

Tipos de Materiales

En la ciencia de materiales existen diversos casos de estudio y sobre los que se puede enfocar un especialista. Cada uno de estos tipos de materiales tiene propiedades especiales que les permite ser clasificados como tales.

Materiales ferrosos: aceros y hierros colados o de fundición.

Materiales no ferrosos: Metales y aleaciones que no contienen hierro.

Cerámicas y vidrios: Son compuestos inorgánicos no metálicos de carbono, oxígeno, nitrógeno, silicio y/o boro, unidos de forma iónica. Los vidrios tienen orden de corto alcance y son amorfos.

Polímeros: Es un material puro que se considera el producto macromolecular de cadena larga resultante del proceso de polimerización. En la manufactura son líquidos y fácilmente moldeables.

Compósitos: Son el resultado de la combinación macroscópica de materiales metálicos, cerámicos o poliméricos que tienen una interfase identificable entre ellos. Se constituyen por una matriz y un material de relleno o refuerzo.

Descripción General de los Tipos de Materiales

Metales

Los materiales más comúnmente elegidos para aplicaciones de ingeniería son los metales. Sus propiedades se deben a su estructura atómica y tipo de enlace, además de la posibilidad de tratamiento térmico para conseguir un comportamiento mecánico deseable.

La clasificación del material es de acuerdo con la Norma E 527 de la ASTM y del UNS, aunque usualmente se usa la denominación metales Ferrosos y No Ferrosos para referirse a este grupo de materiales.

Los metales ferrosos son fundamentalmente materiales de hierro que tienen agregado carbono, de ahí su importancia.

Metales ferrosos

Aceros: aleaciones con menos de 2% de C

Hierros colados o de fundición: Aleaciones con más de 2% de C

En el hierro colado, la forma predominante del carbono es grafito.

En el caso del acero, el carbono se combina con el hierro formando una solución sólida, en diferentes tipos de fases, como por ejemplo carburo de hierro o cementita.

Los depósitos de los cuales proviene el hierro no lo producen puro, sino que viene como una combinación de hierro con otros elementos, tales como azufre, carbono, carbonatos de diversos minerales, etc.

Estas impurezas le dan propiedades indeseadas al hierro, por lo que se le debe dar un tratamiento adecuado.

El azufre, por ejemplo, lo vuelve quebradizo al combinarse debido a la formación de líquido, por lo que para eliminarlo se le debe agregar manganeso durante el proceso de fundición.

ACEROS

La clasificación de los aceros se basa en su composición principalmente, además de sus propiedades mecánicas. Otras clasificaciones son en base a sus métodos de acabado o por tamaño y forma.

Clasificación en base a su composición:

Principalmente en base a su contenido de carbono y otros contenidos de aleantes: Bajo carbono, Carbono medio y Alto carbono

Contenido de carbono	Contenido de aleación
Bajo carbono (<0.25%)	Carbono simples, sin aleantes, excepto Mn hasta un 1.65%
Carbono medio, 0.25 – 0.55%	Baja aleación, contenido total: <5%
Alto carbono, >0.55% (aceros para herramientas e inoxidables)	Alta aleación, contenido total: >5%

Clasificación de los aceros en base a su resistencia:

Esta clasificación se realiza en base a las propiedades de los aceros al carbono simples con baja fluencia; son los más comunes y fáciles de obtener.

La microestructura predominante en este tipo de materiales es la ferrita-perlita o perlita reducida.

La resistencia de los aceros microaleados se debe principalmente al tamaño de grano fino de la ferrita que los compone, además del endurecimiento debido a la precipitación.

Para alcanzar los más altos valores de resistencia a la deformación es necesario tratar el material para obtener estructuras de bainita o de martensita templada y revenida.

Los aceros de alta resistencia son aceros al medio carbono, baja aleación, templados y revenidos.

Aceros inoxidables

Estos aceros se caracterizan principalmente por un contenido del 10.5% en peso de Cr. En la mayoría de aceros inoxidables, el contenido de Cr es del 30% máximo y con contenidos de hierro del 50%. El carbono está entre 0.3 y 1.2%.

Posibles aleantes: Ni, Mo, Cu, Ti, Al, Si, Nb, N, S, Se.

Hay 5 tipos de aceros inoxidables y se basan en la microestructura de la aleación formada en ellos:

1. Aceros ferríticos: Constan principalmente de ferrita con pequeñas cantidades de formadores de austenita (C, N, Ni); contienen entre 10.5 y 30% de Cr.
2. Aceros austeníticos: La presencia de austenita les da excelente ductilidad y tenacidad. El trabajo en frío ocasiona la formación de martensita. Contienen de 16 a 26% de Cr, hasta 35% Ni y hasta 20% Mn.
3. Aceros martensíticos: Se obtiene martensita por enfriamiento rápido de la austenita. Hasta 14% de Cr, bajo carbono
4. Aceros dúplex: cantidades 50% de austenita y ferrita. 22-26% Cr.

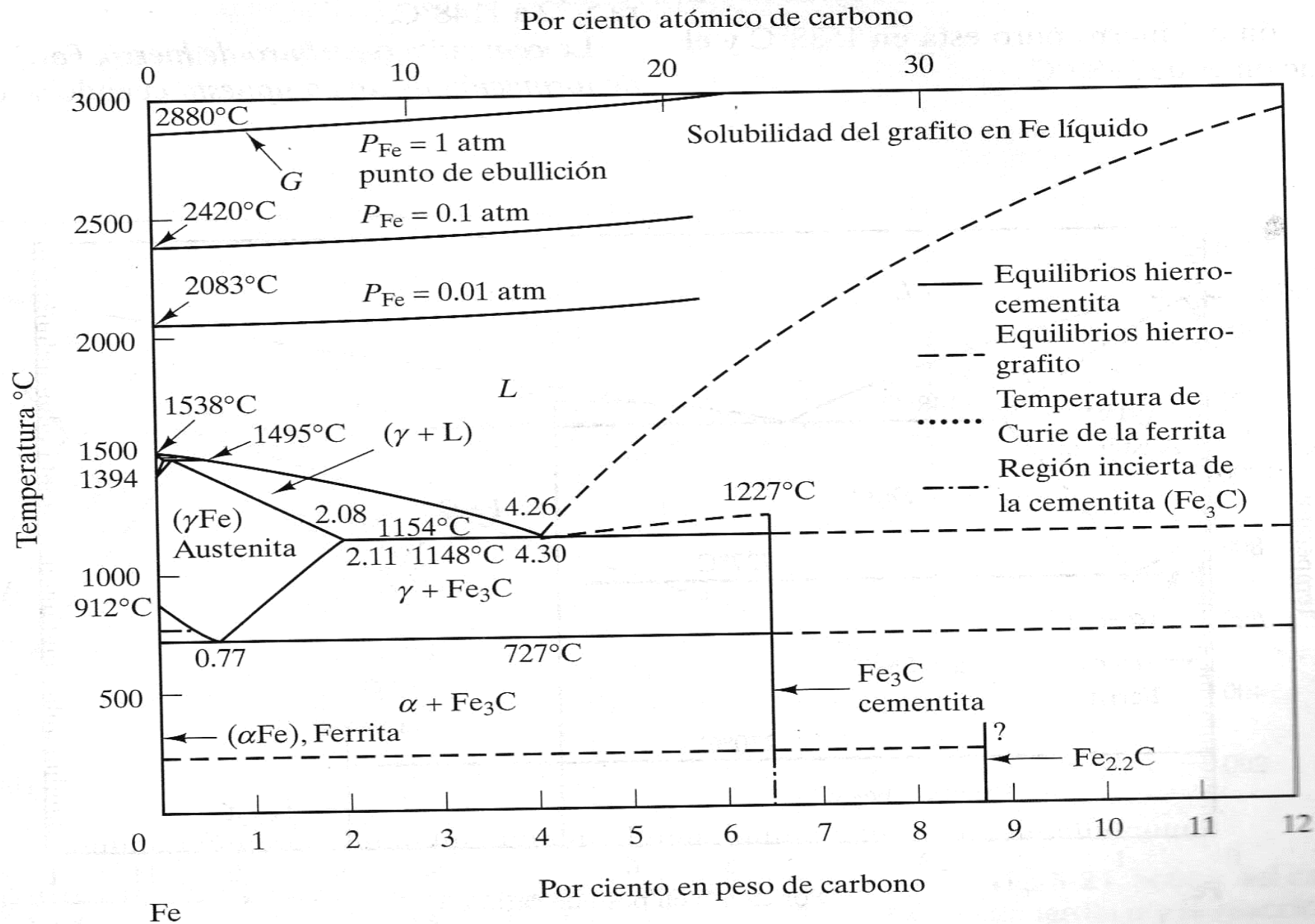


Fig. 5-18 Sistemas hierro-carbono.

Tipo de hierro	Carbono	Silicio	Manganeso	Azufre	Fósforo
Blanco	1.8-3.6	0.5-1.9	0.25-0.8	0.06-0.2	0.06-0.2
Maleable	2.2-2.9	0.9-1.9	0.15-1.2	0.02-0.2	0.02-0.2
Gris	2.5-4.0	1.0-3.0	0.2-1.0	0.02-0.25	0.02-1.0
Dúctil	3-4	1.8-2.8	0.1-1.0	0.01-0.03	0.01-0.1
Con grafito	2.5-4.0	1-3	0.2-1.0	0.01-0.03	0.01-0.1

Metales No Ferrosos

Los otros dos metales estructurales que son usados extensamente son el aluminio y el titanio.

Otros materiales se aplican en diversos segmentos, como el eléctrico para el cobre, y el de la corrosión, para el níquel.

Existen también denominaciones para estas aleaciones del tipo *recocido*, *endurecido por deformación* o *fabricado tal cual*.

Cerámicos y Vidrios

Son compuestos inorgánicos no metálicos de C, O, N, B, Si unidos de forma predominantemente iónica. Tienen puntos de fusión elevados, gran dureza y resistencia mecánica y elevada fragilidad. Las cerámicas avanzadas cuentan con propiedades eléctricas altas. La mayor parte de su uso radica en procesos de alta temperatura, refractarios y como revestimiento.

Las cerámicas tradicionales se elaboran con arcilla o minerales no arcillosos, principalmente óxidos. Los productos de este tipo son: refractarios, cemento, cerámicas blancas, esmaltes, etc.

Las cerámicas avanzadas se fabrican con un alto grado de pureza, dadas sus elevadas propiedades mecánicas, ópticas, eléctricas y/o magnéticas. Como ejemplos están los carburos, nitruros, boruros, óxidos puros, cerámicas magnéticas y superconductoras, ferroeléctricas, piezoeléctricas, etc.

Los vidrios también se clasifican como tradicionales y avanzados.

Los vidrios tradicionales se obtienen directamente por fusión de silicatos. Debido a esto, solamente presentan orden de corto alcance, son amorfos y se dice que carecen de estructura cristalina. Económicamente, la mayor producción de vidrios de este tipo está dedicada a los vidrios de silicato sódico-cálcico, para la producción de ventanas y botellas.

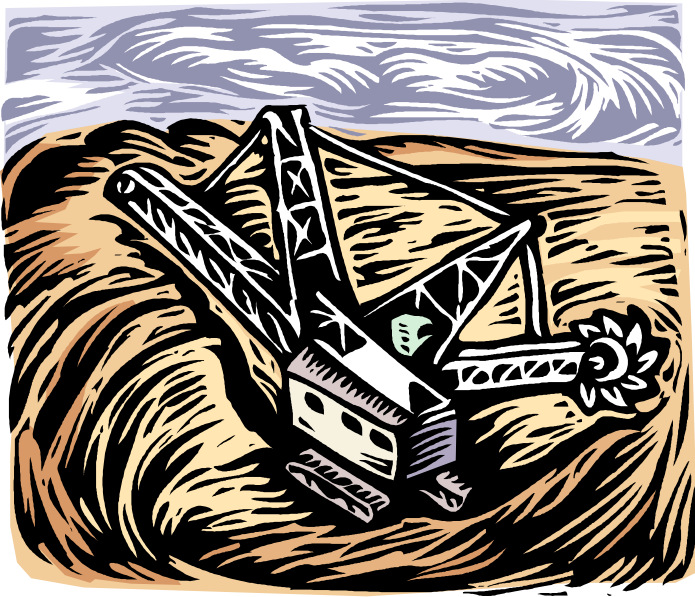
Los vidrios avanzados presentan propiedades importantes como transparencia óptica, resistencia eléctrica y resistencia a la corrosión, propiedades magnéticas, etc. Ejemplos: fibras de sílice, vidrios diferentes al silicato (halogenuros, calcogenuros, metálicos),

Cuando un vidrio es tratado térmicamente para inducir el crecimiento de regiones cristalinas, es llamado vitrocerámico o cerámica vítrea.

Polímeros

Un polímero es un material puro que es el producto macromolecular del proceso de polimerización. Estas cadenas pueden contener combinaciones de azufre, carbono, hidrógeno, oxígeno, nitrógeno, cloro y flúor. Durante su manufactura son líquidos y fácilmente moldeables a su estado de producto terminado. Cuando se le agregan aditivos, el resultado es conocido como resina o plástico. Por ser del tipo eminentemente orgánico, el enlace que prevalece en ellos es el covalente.

MATERIAS PRIMAS



Las materias primas es un tema importante ya que de ellas se parte en la industria para obtener el resultado final por medio de un proceso térmico o mecánico en las industrias de la metalurgia y la cerámica, y algo similar ocurre con los compósitos. Es diferente el caso de los polímeros, ya que la gran mayoría de ellos son sintéticos, aunque existen algunos naturales.

Los metales y los cerámicos comparten un origen común: la tierra y el suelo. Los metales son extraídos directamente de las minas y pasan por un proceso de purificación. Las cerámicas, por su parte, son extraídas de canteras y minas y el proceso de purificación que se les da a las materias primas es prácticamente nulo.



MATERIAS PRIMAS EN LA INDUSTRIA CERÁMICA

En la industria cerámica, las propiedades de las materias primas tienen una fuerte influencia en el procesado y naturaleza del producto final. Algunos factores importantes de las materias primas son: composición química y mineralógica, pureza, contenido de humedad, distribución del tamaño de partícula, tamaño de partícula promedio, área superficial del polvo, densidad de la partícula, forma de la partícula y capacidad de intercambio químico en el caso de los materiales arcillosos.



Arcillas

En la industria, la palabra “arcilla” se utiliza para definir varios tipos diferentes de material.

Muchas veces se refiere a un grupo particular de minerales de arcilla pura, que tienen una composición definida y una estructura cristalina característica.

En otras ocasiones, se refiere a una mezcla natural o manipulada de minerales que contiene un mineral arcilloso como parte de la mezcla y que se vuelve moldeable al agregarle agua.

Los reales minerales de arcilla se encuentran en grandes depósitos en la naturaleza, los cuales se explotan comercialmente en todo el mundo. Estos minerales son silicatos de alúmina hidratados, formados por la alteración y resquebrajamiento de rocas ígneas.

Las fuentes más importantes de arcilla son las rocas de feldespato o de granito, que son una mezcla de feldespato, cuarzo y mica.

La alteración gradual de las rocas primarias para formar la arcilla ha tomado millones de años, por la acción del calor en el interior de la Tierra, las altas presiones de gases y agua. Por ello, en ocasiones se encuentran los depósitos de arcilla mezclados con restos de las rocas primarias; tales depósitos son llamados depósitos primarios o residuales de arcilla.

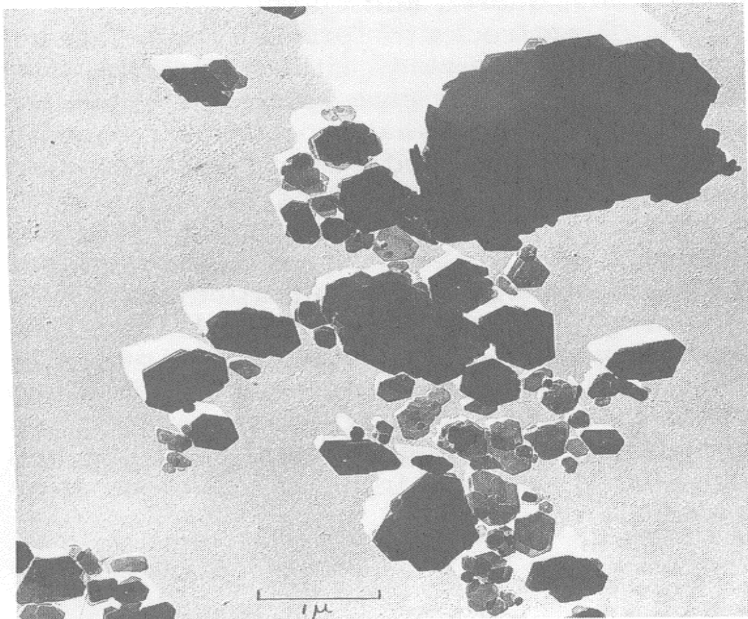
La acción de la tierra y el agua ha purificado parcialmente los depósitos de arcilla. Estas partículas finas han sido transportadas y lavadas en las corrientes de los ríos para depositarse en mantos acuíferos de lagos o cercanas a los mares. Estos depósitos son llamados depósitos de arcilla secundaria o sedimentaria.

Estos depósitos contienen también algunas impurezas minerales finas, así como restos orgánicos como resultado de la vegetación que arrastran.

Componentes de la arcilla

El mineral arcilloso más abundante es la **caolinita**, que es un silicato de aluminio hidratado $[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4]$. Un mineral en bruto que consiste predominantemente de caolinita se conoce como **caolín**.

Los depósitos secundarios de mejor calidad se hallan en el sureste de EU, en Cornwall, Inglaterra. Y por supuesto, en China, por lo que a este mineral se le conoce como “arcilla china”.



La propiedad más importante del caolín es que al agregarle agua, se vuelve *plástica*: la pasta resultante puede ser moldeada, manteniendo su nueva forma.

Esta plasticidad es una compleja función del tamaño de partícula, forma de la partícula y contenido de impurezas. Los caolines procedentes de diferentes depósitos pueden variar tanto en tamaño de partícula como en contenido químico y mineralógico, por lo que el cambio de uno por otro en un proceso se debe analizar con cuidado, dando lugar a una *reformulación*, si se desea usar esta materia prima

El caolín es un ingrediente primordial en muchos productos cerámicos tradicionales debido a sus propiedades de quemado y plastificación.

La **mullita** es producto de la descomposición térmica del caolín y forma parte importante de las cerámicas quemadas arcillosas, debido a sus propiedades mecánicas y de bajo encogimiento.

Los **caolines esféricos o *ball clays*** son arcillas con una elevada plasticidad y adherencia al mezclarse con agua, debido a tamaños de grano particularmente finos. Esta propiedad les hace útiles como agregados a otros caolines menos plásticos. Estos minerales son oscuros debido a la presencia de material orgánico fino.

La alta plasticidad se logra añadiendo grandes cantidades de agua a costa de un elevado encogimiento durante el quemado y secado.

La **montmorilonita** es otro mineral importante relacionado más con la mica estructuralmente. Tiene una fórmula $\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ aunque tiene cantidades importantes de hierro, magnesio y potasio en su estructura.

La **pirofilita** tiene la misma fórmula química que la montmorilonita, pero sin impurezas atómicas en su estructura. Se utiliza principalmente en la industria del azulejo.

