricos	$R_i/R = 0,155$	$R_i/R = 0,414$	$R_i/R = 0,414$
	Tetraédricos	$R_i/R = 0,291$	$R_i/R = 0,225$	$R_i/R = 0,225$

Se deduce como conclusión que en la celda BCC, aunque su factor de empaquetamiento atómico es menor que el de las estructuras FCC y HCP, las dimensiones de sus huecos octaédricos son menores.

Por otra parte, en la red BCC existen cuatro huecos tetraédricos en cada cara y en este caso tampoco son simétricos. Considerando uno de estos huecos, los dos átomos más cercanos a él se encuentran situados en los vértices del cubo a una distancia que vendrá dada por (ver figura):



$$d^2 = \left(\frac{a}{2}\right)^2 + \left(\frac{a}{4}\right)^2 \Rightarrow d = \frac{\sqrt{5}}{4} \cdot a$$

y como el radio R_i de la esfera mayor que se puede insertar en el hueco tetraédrico viene determinado por: $d = R + R_i$ y, además, $a = 4 R/\sqrt{3}$, se obtiene como resultado:

$$\frac{R_i}{R} = \frac{\sqrt{5}}{\sqrt{3}} - 1 = 0,291$$

2.6. Polimorfismo o alotropía

Existen muchos elementos químicos que pueden presentar diversas estructuras cristalinas bajo diferentes condiciones de presión y temperatura. Este fenómeno se denomina **alotropía** (en el caso de compuestos químicos la alotropía se conoce con el nombre de **polimorfismo**).

Muchos metales de importancia industrial, como por ejemplo, el hierro, el titanio o el cobalto, experimentan transformaciones alotrópicas a elevadas temperaturas a presión atmosférica.

El hierro sólido se presenta en varias formas alotrópicas, pertenecientes a las estructuras cristalinas BCC y FCC.

Elemento	Estructura cristalina	Transformación alotrópica
Calcio	FCC	BCC ($T > 447\text{ }^{\circ}\text{C}$)
Cobalto	HCP	FCC ($T > 427\text{ }^{\circ}\text{C}$)
Hierro	BCC	FCC ($910\text{ }^{\circ}\text{C} < T < 1394\text{ }^{\circ}\text{C}$)
Titanio	HCP	BCC ($T > 234\text{ }^{\circ}\text{C}$)

Polimorfismo en algunos elementos.	
	Estados alotrópicos del hierro.

El hierro alfa (α) (ferrita) existe desde $-273\text{ }^{\circ}\text{C}$ hasta $910\text{ }^{\circ}\text{C}$ y posee la estructura cristalina BCC. El hierro gamma (γ), de estructura cristalina FCC, es estable desde $910\text{ }^{\circ}\text{C}$ hasta $1394\text{ }^{\circ}\text{C}$. Por último, el hierro delta (δ) existe desde $1394\text{ }^{\circ}\text{C}$ hasta su punto de fusión ($1538\text{ }^{\circ}\text{C}$). La estructura del hierro delta es también BCC, pero en este caso la arista de la celda unidad es mayor.

ACTIVIDADES:

1. El aluminio tiene una masa atómica de $26,97\text{ (g/mol)}$. Sabiendo que cristaliza en el sistema FCC y que la dimensión de su celda unidad es $a = 4,049\text{ Å}$, ¿cuál será su densidad? Resultado: $\rho = 2,7\text{ g/cm}^3$
2. La masa atómica de un determinado elemento es $55,8\text{ (g/mol)}$. Sabiendo que su radio atómico es $1,24\text{ Å}$ y su densidad, $7,9\text{ g/cm}^3$, ¿sabrías decir si cristaliza en una red BCC o FCC? Resultado: BCC
3. ¿Cómo puede ser posible que la estructura BCC posea un factor de empaquetamiento atómico menor que la FCC o la HCP y la dimensión de sus huecos octaédricos sea también menor?
4. ¿Cuál es el factor de empaquetamiento atómico en el sistema cristalino hexagonal simple? Resultado: FEA = $0,605$

3. DEFECTOS EN LA ESTRUCTURA CRISTALINA

Hasta ahora se han considerado las estructuras metálicas como redes tridimensionales de átomos inmóviles perfectamente ordenados. Sin embargo, esta imagen no es del todo cierta, pues las estructuras metálicas poseen una serie de defectos de distinto tipo, a los que deben sus singulares propiedades físicas y mecánicas.

