فصل ۲: آرایش اتمی در جامدات
جلسه ۳ و ٤ و ٥

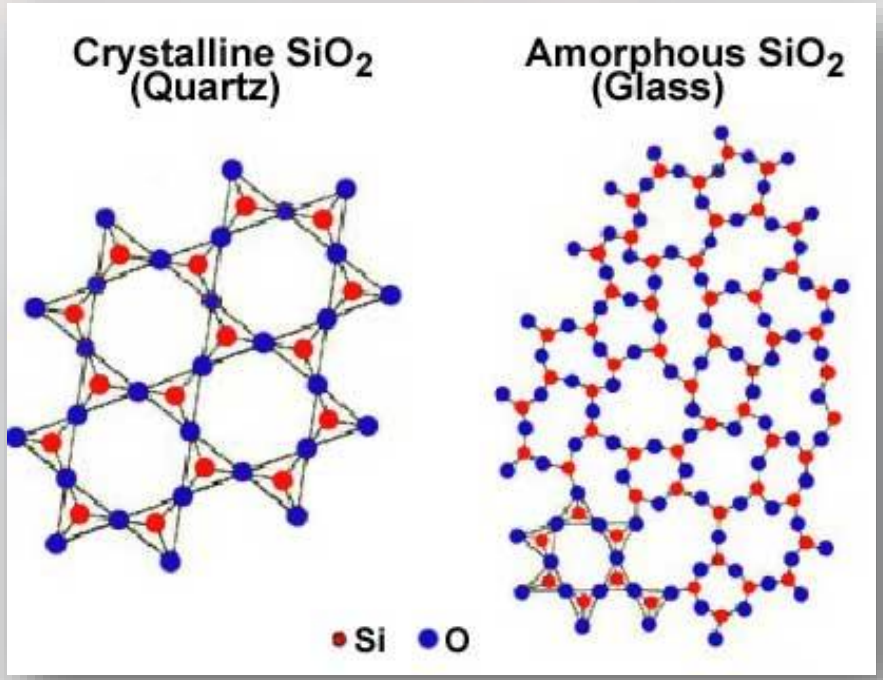
مدرس: دکتر طاهر ربیع زاده

❖مواد آمورف(Amorphous Materials)

- مواد منظم با برد کوتاه
- جامدهای غیرکریستالی یا آمورف از اتمها، یونها، یا مولکولهایی که به شکل تصادفی در کنار هم قرار گرفته اند تشکیل شده‌اند که هیچ طرح منظم یا ساختار شبکه ای معینی را ایجاد نمی کنند.

❖مواد کریستالی(Crystalline Material)

- منظم با برد بلند



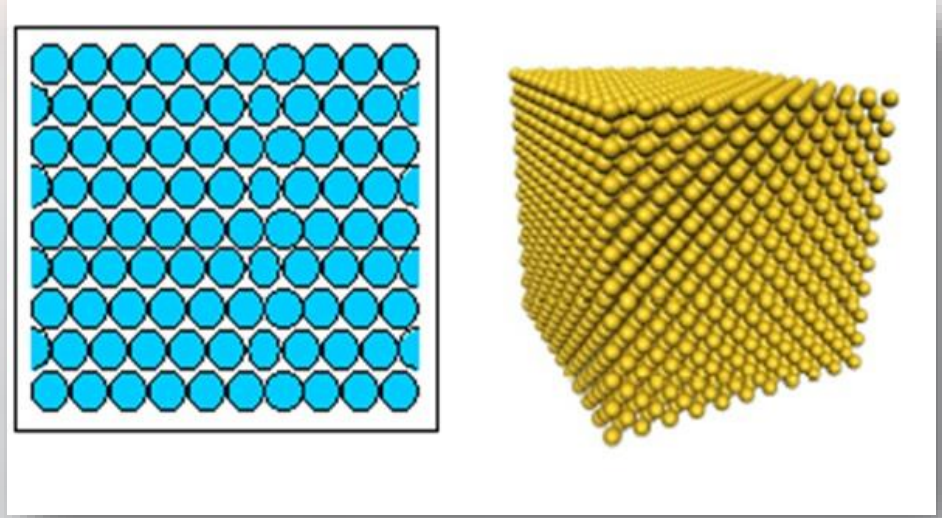
- جامد کریستالی شکل جامدی از ماده است که در آن اتم‌ها یا مولکول‌ها در یک طرح تکرار شونده معین در سه بعد مرتب شده اند.

- در کریستال‌ها اتمها با الگویی که در سه بعد تکرار می شود، کنار هم قرار می‌گیرند که به این آرایش منظم سلول واحد (Unit Cell) گفته می‌شود.

- مشخص بودن شکل هندسی، خاصیت ناهمسانگردی (تفاوت خواص در جهات مختلف کریستالی) و تقارن از خصوصیات کریستال‌ها است.

- مواد کریستالی به دو دسته مواد تک‌بلور (SingleCrystal) و چندبلور (PolyCrystal) تقسیم می‌شوند.

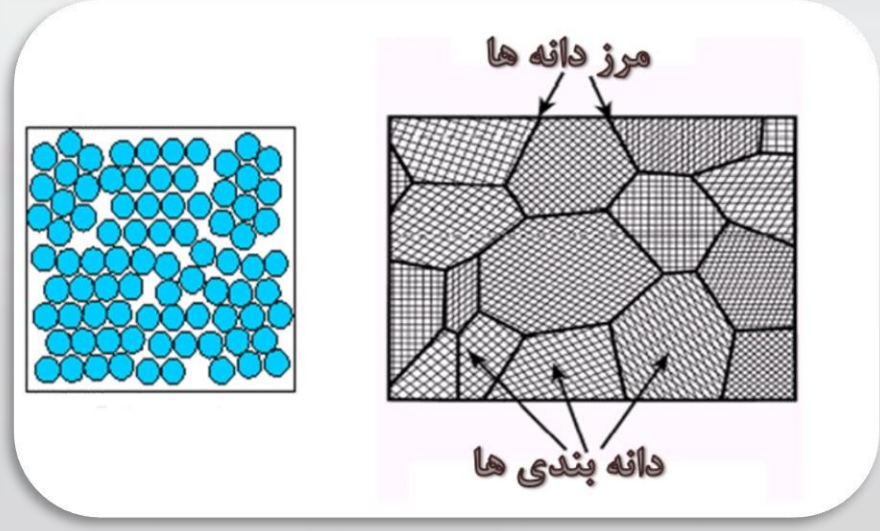
❖تک کریستال ساختار اتمی دارد که به طور منظم در کل حجم تکرار می شود. تک کریستال‌ها در بهترین حالت ممکن هستند و درجه نظم بالایی دارند و تکرار هندسی منظم آنها در تمامی حجم ماده دیده می‌شود.



چگونگی قرارگیری اتم‌ها در یک تک‌بلور

❖جامد چندکریستالی ماده‌ای است که از کنار هم قرار گرفتن تعداد زیادی تک‌کریستال متفاوت به نام کریستالیت یا دانه (Grain) ایجاد شده است. نظم اتمی از یک حوزه به حوزه دیگر در دانه‌ها تغییر می کند. این نواحی(دانه‌ها) از طریق مرزهایی از هم جدا شده اند که مرزدانه (Grain Boundary) نامیده می‌شود.

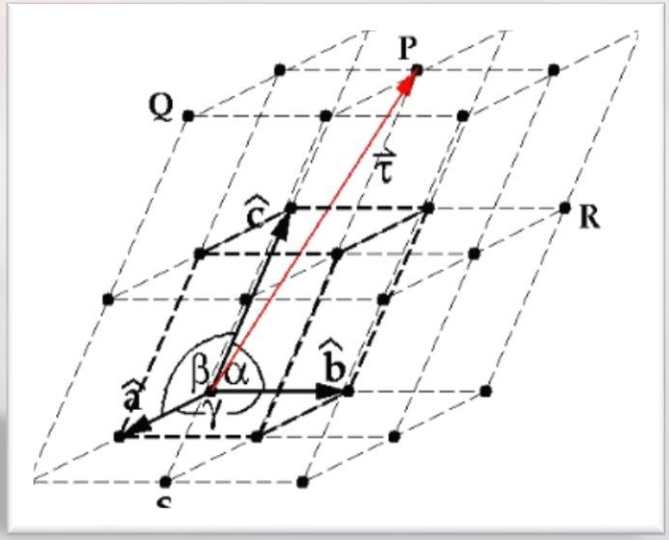
❖نواحی منظم یا نواحی تک کریستال از نظر ابعاد و شکل مرتب شدن درکنار هم، با یکدیگر متفاوتند. قطر متوسط دانه بندی ها معمولاً ۱۰ نانومتر تا ۱۰۰ میکرومتر است و جامدهای چند کریستالی با دانه‌بندی‌هایی که متوسط قطر آن از ۱۰۰ نانومتر کمتر است نانوکریستال نامیده می شوند.



❖شبکه (Lattice) دسته‌ای از نقاط در فضا است که هر نقطه محیط متشابهی دارد. فضا از تکرار سلولهای واحد پر می شود و شبکه را پدید می‌آورد.

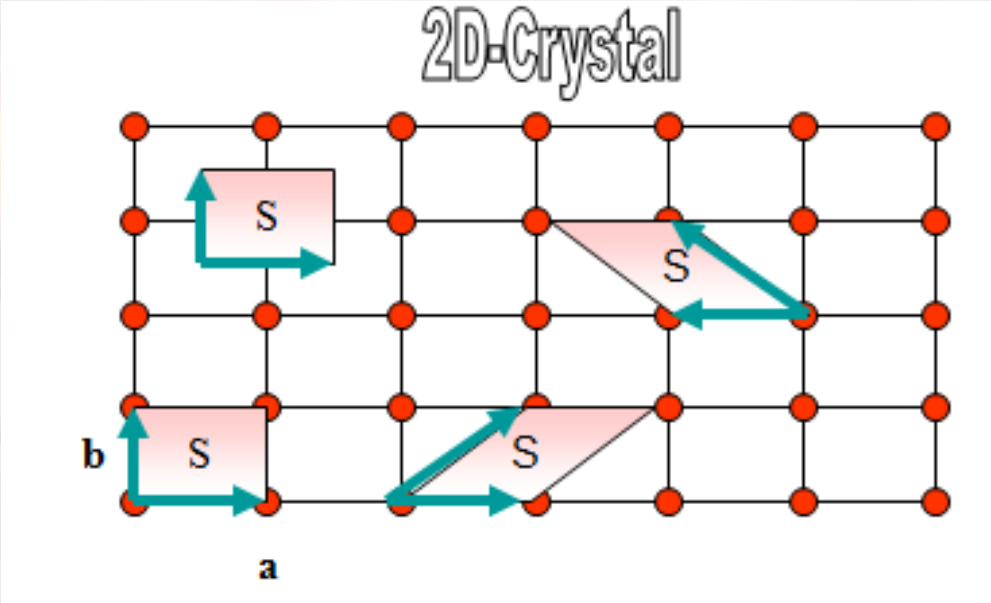
❖یک شبکه فضایی مجموعه ای از نقاط با فواصل برابر است که هر نقطه از شبکه را می توان با یک بردار مشخص کرد. در این رابطه n_1، n_2 و n_3 عددهای صحیح و a، b و c بردارهای یکه در سه جهت می‌باشد.