La estructura de la montmorilonita es del tipo de capas intercaladas por moléculas de agua, lo que produce el deslizamiento entre ellas. Se ocasiona una expansión del polvo seco por la absorción de agua.

Bentonita: vidrio volcánico formado por el rozamiento de las capas de la tierra y por las inclemencias del tiempo en forma de polvo de tamaño de grano muy fino. Su principal constituyente es la montmorilonita. Si se mezcla con agua es altamente adherente, por lo que se utiliza para mejorar la maleabilidad de las formulaciones.

Ilita es otro de los minerales relacionados a la mica y es un constituyente común de muchas arcillas utilizadas en el sector estructural.

Pizarra se denomina a los depósitos de mezclas de arcillas comprimidas de manera natural, en combinación con arena y otros minerales. Son plásticas gracias al contenido de arcilla y se vuelven rojas-cafés al quemado debido al contenido de hierro. El contenido de yeso ($\text{CaSO}_4(\text{OH})_x$) y sus efectos son contrarrestados por la adición de sales de bario.

Otro tipo de arcillas son las **arcillas de quemado**, que son depósitos principalmente de caolinita, aunque con algún contenido de otros minerales como diásporo, que aumentan el contenido total de alúmina (Al_2O_3). Son más o menos plásticas y se usan principalmente para la producción de refractarios.

Talco: es un mineral de silicato de magnesio hidratado ($\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$) de tipo arcilloso y con estructura similar a la de la pirofilita. Se le llama así probablemente debido a su textura suave y polvosa. Se utiliza enormemente en la fabricación de porcelanas, azulejos, objetos de ornato y en aislantes eléctricos de baja pérdida. Igualmente se usa en la porcelana de baja expansión térmica con contenidos de cordierita.

Materiales fundentes.

Un fundente es un material que disminuye la temperatura necesaria de quemado de un cerámico al reaccionar con otros materiales presentes, formando una fracción de vidrio fundido.

Los más notorios e importantes fundentes son compuestos que contienen metales alcalinos (Li, Na, K, Rb, Cs), alcalino térreos (Ca, Mg, Sr, Ba), óxido de boro, óxidos de plomo o fluoruros.

Los **feldespatos** son de este tipo de materiales. Forman vidrio a temperaturas moderadas. Los más importantes son aluminosilicatos de sodio, potasio o calcio. Los feldespatos puros conocidos son la **albita** ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$), la **ortoclasa** (KAlSi_3O_8) y la **anortita** ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$). Se hallan a menudo juntos en la naturaleza.

De hecho, la albita y la anortita forman una solución sólida completa, conocida en términos minerales como la familia de feldespatos **plagioclasia**. Por su parte, la región de solución sólida es muy pequeña entre anortita y ortoclasa.

De gran importancia para la industria cerámica tradicional es la mezcla de albita y ortoclasa, de modo que se especifica por la relación soda a potasa ($\text{Na}_2\text{O}:\text{K}_2\text{O}$).

Los feldespatos, por sus características de grano fino y composición, se separan de las impurezas minerales por medio de flotación química y separación magnética.

Nefelina-sienita: es un material fundente compuesto de 75% de feldespatos de sodio y potasio y 25% del mineral **nefelina** ($\text{NaAlSi}_2\text{O}_4$).

La **soda ash** es otro material fundente de fórmula $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, siendo el precursor para la formación de soda u óxido de sodio (Na_2O), material fundente usado en la producción de vidrio plano.

El bórax es un mineral de borato de sodio hidratado ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$). $10\text{H}_2\text{O}$. Este mineral se descompone durante el proceso para producir dos fundentes, soda y óxido de boro, por lo que es un potente aditivo al proceso. Se utiliza en la industria del vidrio, esmaltes y porcelanas.

Por su parte, los **óxidos de plomo** se usan en la industria del vidrio para producir los llamados “cristales” transparentes. Los principales óxidos de plomo son el litargio (PbO), el plomo rojo (Pb_3O_4) y el plomo blanco ($2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$). Sin embargo, éstos compuestos son sintéticos y no se hallan en la naturaleza.

Sílica

Se encuentra en varias estructuras en la naturaleza. En su forma de cuarzo (SiO_2) es la segunda materia prima más utilizada, sólo después de las arcillas. Es el constituyente principal de cualquier vidrio comercial, así como forma parte de gran cantidad de formulaciones de esmaltes y porcelanas. Asimismo, es el mineral más común en la superficie de la Tierra, además de hallarse enlazado dentro de la estructura cristalina con gran cantidad de otros minerales.

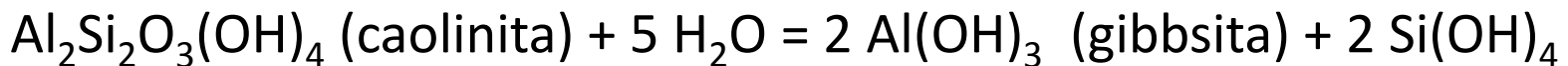
La sílica es ampliamente usada en la industria del vidrio, fabricación de porcelanas y esmaltes, cuerpos refractarios resistentes a fusiones ácidas.

Óxidos Refractarios

En ocasiones se necesitan materiales que resistan muy altas temperaturas y el ataque químico, algo que no se logra con las arcillas por su naturaleza.

Los óxidos que soportan altas temperaturas se usan como aditivos para incrementar la refractariedad de un producto.

Alúmina (Al_2O_3). Se obtiene de la bauxita por el proceso Bayer.



Óxidos refractarios básicos: MgO , Cr_2O_3 , CaO . Usualmente se obtienen de los carbonatos de estos metales. Magnesita (MgCO_3), Lima (CaCO_3), dolomita ($\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$), Cromita (FeCr_2O_4) son los precursores de estos minerales.

Materias primas varias

Se utilizan una gran cantidad de materias primas para la industria de la cerámica:

Grafito

Minerales de Silimanita (Al_2SiO_5): cianita, silimanita, andalucita.

Carburo de Silicio (SiC).

Zirconia y Zircón (ZrO_2 , ZrSiO_4)

Estructuras Posibles

- PVC
- Caolinita ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_3(\text{OH})_4$)
- Nefelina ($\text{NaAlSi}_2\text{O}_4$) o feldespato (KAlSi_3O_8)
- Mullita

Selección de Materiales en la industria del plástico

Se presentan las masas de inyección más usuales en cuanto a materiales termoplásticos.

Acetato de celulosa

Elevada tenacidad, tacto agradable, buen brillo, atrae poco el polvo, estabilidad limitada a la humedad y calor. Se usa en artículos de moda, objetos de uso, revestimientos, juguetes, tacones, accesorios eléctricos, etc. Temperatura de uso: 60-85°C. Estable ante bencina, aceites y grasas. Inestable ante ácidos, álcalis, ésteres, cetonas, éteres, HC clorados, carburantes. Contracción de 0.5 a 0.7%.

Etilcelulosa

Alta tenacidad, aunque al calor se reduce drásticamente. Se usa en bobinas, prensados para volantes, auriculares, correderas para paraguas. Temperatura de uso: 66°C. Inestable frente a ácidos y álcalis concentrados, ésteres, bencina, benzol. Contracción de 0.4 a 0.7%.

Poliestireno (normal)

Gran rigidez, alta dielectricidad, resistente a la humedad, tiende a formar grietas. Se usa en la construcción, piezas aislantes, objetos domésticos, juguetes, bisutería, recipientes. Temperatura de uso: 60-75°C. Inestable ante ésteres, cetonas, éteres, HC clorados, bencol, bencina, carburantes; relativamente ante aceites y grasas animales y vegetales. Contracción entre 0.4 a 0.6%.

Poliestireno (anticalórico).

Alta estabilidad ante el calor y humedad, buenas propiedades dieléctricas. Poca tendencia a formar grietas. Se usa en objetos sometidos a esfuerzos térmicos, artículos electrotécnicos, de moda. Temperatura de uso: 70-95°C. Inestable ante ácidos concentrados, ésteres, cetonas, HC clorados, bencol; relativamente ante álcalis concentrados, alcohol, éter, carburantes. Contracción del 0.5 al 0.6%.

Poliestireno antichoque

Alta rigidez, buenas props. dieléctricas, resistente al choque, duro, tenaz. Poca tendencia a la corrosión. Se usa en cajas de teléfono, radio, TV, puertas de neveras, cajas de instalaciones, interruptores, cubiertos, vasos, juguetes. Temperatura de uso: 60-70°C. Inestable frente a ésteres, cetonas, éter, HC clorados, bencina, carburantes. Contracción del 0.4 al 0.6%.

Masas SAN (estireno-acrilonitrilo)

Dureza, tenacidad, resistencia a desgaste, resistencia al envejecimiento, inocuo. Se usa en cajas y aparatos de oficina y domésticos, radio y TV, aparatos de reproducción de sonido, vajillas. Temperatura de uso: 85°C. Inestabilidad ante ácidos concentrados, HC clorados, ésteres y éteres.

ABS (acrilonitrilo-butadieno-estireno)

Tenacidad, gran resistencia, rigidez y dureza. Estable al envejecimiento, buenas propiedades dieléctricas, inocuo. Se usa en la industria automotriz, cajas y piezas para máquinas de oficina, teléfonos, domésticos, transporte, revestimientos, piezas de radio, TV y magnetófonos, juguetes. Temperatura de uso: 60-80°C. Inestabilidad ante ácidos concentrados, HC clorados, ésteres, cetonas, éteres. Contracción de 0.4 a 0.6%.

Polimetil-metacrilato

Alta resistencia mecánica, dureza superficial, estabilidad a la intemperie, muy transparente, se usa en elementos de construcción con óptica, piezas de moda, vidrios para gafas, teclas, instrumentos musicales. Temperatura de uso: 70-90°C. Inestable ante ácidos y álcalis concentrados, ésteres, cetonas, éteres, HC clorados, bencina, carburantes. Contracción de 0.4 a 0.7%.

Polivinil-carbazol

Gran estabilidad al calor, elevadas propiedades dieléctricas, rígido. Se usa en piezas de aislamiento eléctrico con altas cargas térmicas. Temperatura de uso: 170°C. Inestable frente a benceno. Contracción del 0.6%.

Policarbonato

Alta resistencia mecánica con la temperatura, baja expansión, buenas propiedades dieléctricas, poca absorción de agua. Se usa en piezas de aislamiento para la iluminación, industria eléctrica y automotriz, aparatos esterilizables, cascos de seguridad, lentes, cajas, núcleos de bobinas, recubrimientos. Temperatura de uso: 110-135°C. Inestable ante álcalis concentrados, cetonas, éteres, HC clorados, benceno. Soporta el agua hirviente. Relativa estabilidad ante ácidos concentrados, álcalis. Contracción entre 0.4 y 0.8%.

PVC rígido

Buena resistencia, dureza y tenacidad, resistente a la herrumbre y corrosión, buenas propiedades dieléctricas, poco combustible. Se usa en accesorios y válvulas, piezas de bombas, discos, juntas, aislamiento eléctrico, cubetas de revelado, máquinas de oficina. Temperatura de uso: 60-70°C. Inestable ante éster, cetona, éter, HC clorados, benzol, carburantes. Contracción del 0.4 a 0.5%.

PVC posclorado

Estabilidad de forma hasta 105°C, buena resistencia, dureza, tenacidad, resistente a la herrumbre y corrosión, buenas propiedades dieléctricas, difícilmente combustible. Se usa en tuberías de desagüe, tubos de presión, cuerpos de relleno, cajas eléctricas, válvulas, piezas galvanotécnicas. Temperatura de uso: 80-90°C. Inestable ante éter, benzoles, HC clorados, ésteres, cetonas. Contracción del 0.5 al 0.6%.

PVC flexible

Muy elástico, no se recomienda en alimentos. Se usa en juntas, elementos de amortiguación, juguetes, soportes, mandos, botas, zapatos, suelas. Temperatura de uso: 40-70°C. Inestable frente a alcohol, éster, cetonas, éteres, HC clorados, benzol, bencina, carburantes; relativamente ante ácidos y álcalis concentrados, aceites y grasas. Contracción del 1.5 al 3%.

Poliamida

Gran alargamiento y tenacidad, poca fricción, poco desgaste, buena estabilidad ante el calor, absorbe mucha agua, quebradizo al secarse. Se usa en piezas técnicas, engranajes, cojines, cajas de rodamientos, embragues, cascos, aparatos, médicos. Temperatura de uso: 90-110°C. Inestable ante ácidos, álcalis concentrados, cetonas. Contracción del 1 al 2.5%.

Poliuretano

Alta resistencia, poca contracción, resistente al desgaste, buenas propiedades dieléctricas, poca absorción de agua. Se usa en objetos y piezas técnicas, piezas para lavadora, asilamiento, aspiradoras, cojinetes, engranajes, juguetes, juntas. Temperatura de uso: 88°C. Inestable frente a ácidos concentrados; relativo frente a alcohol, cetonas, HC clorados. Contracción del 0.9 al 1%.

Polietileno de alta densidad.

Alta rigidez, estabilidad al a temperatura y de forma, excelentes propiedades dieléctricas. Se usa en utensilios domésticos, juguetes, recipientes de transporte, botellas, piezas para altas frecuencias, aparatos médicos, cajas. Temperatura de uso: 105°C. Inestable ante HC clorados, benzol, bencina, carburantes; relativo ante ésteres, cetonas, éteres, aceites y grasas.

Polietileno de baja densidad

Alta flexibilidad, buena resistencia térmica, buenas propiedades dieléctricas. Se usa en recipientes domésticos, juguetes, flores, frascos, embalaje, aparatos médicos, piezas para alta frecuencia. Temperatura de uso: 85-95°C. Inestable ante HC clorados, bencina, carburantes; relativo frente a ésteres, cetonas, éteres, aceites y grasas. Contracción del 1.5 al 3%.

Politrifluorocloroetileno (PCTFE)

Alta estabilidad química y térmica, alta resistencia y dureza, buenas propiedades de deslizamiento, buenas propiedades dieléctricas, inocuo, no inflamable. Se usa en piezas para construcción de aparatos, válvulas, llaves, rodamientos, ruedas, juntas, accesorios para aparatos eléctricos. Temperatura de uso: 190-200°C. Muy baja inestabilidad. Contracción del 1 al 2%.

Polipropileno

Gran estabilidad ante el calor, resistencia a la tracción, rigidez, resistente a la corrosión por tensiones, esterilizable, sin absorción de agua, quebradizo por debajo de 0°C. Se usa en recipientes de uso, juguetes, aparatos eléctricos, cascos, tacones. Temperatura de uso: 120-130°C. Inestable ante ácidos y álcalis concentrados, HC clorados, bencol, bencina, carburantes; relativa frente a alcohol, ésteres, cetonas, éteres, aceites y grasas. Contracción variable de 1.2 a 2.5% hasta 2 a 3%, según la partida.

Óxido de polifenileno

Gran estabilidad ante el calor, gran resistencia mecánica, buenas propiedades dieléctricas con la temperatura. Se usa en piezas de lavadoras, lavaplatos, instalaciones de agua caliente, componentes electrónicos, artículos domésticos, instrumentos médicos, clavos, tornillos, piezas técnicas. Temperatura de uso: 175°C. Poca inestabilidad. Contracción del 0.7 al 0.8%.

Enlace Atómico y Estructuras Cristalinas

De una manera simplista, el átomo puede visualizarse como un núcleo rodeado por electrones. Las zonas en las que los electrones se mueven alrededor de los núcleos se llaman capas cuánticas, identificadas por el número cuántico principal n . Cada capa contiene $2n^2$ electrones.

El oxígeno tiene 8 electrones con notación electrónica $1s^2 2s^2 2p^4$.

Conforme aumenta el número atómico y, por tanto, el número de electrones, la diferencia energética entre electrones y entre capas disminuye, dándose un solapamiento de grupos cuánticos. Por ejemplo, el subnivel $4s$ en el hierro se llena antes de que se complete el subnivel $3d$.

Hierro = $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^6 4s^2$

Enlaces

Existe una fuerza de atracción electrostática positiva de largo alcance en equilibrio con una fuerza de repulsión para producir una afinidad química. El resultado es la fuerza de enlace. La energía de enlace da una idea del punto de fusión, del coeficiente de expansión térmica y del módulo de Young.

Existen tres tipos primarios de enlace: metálico, iónico y covalente.

Enlace metálico

Es el tipo de enlace predominante entre los metales y es de tipo electrónico, debido a que los electrones de valencia se comparten libremente entre la comunidad de átomos en la estructura. La repulsión electrostática y las leyes de la física cuántica mantienen a los electrones estadísticamente distribuidos uniformemente en toda la estructura.

El enlace insaturado de los iones metálicos tiene como consecuencia un empaquetamiento compacto: los iones son todos del mismo tamaño y los electrones se distribuyen uniformemente en todas direcciones en un instante dado. Esto a su vez afecta las propiedades para formación de aleaciones y las propiedades mecánicas de los metales.

Además, la libertad de movimiento de los electrones produce altas conductividades eléctricas y térmicas bajo un gradiente apropiado.

Enlace iónico.

El enlace iónico se da entre elementos extremos de la tabla periódica, que son muy electronegativos o muy electropositivos. Se forman iones positivos o negativos con configuraciones de capa cerrada en el proceso. De este modo, un ion positivo debe verse rodeado de iones negativos y viceversa.

Por la fuerza del enlace, es necesario equilibrar las cargas. De igual modo, dado que los electrones están localizados sobre el ion electronegativo, la conductividad de este tipo de compuestos es relativamente mala. Se produce en ellos un alto punto de fusión.

El tamaño relativo de los iones determina el número de coordinación en un compuesto iónico. Con relaciones catión-anión de 0.155 a 0.225 se halla que es más probable una coordinación de 3. Para relaciones de 0.225-0.414 es más probable una coordinación de 4. Con relaciones de 0.414-0.732 se hallan coordinaciones de 6, y para mayores de 0.732, números de coordinación de 8.

En las estructuras con enlace iónico también es frecuente hallar empaquetamientos compactos, dado el enlace entre subcapas s, dándole al enlace una naturaleza esférica y no direccional.

Enlace covalente

En este enlace los átomos comparten electrones para obtener una capa estable llena. En este caso, el enlace es direccional y consiste de un par de electrones compartidos entre dos protones.

Las cerámicas con enlaces covalentes son duras, fuertes y con altos puntos de fusión, aunque esta no es una característica del enlace covalente.

La mayoría de los compuestos orgánicos, por ejemplo, no comparten estas propiedades.

Debido a la naturaleza direccional del enlace, se dan estructuras en este caso que no son del tipo de empaquetamiento compacto, afectando a propiedades dependientes de la densidad, como punto de fusión y expansión térmica.