Estos defectos pueden ser de las siguientes clases:

- **Defectos térmicos.** Los átomos no ocupan una posición fija y estática en el espacio, sino que a temperaturas diferentes del cero absoluto se encuentran dotados de un movimiento de vibración, que será de tanta mayor amplitud cuanto mayor sea la temperatura. Como consecuencia de este fenómeno se produce la dilatación térmica de los sólidos cristalinos.

- **Defectos electrónicos.** Al añadir a una estructura cristalina átomos de valencia diferente se produce una alteración en la nube de electrones libres. En este efecto se fundamentan los **materiales semiconductores**, pilares de la electrónica moderna.

Los materiales semiconductores son estructuras cristalinas de silicio o de germanio a las que se añaden:

- **Impurezas de tipo p** (materiales de valencia menor, como por ejemplo boro o galio) con lo que se crean zonas deficitarias de electrones.

- **Impurezas de tipo n** (materiales con una valencia superior, como por ejemplo fósforo o arsénico), originándose zonas ricas en electrones.

El dispositivo semiconductor más sencillo es el **diodo**, formado por la unión de una zona dopada con impurezas de tipo p y otra de tipo n, y que solo permite el paso de corriente eléctrica en un sentido.

- **Defectos atómicos.** Son los más importantes desde el punto de vista metalúrgico y consisten en fallos o alteraciones en la ordenación espacial de una estructura cristalina. Según su dimensionalidad, estos defectos pueden ser de tipo puntual, lineal o superficial.

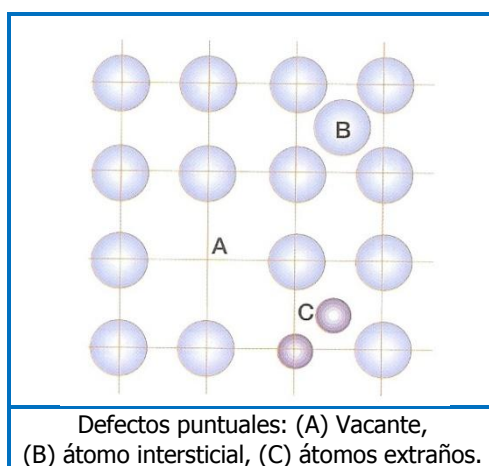
3.1. Defectos atómicos puntuales

Las dimensiones de un defecto de tipo puntual son, aproximadamente, las de un espacio interatómico. Los defectos puntuales más simples son los siguientes:

- **Átomos intersticiales.** Son átomos situados en un punto que no pertenece a la red. En el apartado anterior se estudió la existencia de distintos tipos de huecos en las estructuras atómicas más usuales BCC, FCC y HCP; será en esos huecos donde se situarán los átomos intersticiales.

- **Lugares vacantes o lagunas.** Son puntos de la red vacíos, en los que no se encuentra átomo alguno.

- **Átomos extraños.** Son átomos diferentes de los que forman la red cristalina, que se sitúan tanto en puntos reticulares como en huecos.