• رابطه (۱) $$R_n = n_1 a + n_2 b + n_3 c$$

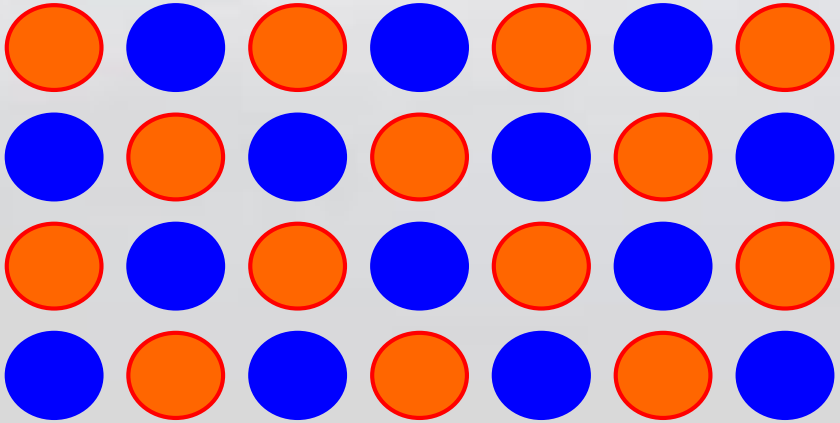


بردار نقطه P را در یک سلول واحد

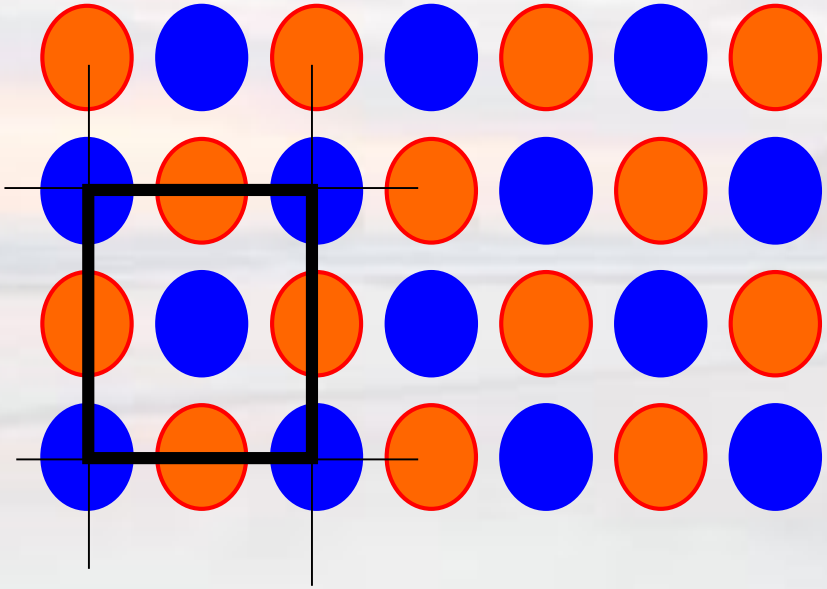
سلول واحد در شبکه دو بعدی

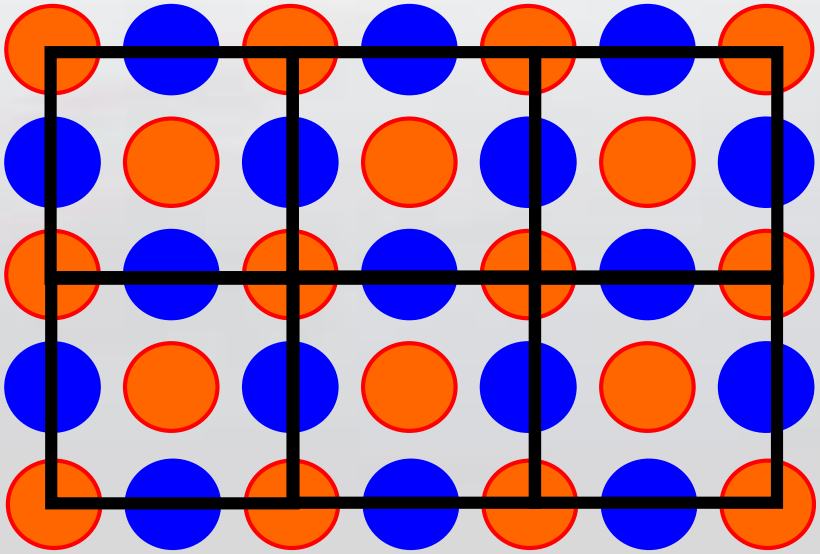


- سلول واحد در شبکه دو بعدی NaCl

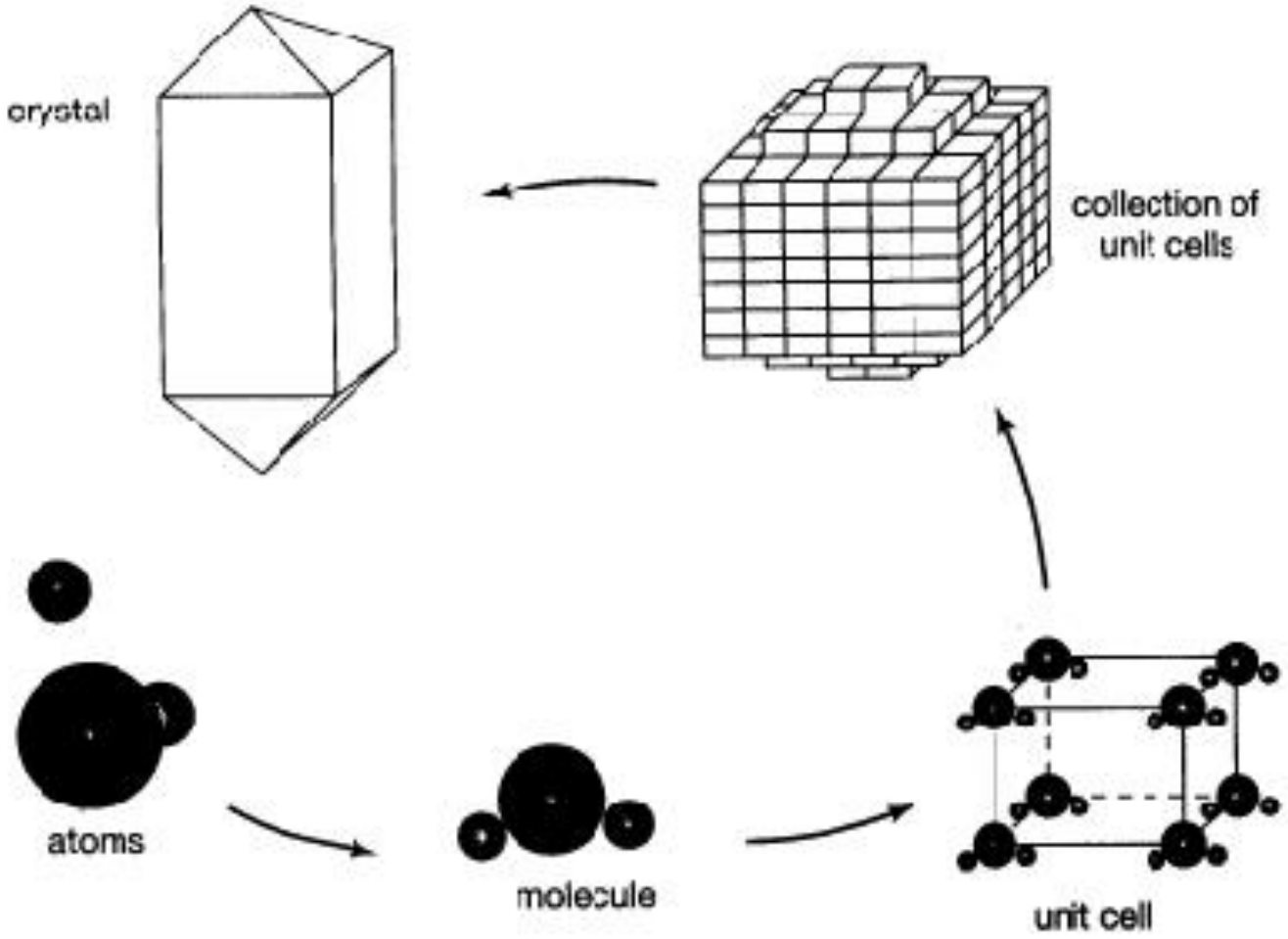


- انتخاب دلخواه سلول واحد(حجم یکسان)

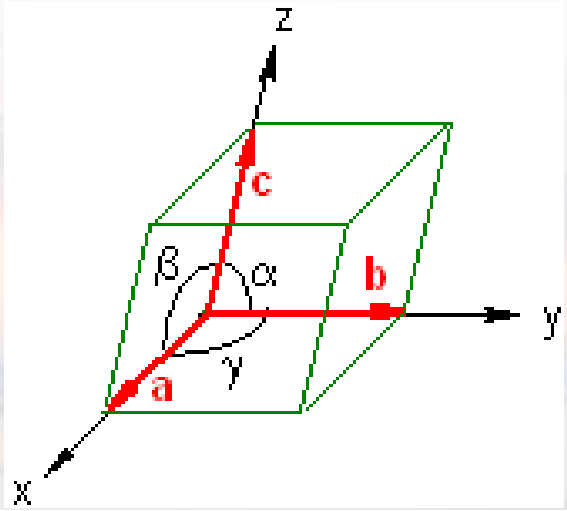


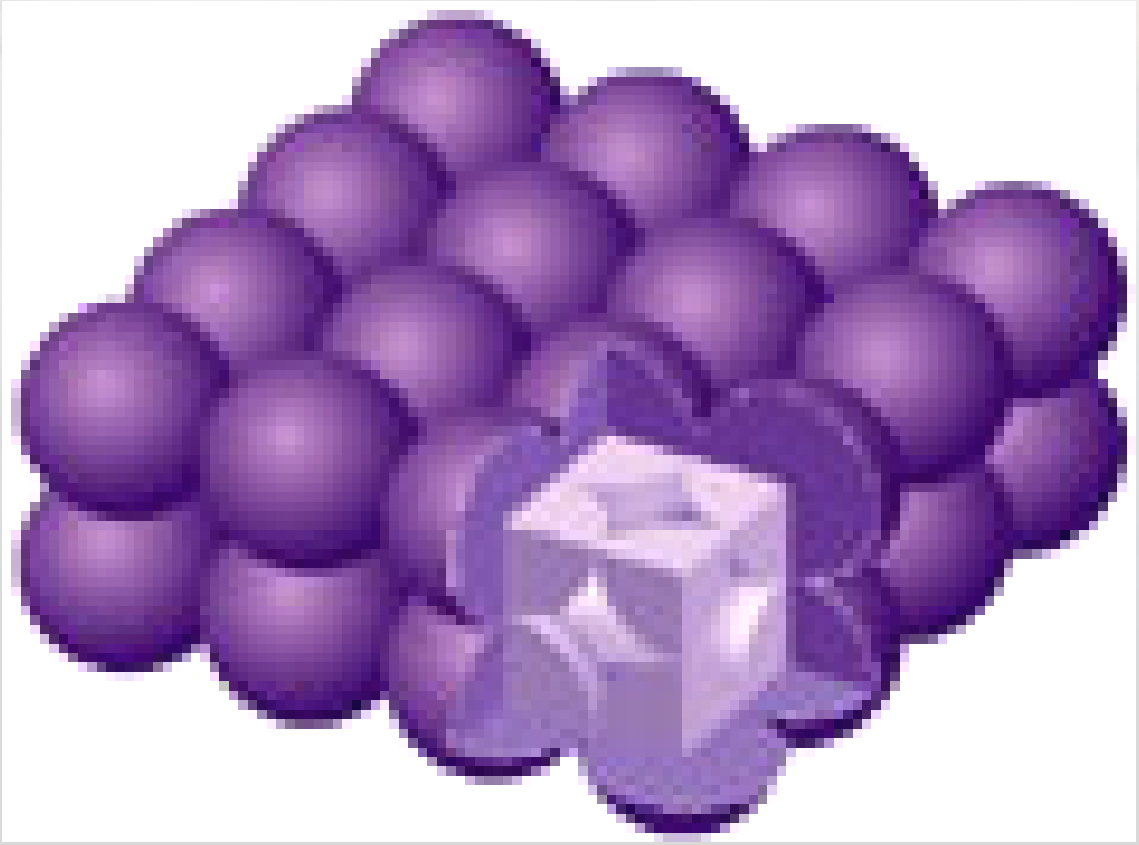


Unit Cell in 3D

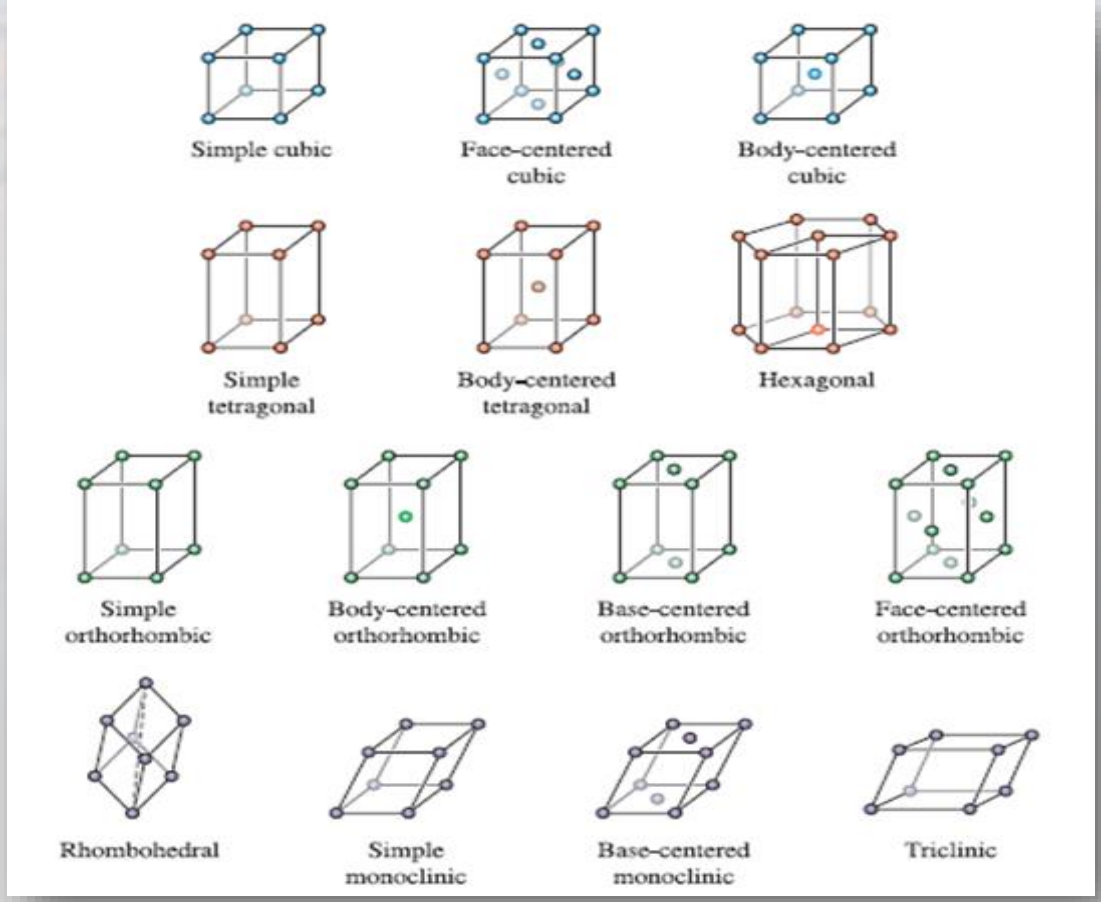


سلول واحد



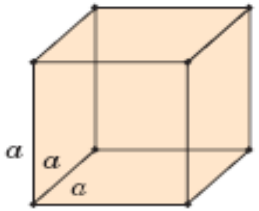
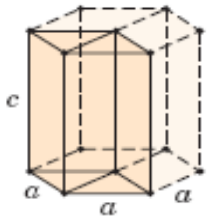
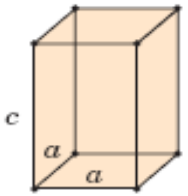


- در حالت سه بعدی سلول‌های واحد هفت نوع شبکه کریستالی شامل شبکه‌های مکعبی، شش‌گوشه، مکعب مستطیلی، رومبوهدرال، ارترومبیک، مونوکلینیک و تریکلینیک را نشان می‌دهد. برخی از این شبکه‌ها نیز خود به چند دسته تقسیم می‌شوند و در مجموع ۱۴ شبکه براوه سه بعدی در این هفت سیستم کریستالی وجود دارد.