Enlaces de van der Waals

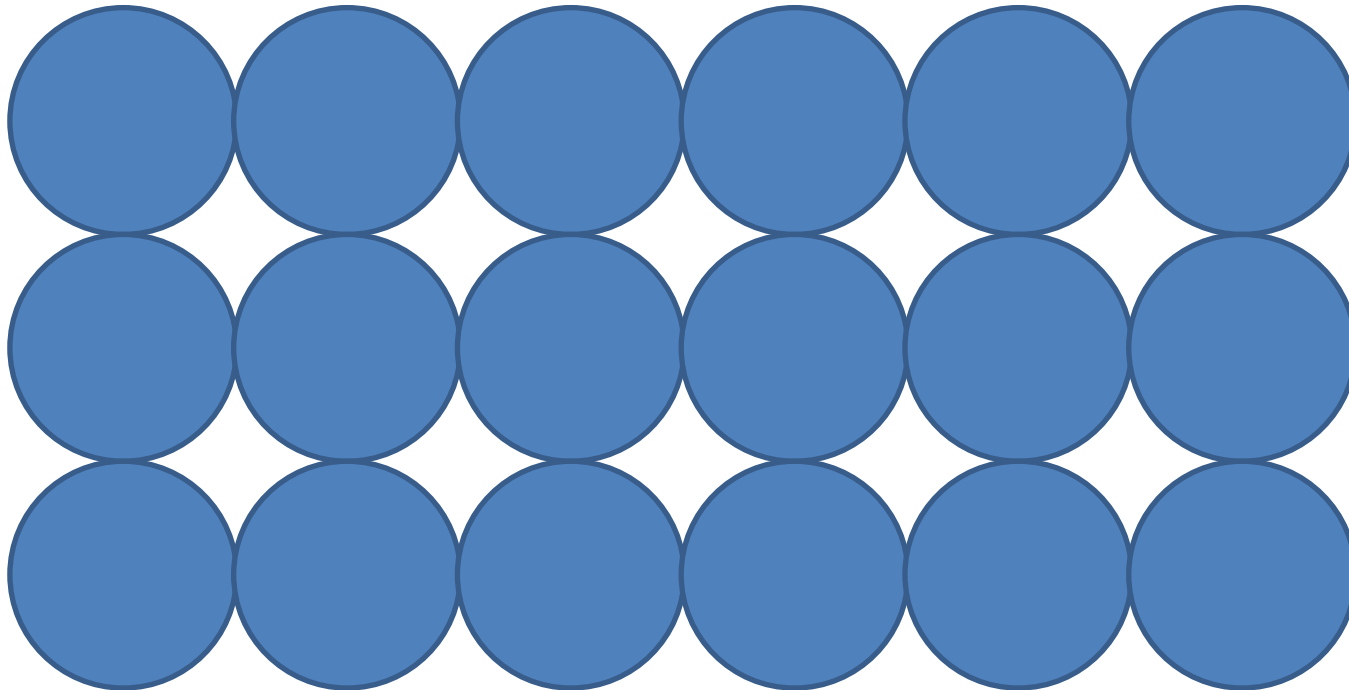
Es una fuerza débil de atracción que existe entre átomos y moléculas. Esta atracción se da principalmente por la formación de dipolos débiles y atracción electrostática entre los extremos con carga opuesta de estos dipolos. Cuando esta atracción se da a gran alcance, se da la formación de líquidos o sólidos a bajas temperaturas.

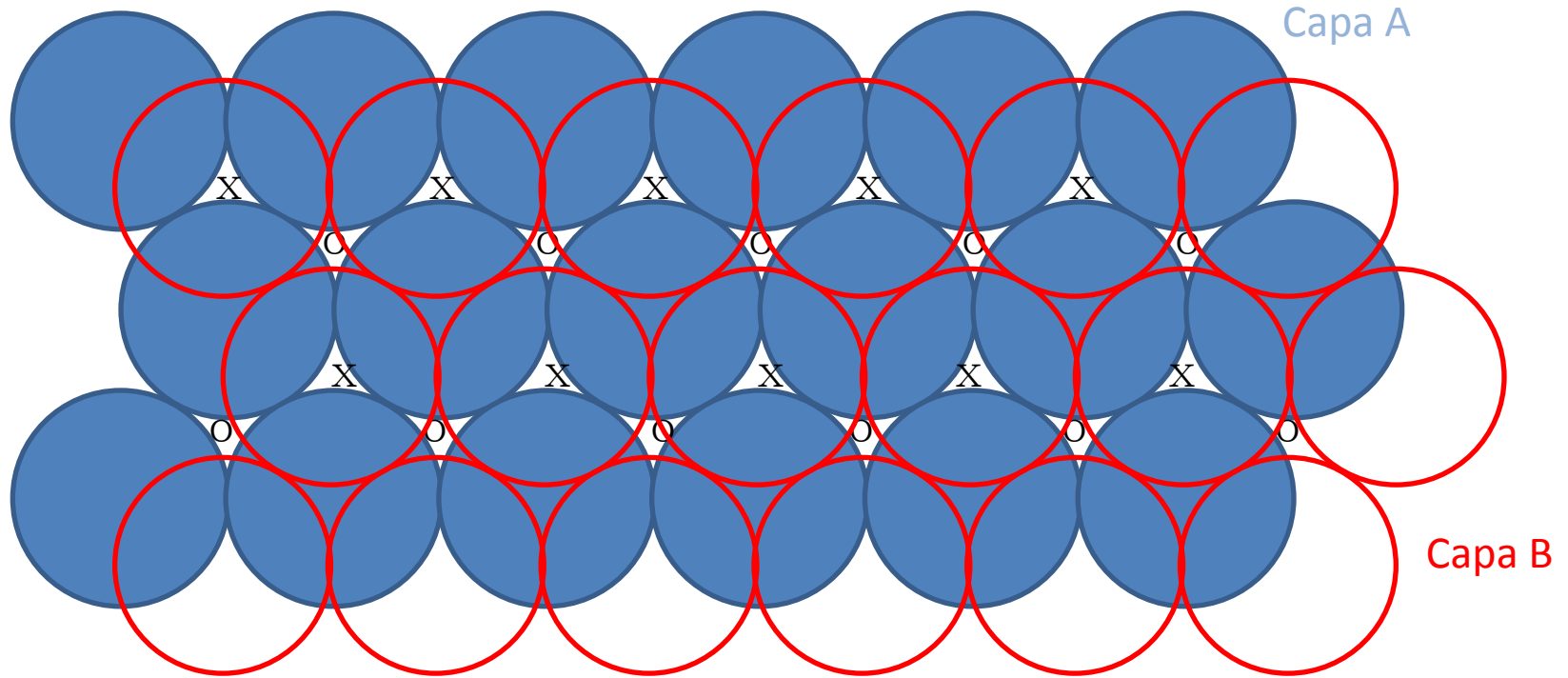
Las diferencias en electronegatividad también son suficientes para crear dipolos en moléculas de más de un elemento. Los puentes de hidrógeno son la fuerza por la que se mantienen unidas las cadenas poliméricas.

Introducción a estructuras simples

La técnica más común para analizar estructuras es la difracción de rayos X, que es capaz de caracterizar espaciamientos del orden de 1 \AA o 100 pm . Una gran cantidad de estructuras sólidas pueden interpretarse en términos del empaquetamiento de esferas.

Empaquetamiento compacto





La repetición de este patrón lleva a un arreglo de apilamiento tipo ABAB... conocido como empaquetamiento cúbico hexagonal (hcp). Sin embargo, si la tercera capa se coloca sobre los huecos marcados con puntos, la secuencia es diferente y se conoce como ABCABC... y es conocido como el empaquetamiento cúbico compacto (ccp).

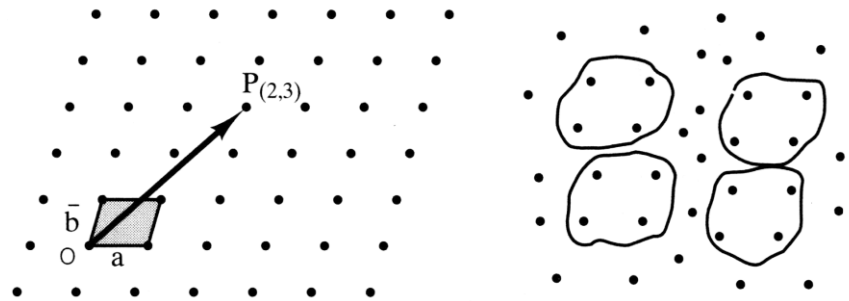
Además, los huecos marcados con "o" tienen forma octaédrica debido a que están rodeados por 6 esferas. Los huecos que se forman sobre los puntos marcados con "x" son de tipo tetraédrico, con coordinación 4.

En algunas ocasiones no se consigue el empaquetamiento compacto, aunque se consigue otro tipo un poco menos eficiente como la estructura cúbica centrada en el cuerpo (bcc). Para esta estructura, un átomo está rodeado por 8 esferas en las esquinas de un cubo, con una coordinación de 8 y una eficiencia de empaquetamiento del 68%.

El más simple tipo de estructura cúbica es la primitiva, que se consigue al colocar capas de esferas directamente encima una de la otra. Los átomos ocupan las esquinas de un cubo y el número de coordinación es de 6.

Estructuras cristalinas

La celda unitaria define un patrón o conjunto de puntos que se repiten en una estructura cristalina.



(a) Orden de largo alcance (OLA) (b) Orden de corto alcance (OCA)

Una celda unitaria *tridimensional* se caracteriza por sus 3 vectores de traslación unitarios **a**, **b** y **c**, que reciben el nombre de **ejes cristalográficos**. Los parámetros característicos de una celda unitaria son las magnitudes de los 3 ejes **a**, **b** y **c**, en conjuntos con el ángulo que se forma entre ellos, α , β y γ . Son los llamados constantes reticulares o parámetros de red de la celda unitaria.

El primer paso en el análisis cristalográfico es la construcción de una red espacial puntual, que se construye trasladando los tres vectores unitarios en todas las direcciones en el espacio. La operación para obtener cualquier punto en el espacio de esta red puntual es:

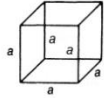
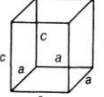
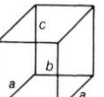
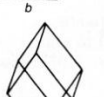
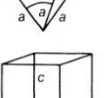
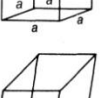
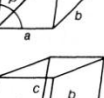
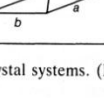

$$\mathbf{P} = u \mathbf{a} + v \mathbf{b} + w \mathbf{c}$$

Por tanto, cada punto del retículo espacial puede representarse por un vector \mathbf{P} .

Es común que la descripción de los átomos que están dentro de la celda unitaria sean descritos por fracciones, dado que son desplazamientos menores a 1. Por ejemplo, media traslación queda como $\mathbf{P} = \frac{1}{2} \mathbf{a} + \frac{1}{2} \mathbf{b} + \frac{1}{2} \mathbf{c}$, por lo que las coordenadas vectoriales son $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$.

La organización de los átomos en el espacio permite solamente 7 maneras independientes de clasificar las celdas unitarias, conocidas como sistemas cristalinos.

Tabla 2-1 Sistemas cristalinos y redes de Bravais.

Sistema	Longitudes axiales y ángulos	Redes de Bravais	Símbolo de la red	Unit cell geometry
Cúbico	Tres ejes iguales en ángulos rectos $a = b = c; \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	Simple	P	
		Centrado en el cuerpo	I	
		Centrado en las caras	F	
Tetragonal	Tres ejes en ángulos rectos, dos iguales $a = b \neq c; \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	Simple	P	
		Centrado en el cuerpo	I	
Ortorrómbico	Tres ejes desiguales en ángulos rectos $a \neq b \neq c; \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	Simple	P	
		Centrado en el cuerpo	I	
		Centrado en la base	C	
		Centrado en las caras	F	
Romboédrico	Tres ejes iguales, con el mismo ángulo $a = b = c; \alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$	Simple	P	
Hexagonal	Dos ejes coplanares iguales a 120° El tercer eje en ángulo recto $a = b \neq c; \alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$	Simple	P	
Monoclínico	Tres ejes desiguales, un par en ángulos; $a \neq b \neq c; \alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$	Simple Centrado en la base	P C	
Triclínico	Tres ejes desiguales, con distinto ángulo y ninguno en ángulo recto $a \neq b \neq c; \alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$	Simple	P	

n crystal systems. (From Ref.

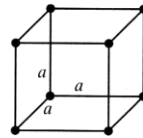
En algunos de estos sistemas se pueden agregar puntos ya sea en el centro de la celda unitaria o en algunas caras sin que se pierda la condición de traslación, consiguiendo asimismo que la red puntual generada quede sin cambios.

Las redes originales dan lugar, adicionalmente, a otras redes puntuales que se designan con letras para diferenciarlas de las que les dieron origen.

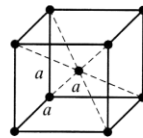
- Las redes con puntos sólo en vértices: P (primitivas) o R (romboédrica)
- Redes con un punto en el interior de la celda: I (centrada en el cuerpo).
- Redes con un punto en el centro de una cara o más: C (centrada en la base) o F (centrada en las caras).

Bravais demostró que solamente existen 14 redes puntuales, por lo que estos grupos son llamados Redes de Bravais.

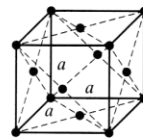
Redes de Bravais



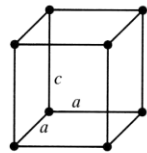
Cúbico simple (P)



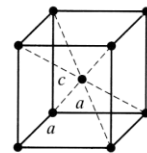
Cúbico centrado en el cuerpo (I)



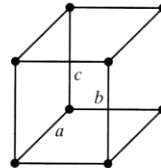
Cúbico centrado en las caras (F)



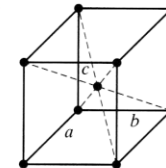
Tetragonal simple (P)



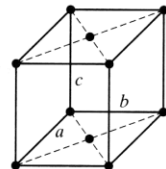
Tetragonal centrado en el cuerpo (I)



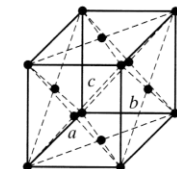
Ortorrómico simple (P)



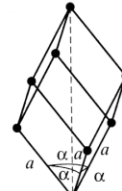
Ortorrómico centrado en el cuerpo (I)



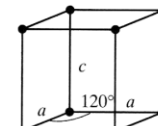
Ortorrómico centrado en la base (C)



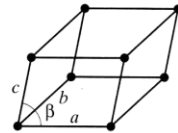
Ortorrómico centrado en las caras (F)



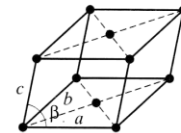
Romboédrico (R)



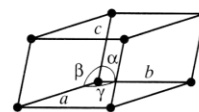
Hexagonal (P)



Monoclínico simple (P)



Monoclínico centrado en la base (C)



Triclínico (P)

En ocasiones será necesario conocer el número de puntos (átomos) que forman parte de una celda unitaria (átomos que describen una celda unitaria):

$$N_T = N_I + N_C/2 + N_V/8$$

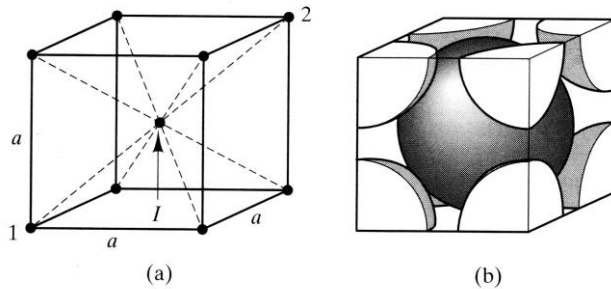


Fig. 2-5 Estructura CCC: (a) red de Bravais; (b) modelo de esferas duras.

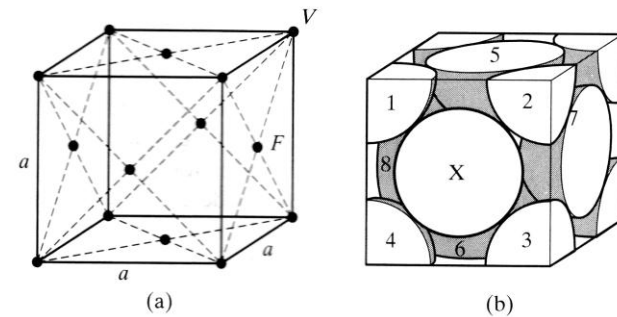


Fig. 2-6 Estructura CCC: (a) red de Bravais; (b) modelo de esferas duras.

Los metales presentan usualmente varios tipos específicos de estructuras, entre los que se encuentran: Estructura cúbica centrada en el cuerpo (CCC), cúbica centrada en las caras (CC) y la hexagonal compacta (HC).

La celda hexagonal compacta merece una mención especial.

Si se efectúa una traslación de la base sobre el vector $(\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{1}{2})$ o $(\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{1}{2})$ se tendrá la celda de la figura. Además de ello, los ángulos entre los ejes permiten un acomodo de 3 celdas unitarias para producir un arreglo hexagonal. El arreglo de los átomos en esta celda unitaria produce un número de coordinación 12, así como un ordenamiento en capas de los átomos alrededor del átomo central.

El ordenamiento es llamado ABABAB... dada la repetición del tipo de átomos en planos alrededor del central. Como todos los átomos se encuentran en contacto, esta estructura es la de mayor densidad.

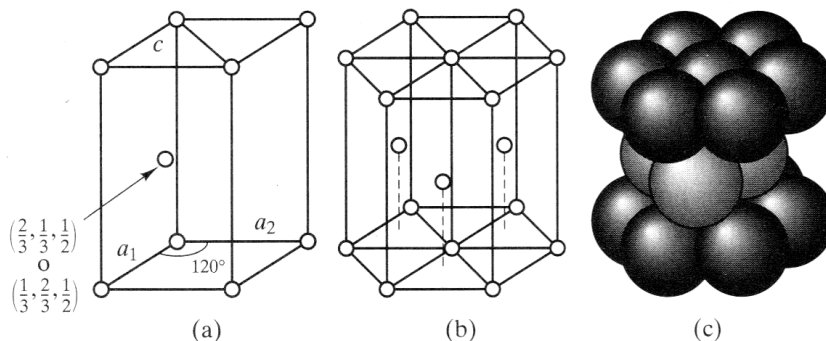


Fig. 2-7 Estructura HC: (a) celda unitaria; (b) tres celdas unitarias, y (c) modelo de esferas duras.

Dentro de las estructuras se dan también espacios vacíos que se llaman intersticios o huecos en donde pueden caber átomos pequeños. El tipo de intersticios que existen son principalmente de dos tipos: tetraédricos y octaédricos.

Direcciones

La dirección se identifica con las coordenadas vectoriales del desplazamiento u, v, w del vector P . Estas coordenadas o números se toman como los índices de Miller de la dirección del origen a P y se encierran entre corchetes para indicarlo. Se normalizan para dar los números enteros primos más pequeños posibles. Ejemplo: $[\frac{1}{2} \frac{1}{2} 1]$, $[1 \ 1 \ 2]$ y $[2 \ 2 \ 4]$

De este modo, se indica toda una familia de vectores mediante el uso de los índices de Miller.

En esta notación, los números negativos se indican con una barra sobre el número.

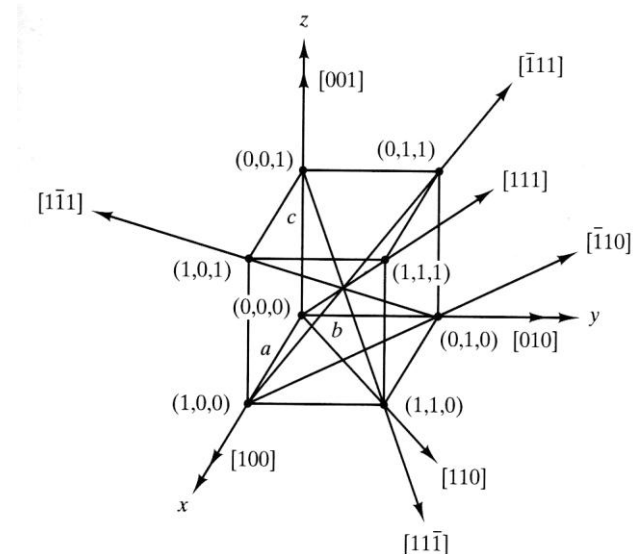


Fig. 2-26 Las direcciones $\langle 100 \rangle$ (aristas) y $\langle 111 \rangle$ (diagonal de cuerpo) de una celda unitaria y dos direcciones $\langle 110 \rangle$.