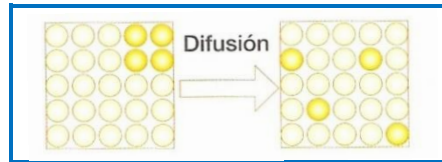


En un metal puro la existencia tanto de átomos intersticiales como de lagunas tiene lugar de forma espontánea; es decir, una estructura con este tipo de imperfecciones posee mayor estabilidad que una red perfectamente ordenada. Por otra parte, al aumentar la temperatura de un sólido cristalino se incrementa su agitación térmica y la concentración de átomos intersticiales y de lagunas se hace mayor. Así, la concentración de lagunas en el cobre es de 10^{-13} % a temperatura ambiente y de 0,1% en las proximidades de su punto de fusión.

Además, estas imperfecciones son las causantes de los efectos de difusión en los sólidos cristalinos, ya que su presencia facilita los movimientos de los átomos en el interior del material.

3.1.1. Difusión

La difusión es un fenómeno de gran importancia en los sólidos, puesto que el movimiento de los átomos a través de la estructura cristalina regula un gran número de procesos metalúrgicos, entre los que se encuentran los tratamientos térmicos o superficiales aplicados a metales.



En un sólido la agitación térmica de los átomos puede provocar que estos se desplacen desde su posición de equilibrio hasta otras posiciones próximas. Este tipo de movimientos se designa con el nombre de difusión. Consideremos, por ejemplo, un sólido en el que exista una zona perfectamente delimitada en la que únicamente hay átomos marcados mediante un método radiactivo; al cabo de cierto tiempo todo el volumen del sólido va a contener la misma concentración de átomos marcados.

La fuerza impulsora de la difusión es la diferencia de concentraciones existente entre las distintas partes de un sólido, de tal forma que los átomos se moverán en su interior con el fin de equilibrar esta diferencia de concentraciones.

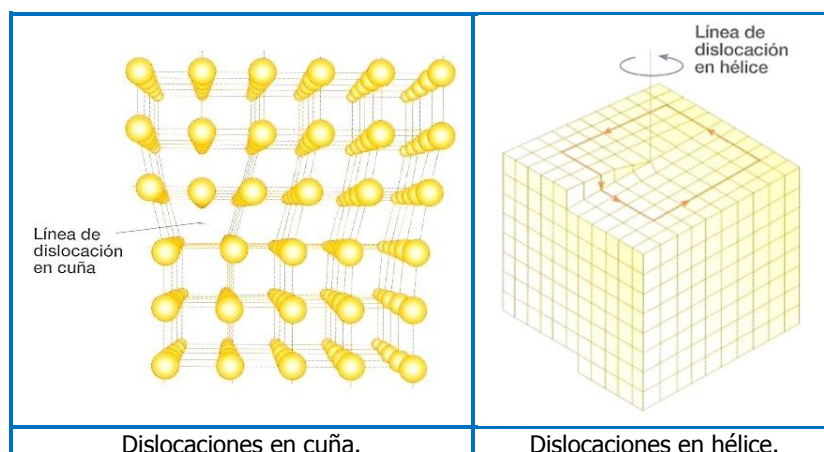
Al aumentar la temperatura e incrementarse la agitación térmica de los átomos, la difusión se produce más fácilmente. En el interior de un sólido la difusión también se ve favorecida con la presencia de lugares vacantes, puesto que los átomos contiguos a uno de estos lugares necesitan una energía mucho menor para saltar a esa posición de la red cristalina que la que precisarían para intercambiar su posición con otro átomo vecino. De este modo, la difusión se produce por movimientos de átomos hacia lugares vacantes en el interior de un sólido.

Los átomos intersticiales de una red cristalina también se mueven a lo largo de la estructura ocupando los huecos existentes en ella. Para que este mecanismo de difusión sea efectivo, el tamaño de los átomos que se difunden debe ser pequeño en comparación con el de los átomos de la red original; así, el carbono puede difundirse intersticialmente en el hierro.

3.2. Defectos atómicos lineales

La longitud de un defecto atómico lineal es varios órdenes de magnitud mayor que su anchura. Los defectos lineales más importantes son las **dislocaciones**, que dan lugar a una distorsión de la red cristalina en torno a una línea. Las dislocaciones pueden ser de dos tipos:

- En cuña, que se puede considerar como un semiplano "extra" en la red cristalina.
- En hélice, en la que los planos perpendiculares al defecto lineal se enrollan a su alrededor.