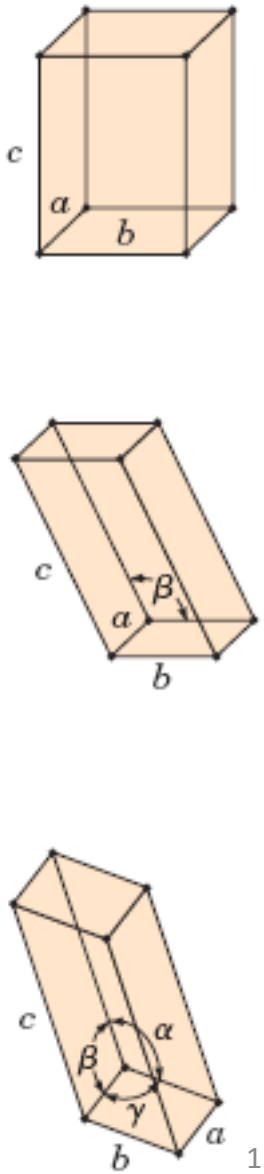
چهارده شبکه براوه

انواع سیستم های کریستالی

Crystal System	*Axial Relationships*	*Interaxial Angles*	*Unit Cell Geomet*
Cubic	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90°$	
Hexagonal	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = 90°, \gamma = 120°$	
Tetragonal	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90°$	
Rhombohedral (Trigonal)	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma \neq 90°$	

انواع سیستم های کریستالی

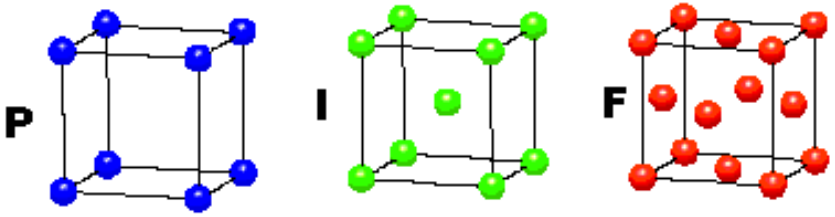
Orthorhombic	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90°$
Monoclinic	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \gamma = 90° \neq \beta$
Triclinic	$a \neq b \neq c$	$\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90°$



CUBIC

$a = b = c$

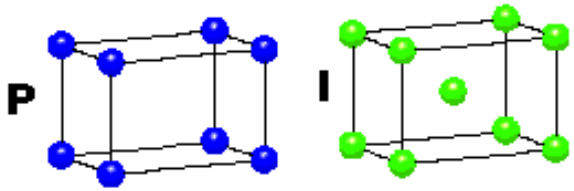
$\alpha = \beta = \gamma = 90°$



TETRAGONAL

$a = b \neq c$

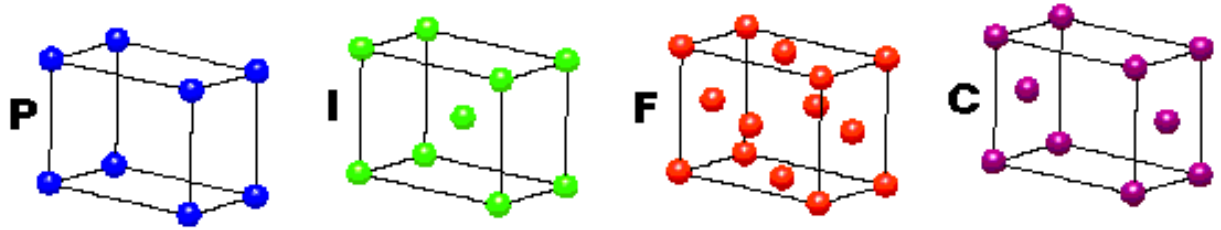
$\alpha = \beta = \gamma = 90°$



ORTHORHOMBIC

$a \neq b \neq c$

$\alpha = \beta = \gamma = 90°$

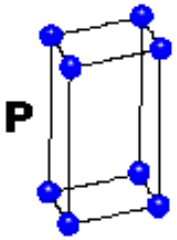


HEXAGONAL

$a = b \neq c$

$\alpha = \beta = 90°$

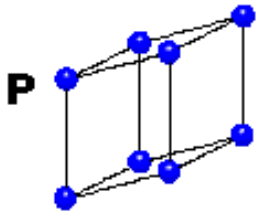
$\gamma = 120°$



TRIGONAL

$a = b = c$

$\alpha = \beta = \gamma \neq 90°$

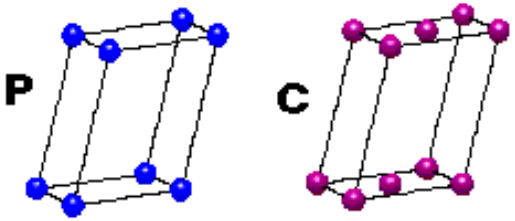


MONOCLINIC

$a \neq b \neq c$

$\alpha = \gamma = 90°$

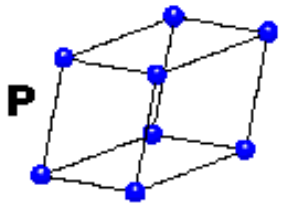
$\beta \neq 120°$



TRICLINIC

$a \neq b \neq c$

$\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90°$



4 Types of Unit Cell
P = Primitive
I = Body-Centred
F = Face-Centred
C = Side-Centred
+
7 Crystal Classes
→ 14 Bravais Lattices

❖ **پارامتر شبکه:**

- **اطلاعاتی از سلول واحد است که به واسطه آن‌ها می توان اندازه، ابعاد و شکل سلول واحد را مشخص نمود. در شبکه‌های مکعبی طول یال سلول واحد و زاویه بین یال‌ها (که ۹۰ درجه است) پارامتر شبکه‌ای نامیده می‌شود.**
- **اندازه ثابت شبکه بر اساس انگستروم یا نانومتر بیان می‌شود.**
- **در سلول واحد هگزاگونال به دلیل تفاوت در فاصله بین اتم‌ها در سطح مقطع و ارتفاع آن، ثابت شبکه با دو پارامتر a و c بیان می‌شود.**

❖ **تسلسل چیدن:**

- **شبکه کریستالی از روی هم قرار گرفتن تعدادی زیادی صفحات اتمی تشکیل شده است که نحوه قرار گرفتن این لایه‌ها را روی هم، تسلسل چیدن می‌گویند.**

❖فاکتور فشردگی:

- میزان پرشدن فضای شبکه توسط اتم‌ها، یا حجم اتمهای داخل سلول واحد تقسیم بر حجم کل سلول واحد، را فاکتور فشردگی اتمها می‌نامند.

❖عدد همسایگی:

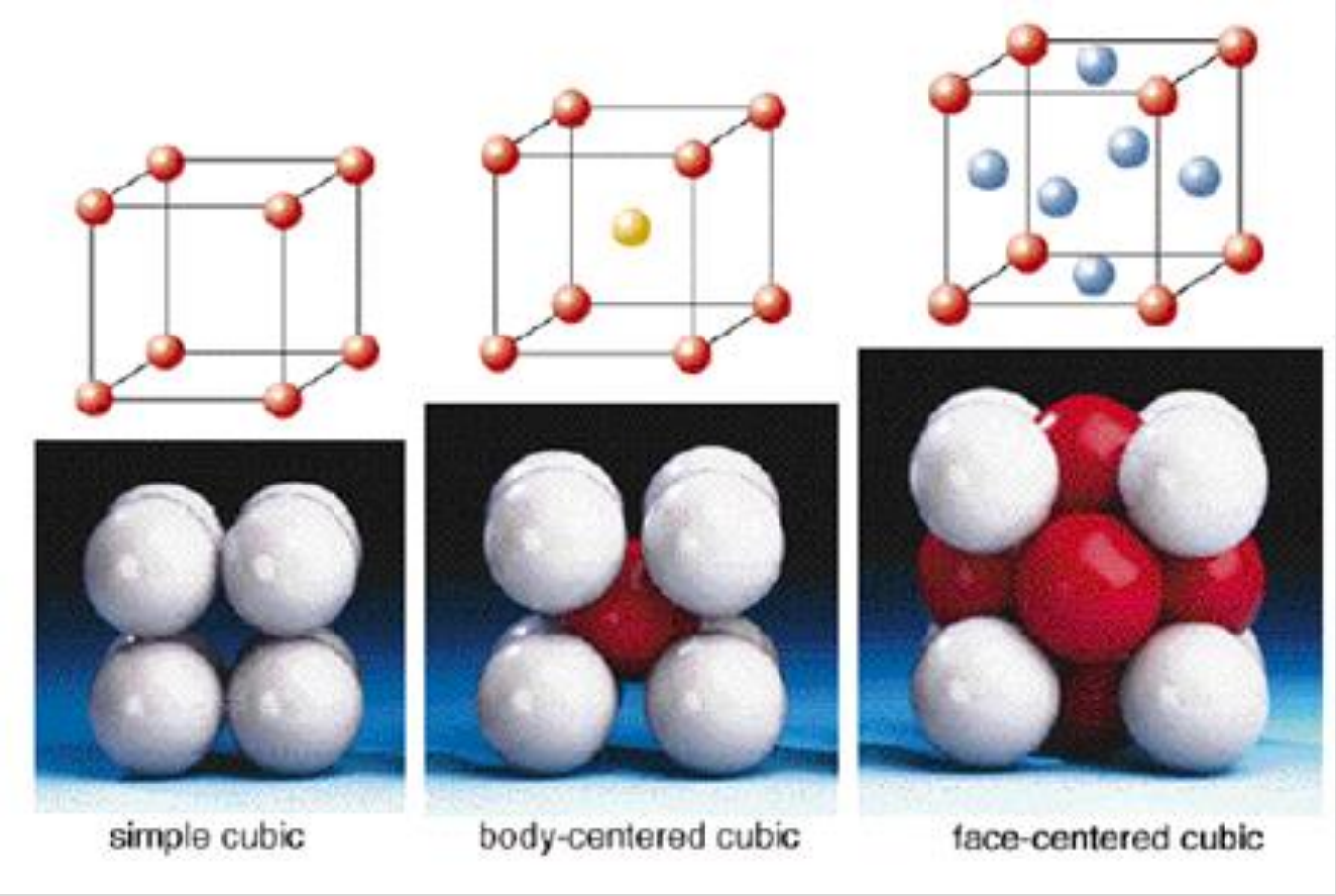
- نزدیکترین نقاط شبکه براوه به یک نقطه خاص عدد کوردینانسی را مشخص می کنند. چون شبکه براوه تناوبی تکرار می شود، همه نقاط تعداد یکسانی نقاط همسایه یا عدد کوردینانسی دارند که این خاصیتی از شبکه است.

$$\text{Packing factor} = \frac{(\text{number of atoms/cell})(\text{volume of each atom})}{\text{volume of unit cell}}$$

❖سه دسته اساسی ساختارهای مکعبی شامل ساختار مکعبی ساده، ساختار مکعبی مرکز پر و ساختار مکعبی با وجوه پر است.

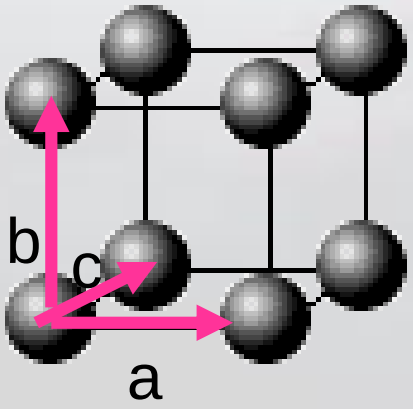
- ساختار مکعبی ساده:

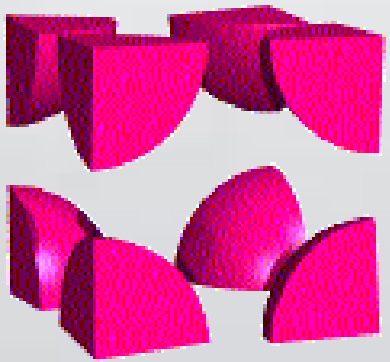
در این ساختار اتم‌ها تنها در گوشه‌ها قرار دارند، بنابراین عدد همسایگی این ساختار شش است. به دلیل اینکه که هر اتم در گوشه متعلق به هشت واحد شبکه است، یک اتم در ساختار مکعبی در هر واحد شبکه قرار می‌گیرد.

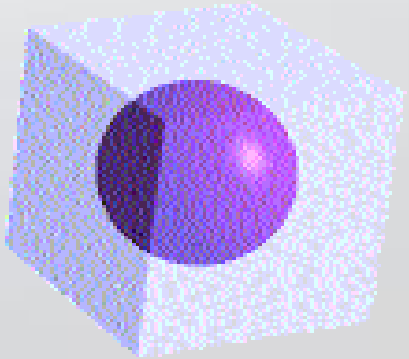


1-CUBIC CRYSTAL SYSTEM

a- Simple Cubic (SC)





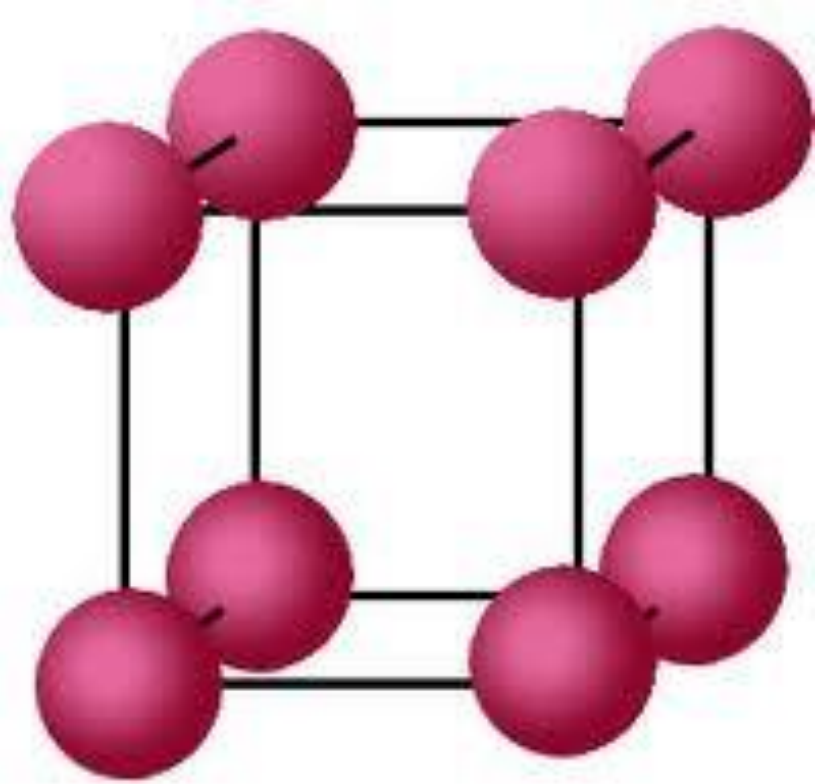


یک اتم در هر سلول واحد برای شبکه مکعبی ساده

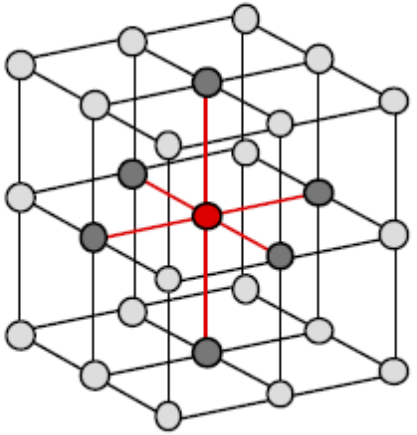
انواع سیستم های در ساختار کریستالی مکعبی

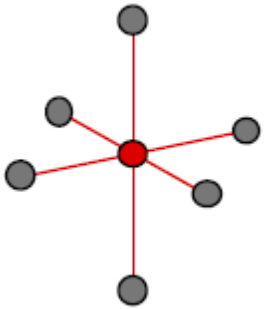
۱. مکعبی ساده

SIMPLE CUBIC STRUCTURE (SC)

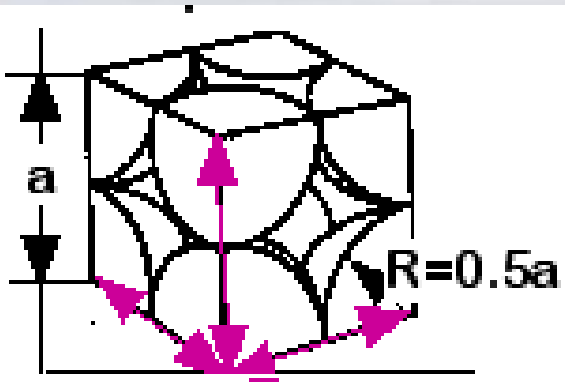


- Coordination # = 6
  (# nearest neighbors)