Para el caso específico de una celda unitaria cúbica con un origen común O. El desplazamiento o dirección a lo largo de +x se denotará como [100]. El desplazamiento o dirección a lo largo de +y será [010] y a lo largo de +z será [001]. Dadas las condiciones iniciales, estas direcciones siguen las aristas del cubo y tienen la misma magnitud

Sin embargo, estos índices se han obtenido de la elección del origen y los ejes. Si cambiásemos la designación de x a z, el cubo descriptivo no cambiaría, ***solamente las direcciones [100] a [001].***

Dado este efecto, esta familia de direcciones que no cambia en magnitud debido al tipo de celda unitaria y que están relacionadas por simetría, son llamadas *direcciones de forma o familia de direcciones.*

En la celda cúbica, las 6 direcciones mencionadas tienen los mismos números. Como no se altera la simetría cambiando los ejes, se tiene un conjunto de índices de Miller especial y para describirlo, se encierra entre paréntesis angulares, <100>

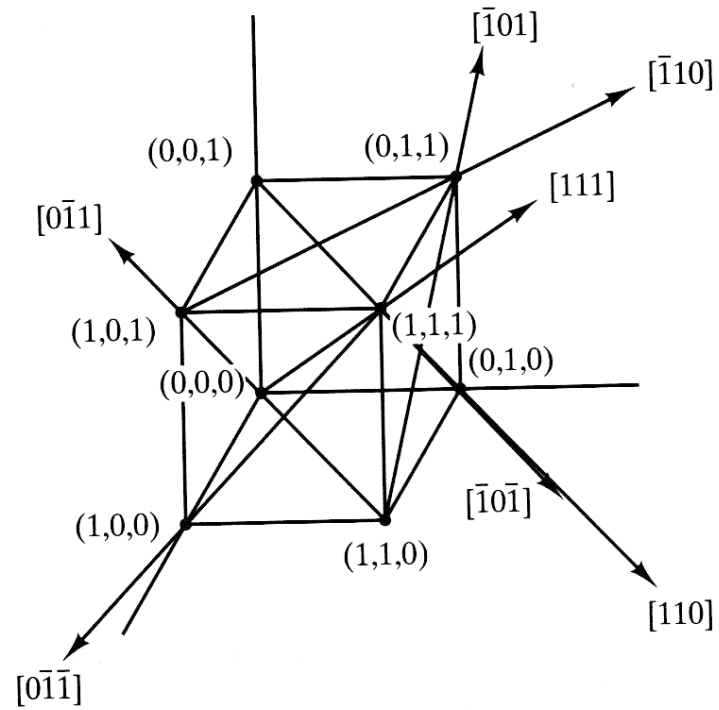


Fig. 2-27 Familia de direcciones $\langle 110 \rangle$ de una celda unitaria cúbica.

Planos

Al igual que las direcciones, los planos de las redes cristalinas se pueden identificar mediante índices de Miller, aunque se denominan con letras diferentes. Los índices de Miller para los planos cristalinos se conocen por las letras h , k , l y se encierran entre paréntesis.

Se aplican los mismos resultados para los planos que para las direcciones, al haber planos similares relacionados por la simetría de la red y que son conocidos como familias de planos y son equivalentes, encerrados entre llaves.

Los planos se intersecan por los ejes o direcciones. Por ejemplo, un plano que tiene intersecciones en $3a$, $4b$ y $2c$, cada coordenada descrita por los vectores A ; B y C , respectivamente, puede ser descrito por la ecuación:

$$\frac{x}{A} + \frac{y}{B} + \frac{z}{C} = 1$$
$$BCx + ACy + ABz = ABC$$

Como podemos suponer de las relaciones de simetría que las redes guardan, se deduce que los planos que se estudian son equivalentes a otros planos paralelos, por lo que:

$$hx + ky + lz = ABC = m(1)$$

En donde $h=BC$, $k=AC$ y $l=AB$. Este representa al plano paralelo a una distancia m del original.

En forma de intersecciones, la ecuación anterior es:

$$\frac{x}{\left(\frac{1}{h}\right)} + \frac{y}{\left(\frac{1}{k}\right)} + \frac{z}{\left(\frac{1}{l}\right)} = 1$$

Por tanto, los índices de Miller son los recíprocos de las intersecciones fraccionarias del plano original. Si se consideran dentro de una celda unitaria, las intersecciones reales son a/h , b/k , c/l

Para obtener los índices de Miller de un plano:

1. Identificar las intersecciones del plano en los ejes cristalográficos
2. Calcular los recíprocos de las intersecciones
3. Eliminar las fracciones
4. Representar los índices de Miller como el conjunto más pequeño de hkl

Si el plano es paralelo a cualquiera de los ejes, la intersección sobre ese eje está en el infinito y el recíproco es 0.

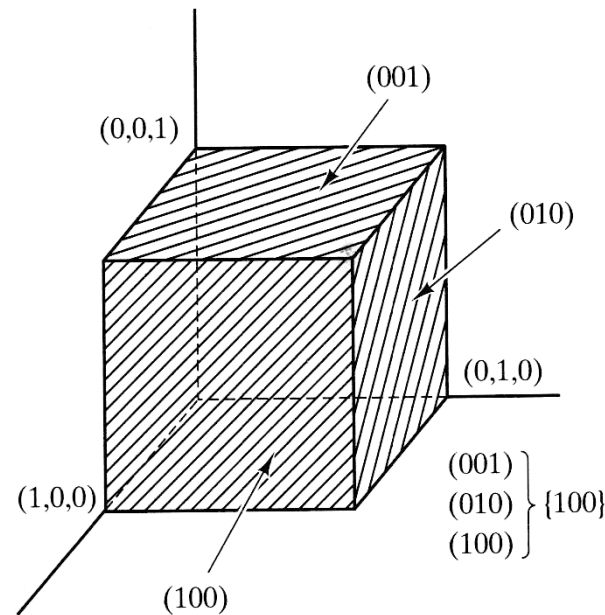


Fig. 2-29 Las caras de un cubo constituyen la familia de planos $\{100\}$.

Obsérvese que se han formado familias de planos para $\{1\ 0\ 0\}$, $\{1\ 1\ 0\}$ y $\{1\ 1\ 1\}$.

Para la cara en $x=1$, $y=\infty$, $z=\infty$, sus recíprocos son $(1\ 0\ 0)$.

Para la cara de la derecha, $x=\infty$, $y=1$, $z=\infty$, sus recíprocos son $(0\ 1\ 0)$.

Para la cara superior, $x=\infty$, $y=\infty$, $z=1$, los índices de Miller son $(0\ 0\ 1)$.

Son un conjunto de planos en las caras, $\{1\ 0\ 0\}$.

Cristalografía

Los primeros trabajos en cristalografía se hicieron por 1669, sobre los ángulos del cuarzo con Niels Stenson, al proponer la ley de los ángulos interfaciales constantes. Esto se comprobó finalmente hasta 1780 por Delisle, solamente al haber recibido ayuda del goniómetro de contacto inventado por su ayudante Carangeot.

Ley de los ángulos interfaciales constantes: En todos los cristales de la misma sustancia, los ángulos entre caras correspondientes tienen el mismo valor.

Elementos y Operaciones de Simetría

Debe escogerse un origen dentro de la molécula considerada y a continuación analizar la simetría de las líneas y planos respecto al origen de tal molécula. Como se considera la simetría con respecto a un punto, este estudio se llama *simetría puntual*.

Sin embargo, el estado cristalino se extiende en las tres direcciones y la simetría puntual es insuficiente para describirlo por completo, por lo que se complementa con la *simetría traslacional*.



Con el fin de dar una descripción cuantitativa de la simetría, se necesita definir algunos elementos de ésta.

Elementos de simetría puntual en un cristal:

1. Eje de rotación propio
2. Plano de reflexión o espejo
3. Eje de rotación-inversión

Eje de rotación propio

Esta operación consiste en girar un objeto sobre un eje imaginario para producir una orientación del objeto que es indistinguible de la original.

El eje de rotación es conocido como el *elemento de simetría* y la operación de rotación se conoce como la *operación de simetría*.

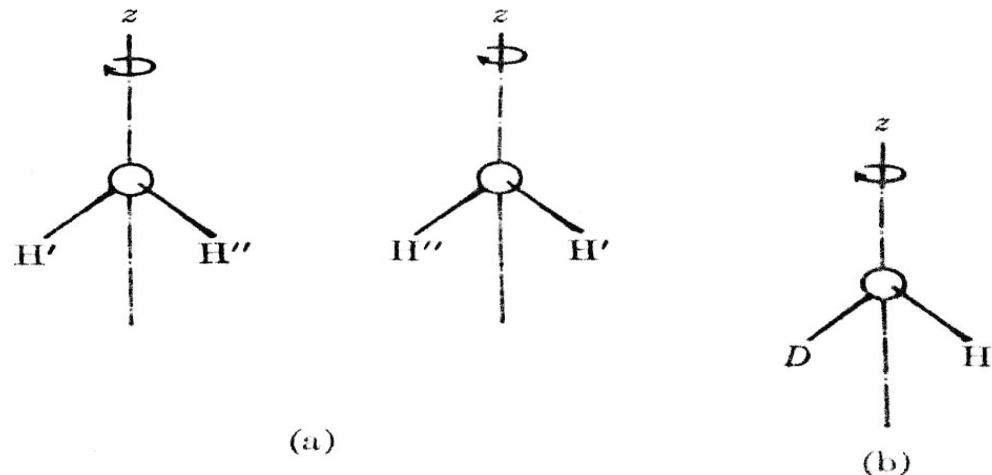


FIGURE 6-8

Rotation Axis in a Water Molecule: (a) 2-fold axis in H_2O and (b) 1-fold axis in DHO .

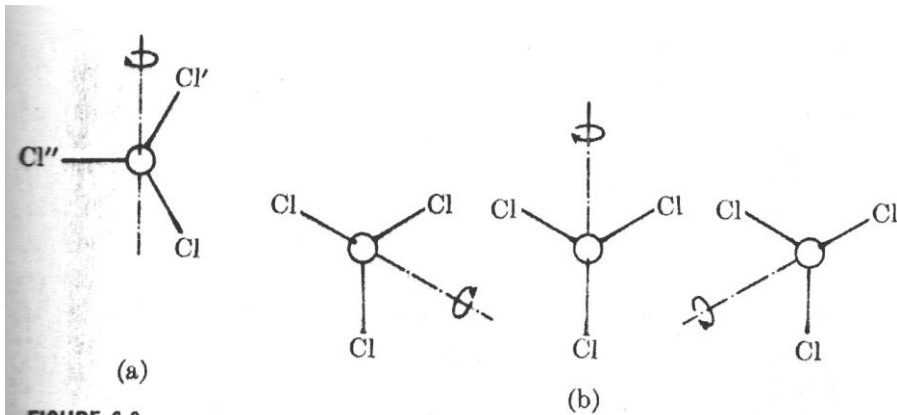
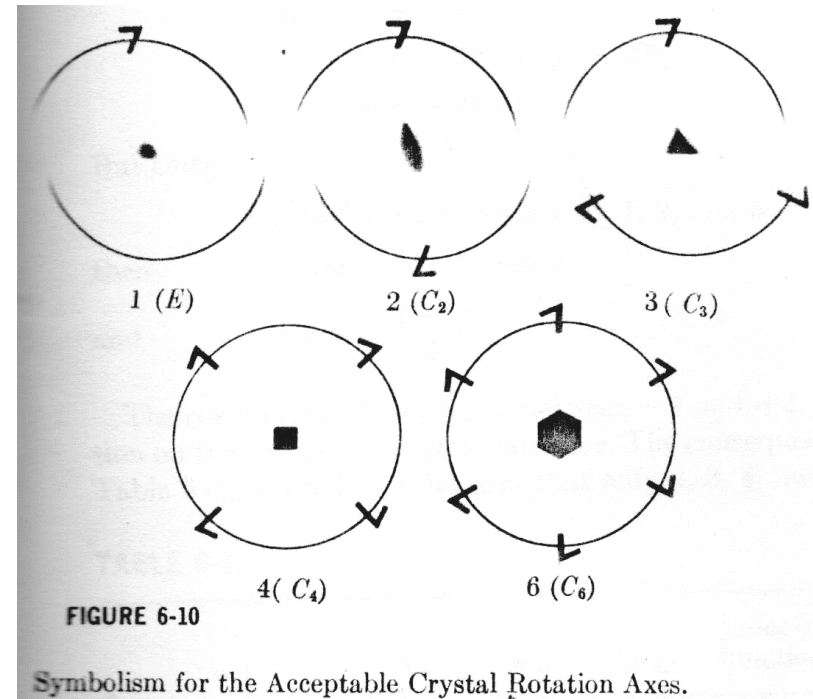


FIGURE 6-9

Rotation Axes in the BCl_3 Molecule: (a) 3-fold axis normal to the plane and (b) three 2-fold axes lying in the plane.



Existen varias posibilidades de rotación para conseguir la simetría y cada una tiene una notación especial para ser reconocida rápidamente.

Notaciones de Simetría

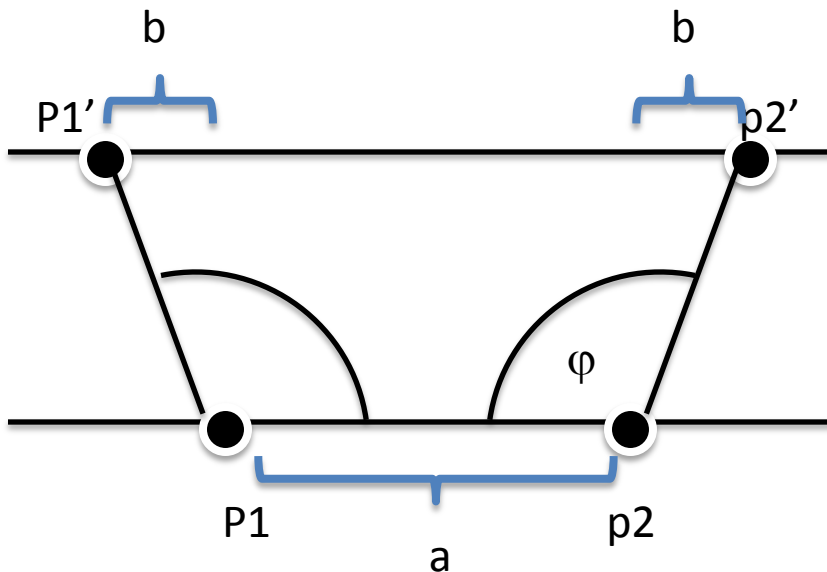
Para la simetría puntual se usa comúnmente la notación de Schoenflies, aunque también es muy usada la de Hermann-Mauguin.

Orden del eje	Tipo de eje	Grados de rotación	Símbolo
1	Identidad	360	1 – E
2	Díada	180	2 – C ₂
3	Tríada	120	3 – C ₃
4	Tétrada	90	4 – C ₄
6	Héxada	60	6 – C ₆

Estos son los únicos ejes consistentes con la periodicidad traslacional.

Un eje de rotación debe respetar la periodicidad de la red. Esta periodicidad está dada por una distancia entre los puntos de la red, que puede variar solamente por múltiplos enteros. Es decir, la distancia entre dos puntos p_1 y p_2 estará dada como $p_1-p_2=a$, mientras que la distancia de otro par de puntos $p_1'-p_2'$ deberá ser $p_1'-p_2'=na$, donde n es un número entero $n=0,1,2,3\dots$

Si se analizan filas adyacentes en una red, se tiene para un eje de rotación:



$$\overline{p_1 p_2} = a$$

$$\overline{p_1' p_2'} = a + 2b = a + 2a \sin(\varphi - 90)$$

$$\overline{p_1' p_2'} = a - 2a \cos \varphi$$

$$na = a - 2a \cos \varphi$$

$$\cos \varphi = \frac{1-n}{2}$$

Plano espejo

Es un plano que divide a un objeto, produciendo una imagen reflejada del mismo en ambos lados del plano.

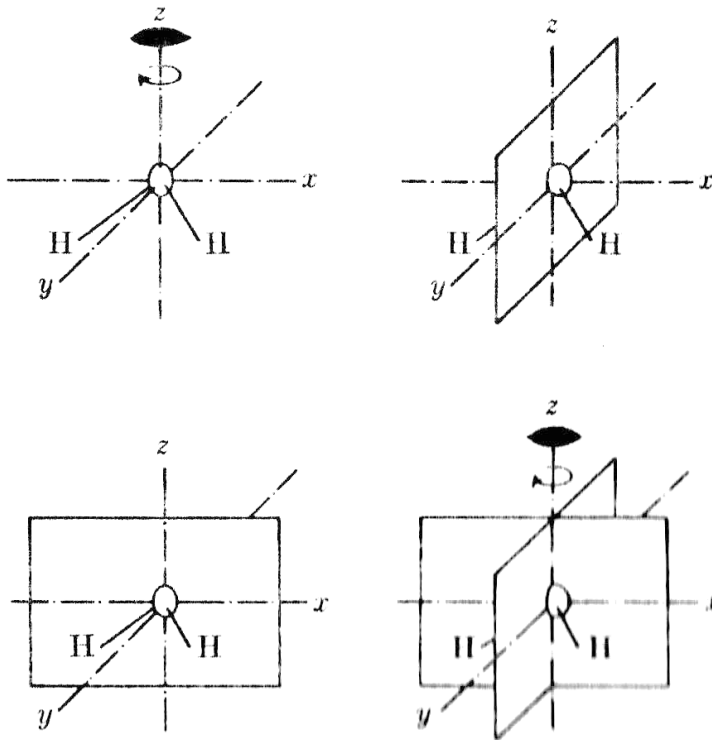


FIGURE 6-12

En este caso se tiene la característica de que los planos espejos contienen al eje de rotación de orden 2. Según Schoenflies, ambos planos se denotan σ_v .

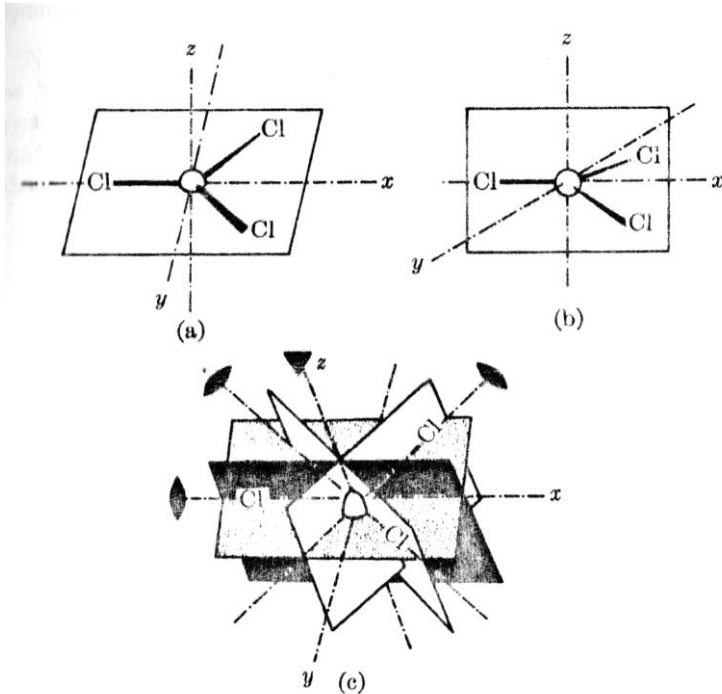
Ejemplo para el BCl_3 

FIGURE 6-13

Symmetry Planes in the BCl_3 Molecule: (a) horizontal plane (normal to the z axis), (b) one of the three vertical planes, and (c) all four planes combined.