Desde un punto de vista energético, la existencia de dislocaciones en una red cristalina carece de justificación; es decir, la energía de una red cristalina con defectos lineales es mayor que si no los tuviera. Por consiguiente, su existencia ha de deberse a factores ajenos al equilibrio reticular, entre los que se pueden citar:

- Tensiones de origen térmico.
- Deformación en frío.
- Existencia de átomos extraños en la red.

Los defectos lineales no pueden terminar en un punto interno del cristal; o bien se cierran sobre sí mismos, o terminan en la superficie del cristal o intersectan con otro defecto lineal. De este modo, los defectos lineales forman una estructura lineal tridimensional, llegando a alcanzar una longitud de defectos lineales por unidad de volumen en torno a 10^{12} cm/cm³ en metales fuertemente deformados en frío.

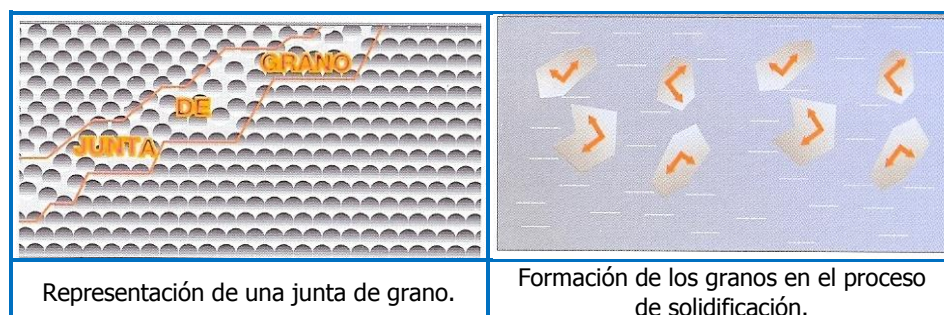
La presencia de dislocaciones en un sólido cristalino disminuye su resistencia mecánica teórica -en concreto, el cociente entre su límite elástico y su módulo de elasticidad longitudinal, calculado a partir de la separación del enlace metálico- de forma considerable.

Por otra parte, los movimientos de las dislocaciones son los causantes de la deformación plástica en las aleaciones metálicas, siendo esta la característica primordial del comportamiento mecánico de los metales y la causa fundamental que explica su gran utilización como materiales estructurales, en virtud de su fácil conformado mediante procesos de laminación, forja, etcétera.

3.3. Defectos atómicos superficiales

Los defectos superficiales tienen una profundidad pequeña, mientras que su anchura y longitud pueden ser mayores en varios órdenes de magnitud. Los defectos superficiales más importantes son los **defectos de apilamiento** y los **límites de grano**. Conforme se ha mencionado con anterioridad, en las redes cristalinas FCC la secuencia de planos densamente empaquetados se produce de acuerdo con la sucesión ABCABCABC...; sin embargo, puede suceder que se produzca un defecto en un plano de apilamiento y la secuencia sea, por ejemplo, ABCBCABC... La secuencia BCBC es típica de una estructura HCP y, por tanto, el defecto de apilamiento en el caso considerado significa una lámina delgada de red HCP en una estructura FCC.

Se ha descrito la estructura de un material cristalino como una red tridimensional ordenada; sin embargo, la estructura de la mayor parte de los metales utilizados con fines industriales está constituida por múltiples zonas ordenadas, pero sin que las direcciones de sus ejes cristalográficos coincidan. A estas zonas se las denomina **cristales** o **granos** y a la zona límite entre dos de ellos (imperfección a nivel superficial) se la conoce con el nombre de **junta de grano**.