ضریب به هم پکیدگی در SC



contains 8 x 1/8 =
1atom/unit cell

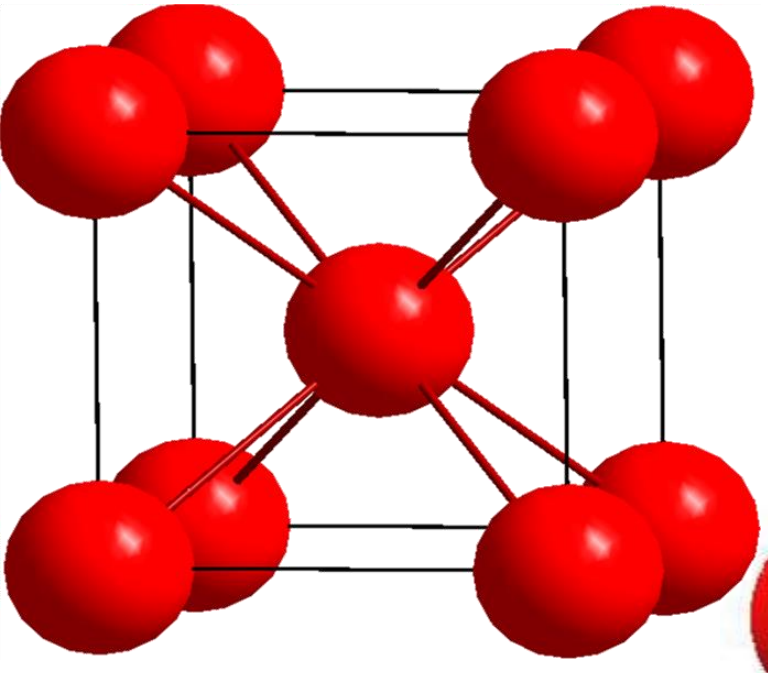
APF = 0.52 for simple cubic

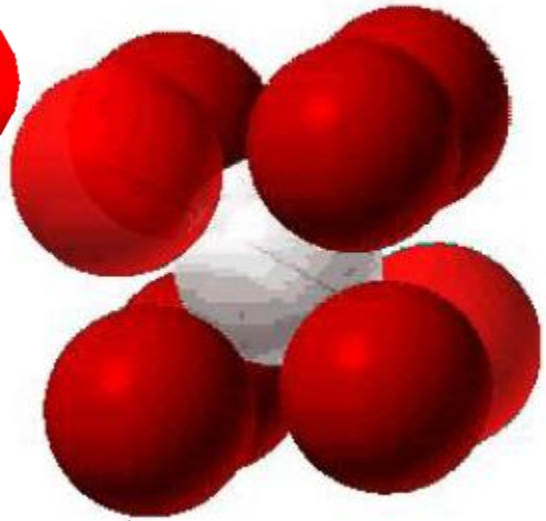
$$APF = \frac{\text{atom}}{\text{unit cell}} \cdot \frac{\text{volume}}{\text{atom}} \Big/ \frac{\text{volume}}{\text{unit cell}}$$

$$APF = \frac{1 \cdot \frac{4}{3}\pi (0.5a)^3}{a^3}$$

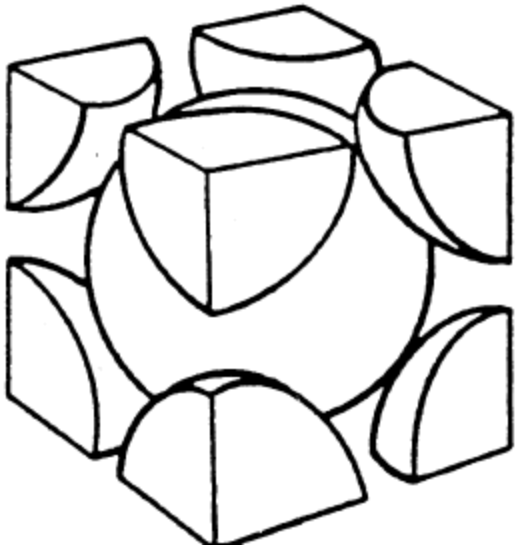
BODY CENTERED CUBIC STRUCTURE (BCC)

۲. ساختار مکعبی مرکز پر





- Coordination # = 8



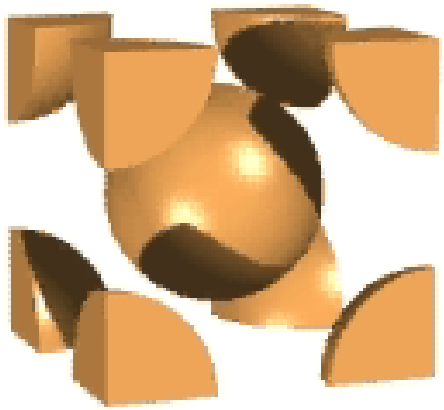
•در این ساختار اتم‌ها در گوشه‌ها و مرکز مکعب قرار دارند، بنابراین عدد همسایگی این ساختار هشت است. به همین دلیل نیز در هر واحد شبکه دو اتم؛ یک اتم در مرکز مکعب و یک اتم در گوشه‌ها؛ موجود است.

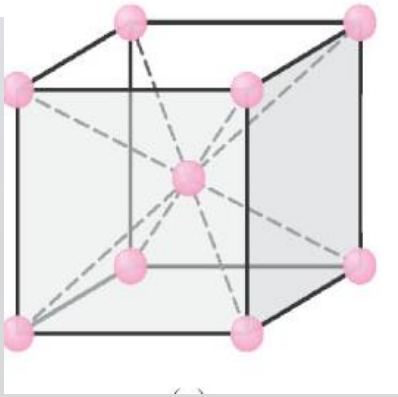
•بسیاری از فلزات شامل فلزات قلیایی، مانند سدیم، و بسیاری از عناصر واسطه، مانند آهن در دمای محیط، ساختار BCC را انتخاب می کنند.

سلول غیربسیط

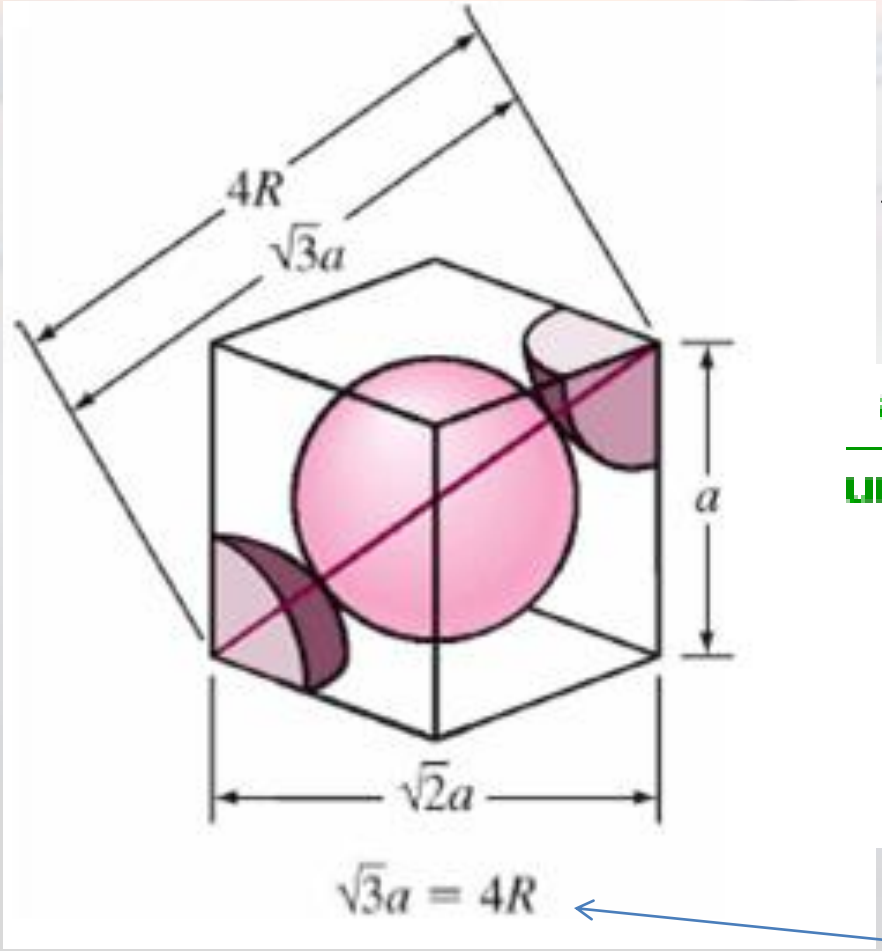
۸ همسایه نزدیک

- (Fe,Li,Na..etc) are BCC





ضریب به هم پکیدگی در BCC



$$APF_{BCC} = \frac{V_{atoms}}{V_{unitcell}} = 0.68$$

$$APF = \frac{\text{atom}}{\text{unit cell}} \cdot \frac{\text{volume}}{\text{atom}} \cdot \frac{\text{volume}}{\text{unit cell}}$$

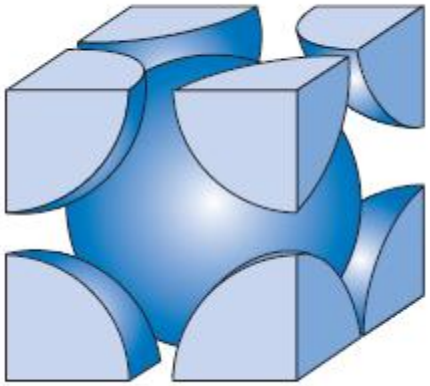
$$APF = \frac{2 \cdot \frac{4}{3}\pi (0{,}433a)^3}{a^3}$$

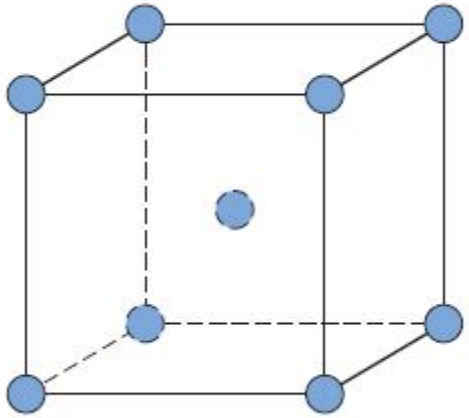
رادیکل ۳ تقسیم بر ۴ می شود ۰,۴۳۳

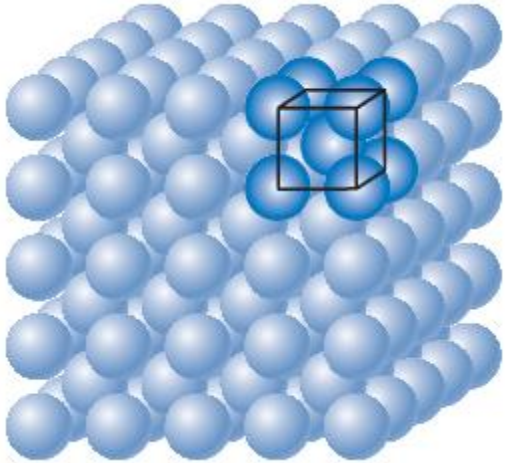
ساختار مکعبی مرکز پر

نسبت طول ضلع مکعب سلول واحد (پارامتر شبکه) به شعاع اتمی که سلول واحد از آن ساخته شده:

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







- مساله
- آهن در دمای ۲۰ درجه سانتیگراد دارای ساختار BCC با شعاع اتمی 0.124nm است. ثابت شبکه سلول واحد آهن را حساب کنید.

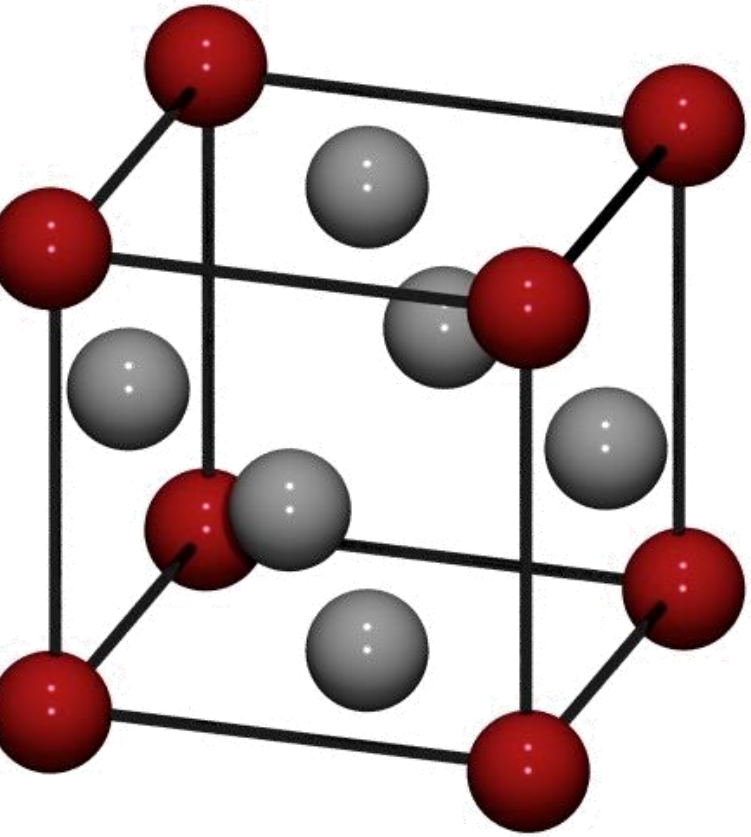
۳-۳-۵ پتاسیم در $20^{\circ}C$، دارای ساختمان بلوری BCC است و شعاع اتمی آن برابر ۰/۲۳۸nm است. ثابت شبکهٔ آن را برحسب نانومتر حساب کنید.

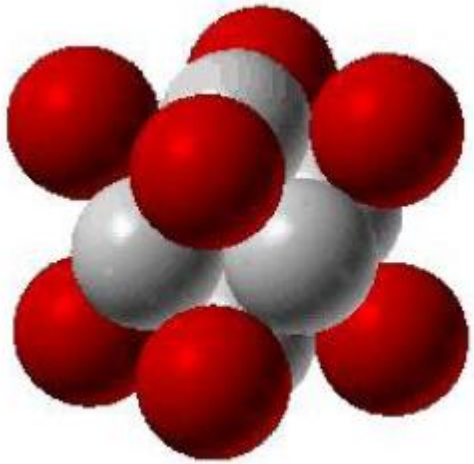
۳-۳-۶ تنگستن در $20^{\circ}C$، دارای ساختمان بلوری BCC است و شعاع اتمی آن برابر ۰/۱۴۱nm است. ثابت شبکهٔ تنگستن را برحسب نانومتر حساب کنید.