La designación de los planos se hace con respecto al eje de mayor orden, el cual, por convención, se designa como el eje z . Por tanto, los 3 planos espejo que contienen al eje de rotación principal se designan como σ_v y el plano normal al eje de rotación de 3er orden se designa como σ_h .

En la notación de HM, un plano espejo se indica sólo por m y la combinación con el eje de rotación es $2m$ o $2/m$, para vertical y horizontal, respectivamente.

Eje de Rotación-Inversión

Es un elemento compuesto de una rotación seguido de una inversión sobre un centro. Se conoce como eje de rotación impropio. Un eje de inversión se denota con el número correspondiente al giro dibujado con una barra encima.

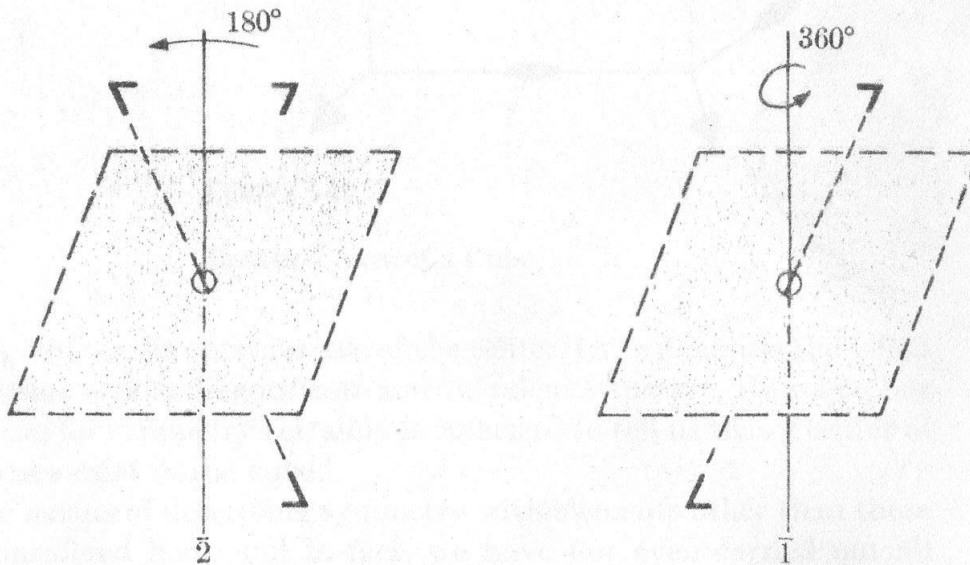


FIGURE 6-14.

Simetría de un cubo

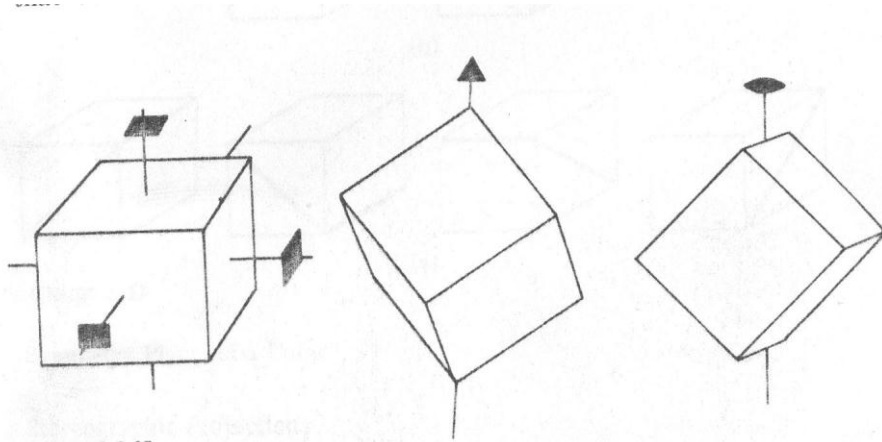


FIGURE 6-15

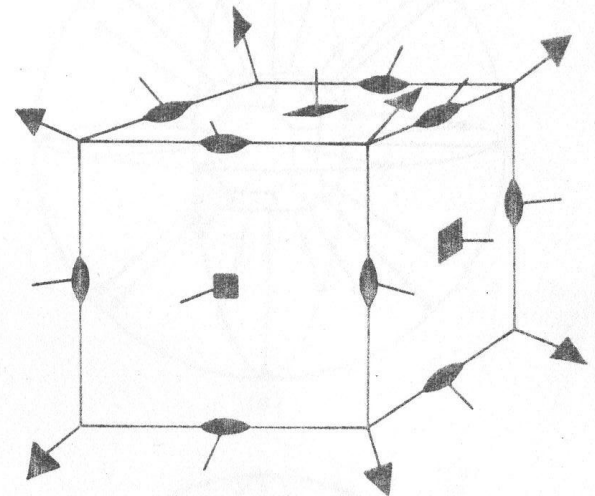


FIGURE 6-16

Simetría de los 7 sistemas cristalinos




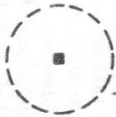
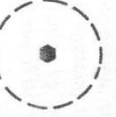


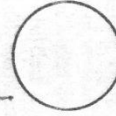





Sistema cristalino	Simetría mínima
Triclínico	1 (o $\bar{1}$)
Monoclínico	2 (o $\bar{2}$)
Ortorrómbico	222 (o $\bar{222}$)
Tetragonal	4 (o $\bar{4}$)
Cúbico	4 veces 3 (o $\bar{4}3\bar{2}$)
Trigonal	3 (o $\bar{3}$)
Hexagonal	6 (o $\bar{6}$)

La clasificación de la tabla anterior permite considerar estructuras con diferentes grados de simetría dentro del mismo sistema. Como se mencionó, el sistema cúbico comprende 23 elementos de simetría, aunque existen estructuras con menor cantidad de elementos que aún conservarán cuatro ejes tríadas. Por ejemplo, la pirita.

Algunas figuras que comparten la simetría completa del cubo son el dodecaedro y el octaedro regular.

Por otro lado, el tetraedro también tiene cuatro ejes tríada, aunque no consigue tener el resto de los elementos. (4 ejes tríada, 3 ejes de inversión impropios tétradas, 6 planos diagonales).

Al final, se puede mostrar que existen 32 clases diferentes de simetrías en los 7 sistemas cristalinos; es decir, los 7 sistemas aceptan diferentes grados de simetría, para dar un total de 32.

Triclinic	Monoclinic and Orthorhombic	Trigonal	Tetragonal	Hexagonal	Cubic	
 1	 2	 3	 4	 6	 23	X
 $\bar{1}$	 $\bar{2} = m$	 $\bar{3}$	 $\bar{4}$	 $\bar{6}$	$\bar{2}3 = 2/m\bar{3}$	\bar{X}
$1/m = \bar{2}$	 $2/m$	$3/m = \bar{6}$	$4/m$	$6/m$	$2/m\bar{3} = m\bar{3}$	X/m
$1/m = \bar{2}$	 $2m = mm$	$3m$	$4m = 4mm$	$6m = 6mm$	$2m\bar{3} = \bar{4}3m$	Xm

$\bar{1}m = 2/m$	$\bar{2}m = 2m$	$\bar{3}m$	$\bar{4}m = \bar{4}2m$	$\bar{6}m = \bar{6}2m$	$\bar{4}\bar{3}m$	$\bar{X}m$
$12 = 2$	$22 = 222$	$\bar{3}2$	42	62	$4\bar{3}2 = 43$	$X2$
$1/m\bar{m} = 2m$	$2/m\bar{m} = m\bar{m}m$	$3/m\bar{m} = \bar{6}m$	$4/m\bar{m} = 4/m\bar{m}m$	$6/m\bar{m} = 6/m\bar{m}m$	$4/m\bar{3}m = m\bar{3}m$	$X/m\bar{m}m$

FIGURE 6-29

Ciencia de Materiales I
Stereographic Projections of the 32 Crystal Classes.

Grupos espaciales

Existen operaciones adicionales que pueden producir el mismo patrón de puntos que el visto anteriormente, en donde se aplican operaciones de traslación.

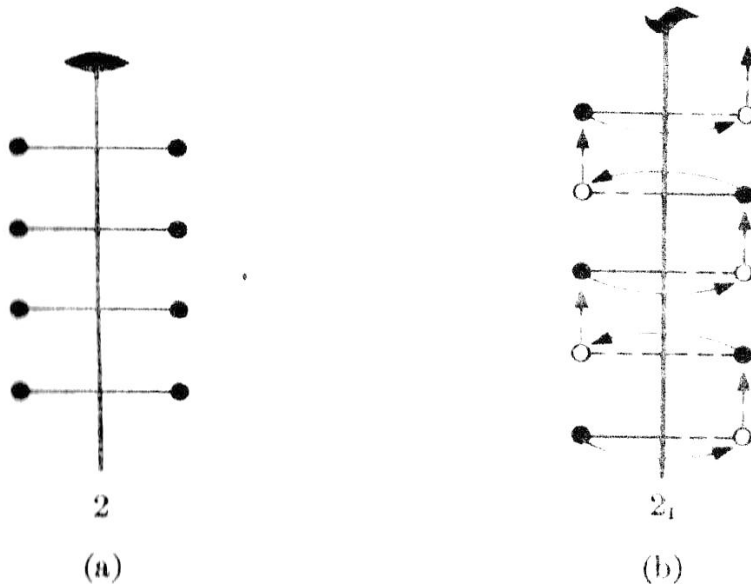


FIGURE 6-46

A 2-Fold and a 2-Fold Screw Axis.

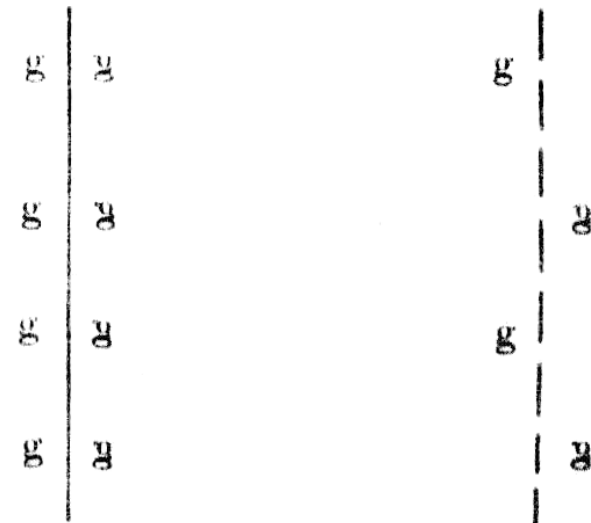


FIGURE 6-47

A Simple Symmetry Plane and a Glide Plane.

Atendiendo a la morfología de un cristal, la clase particular a la cual pertenece un cristal está determinada por la simetría del arreglo de las unidades estructurales sobre un punto en la red de Bravais considerada.

Pero la simetría puede ser el resultado de diversas operaciones en el arreglo interno. Para determinar todos los arreglos internos de las unidades estructurales, se asocian los elementos de simetría de las distintas clases cristalinas con cada punto en la red de Bravais apropiada, identificando además los ejes de tornillo y planos de deslizamiento.

Este procedimiento produce los 230 arreglos diferentes, conocidos como los 230 Grupos Espaciales. La elevada complejidad en estos grupos proviene de la extensión a una red espacial por medio de ejes de tornillo y planos de deslizamiento.

Grupos espaciales, sistema monoclinico

Clase 2		Clase m		Clase 2/m	
P2	C2	Pm	Cm	P2/m	C2/m
				P2 ₁ /m	
P2 ₁		Pc	Cc	P2/c	C2/c
				P2 ₁ /c	

Los grupos espaciales se obtienen de la aplicación de la simetría de grupos puntuales a redes infinitas, tomando en cuenta las posibles simetrías de traslación.

Grupos Espaciales: Operaciones de sitios equivalentes.

Símbolos

El símbolo de un grupo espacial muestra primero el tipo de red, después la naturaleza de los ejes correspondientes a los tres conjuntos de direcciones posibles.

Posiciones equivalentes

La simetría de la red permite solamente determinadas posiciones dentro de la celda, de tal manera que deben cumplirse inequívocamente. La descripción de una posición permite, mediante la aplicación de las operaciones de simetría, obtener o calcular todas las demás que existen dentro de la celda unitaria.

En las Tablas Internacionales de Cristalografía se describen todos los grupos espaciales.

Cálculo de posiciones equivalentes

El símbolo “+” significa una distancia z hacia adelante o arriba del nivel indicado, “-” significa una distancia hacia atrás.

Cuando estos símbolos están precedidos por una fracción, indican que debe sumarse o restarse esa fracción al origen de la celda unitaria para obtener todas las posibles posiciones equivalentes.

En las Tablas Cristalográficas, se da la primera columna con el número de posiciones equivalentes, dándole una letra específica en la segunda columna para distinguir la posición. Éstas son llamadas las posiciones de Wyckoff. Se da primeramente el conjunto general y posteriormente se dan el resto en orden creciente de simetría.

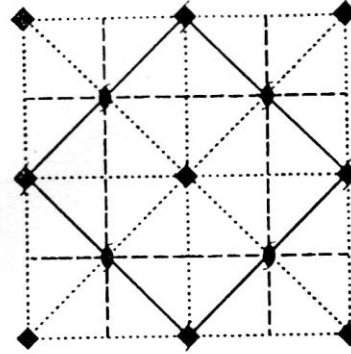
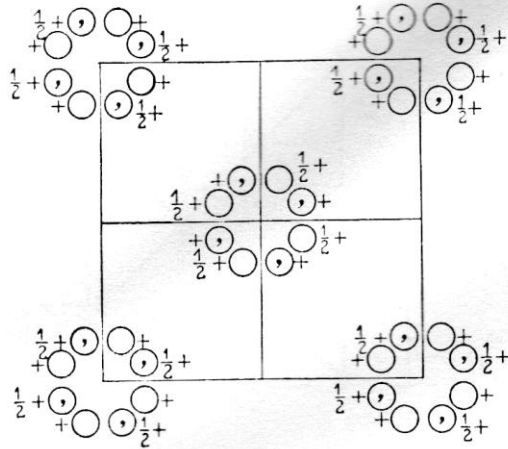
En la tercera columna, se da el símbolo de simetría puntual de la posición, para enseguida proporcionar las coordenadas de todas las posiciones equivalentes del conjunto. Estas coordenadas son de tipo fraccionarias.

$I4cm$
 C_{4v}^{10}

No. 108

$I4cm$

$4mm$ Tetragonal



Origin on 4

Number of positions,
Wyckoff notation,
and point symmetry

Co-ordinates of equivalent positions

Conditions limiting
possible reflections

$$(0,0,0; \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})+$$

General:

$$hkl: h+k+l=2n$$

$$Ok l: l, (k)=2n$$

$$hhl: (l=2n)$$

Special: as above, plus

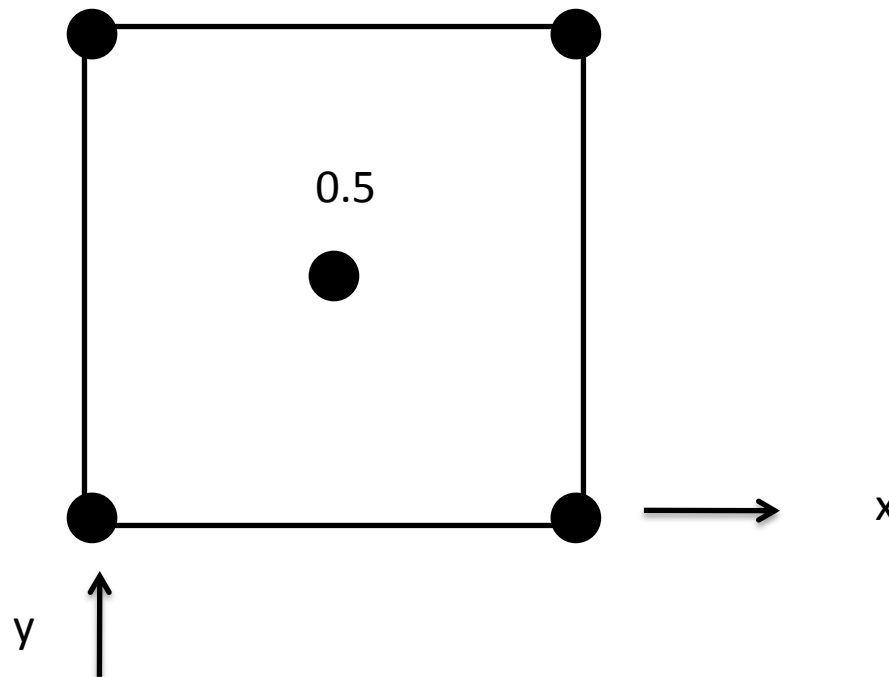
no extra conditions

$$\left. \begin{array}{l} \\ \\ \end{array} \right\} hkl: l=2n; (h+k=2n)$$

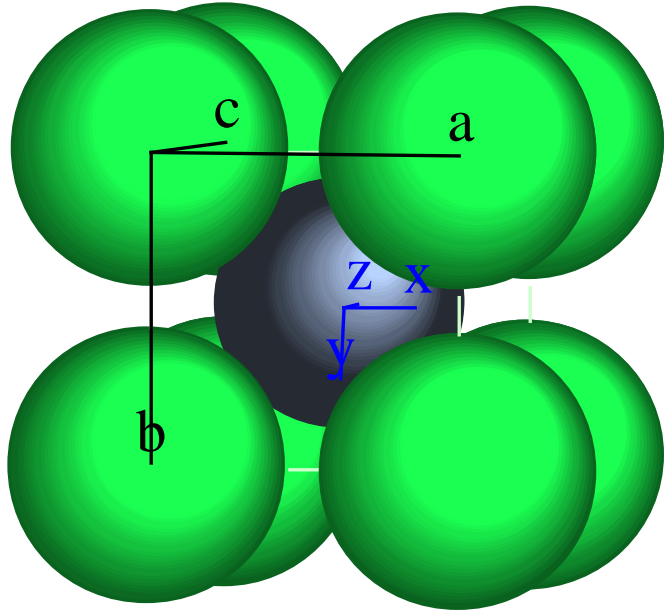
16	<i>d</i>	1	$x, y, z; \bar{x}, \bar{y}, z; \frac{1}{2}-x, \frac{1}{2}+y, z; \frac{1}{2}+x, \frac{1}{2}-y, z;$ $\bar{y}, x, z; y, \bar{x}, z; \frac{1}{2}+y, \frac{1}{2}+x, z; \frac{1}{2}-y, \frac{1}{2}-x, z.$
8	<i>c</i>	<i>m</i>	$x, \frac{1}{2}+x, z; \bar{x}, \frac{1}{2}-x, z; \frac{1}{2}+x, \bar{x}, z; \frac{1}{2}-x, x, z.$
4	<i>b</i>	<i>mm</i>	$\frac{1}{2}, 0, z; 0, \frac{1}{2}, z.$
4	<i>a</i>	4	$0, 0, z; \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, z.$