Al igual que en el caso de los defectos lineales, la existencia de granos dentro de un metal no se justifica desde el punto de vista energético; su formación se debe realmente al proceso de solidificación del metal.

En efecto, cuando se enfría un metal en estado líquido llega un momento en que los átomos empiezan a ordenarse en el espacio; es decir, el material comienza a cristalizar. Este comienzo de cristalización se produce simultáneamente en varios puntos dentro del volumen del material, y de ahí que, una vez concluida la cristalización, existan granos (zonas ordenadas) separados por juntas de grano (zonas desordenadas).

La microestructura de los materiales y de las aleaciones metálicas depende fundamentalmente de tres factores:

- Tamaño de grano.
- Forma del grano.
- Orientación del grano.

En metales policristalinos el **tamaño de grano** es de suma importancia, ya que las juntas de grano consiguen un efecto endurecedor al restringir el movimiento de las dislocaciones y, por tanto, cuanto menor sea el tamaño de grano mayor será la resistencia del material.

La **forma de los granos** en un metal suele ser equiaxial; es decir, no existe ninguna dimensión que predomine sobre las demás; aunque si el material se ha deformado en frío -por ejemplo, por laminación-, los granos pueden adoptar formas alargadas.

La **orientación de los granos** es, por lo general, aleatoria, originándose así **materiales isótropos** (con las mismas propiedades en todas direcciones). En ocasiones, debido a procesos de deformación plástica (laminación, estirado, extrusión...) se produce una orientación preferente en los granos, que da lugar en algunos casos a un **material anisótropo** de utilidad (por ejemplo, chapas para la fabricación de núcleos magnéticos en bobinas y transformadores eléctricos).

4. SOLUCIONES SÓLIDAS

Son muy pocos los metales que se utilizan de forma pura o casi pura, pues la mayoría de ellos se mezclan con otros metales o no metales para conseguir materiales, llamados **aleaciones**, de mayor dureza, resistencia mecánica, resistencia a la corrosión u otras propiedades.

Aleación metálica -o simplemente **aleación**- es una mezcla de dos o más metales o de un algún metal y uno o varios no metales.

Toda aleación debe cumplir dos condiciones:

- Los elementos que se mezclan deben ser totalmente miscibles en estado líquido, para que al solidificar se origine un producto homogéneo.
- El producto obtenido debe poseer carácter metálico; es decir, su estructura interna ha de ser igual que la de los metales.

En las aleaciones las concentraciones de los elementos se suelen expresar en tanto por ciento en masa, aunque también es frecuente el uso de concentraciones volumétricas y atómicas.

Las aleaciones utilizadas con fines industriales pueden ser relativamente simples -como el latón, que tiene el 70% de cobre y 30% de cinc- o complejas como las aleaciones a base de níquel utilizadas en motores a reacción, en cuya composición intervienen unos diez elementos químicos.

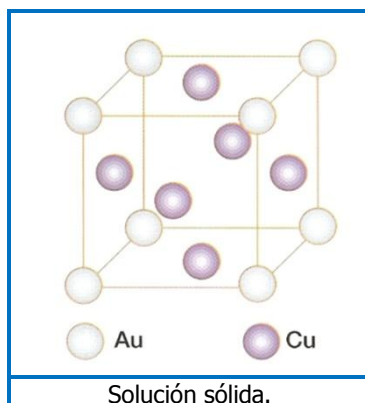
Quando se mezclan metales que cristalizan según la misma red tridimensional, se denomina **disolvente** al que interviene en mayor proporción y **soluto** al que lo hace en proporción menor. Quando los metales cristalizan en distinta red, se designa como **disolvente** al metal cuya estructura cristalina es la misma que la de la aleación, aunque su proporción sea menor.

Las aleaciones más sencillas son las denominadas **soluciones sólidas**, que pueden ser de dos tipos diferentes:

- De **sustitución**, cuando algunos átomos de la red cristalina del metal se encuentran sustituidos por átomos de otro metal diferente.
- De **inserción**, cuando en los espacios interatómicos de la red cristalina de un metal se introducen átomos extraños (generalmente de un no metal).