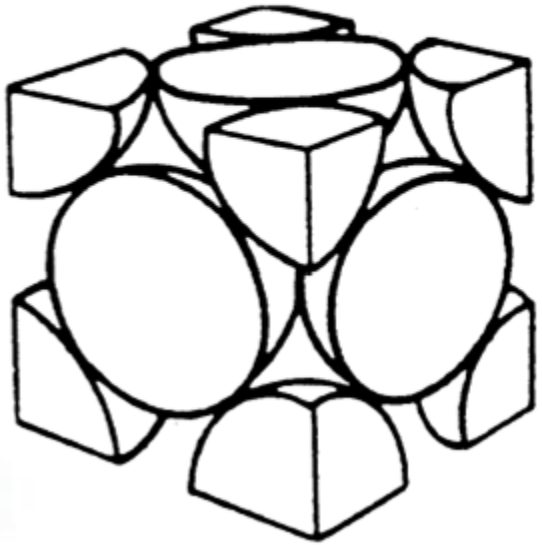
FACE CENTERED CUBIC STRUCTURE (FCC)

۳. ساختار مکعبی وجوه پر

- Coordination # = 12

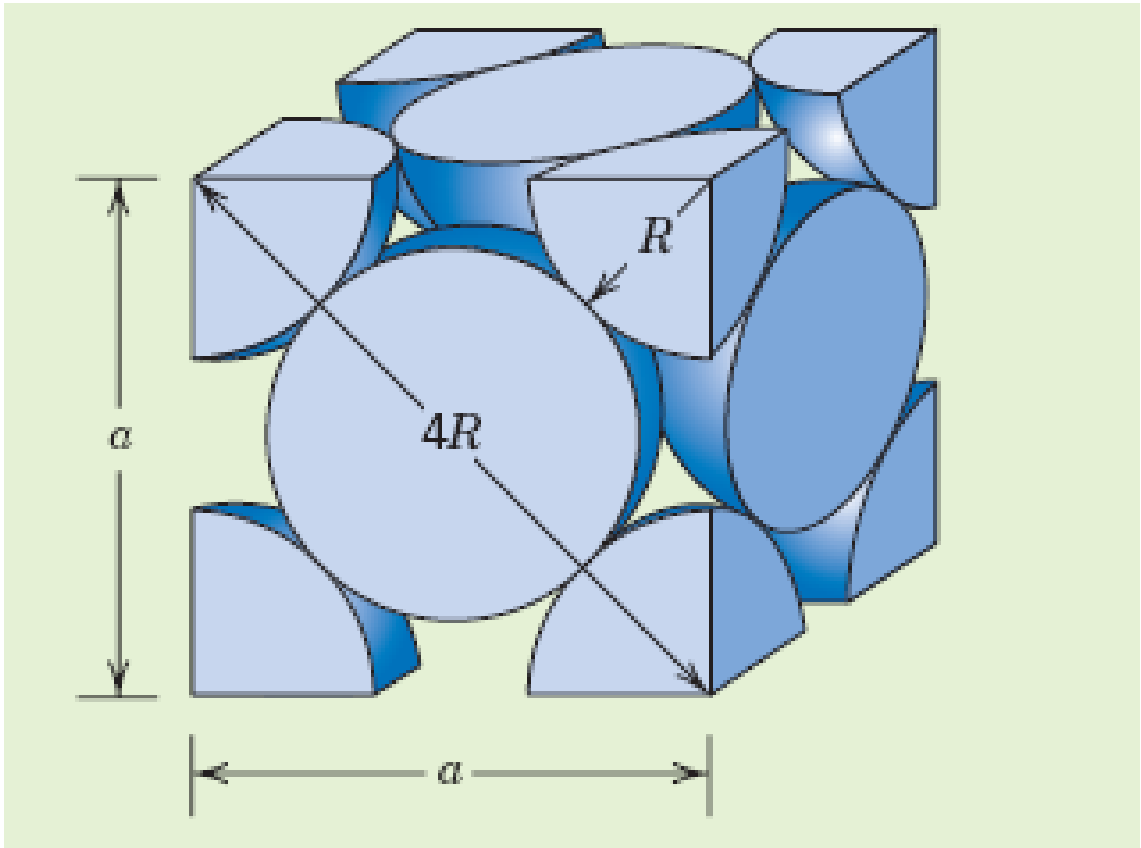






ساختار مکعبی وجوه پر

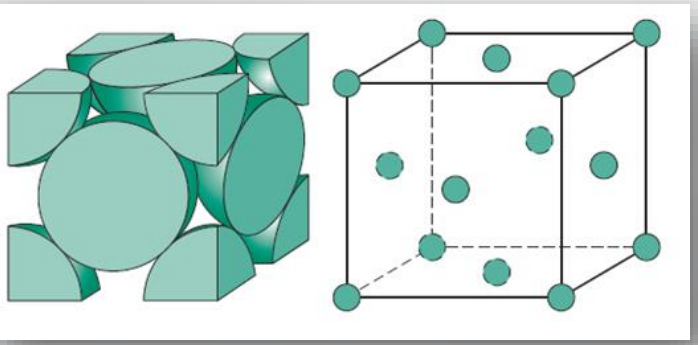
$$a^2 + a^2 = (4R)^2$$



•در این ساختار اتم‌ها در گوشه‌ها و مرکز وجوه قرار دارند، بنابراین عدد همسایگی این ساختار دوازده است. به همین دلیل نیز در هر واحد شبکه چهار اتم؛ سه اتم در مرکز وجوه و یک اتم در گوشه‌ها؛ موجود است. تماس هر اتم با همسایه هایش از مسیر قطر وجوه واحد شبکه است و بر این اساس محاسبات صورت می‌پذیرد.

•بسیاری از فلزات معمول مانند مس، نیکل، سرب در ساختار FCC شکل می گیرند.

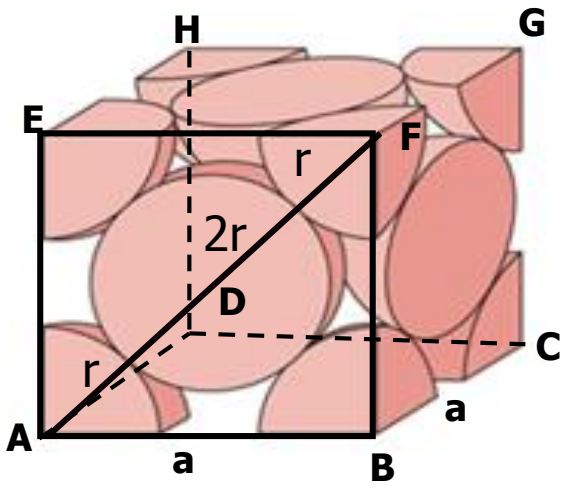
- ۴ اتم در سلول واحدش وجود دارد
- (Cu,Ni,Pb..etc)ساختار .fcc دارند



ساختار شبکه‌ای مکعبی با وجوه پر

Atomic Packing Factor of FCC

Remember!!! Atoms are hard spheres and they touch one another along cube diagonal for an FCC structure.



$$a^2 + a^2 = (4r)^2$$

$$a = 2r\sqrt{2}$$

نسبت طول ضلع مکعب سلول واحد (پارامتر شبکه) به شعاع اتمی که سلول واحد از آن ساخته شده:

Volume of unit cell, V_c

$$V_c = a^3 = (2r\sqrt{2})^3 = 16r^3\sqrt{2}$$

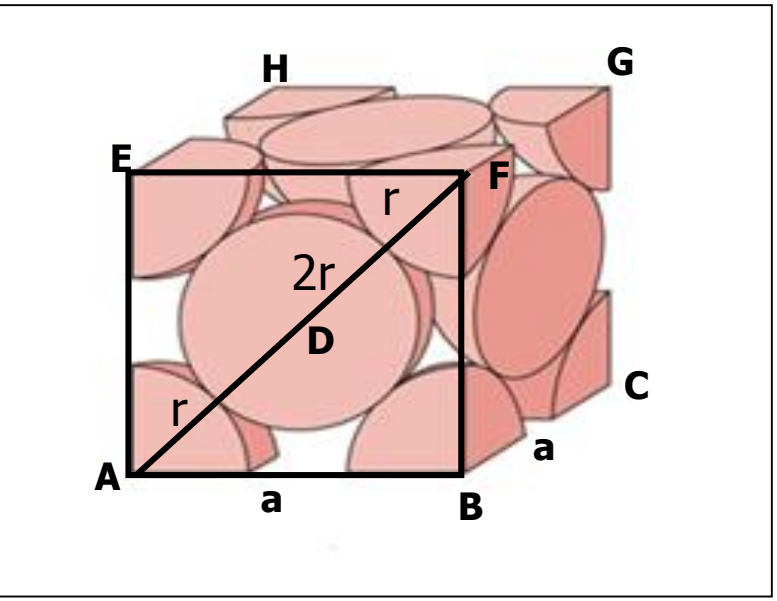
حجم سلول واحد بر اساس شعاع اتم ها

Number of atoms per unit cell:

- Face atoms = 6 x 1/2 = 3
- Corner atoms =8x1/8 = 1

Total number of atoms in the unit cell = 4

Atomic Packing Factor of FCC

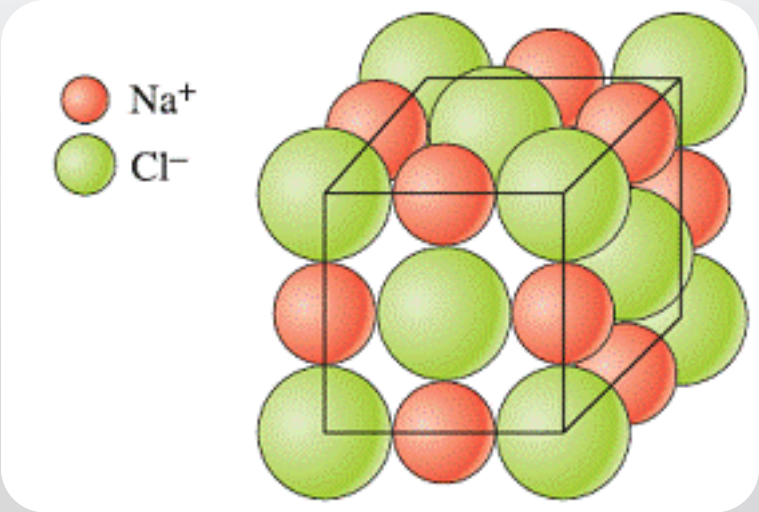


$$APF = \frac{Volume\ of\ \ atoms\ in\ a\ unit\ cell}{Total\ unit\ cell\ \ volume}$$

$$APF = \frac{(4)*(4/3\pi r^3)}{16r^3\sqrt{2}}$$

$$APF \cong 0.74$$

- کلرید سدیم، فلورید لیتیم و تعدادی دیگر از ترکیبات یونی دیگر در شبکه کریستال مکعبی به نام ساختار کلرید سدیم متبلور می شوند.
- ساختار کلرید سدیم شامل تعداد برابری یون سدیم و کلر است که در نقاط یکی در میان یک شبکه کریستالی قرار گرفته اند، بنابراین هر یون با شش نوع یون دیگر همسایه است.
- ساختار کلرید سدیم ترکیبی از دو ساختار FCC است.



ساختار کلرید سدیم

۳-۳-۱۱ ساختمان بلوری مس FCC و ثابت شبکهٔ آن برابر ۰/۳۶۱۵nm است. شعاع اتمی آن را برحسب نانومتر حساب کنید.

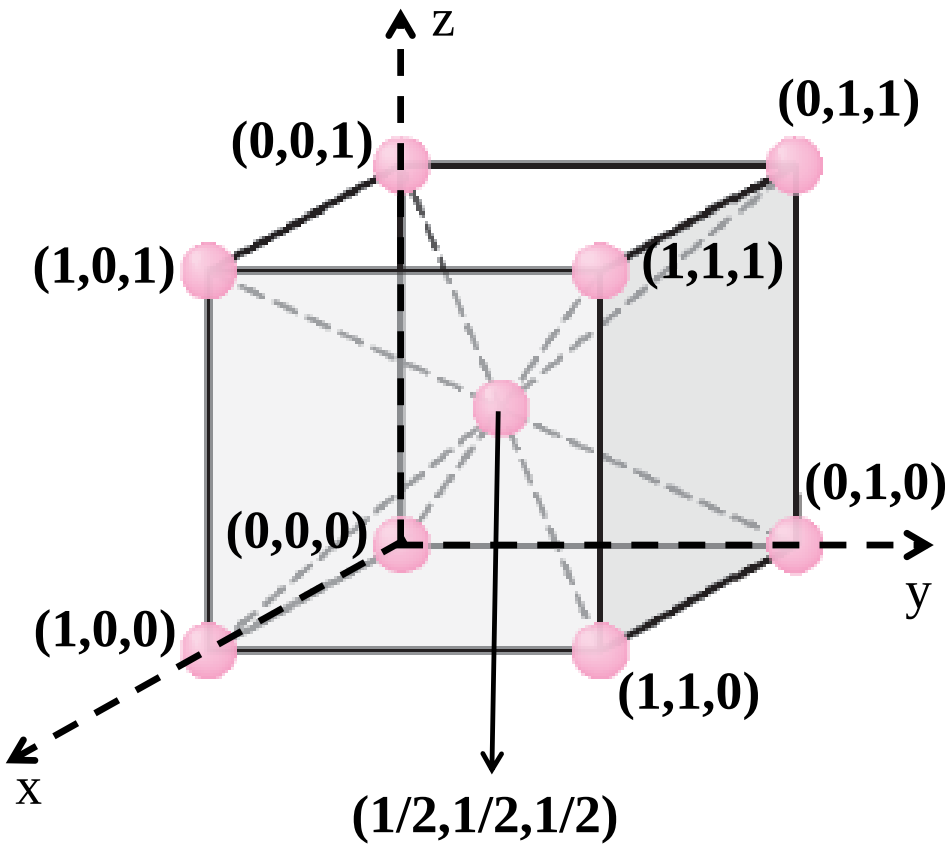
۳-۳-۱۲ کلسیم دارای ساختمان بلوری FCC با ثابت شبکهٔ ۰/۵۵۸۲nm است. شعاع اتمی آن را محاسبه کنید.

۳-۳-۱۳ ثابت شبکهٔ (a) ایریدیم با ساختمان FCC و شعاع اتمی ۰/۱۳۵nm را حساب کنید.