Diagramas de empaquetamiento

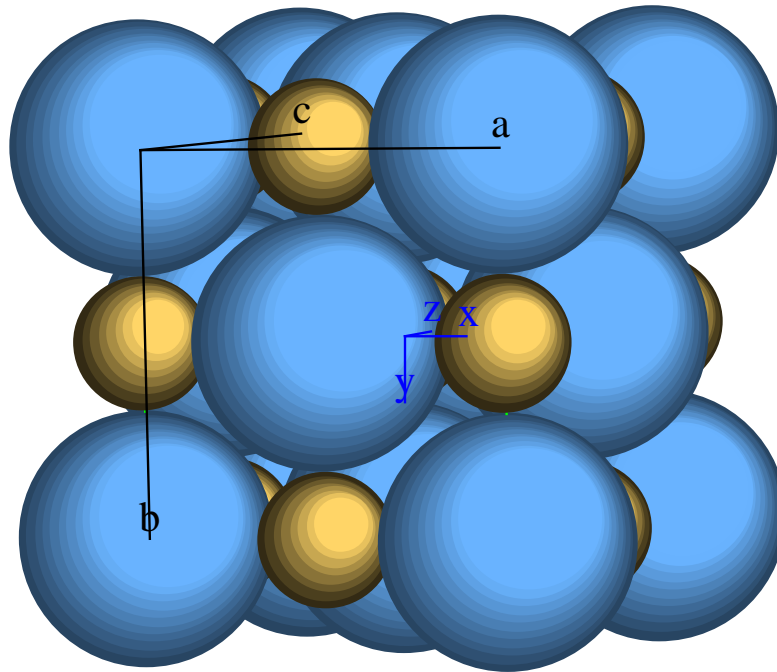
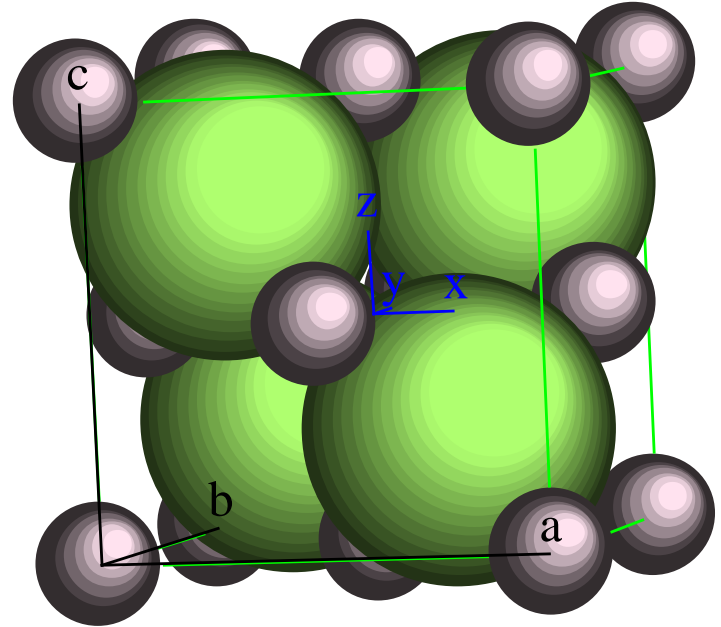
Es la representación bidimensional de planos o proyecciones del contenido de la celda unitaria. Las posiciones atómicas se describen por coordenadas fraccionales. Por ejemplo, una proyección yx posible sería:



Estructura de CsCl



Blenda de Zinc



Estructura NaCl

Sólidos iónicos con fórmula MX

CsCl

La estructura consiste de dos conjuntos de celdas cúbicas primitivas. Cada Cs está rodeado por 8 Cl en las esquinas de un cubo y viceversa. Número de coordinación: 8. La celda unitaria contiene una unidad fórmula de CsCl. (CsBr, CsI, TlCl, TlBr, TlI, NH_4Cl).

NaCl

Consiste de dos conjuntos de celdas cúbicas centradas en las caras (CCC). Cada Na está rodeado por 6 Cl formando un octaedro. Número de coordinación: 6. Contiene 4 unidades fórmulas de NaCl.

Blenda de Zinc

Puede verse como un arreglo cúbico con empaquetamiento compacto de iones sulfuro, mientras el Zn ocupa los huecos tetraédricos. La coordinación es 4. Haluros de cobre, sulfuros de Zn, Cd y Hg forman este tipo de estructura.

La estructura de la wurzita forma un arreglo hexagonal compacto sobre los iones sulfuros con huecos tetraédricos alternos ocupados por el Zn. BeO, ZnO, NH₄F.

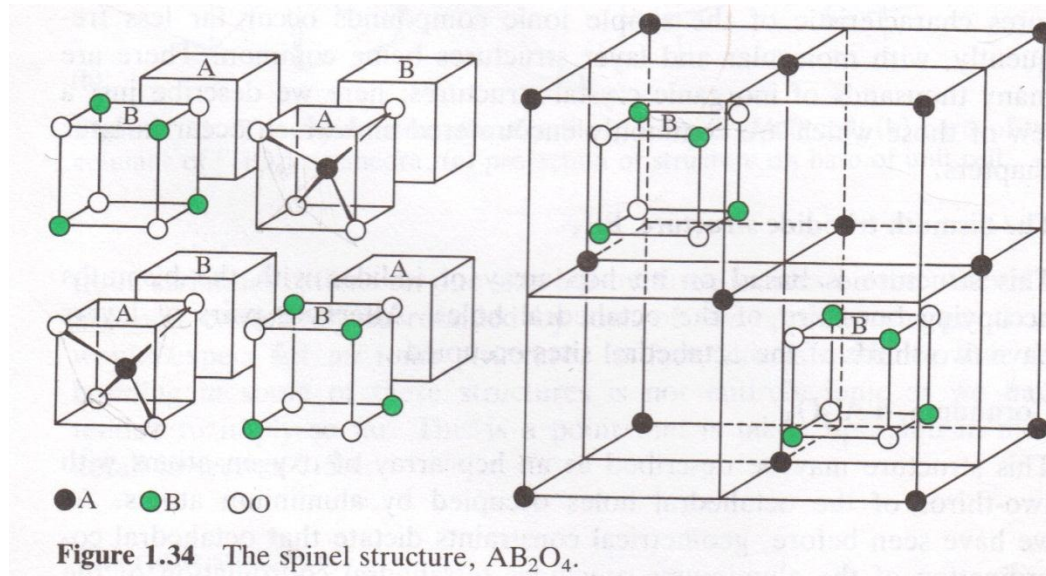
Estructura fluorita y antifluorita

Puede verse como un arreglo cúbico compacto del calcio con iones fluoruro ocupando los huecos tetraédricos; sin embargo, el calcio es más pequeño que el fluro y se tienen problemas para alojarlo. Solamente los huecos octaédricos están desocupados. En la antifluorita, las posiciones simplemente están invertidas.

Espinela

Tiene la fórmula general AB_2O_4 ($MgAl_2O_4$). A es un ion divalente (en general) y B trivalente. Está basada en un empaquetamiento cúbico compacto de oxígeno en donde A^{+2} ocupa los huecos tetraédricos y B^{+3} los huecos octaédricos.

Un cristal de espinela que contiene una unidad fórmula tiene 8 huecos tetraédricos y 4 huecos octaédricos. Por tanto están ocupados 1/8 de los huecos tetraédricos y un 50% de los octaédricos.



Estructura Cúbica de Diamante

La estructura CD tiene una red de Bravais CC, aunque tiene 4 átomos interiores adicionales en 4 de los 8 sitios intersticiales, presentando enlaces tetraédricos que le corresponden.

Las posiciones atómicas son: $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$, $(\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{1}{4})$, $(\frac{3}{4}, \frac{1}{4}, \frac{3}{4})$ y $(\frac{1}{4}, \frac{3}{4}, \frac{3}{4})$ para estos sitios adicionales

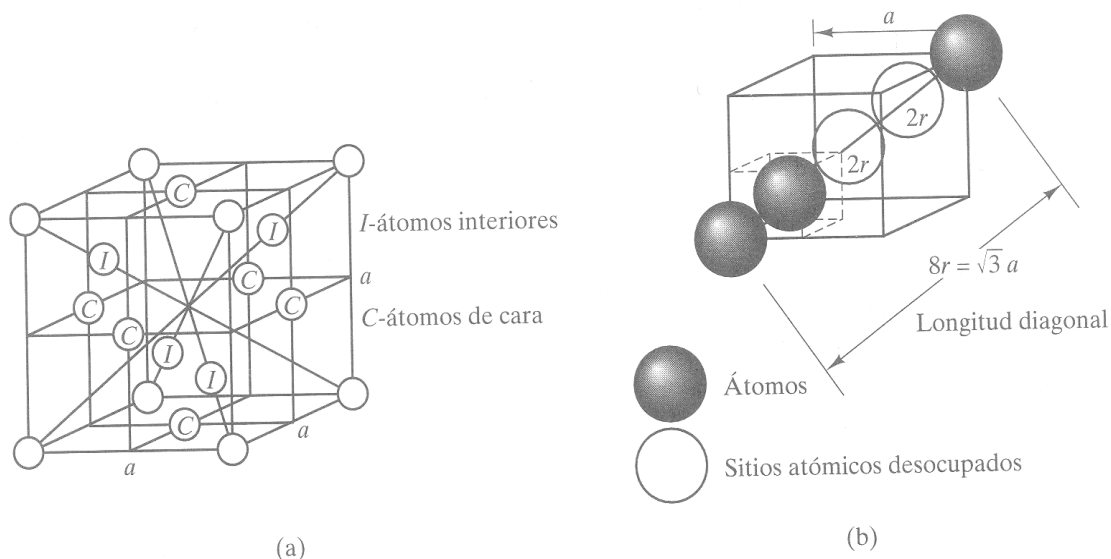


Fig. 2-12 (a) La estructura cúbica de diamante es en esencia una estructura CC con cuatro átomos interiores además de los cuatro átomos CC normales/celda unitaria; (b) existen dos sitios atómicos vacíos a lo largo de la diagonal donde los átomos están en contacto.

Relaciones críticas de formación de poliedros

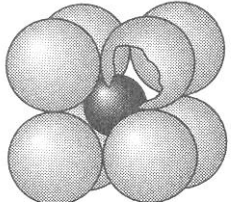
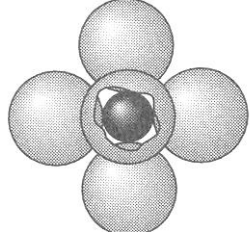
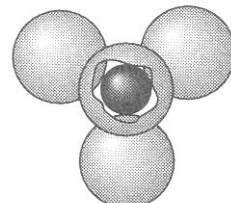
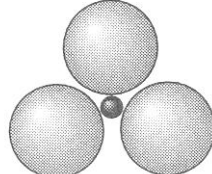
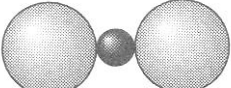
Número de coordinación	Ubicación de los iones en torno al ion central	Límites de la razón de radio catiónico a radio aniónico	
8	Vértices del cubo	≥ 0.732	
6	Vértices del octaedro	≥ 0.414	
4	Vértices del tetraedro	≥ 0.225	
3	Vértices del triángulo	≥ 0.156	
2	Lineal	≥ 0	

Fig. 2-14 Número de coordinación y poliedro de coordinación catiónica como función de la razón de cationes a aniones [Ref. 8].

Estructura de la sílica

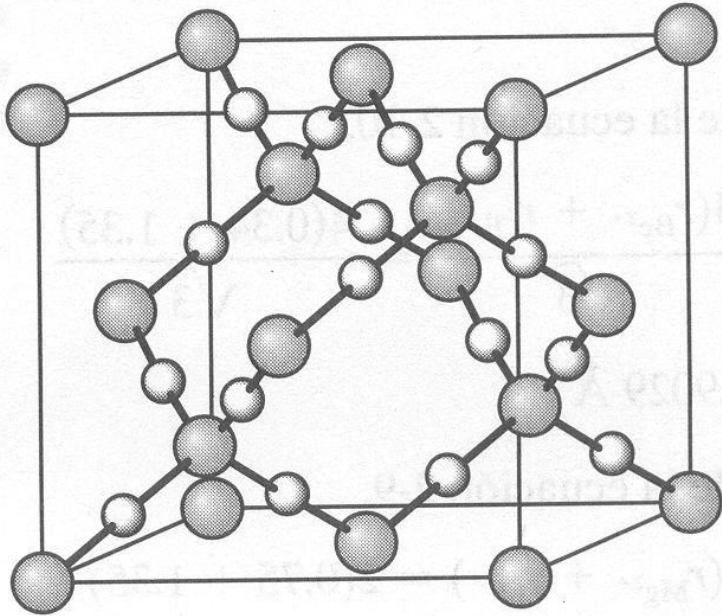


Fig. 2-18 Estructura de cristobalita de alta temperatura (β).

Cristalinidad en los polímeros

Los polímeros se forman usualmente en cadenas lineales en macromoléculas gigantes. Si no existen ramificaciones, pueden apilarse, produciendo un cierto grado de cristalinización, y en algunas ocasiones las moléculas pueden plegarse sobre sí mismas.

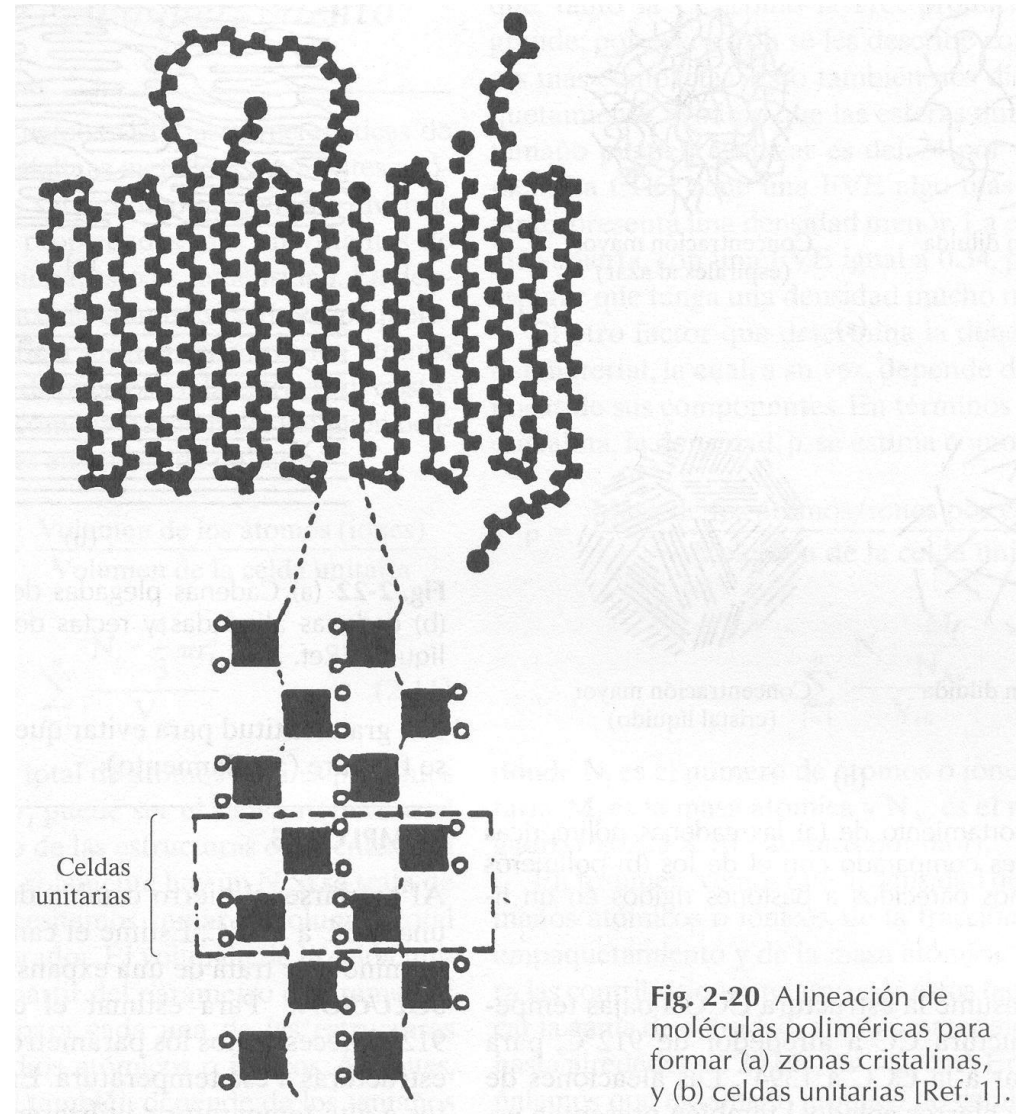


Fig. 2-20 Alineación de moléculas poliméricas para formar (a) zonas cristalinas, y (b) celdas unitarias [Ref. 1].

Defectos en Sólidos

Las imperfecciones en las estructuras cristalinas se analizan empezando por los sitios intersticiales en ellas.

Intersticios: Cavidades poliédricas que se forman entre los átomos empacados y existen en estructuras con empaquetamientos compactos.

Defectos puntuales

Son desviaciones del arreglo atómico perfecto, tales como ausencia de iones, iones sustituidos, iones intersticiales y sus electrones de valencia incluidos.

Defectos iónicos: son defectos que ocupan posiciones atómicas en la red, tales como vacancias, intersticios y solutos sustitucionales.

Defectos electrónicos: son desviaciones de la configuración del orbital electrónico neutro de un cristal, ocasionados cuando los electrones de valencia se excitan hacia niveles de orbital de energía más elevados.

Posibles causas: excitación térmica, agregación de impurezas, procesos de oxidación-reducción.

La temperatura homóloga sirve como parámetro para comparar propiedades de formación de defectos y difusionales (T/T_f).

Otra consideración es la disponibilidad de sitios propicios. Por ejemplo, una red con empaquetamiento compacto (densa) no permitirá el alojamiento de átomos en los intersticios. En la estructura de sal de roca, todos los sitios octaédricos están ocupados.

Compuestos no estequiométricos: Son aquéllos en los que la relación metal/anión se aleja significativamente del valor ideal en el que se basa la estructura, ocasionado por múltiples estados de valencia.

Wustita, Fe_{1-x}O . Soluciones sólidas con solutos aliovalentes, CaO en ZrO_2 .

Desorden iónico intrínseco

La formación de defectos es un proceso activado térmicamente. La concentración de defectos se da como resultado de un aumento en la entropía, el cual provoca un aumento de la energía libre del sistema, el cual debe balancearse a su vez con el aumento de la energía para formar defectos.

Tipos de defectos cristalinos:

Defectos de Schottky: consiste en la creación simultánea de vacancias aniónicas y catiónicas.