4.1. Soluciones sólidas de sustitución

Las soluciones sólidas de sustitución se caracterizan porque los átomos de soluto sustituyen en algunos nudos de la red cristalina a los átomos del metal disolvente.



Para que dos metales A y B sean totalmente solubles en estado sólido, es decir, en cualesquiera proporciones de A y B, se deben cumplir varias condiciones:

- Ambos metales han de cristalizar en el mismo sistema. Si, por ejemplo, A cristalizara en el sistema cúbico centrado en las caras y B en el hexagonal compacto, existiría la posibilidad de una disolución de átomos de B en la red cristalina de A (solución sólida α), pero solo hasta una determinada proporción de átomos de B. De forma análoga, también existiría la posibilidad de una disolución de átomos de A en la red cristalina de B (solución sólida β), pero solo hasta que la proporción de A alcance un cierto valor. Estos límites de solubilidad de B en A y de A en B reciben el nombre de **límites de saturación** y, por regla general, serán diferentes.
- Los metales A y B deben tener la misma valencia, para que el número de electrones cedidos por un átomo de cada uno de ellos a la nube electrónica sea el mismo.
- Los dos metales han de poseer una electronegatividad semejante, pues si los dos elementos constituyentes de la disolución sólida poseyesen electronegatividades muy diferentes, tenderían a formar compuestos de carácter no metálico.
- Los diámetros atómicos de los metales no deben diferir en más de un 15%.

Para que dos metales A y B sean solubles en estado sólido de forma ilimitada se deben cumplir las anteriores condiciones, aunque el hecho de que se cumplan no significa que ambos metales sean ilimitadamente solubles.

Así, el cobre es capaz de formar soluciones sólidas de sustitución de forma ilimitada con el níquel y el oro; y el oro y la plata también, aunque la mayor parte de los metales forman únicamente soluciones sólidas de solubilidad parcial.

4.2. Soluciones sólidas de inserción

En las soluciones sólidas de inserción los átomos de soluto se insertan en los huecos o intersticios existentes en la red cristalina del disolvente. Se suelen formar soluciones sólidas de este tipo cuando la diferencia de tamaños entre disolvente y soluto es muy grande. La magnitud de los huecos y, por tanto, el tamaño del soluto dependen en gran medida del sistema cristalino del metal disolvente.

El elemento que suele actuar de soluto en este tipo de soluciones sólidas es un no metal de pequeño tamaño -por regla general, carbono, nitrógeno, oxígeno o hidrógeno-.

Los metales que actúan de disolventes suelen ser metales de transición, como, por ejemplo, cromo, manganeso, hierro, cobalto, níquel, etc.

Un ejemplo de solución sólida intersticial es la que forma el carbono en el hierro γ (FCC). El radio atómico del hierro γ es 0,129 nm y el del carbono 0,075 nm. A pesar de esta disparidad de tamaños, solo es posible disolver intersticialmente un máximo de 2,08% de carbono a 1.148 °C, ya que en la red FCC el radio del mayor hueco es menor que el radio atómico del carbono y, por lo tanto, en los puntos de inserción de los átomos de carbono la red se encontrará bastante distorsionada.

5. MECANISMOS DE ENDURECIMIENTO EN METALES

El continuo desarrollo tecnológico demanda materiales cada vez más duros y resistentes, capaces de soportar sollicitaciones extremas. La resistencia mecánica o la dureza de un metal dependen de la mayor o menor facilidad con que se desplazan sus dislocaciones bajo los efectos de una fuerza exterior, de manera que cuanto menor sea la movilidad de las dislocaciones mayor será la resistencia mecánica del metal.

