

COLECCIÓN DE PROBLEMAS RESUELTOS
DE CIENCIA DE MATERIALES
AEROESPACIALES

Eva M^a Pérez Soriano
Cristina M^a Arévalo Mora
Isabel Montealegre Meléndez

COLECCIÓN DE PROBLEMAS RESUELTOS DE CIENCIA DE MATERIALES AEROESPACIALES



SEVILLA 2018

Colección: Monografías de la Escuela Técnica Superior de Ingeniería
de la Universidad de Sevilla

Núm.: 12

COMITÉ EDITORIAL:

José Beltrán Fortes
(Director de la Editorial Universidad de Sevilla)
Araceli López Serena
(Subdirectora)

Concepción Barrero Rodríguez
Rafael Fernández Chacón
María Gracia García Martín
Ana Ilundáin Larrañeta
María del Pópulo Pablo-Romero Gil-Delgado
Manuel Padilla Cruz
Marta Palenque Sánchez
José-Leonardo Ruiz Sánchez
Antonio Tejedor Cabrera

Reservados todos los derechos. Ni la totalidad ni parte de este libro puede reproducirse o transmitirse por ningún procedimiento electrónico o mecánico, incluyendo fotocopia, grabación magnética o cualquier almacenamiento de información y sistema de recuperación, sin permiso escrito de la Editorial Universidad de Sevilla.

Motivo de cubierta: FreeImages.com/Bill Davenport
Art on the Halifax waterfront, Halifax, Nova Scotia, Canada

© Editorial Universidad de Sevilla 2018
C/ Porvenir, 27 - 41013 Sevilla.
Tlfs.: 954 487 447; 954 487 451; Fax: 954 487 443
Correo electrónico: eus4@us.es
Web: <<http://www.editorial.us.es>>

© Eva M^a Pérez Soriano, Cristina M^a Arévalo Mora
e Isabel Montealegre Meléndez 2018

Impreso en papel ecológico
Impreso en España-Printed in Spain

ISBN: 978-84-472-1900-1
Depósito Legal: SE 566-2018

Diseño de portada: Santi García | santi@elmaquetador.es
Maquetación: edLibros
Impresión:

A nuestras familias

Agradecimientos

Este libro no hubiera sido posible sin la ayuda de muchas personas. A todos y cada uno de ellos, nuestro más sentido agradecimiento.

En concreto, a la infraestructura de la Escuela Técnica Superior de Ingeniería de la Universidad de Sevilla: M^a José Madero Ayora, Subdirectora de Comunicaciones y Servicios Comunes; Mercedes Aguilar Gómez, responsable de la Biblioteca del área de Ingenieros; y Daniel Limón Marruedo, miembro de la Comisión de Publicaciones.

A nuestros alumnos, por insistirnos en la necesidad de escribir este libro y por su ayuda para ello. Estamos en deuda especialmente con Manuel Fernández González, al que queremos agradecer su paciencia absoluta e inestimable ayuda; ha sido el primer ingeniero de telecomunicaciones que saldrá de esta Escuela habiendo aprendido a diseñar materiales y a reconocer microestructuras metalográficas.

Al Departamento de Ingeniería y Ciencia de los Materiales y del Transporte.

A nuestras familias, por su comprensión y paciencia absolutas, por soportar horas intempestivas de trabajo.

Y a los lectores de este libro, ante quienes nos excusamos por cualquier omisión o error. Les pedimos que sus críticas se transformen en sugerencias que permitan enriquecer libros posteriores.

A la ciencia...

*Eva M^a Pérez Soriano, Cristina M^a Arévalo Mora e Isabel Montealegre Meléndez
Sevilla, 2018*

Resumen

Este libro brota con la necesidad de complementar los medios disponibles por nuestros alumnos.

Se ha realizado con una gran intencionalidad, para ayudarles en la comprensión de la Ciencia de los Materiales. Se ha cuidado cada aspecto del mismo, procurando hacer que sirva para que los estudiantes superen todas aquellas contradicciones que les puedan surgir durante el estudio, y para poner luz sobre aquellos temas, que por falta de tiempo, quizás no se puedan explicar en clase con el nivel de detalle que nos gustaría.

El libro es una perfecta herramienta para superar todos los problemas tipo que se abordan en las asignaturas de esta materia, aportando coherencia y unidad interna mental entre los distintos temas. Se estructura en relación a los tres grandes bloques de la Ciencia e Ingeniería de los Materiales: la escala atómica, la escala microscópica y la escala macroscópica.