4. Summary

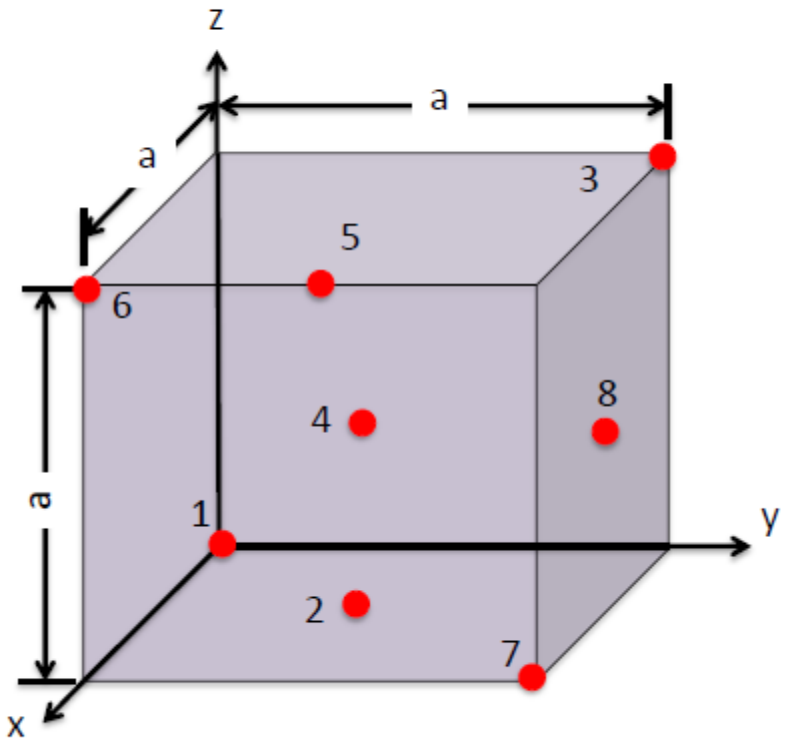
Structure	a_0 vs. r	Atoms per cell	Coordination Number	Packing factor	Examples
SC	$a_0 = 2r$	1	6	0.52	Polonium (Po),α-Mn
BCC	$a_0 = \frac{4}{\sqrt{3}} r$	2	8	0.68	Fe,Ti,W,Mo, Nb,Ta,K,Na, V,Zr,Cr
FCC	$a_0 = \frac{4}{\sqrt{2}} r$	4	12	0.74	Fe,Cu,Au,Pt ,Ag,Pb,Ni

Atom Positions in Cubic Unit Cells



Body – Centered Cubic (BCC)

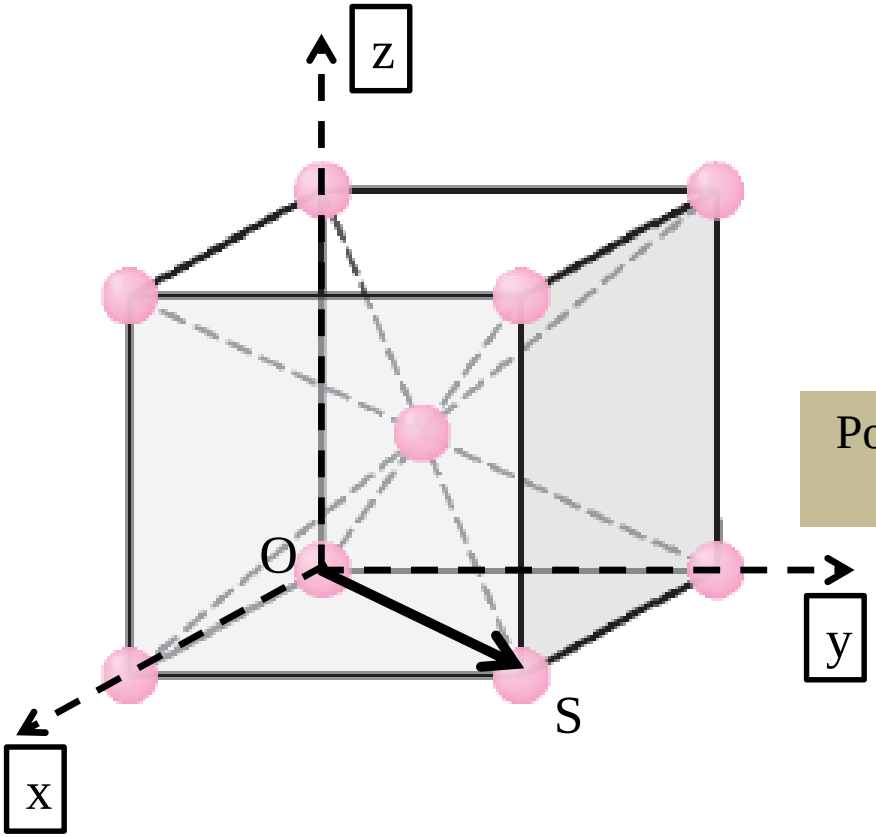
نقاط در سیستم های بلوری



شماره نقطه	محور x	محور y	محور z
۱	0	0	0
۲	1/2	1/2	0
۳	0	1	1
۴	1/2	1/2	1/2
۵	1	1/2	1
۶	1	0	1
۷	1	1	0
۸	1/2	1	1/2

Directions in Cubic Unit Cells

- Directions in crystal lattices are especially important for metals and alloys with properties that vary with crystallographic orientation.



- Direction of OS

Coordinates of S - Coordinates of O

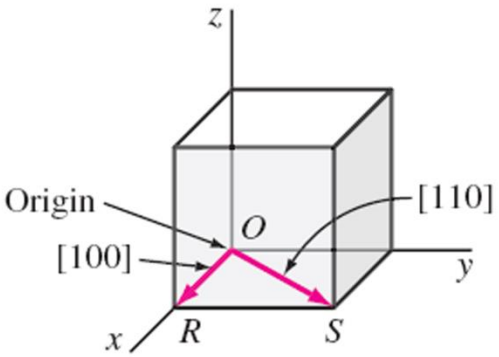
(1,1,0) – (0,0,0) = (1,1,0) = [110]

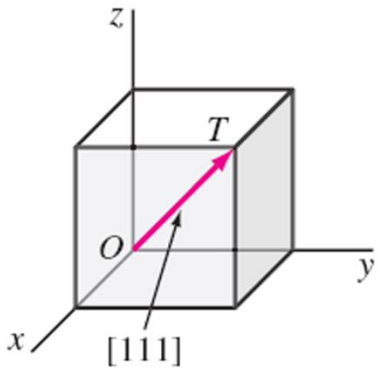
Position coordinates of direction vector OS

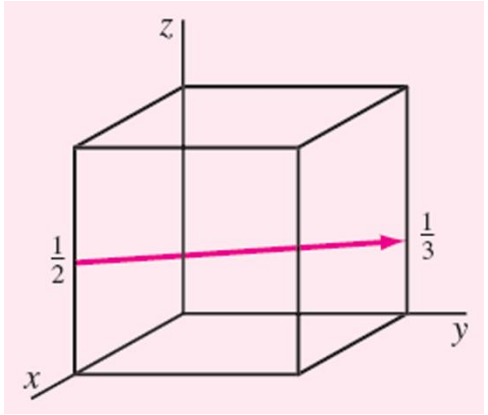
Direction indices of direction vector OS

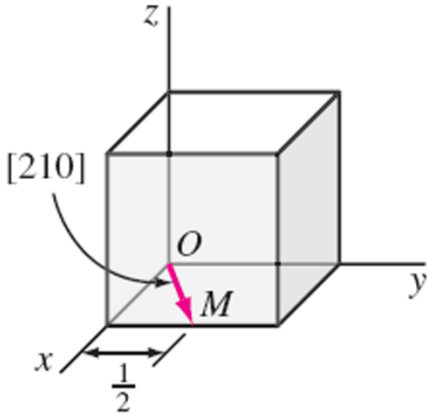
Directions in Cubic Unit Cells

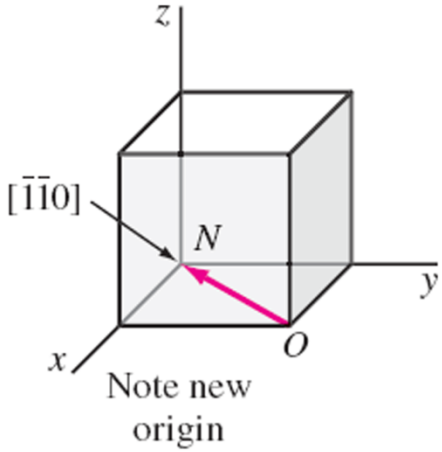
- Some directions in cubic unit cell

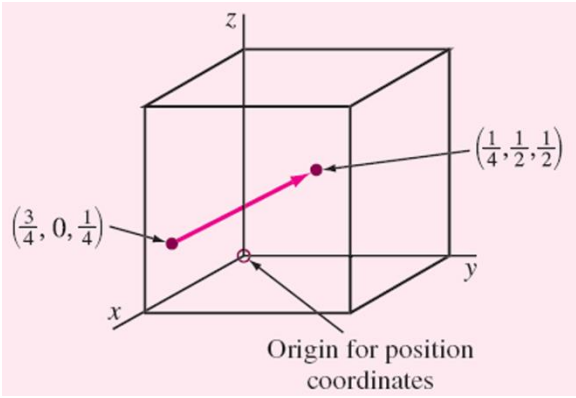












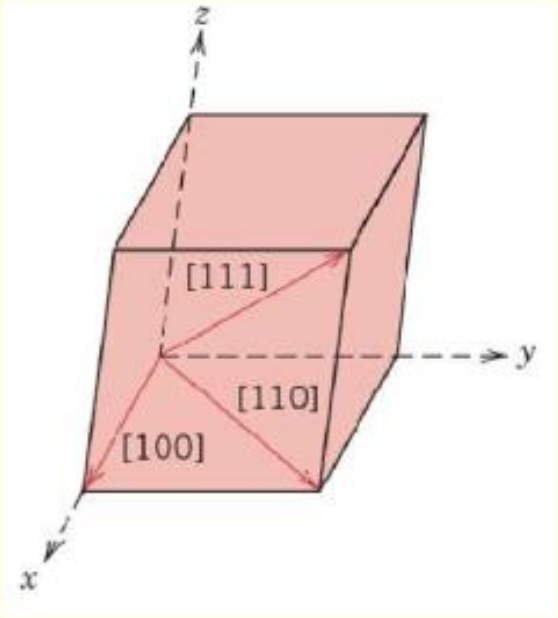
اندیس‌گذاری جهات بلوری

مراحل یافتن اندیس میلر جهات در شبکه‌ی بلوری:

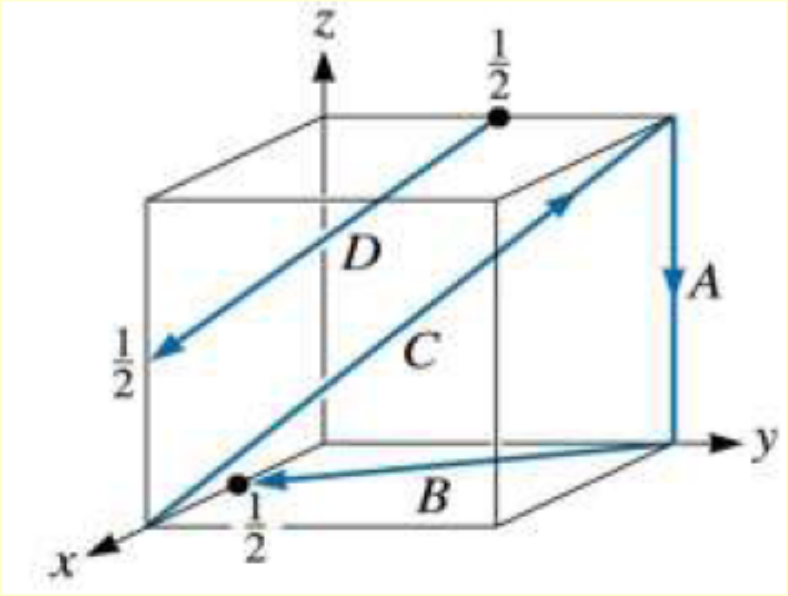
- الف) مختصات نقطه‌ی انتهای بردار جهت را از مختصات نقطه‌ی ابتدا کم کنید.
- ب) در صورتی که اعداد حاصل، کسری باشند آن‌ها را به کوچک‌ترین عدد صحیح تبدیل کنید.
- پ) اعداد به‌دست‌آمده را در علامت کروشه [ ] قرار دهید.

اندیس های میلر

- جهات کریستالی به صورت [uvw] بیان میگردند.
- اعداد ممکن است مثبت یا منفی باشند.
- در صورت کسری بودن اعداد، تمامی آنها در کوچکترین مضرب مشترکشان ضرب میگردند.



تعیین اندیس‌میلر جهات نشان داده شده



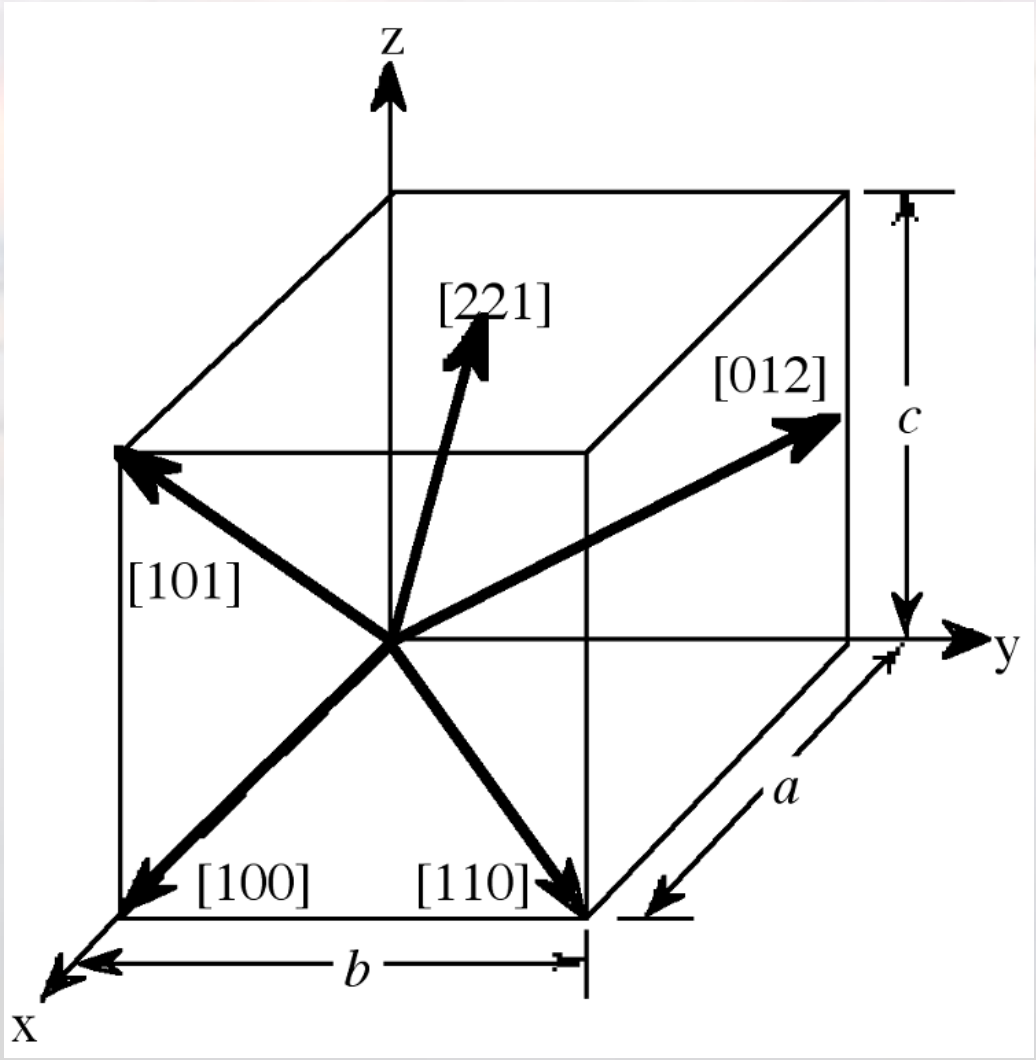
$$\vec{A} = \begin{vmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \end{vmatrix} - \begin{vmatrix} 0 \\ 1 \\ 1 \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} 0 \\ 0 \\ -1 \end{vmatrix} \qquad [00\bar{1}]$$

$$\vec{B} = \begin{vmatrix} 1/2 \\ 0 \\ 0 \end{vmatrix} - \begin{vmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} 1/2 \\ -1 \\ 0 \end{vmatrix} \qquad [1\bar{2}0]$$

$$\vec{C} = \begin{vmatrix} 0 \\ 1 \\ 1 \end{vmatrix} - \begin{vmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} -1 \\ 1 \\ 1 \end{vmatrix} \qquad [\bar{1}11]$$

$$\vec{D} = \begin{matrix} 1 \\ 0 \\ \frac{1}{2} \end{matrix} - \begin{matrix} \frac{1}{2} \\ \frac{1}{2} \\ 1 \end{matrix} = \begin{matrix} 1 \\ -\frac{1}{2} \\ -\frac{1}{2} \end{matrix} \qquad [2\ \ \bar{1}\ \ \bar{1}]$$