Entre los mecanismos que se utilizan para endurecer las aleaciones metálicas se pueden citar los siguientes:

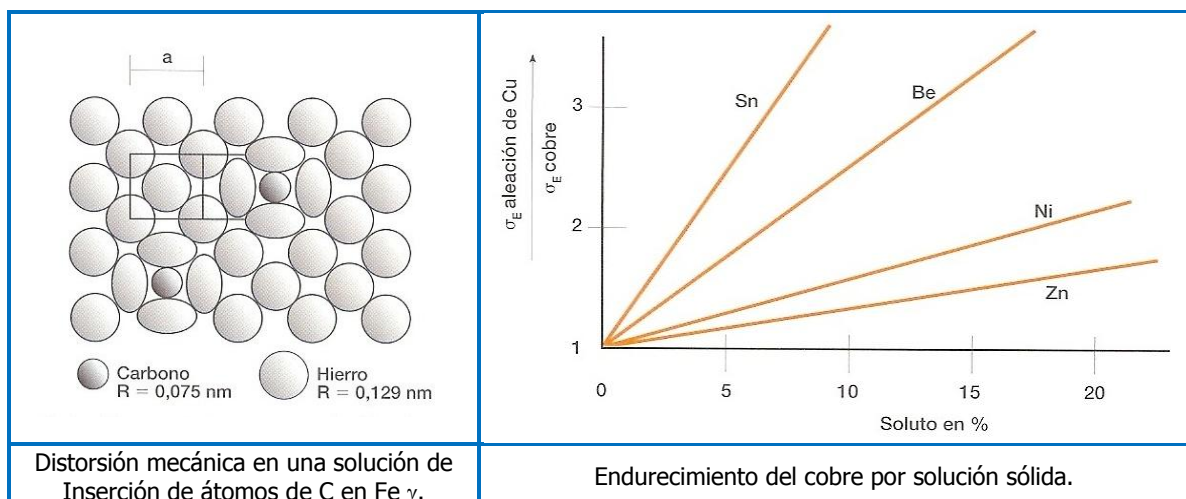
- **Endurecimiento por deformación en frío** (a temperatura ambiente). Como se comentó, la deformación plástica origina un endurecimiento en los materiales a causa del incremento de la densidad de dislocaciones, con lo que las interacciones entre ellas harán disminuir su facilidad de movimiento. Los materiales sometidos a un proceso de deformación en frío se encuentran en un estado denominado **agrio** o con **acritud**, caracterizado por una alta resistencia mecánica, baja ductilidad y extremada fragilidad. Es frecuente que un metal que haya experimentado una deformación en frío se someta posteriormente a un tratamiento térmico, denominado **recocido**, para devolverle su plasticidad.

- **Endurecimiento por afino de grano**. Las juntas de grano actúan a modo de barreras impidiendo el movimiento de las dislocaciones y disminuyendo su recorrido medio. En una aleación metálica cuanto más pequeño sea el grano mayor será la longitud de juntas de grano que se opondrán al movimiento de las dislocaciones y, por lo tanto, mayor será la resistencia del material. Existe una relación experimental entre el límite elástico de un material (σ_E) y el tamaño medio de sus granos (d):

$$\sigma_E = \sigma_0 + \frac{K}{\sqrt{d}}$$

siendo σ_0 y K constantes dependientes del material y de la temperatura. Cuanto menor sea el tamaño medio del grano mayor será el límite elástico del material. Conforme se describirá posteriormente, el tamaño de grano en un metal dependerá de las características del proceso de solidificación.

- **Endurecimiento por solución sólida**. Las soluciones sólidas, tanto de sustitución como de inserción, se caracterizan por una dureza mayor que la del metal original.



En la figura anterior, se representa gráficamente el endurecimiento (medido por la relación entre el límite elástico del metal aleado y sin alea) que experimenta el cobre al añadirle pequeños porcentajes de estaño, berilio, níquel y cinc.