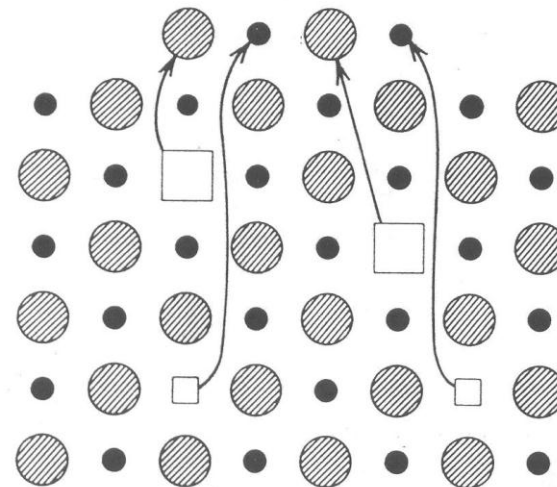


Fig. 2.2 Schottky disorder. Displacement of anion and cation to surface leaves a pair of vacancies.

Defectos de Frenkel: Se forman cuando un átomo es desplazado de su posición normal hacia un sitio intersticial, para formar un par defectuoso: un par vacancia-intersticio.

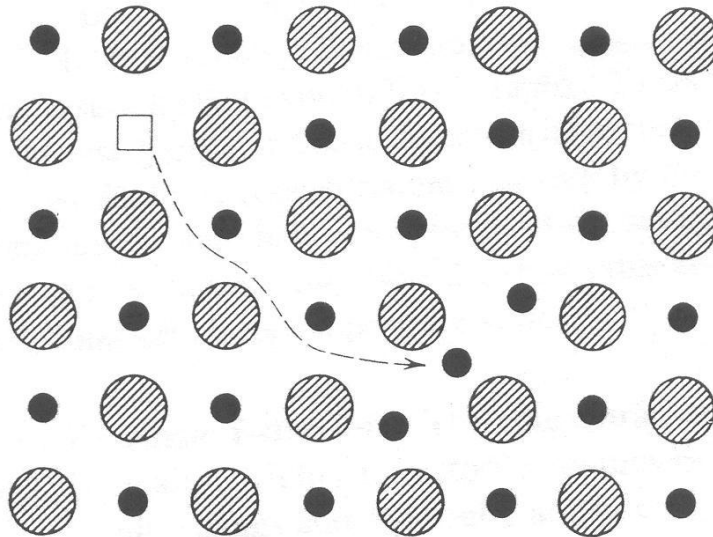


Fig. 2.1 Frenkel disorder. Ion leaving normal site forms an interstitial ion and leaves a vacancy.

Concentración de defectos

$$G = G_0 + n\Delta g_f - T\Delta S_c$$

$$\Delta G = (G - G_0) = n\Delta g_f - T\Delta S_c$$

Δg_f =Energía de formación de par Frenkel

ΔS_c =Incremento en entropía configuracional

$$\Delta S_c = k \ln \Omega$$

$$\Omega_v = \frac{N!}{(N - n_v)!n_v!}$$

$$\Omega_i = \frac{N!}{(N - n_i)!n_i!}$$

$$\Delta S_c = 2k \ln \left(\frac{N!}{(N - n)!n!} \right)$$

$$\Delta S_c = 2k [N \ln N - (N - n) \ln(N - n) - n \ln n]$$

$$\Delta G = n\Delta g - 2kT \left[N \ln \left(\frac{N}{N-n} \right) + n \ln \left(\frac{N-n}{n} \right) \right]$$
$$\frac{n}{N} = \exp \left(-\frac{\Delta g}{2kT} \right) = \exp \left(\frac{\Delta s}{2k} \right) \exp \left(-\frac{\Delta h}{2kT} \right)$$

Defectos intrínsecos y extrínsecos

Algunos compuestos pueden tener elevadas energías de formación de defectos, por lo que para producir determinados efectos y propiedades se utilizan solutos de diferente naturaleza.

Mientras los defectos intrínsecos aumentan con la temperatura, los extrínsecos son casi constantes.

Desorden electrónico

El desorden electrónico en sólidos produce ciertas propiedades de tipo eléctrico, óptico y químico. En este caso, este desorden puede ser activado ya sea térmica u ópticamente. Otra diferencia es que la concentración de defectos electrónicos se relaciona más con la densidad de los estados electrónicos en el sólido.

Los enlaces de un sólido se deforman y cambian como resultado de la interacción atómica, dando lugar a la formación de bandas internas de energía continuas, a partir de las bandas de valencia.

Bandas de energía

La configuración de estos niveles se da en las llamadas “bandas” de energía, que, al ir ocupándose, dan lugar a los aislantes, semiconductores y conductores.

- En los metales, solamente se ocupa parcialmente la banda de mayor energía.
- En los semiconductores intrínsecos y aislantes, los niveles de energía están separados, dándose una *banda de valencia* completamente llena y una *banda de conducción* vacía. El valor que las separa se llama Salto o hueco de energía E_g .

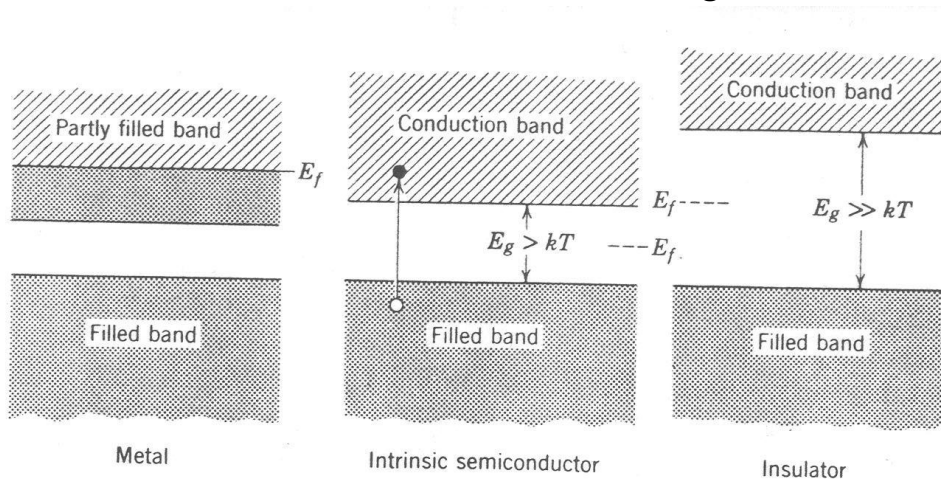


Fig. 2.3 Electron energy band levels for metals with partly filled conduction band, intrinsic semiconductors with a narrow band gap, and insulators with a high value for E_g .

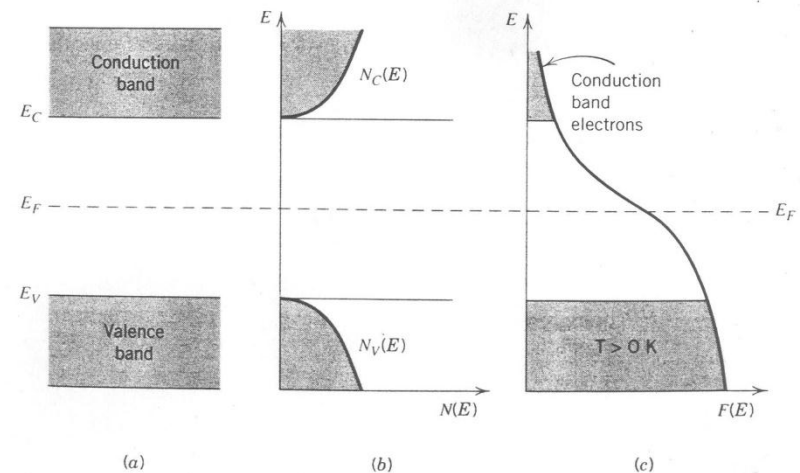


Fig. 2.4 (a) Conduction band and valence band in intrinsic semiconductor or insulator, (b) Density of states function $N(E)$. (c) Fermi-Dirac distribution function.

El nivel de Fermi, para aislantes y semiconductores, es la energía en la que la probabilidad de ocupación electrónica es de $\frac{1}{2}$, por lo que cae cerca de la mitad del salto de energía o “bandgap”.

Termodinámicamente representa el potencial químico de los electrones. Así, cuando se agregan donantes de electrones, se eleva el potencial químico electrónico hacia la banda de conducción: es el llamado semiconductor tipo n.

Cuando se agregan dopantes que aceptan electrones, el nivel de Fermi disminuirá hacia la banda de valencia, dando lugar al semiconductor tipo p.

La combinación de ambos tipos da lugar a las uniones p-n, en las que los niveles de Fermi se distorsionan sobre las interfases.

Asociación de defectos y precipitación

Cuando existe una alta concentración de defectos, la acumulación de los mismos empieza a ser evidente, interactuando entre ellos gracias a su carga.

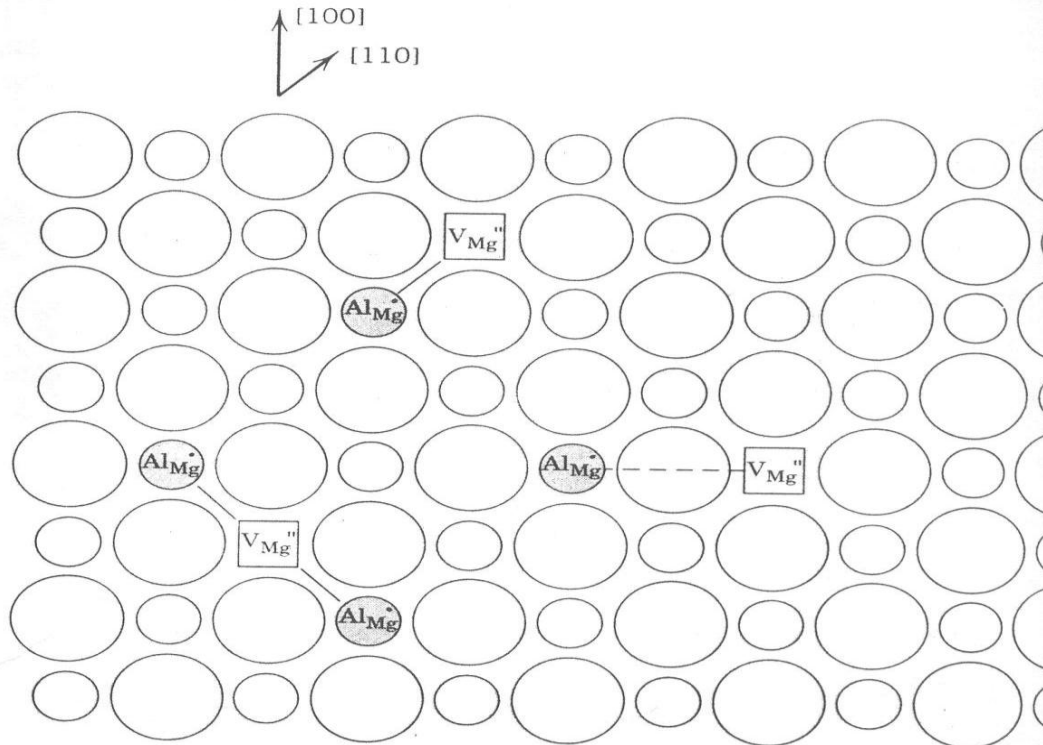


Fig. 2.14 (100) plane of MgO showing several configurations of defect associates: $(Al_{Mg}^+ - V_{Mg}^{''})'$ along $\langle 110 \rangle$, $(Al_{Mg}^+ - V_{Mg}^{''})'$ along $\langle 100 \rangle$, $(Al_{Mg}^+ - V_{Mg}^{''} - Al_{Mg}^+)^x$ along $\langle 110 \rangle$.

La asociación a gran escala de estos defectos da lugar a la formación de clústeres que pueden crecer y eventualmente dar lugar a un precipitado.

Por ejemplo, al enfriar MgO con cierto contenido de Al_2O_3 , ocurre la precipitación de la fase de espinela MgAl_2O_4 .

Los defectos de Schottky necesitan de una discontinuidad en la red a la que puedan desplazarse los átomos. Éstas discontinuidades pueden ser:

- Superficies
- Fronteras de grano
- Dislocaciones

Carga espacial iónica

Cuando los defectos iónicos se equilibran con una discontinuidad, se forma un potencial eléctrico superficial, debido al exceso de carga iónica.

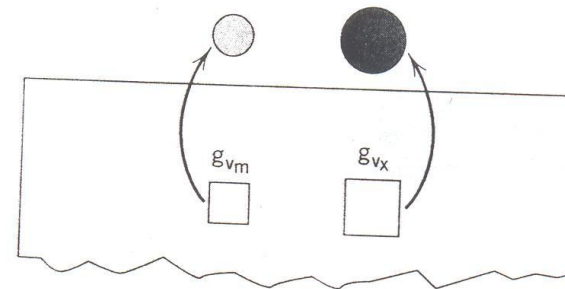


Fig. 2.18 Formation of anion and cation vacancies at a free surface. A difference in the free energies of formation g_{v_m} and g_{v_x} can lead to a nonstoichiometric cation/anion ratio at the surface and the formation of excess surface charge.

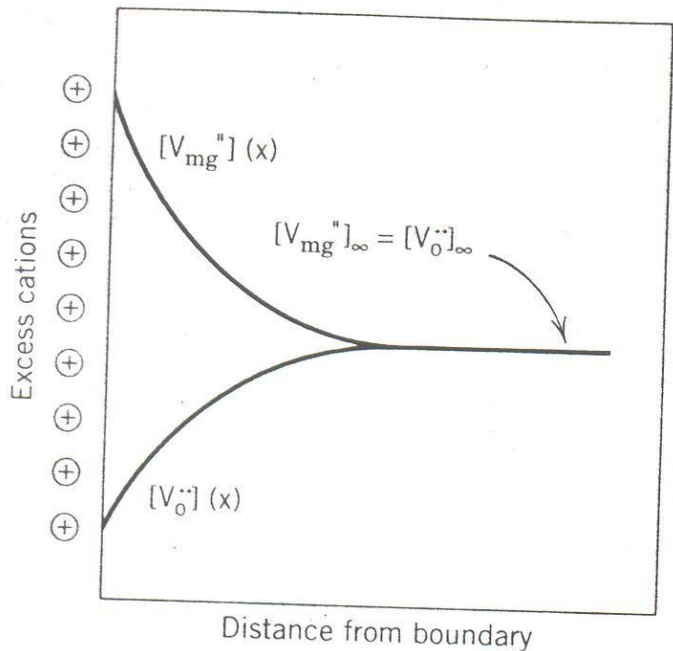


Fig. 2.19 Spatial distribution of defects in the near-surface region of intrinsic MgO. It is assumed that $g_{V_{Mg}} < g_{V_O}$, such that the surface (or grain boundary or dislocation) has an excess of cations and the space charge an excess negative charge.

La superficie se vuelve no estequiométrica y desarrolla una carga neta. Esta carga es compensada con una capa adyacente de carga espacial que va decayendo con la distancia dentro del cristal.

Por tanto, en el equilibrio existe una diferencia de potencial electrostático entre la superficie y el interior.

$$e\phi_{\infty} = \frac{1}{4} (g_{V_{Mg}} - g_{V_O})$$

Los cambios en la estructura de los defectos, por tanto, ocasionan cambios en el comportamiento del potencial.

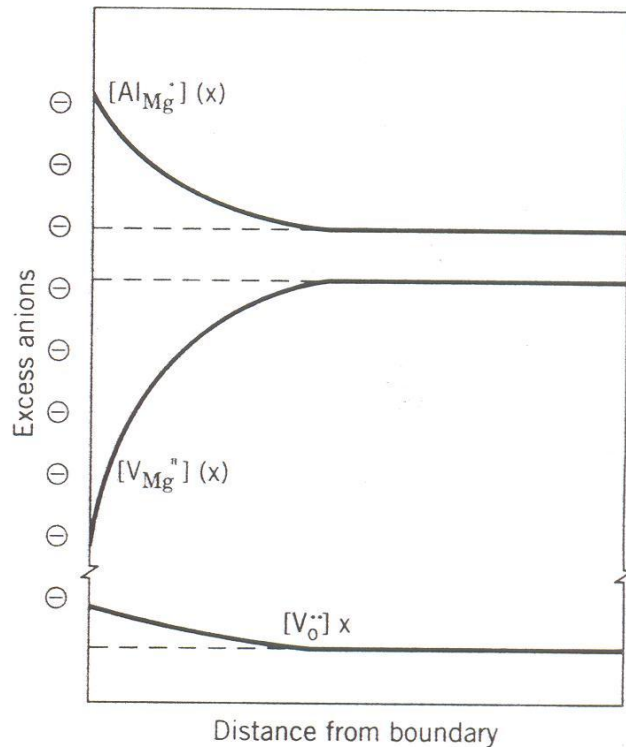
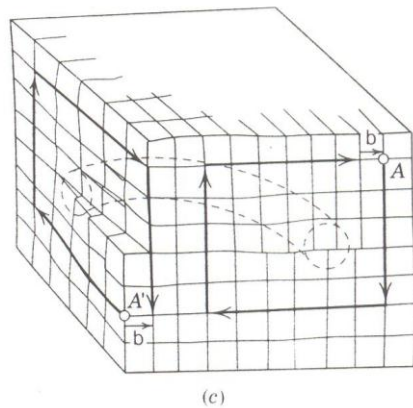
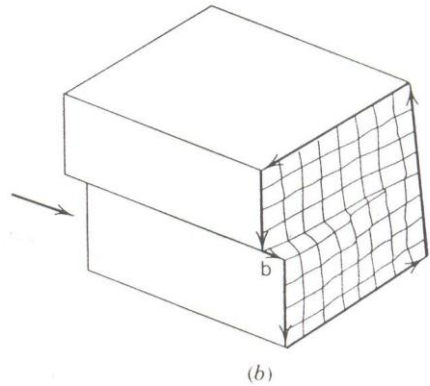
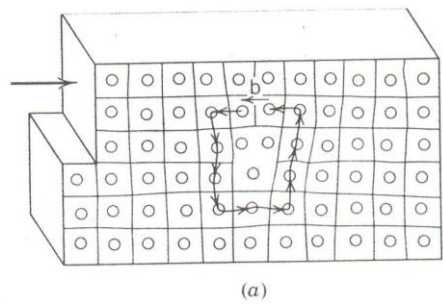


Fig. 2.20 Spatial distribution of solute and defects near the surface of MgO with extrinsic doping levels of Al_2O_3 . The sign of the surface and space charge respectively are reversed from the intrinsic case in Fig. 2.19, and segregation of takes place in the space charge.

$$e\phi_{\infty} = \frac{g_{V_{Mg}}}{2} + kT \ln [Al_{Mg}^{\bullet}] - kT \ln 2$$

La variación del potencial intrínseco y extrínseco ocasiona la existencia de un punto en el que el potencial es cero conocido como punto isoelectrónico.

Por otro lado, la migración de especies iónicas a la superficie trae como consecuencia un “movimiento” de las fronteras de grano. La dirección del movimiento de la FG revela el exceso de carga que contiene.



Defectos lineales

Una dislocación es un desplazamiento en una red cristalina como resultado de un proceso de rozamiento.

Fig. 2.27 (a) Pure edge and (b) pure screw dislocations occurring during plastic deformation. (c) Combination edge and screw dislocation. Burgers vector \mathbf{b} shown for pure screw and for pure edge. Dislocation line connecting these is shown.