0

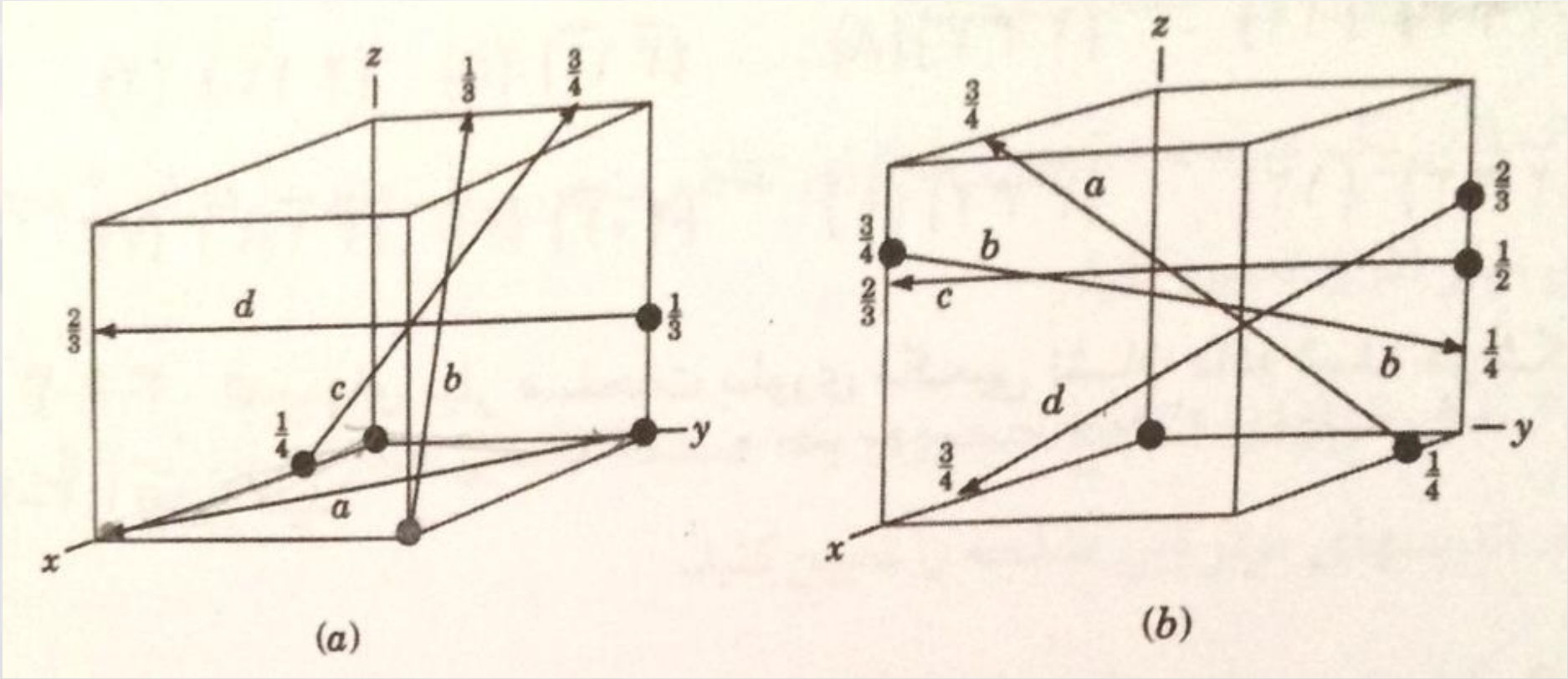

z
[221]
[012]
c
[101]
y
a
[100]
[110]
b
x

- مساله:
- بردار جهات زیر را در یک سلول واحد مکعب رسم کنید:

- [100]
- [110]
- [112]
- [-110]
- [-32-1]

- اندیس های جهت مکعبی بین مختصات (3/4,0,1/4) و (1/4,1/2,1/2) راتعیین کنید.

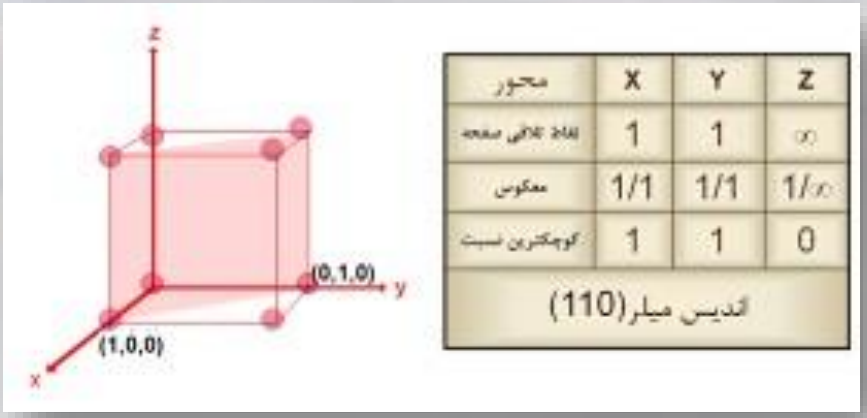
- اندیس جهت های نشان داده شده را بنویسید.



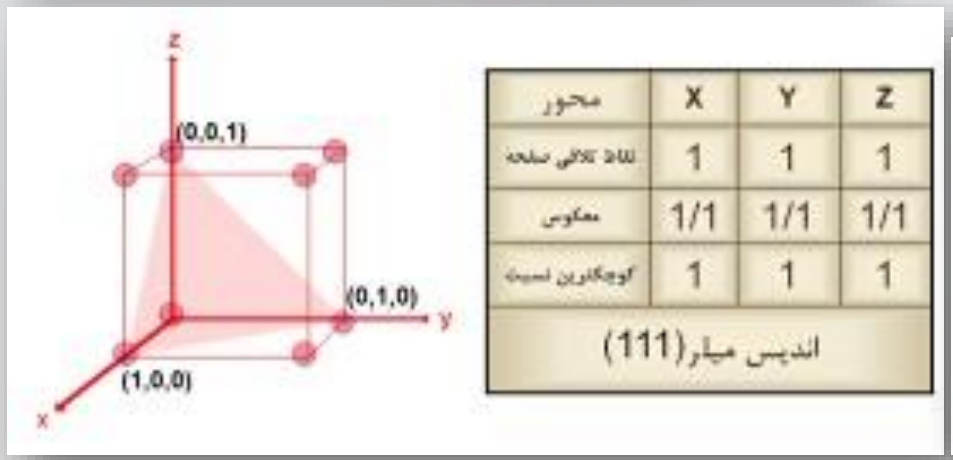
۳-۵-۶ یک بردار جهت در داخل یک مکعب واحد از موقعیّت $(\frac{1}{4}, 0, \frac{1}{4})$ به $(1, \frac{3}{4}, \frac{1}{4})$ رسم شده است. اندیسهای جهت آن چیست؟

۳-۵-۷ اندیسهای جهت بردار جهتی که در داخل یک مکعب واحد از موقعیّت $(0, \frac{4}{3}, \frac{1}{4})$ به $(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ رسم شده است، چیست؟

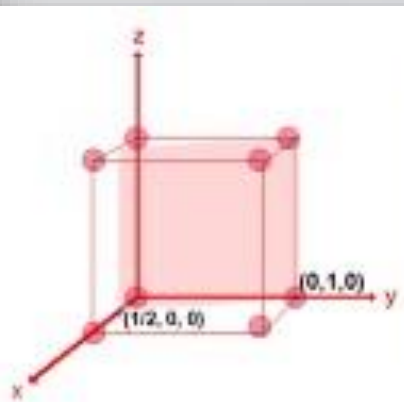
- تعیین اندیسهای میلر یک صفحه :
- محل تقاطع صفحه را با سه محور کریستالوگرافی تعیین می کنیم.
- کسر معکوس هر نقطه را ترسیم می نماییم.
- کسر معکوس را در کوچکترین ضریب ضرب می نماییم به گونه‌ای که کوچکترین اعداد صحیح پدید آید.
- اعداد را به صورت (hkl) می نویسیم.



محور	X	Y	Z
نقاط تلاقی صفحه	1	1	∞
معکوس	1/1	1/1	1/∞
کوچکترین نسبت	1	1	0
اندیس میلر (110)			

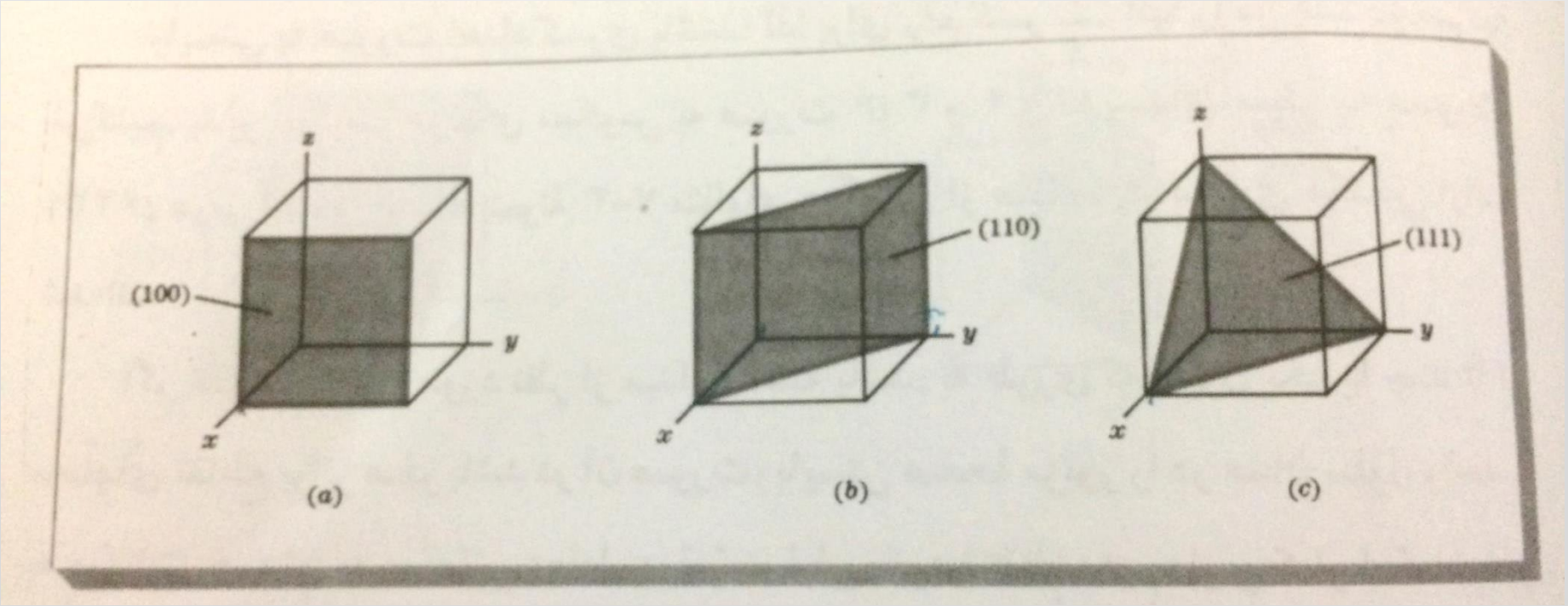


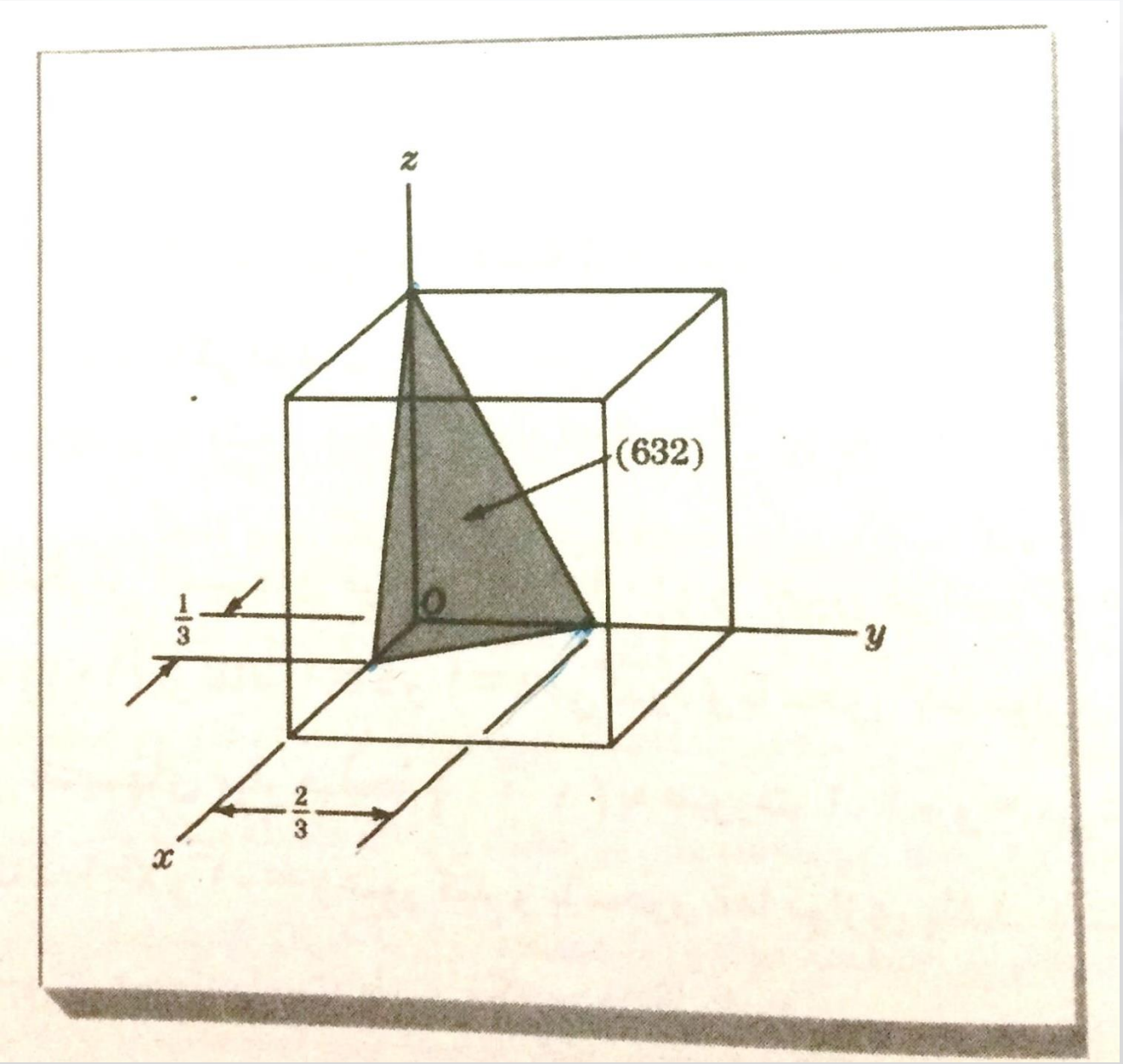
محور	X	Y	Z
نقاط تلاقی صفحه	1	1	1
معکوس	1/1	1/1	1/1
کوچکترین نسبت	1	1	1
اندیس میلر (111)			