Este endurecimiento se explica por la deformación mecánica que se produce al no coincidir exactamente los tamaños de los átomos de disolvente y de soluto en las soluciones de sustitución, o como consecuencia del pequeño tamaño de los huecos intersticiales en las soluciones sólidas de inserción. En estas últimas, además del efecto endurecedor debido a la distorsión mecánica producida en la red, hay que tener en cuenta que los pequeños átomos de soluto son atraídos por las dislocaciones, haciendo que estas se estabilicen; y por este motivo, para que se produzca su movimiento será necesario aplicar una fuerza exterior de mayor magnitud.



Propiedades justificadas por la estructura cristalina:

- Densidad
- Módulo de Elasticidad
- Dilatación térmica
- Punto de fusión
- Conductividad térmica
- Calor específico
- Resistividad eléctrica
- Propiedades magnéticas

RED CÚBICA CENTRADA EN EL CUERPO (CC-BCC)	RED CÚBICA CENTRADA EN LAS CARAS (CCC-FCC).	RED HEXAGONAL COMPACTA (HC-HCP).

6. ACTIVIDADES DE SÍNTESIS

1. Define celda unidad. ¿Cuál es la diferencia entre una celda primitiva y una no primitiva?
2. ¿Existe alguna diferencia entre una red cristalina simple y otra compleja?
3. Calcula el cambio teórico de volumen asociado a una transformación alotrópica en un metal puro desde una red FCC a una red BCC. Resultado: 8,9%
4. Un metal cristaliza en la red cúbica centrada en el cuerpo. Si su radio atómico es 1,24 nm, ¿cuántos átomos existirán en 1 cm³? Resultado: $8,5 \cdot 10^{19}$ átomos
5. Átomos de dos elementos diferentes, A y B, se empaquetan en una red FCC de forma que los átomos de los vértices son de A y los de los centros de las caras de B. ¿Cuál es la fórmula más sencilla del compuesto formado por A y B? Resultado: AB₃
6. Considerando los átomos de oro como esferas macizas y rígidas de 1,44 Å de radio, que en estado sólido se empaquetan íntimamente en una red FCC, calcula la densidad del oro. La masa atómica del oro es 197,0 (g/mol). Resultado: $\rho = 19,4 \text{ g/cm}^3$
7. Calcula el tanto por ciento de espacio vacío en una red hexagonal compacta. Resultado: 25,95%
8. La estructura metálica del magnesio consiste en una red hexagonal compacta (HCP). La distancia Mg-Mg, determinada por métodos de rayos X, es de 3,2 Å. Calcula la densidad del magnesio metálico. Resultado: $\rho = 1,74 \text{ g/cm}^3$
9. La densidad del wolframio es 19,3 g/cm³ y su masa atómica, 183,9. Calcula el radio de los átomos de wolframio, sabiendo que en estado sólido se empaqueta en una red BCC. Resultado: $R = 1,37 \text{ Å}$
10. ¿Cuántas clases de defectos atómicos pueden existir en una estructura cristalina?
11. Explica por qué la difusión se ve facilitada por los defectos atómicos puntuales.
12. Las propiedades de los materiales metálicos, ¿serán las mismas sea cual fuere su forma de solidificación?
13. ¿Qué es un material isótropo?
14. En una solución sólida de inserción formada por hierro γ y carbono, ¿cuál será el disolvente y cuál el soluto?
15. ¿Por qué la deformación en frío endurece un material metálico? ¿Tiene alguna contrapartida?
16. En las soluciones sólidas de sustitución, ¿a qué se llaman límites de saturación?
17. Se sabe que el diámetro medio de grano de un determinado material es 10 μm y su límite elástico, 10,32 MPa. Manteniendo constante la temperatura, si el tamaño de grano se reduce hasta 5 μm , su límite elástico pasa a ser de 10,45 MPa. Calcular los valores de K y σ_0 . Resultado: $K = 10^{-3} \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$; $\sigma_0 = 10 \text{ MPa}$