Una dislocación de eje aparece como una hilera extra de átomos.

Una dislocación de tornillo resulta de un rozamiento alrededor de un eje y contrario a otro bloque dentro del cristal.

Las deformaciones plásticas bajo esfuerzos externos causan la formación y/o propagación de dislocaciones. La expansión térmica ocasiona esfuerzos internos que pueden crear dislocaciones

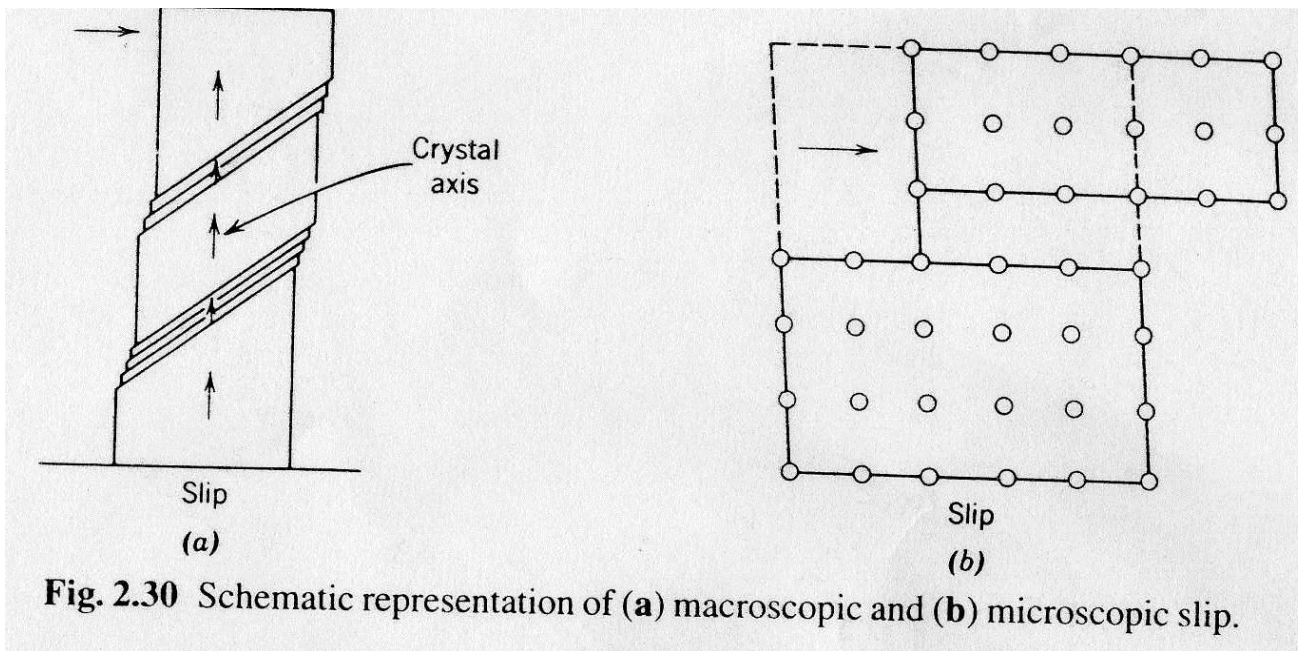
Estas dislocaciones también pueden constituirse como las “semillas” para el crecimiento de otros cristales.

En los sólidos iónicos la dislocación debe formarse de manera que no se produzca una carga neta sobre la dislocación, lo que requiere que el semiplano creado contenga una cantidad estequiométrica de aniones y cationes. Esto no es un requisito en los metales.

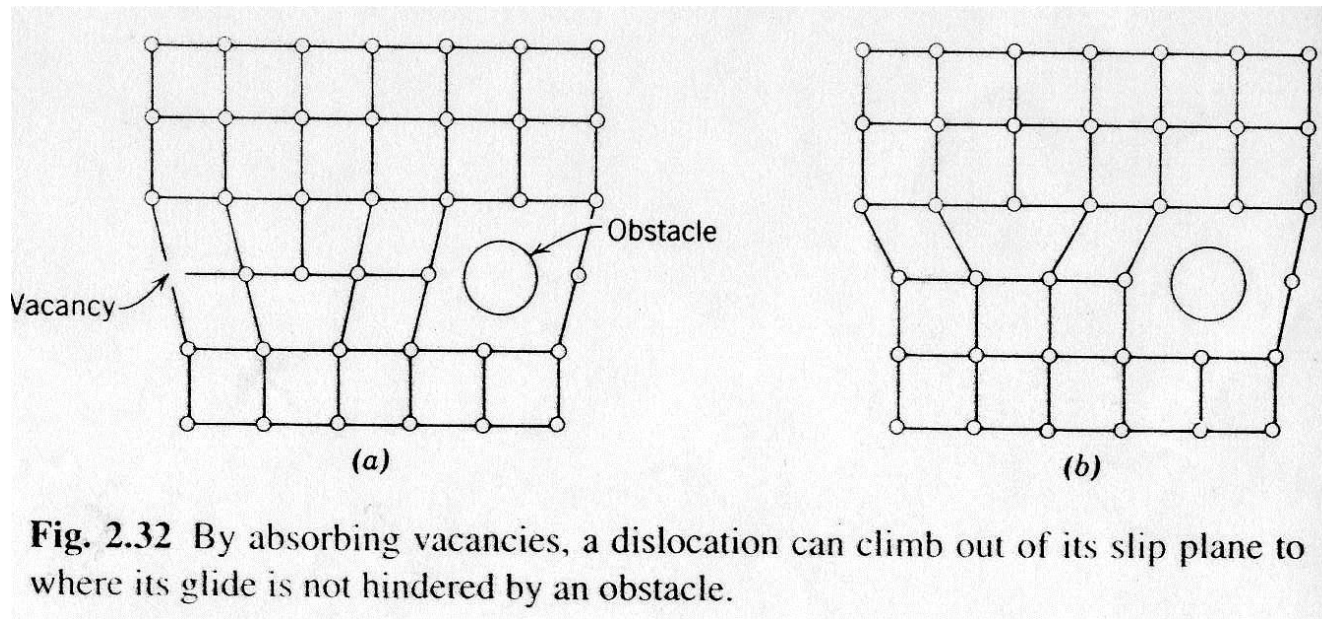
En algunos casos, debido a la gran cantidad de energía necesaria para formar una dislocación, ésta se subdivide en 2 dislocaciones parciales. Como consecuencia, se producen las llamadas fallas de apilamiento entre ambas dislocaciones, y que contienen errores en las secuencias atómicas.

Los procesos de deformación son idénticos en todos los materiales.

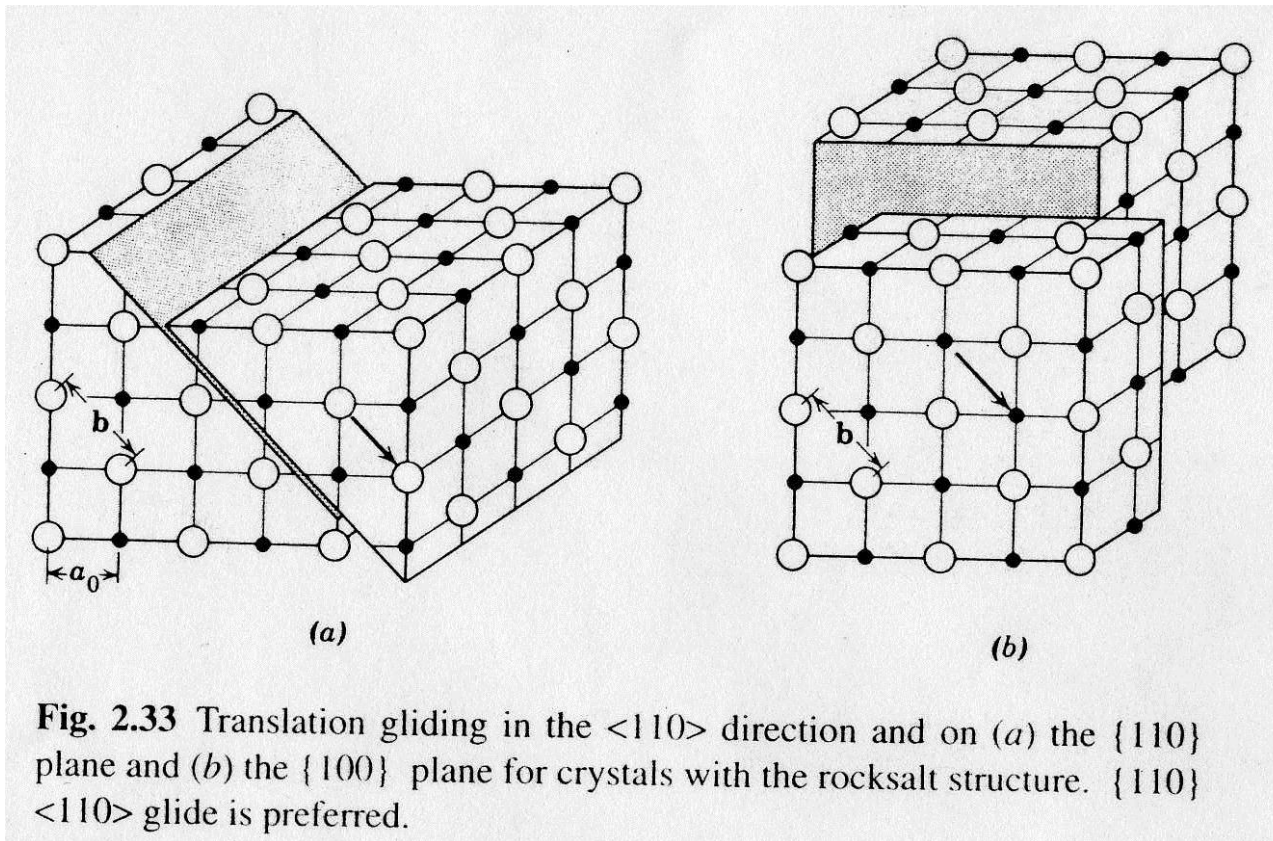
El slip se produce debido al desplazamiento de las dislocaciones a través del cristal cuando se alcanza un esfuerzo crítico.



Otro mecanismo para el movimiento de dislocaciones es el “escalamiento”, en el cual los átomos difunden desde o hacia las dislocaciones para rearmarla. Debido a esto, está limitada por la difusión.



El deslizamiento de las dislocaciones es más propicio en ciertas direcciones cristalinas; también debe tomarse en cuenta la interacción de esta dirección con los planos cristalinos, con lo que se forma un sistema de deslizamiento.



Fronteras de Grano

Son las interfases entre cristales del mismo tipo en donde los planos atómicos se ven interrumpidos. Se clasifican en generales o especiales.

Las fronteras de tipo bajo ángulo de inclinamiento están compuestas por matrices de dislocaciones paralelas, por lo que la energía en exceso de la frontera está dada por la suma de las energías de las dislocaciones.

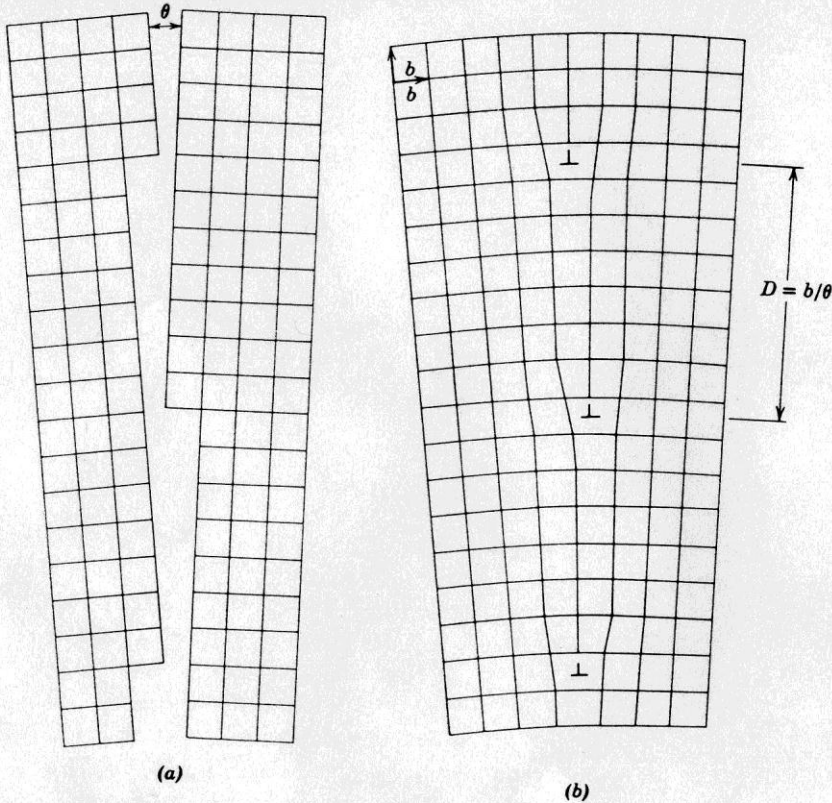


Fig. 2.35 Low-angle tilt boundary. (From W. T. Read, *Dislocations in Crystals*, McGraw-Hill: New York, 1953.)

En las fronteras de grano de bajo ángulo de giro, se encuentran dos cristales con un ángulo de rotación sobre un eje común y normal al plano de la frontera.

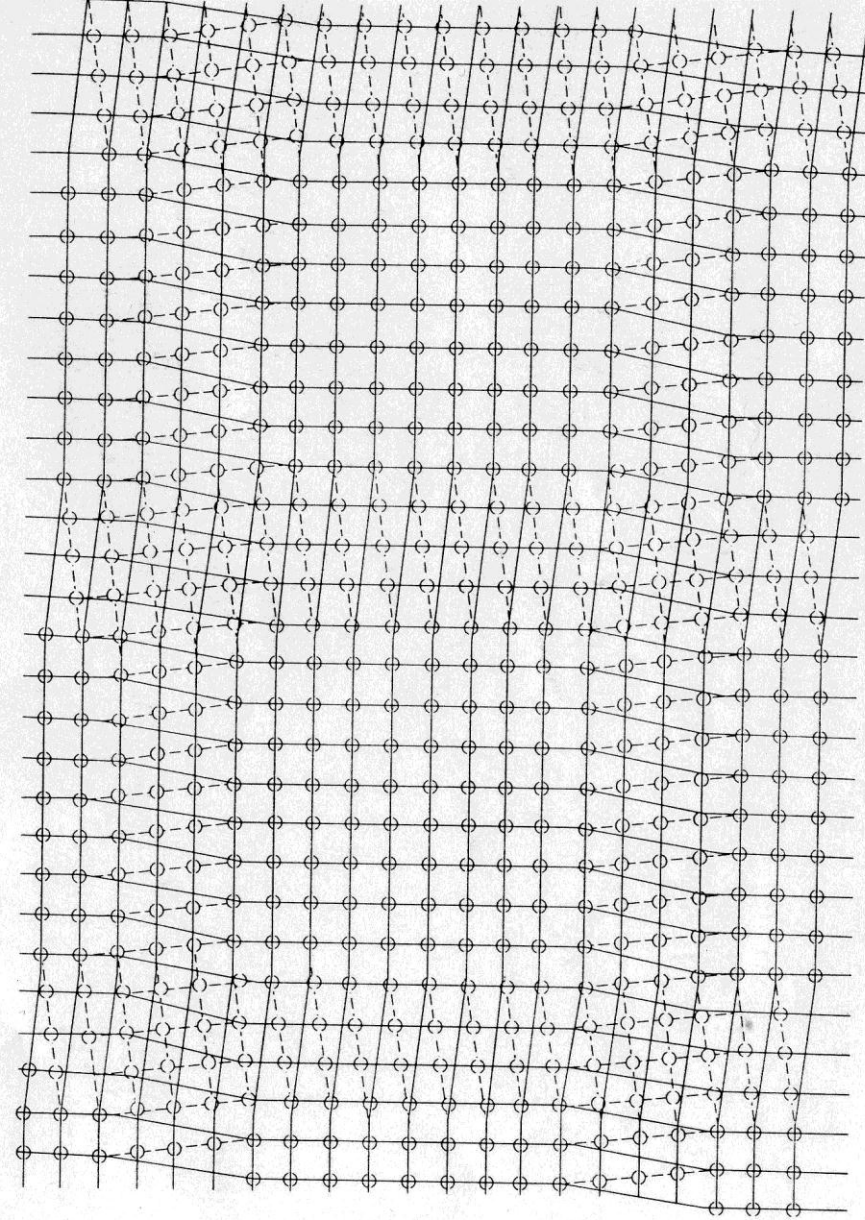
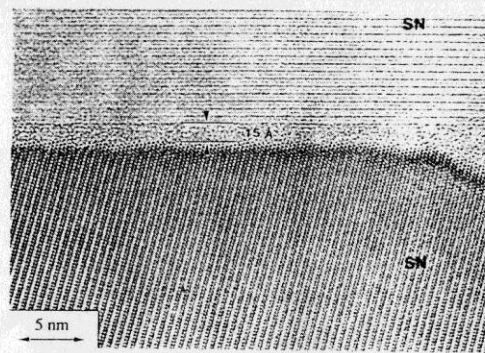
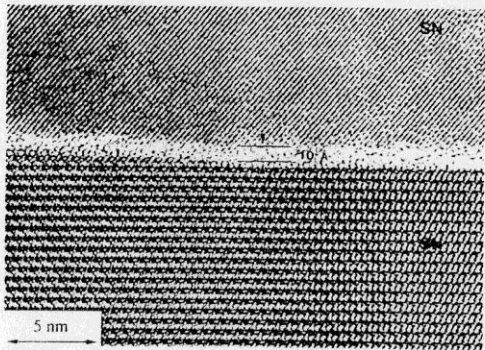


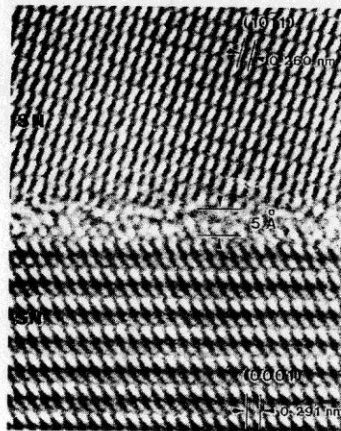
Fig. 2.36 A pure twist boundary, in which the boundary plane is parallel to the plane of the figure. The two grains have a small relative rotation about their cube axis, which is normal to the boundary. Regions of coincidence between atoms in the two grains are separated by two sets of screw dislocations running in horizontal and vertical directions. (From W. T. Read, *Dislocations in Crystals*, McGraw-Hill: New York, 1953.)



(a)



(b)



(c)

Las fronteras generales son las que no guardan una orientación especial u orientación de sus planos con respecto a los granos.

En los cerámicos, muchas FG tienen una delgada capa de material amorfo que separa los cristales.

El grosor de esta capa alcanza un valor de equilibrio.

Fig. 2.40 High-resolution electron microscope images showing thin amorphous films at grain boundaries in sintered silicon nitride. The oxide additives and corresponding thickness of the intergranular films are (a) Y_2O_3 , 1.5 nm; (b) Yb_2O_3 , 1.0 nm; and (c) ZrO_2 , 0.5 nm, respectively. [From H. J. Kleebe, Hoffman, and Rühle, *Z. Metallkd.* **83** 8 (1992) 1]