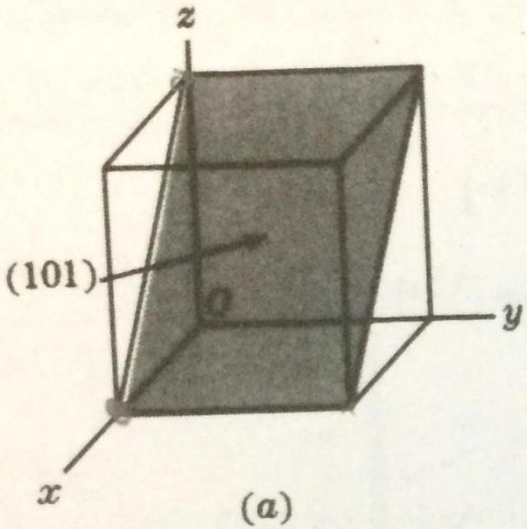


محور	X	Y	Z
نقاط تلاقی صفحه	1/2	1	∞
معکوس	1/(½)	1/1	1/∞
کوچکترین نسبت	2	1	0
اندیس میلر (211)			

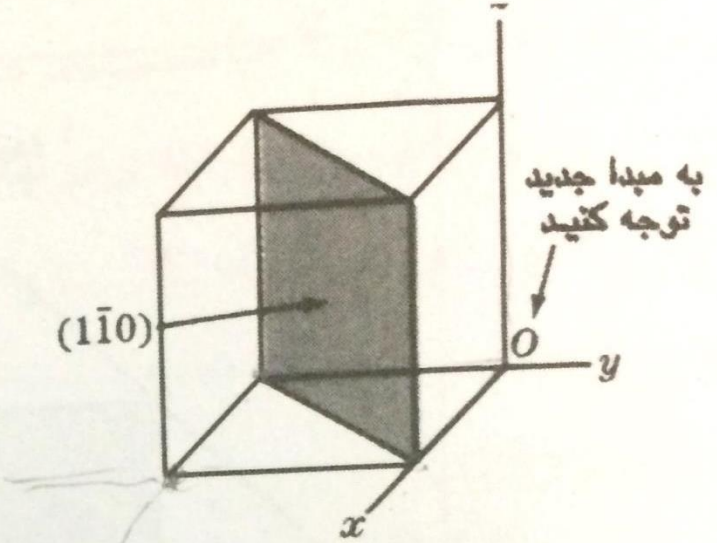
شکل ۳-۱۳ سه صفحه از مهمترین صفحات بلوری ساختمانهای بلوری مکعبی را نشان می‌دهد. نخست در شکل ۳-۱۳a، صفحهٔ بلوری سایه خورده را در نظر می‌گیریم. این صفحه محورهای x، y و z را به ترتیب در نقاط ۱، ∞ و ∞ قطع می‌کند. با معکوس کردن این طولها، اندیسهای میلر این صفحه به دست می‌آید که برابر ۱، ۰ و ۰ هستند. چون اعداد به دست آمده کسری نیستند، پس اندیسهای میلر این صفحه به صورت (۱۰۰) خواهد بود و آن را صفحه یک - صفر - صفر می‌خوانند. سپس در شکل ۳-۱۳b صفحه دوم را ملاحظه می‌کنیم. محل



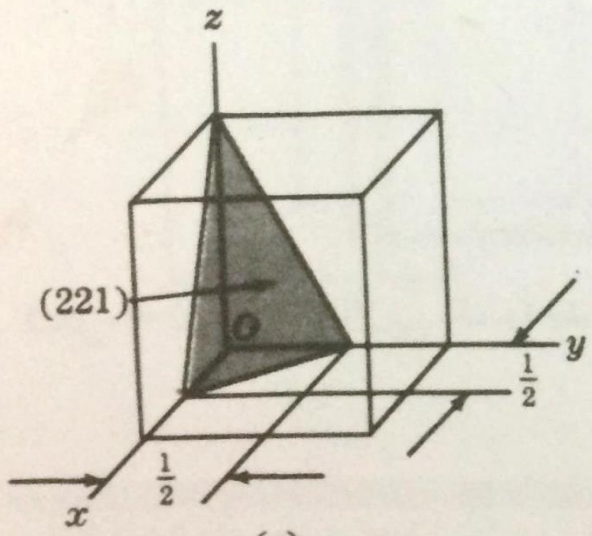

z
(632)
O
1/3
y
2/3
x


z
(101)
O
y
x

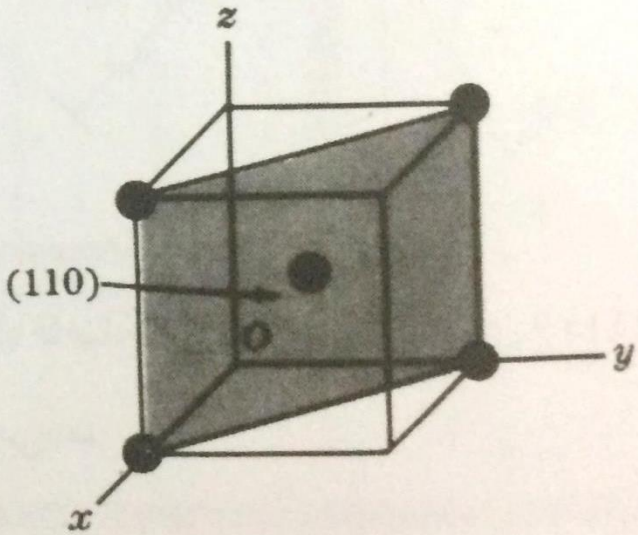
(a)


به مبدا جدید
توجه کنید
(1$\bar{1}$0)
O
y
x

(b)


z
(221)
O
y
1/2
1/2
x

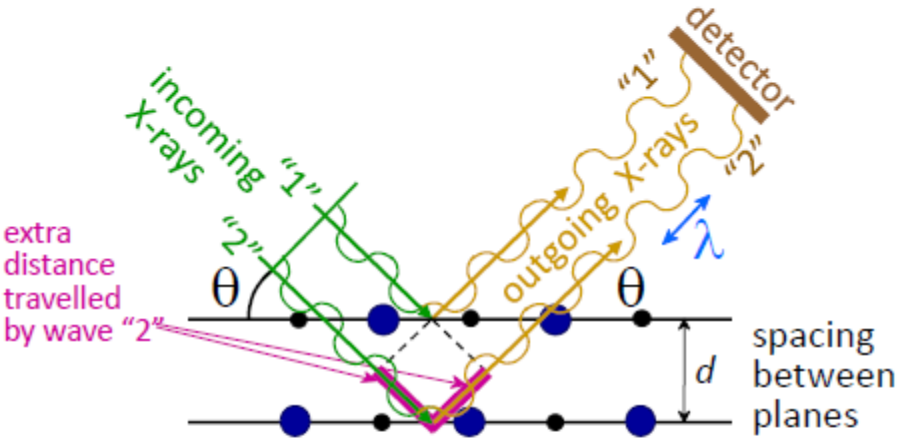
(c)


z
(110)
O
y
x

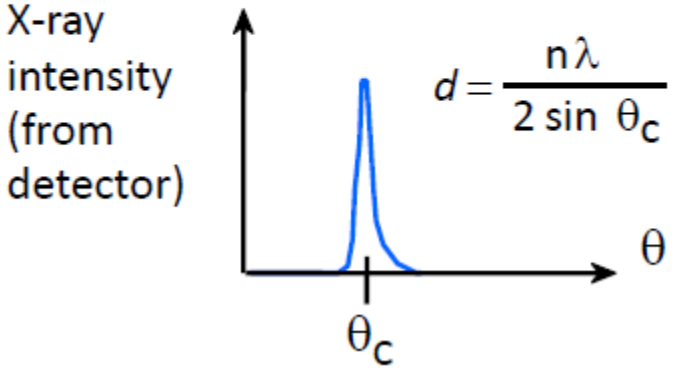
(d)

چگونه یک بلور شناسایی می شود؟

استفاده از پراش پرتو ایکس به منظور تعیین ساختار بلوری مواد



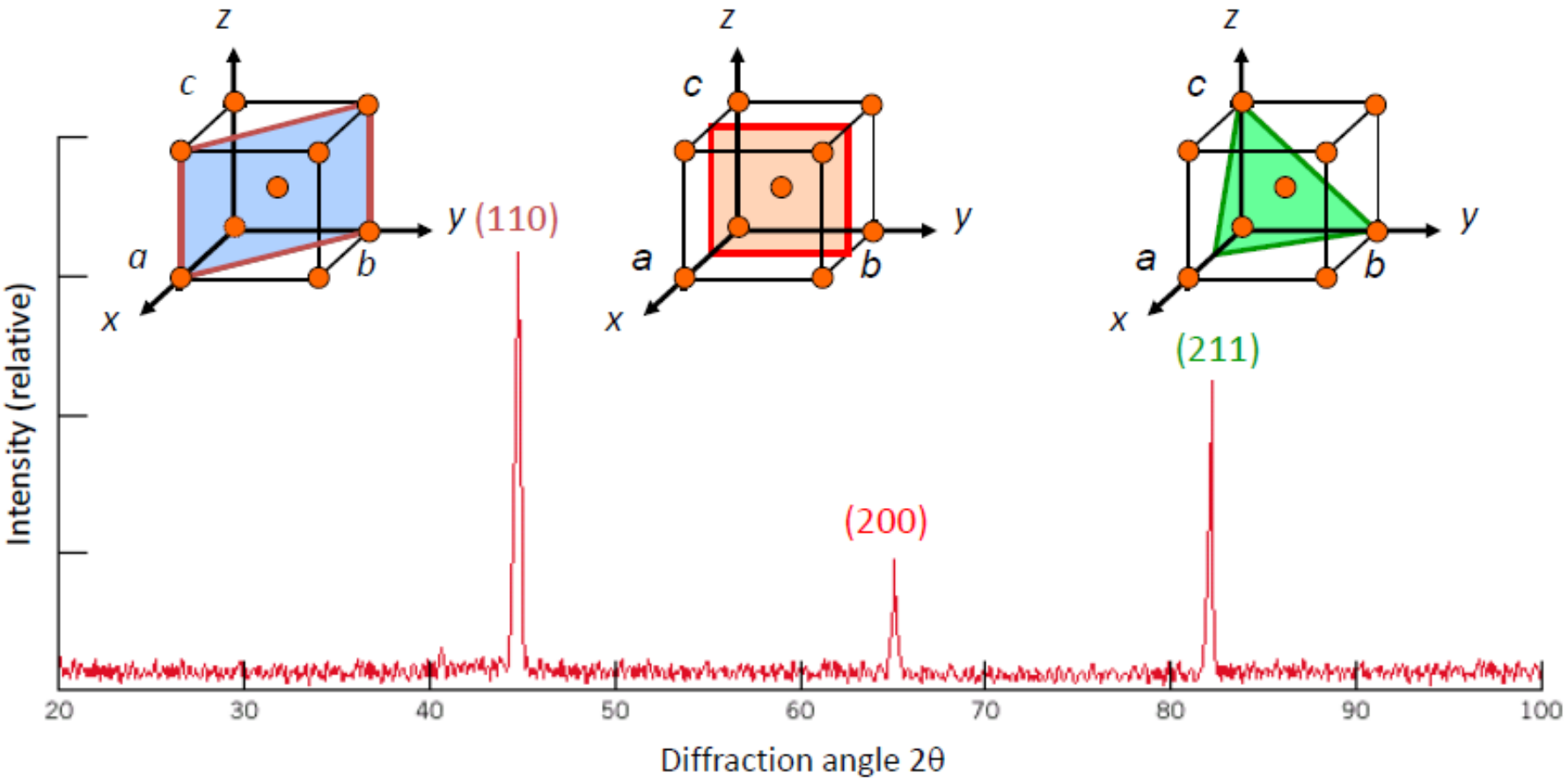
Adapted from Fig. 3.37, *Callister & Rethwisch 3e.*



$$d = \frac{n\lambda}{2 \sin \theta_c}$$

اندازه گیری فاصله بین صفحه ای با استفاده از رابطه براگ
تعیین نوع بلور

الگوی پراش پرتوایکس



Diffraction pattern for polycrystalline α-iron (BCC)

α-iron.

- چند شکلی یا آلوتروپی
- عناصر و ترکیبات مختلفی یافت می شوند که تحت شرایط فشار و دماهای مختلف دارای بیش از یک فرم بلوری هستند.
- این پدیده را چند شکلی یا آلوتروپی می نامند. بسیاری از فلزات صنعتی مهم، نظیر آهن، تیتانیم و کبالت در دماهای بالا و در فشار اتمسفری، تحت استحاله های چند شکلی واقع می شوند. در جدول تعدادی از فلزات انتخابی که دارای استحاله های چند شکلی هستند به همراه تغییرات به وجود آمده در ساختمان بلوری آنها آورده شده است.
- همانطوری که نشان داده شده است، آهن در محدوده دمایی از دمای محیط تا نقطه ذوب خود (۱۵۳۹°C) دارای دو نوع ساختمان بلوری BCC و FCC است. آهن (آلفا) با ساختمان بلوری BCC از ۲۷۳ – تا ۹۱۲C وجود دارد. از ۹۱۲ تا ۱۳۹۴°C آهن به صورت گاما است و ساختمان بلوری آن FCC است. از دمای ۱۳۹۴°C تا نقطهٔ ذوب آهن، ۱۵۳۹C ، آهن دلتا وجود خواهد داشت. ساختمان بلوری آهن دلتا هم BCC است، ولی ثابت شبکه آن از آهن و بزرگتر است.

جدول ۳-۵ فرمهای بلوری آلوتروپیکی مربوط به بعضی از فلزات

فلز	ساختمان بلوری در دمای محیط	در دماهای دیگر
Ca	FCC	BCC (>۴۴۷°C)
Co	HCP	FCC (>۴۲۷°C)
Hf	HCP	BCC (>۱۷۴۲°C)
Fe	BCC	FCC (۹۱۲-۱۳۹۴°C) BCC (>۱۳۹۴°C)
Li	BCC	HCP (<-۱۹۳°C)
Na	BCC	HCP (<-۲۳۳°C)
Tl	HCP	BCC (>۲۳۴°C)
Ti	HCP	BCC (>۸۸۳°C)
Y	HCP	BCC (>۱۴۸۱°C)
Zr	HCP	BCC (>۸۷۲°C)