Abstract

This book emerges from the necessity for supplementing the available means that our students have.

It has been developed with great intentions, to help in the understanding of Materials Science. Every aspect has been taken care of, trying to make it useful for the students just to overcome all the contradictions that could arise during the study. The book tries to shed light on those issues, which probably for lack of time, we may not be able to explain them in the lectures with the level of detail we would like to.

The book is a perfect tool to solve all kind of questions addressed in this field, providing consistency and mental unity among the area of knowledge. It is structured in relation to the three main divisions of Materials Science and Engineering: the atomic scale, the microscopic scale and the macroscopic scale.

Índice

Agradecimientos	I
Resumen	III
Abstract	V
Índice	VII
Notación	IX
1. Bloque I: Escala atómica	1
1.1. Estructura interna	2
1.2. Metales	6
1.3. Cerámicos	10
1.4. Poliméricos	22
1.5. Difusión	31
1.6. Imperfecciones	35
2. Bloque II: Escala microscópica	39
3. Bloque III: Propiedades macroscópicas	91
3.1. Propiedades mecánicas	91
3.2. Propiedades eléctricas	97
3.3. Propiedades térmicas	105
3.4. Corrosión	110
Bibliografía recomendada	115

Notación

(hkl)	Plano de la estructura cristalina con índices de Miller h , k y l
$[uvw]$	Dirección de la estructura cristalina con índices de Miller u , v y w
$\{hkl\}$	Familia de planos equivalentes con índices de Miller h , k y l
$\langle uvw \rangle$	Familia de direcciones equivalentes con índices de Miller u , v y w
M_i	Masa atómica o molecular de la especie i en g/mol o u.m.a.
R_i	Radio atómico o iónico de la especie i
ρ	Densidad volumétrica
a, b, c	Parámetros de red de la estructura cristalina
V	Volumen
m_i	Masa en gramos de la especie i
N_i	Número de átomos/iones de la especie i
N_A	Número de Avogadro = $6,022 \cdot 10^{23}$ átomos/mol
FEV	Factor de empaquetamiento volumétrico
FES	Factor de empaquetamiento superficial
FEL	Factor de empaquetamiento lineal
π	Número pi = 3,1415...
CS	Estructura cristalina cúbica simple
BCC	Estructura cristalina cúbica centrada en el cuerpo
FCC	Estructura cristalina cúbica centrada en las caras
HCP	Estructura cristalina hexagonal compacta
S_x	Sección, área
h	Altura

L_x	Longitud
$d_{(hkl)}$	Distancia entre planos (hkl)
d_x	Diagonal de x
IO_x	Intersticio o hueco octaédrico de la estructura x
IT_x	Intersticio o hueco tetraédrico de la estructura x
η	Viscosidad
η_0	Viscosidad absoluta
τ	Tensión cortante o cizalladura
v	Velocidad
Q	Energía de activación
T	Temperatura
T_g	Temperatura de transición vítrea
T_f	Temperatura de fusión
R	Constante de los gases ideales = 1,987 cal/(mol·K) = 8,314 J/(mol·K)
k_B	Constante de Boltzmann = $R/N_A = 3,303 \cdot 10^{-24}$ cal/(átomo·K) = $1,381 \cdot 10^{-23}$ J/(átomo·K) = $8,617 \cdot 10^{-5}$ eV/(mol·K)
e	Función exponencial; Número e = 2,7182...
NC	Número de coordinación
GP_w	Grado de polimerización másico
GP_n	Grado de polimerización numérico
\overline{M}_w	Masa molecular media másica
\overline{M}_n	Masa molecular media numérica
f_i	Fracción de la especie i (másica, numérica o volumétrica)
n_i	Número de moles de la especie i
GC	Grado de cristalinidad
D_0	Prefactor para la difusión
D	Coefficiente de difusión o difusividad
\ln	Logaritmo neperiano
J	Flujo atómico o de calor
$[i]$	Concentración atómica o iónica del átomo/molécula i
\vec{b}	Vector de Burgers
t	Tiempo
L	Líquido

F	Fase
M	Microconstituyente
E	Microconstituyente eutéctico
E'	Microconstituyente eutectoide
PE	Microconstituyente preeutético
PE'	Microconstituyente preeutectoide
$\%x$	En diagramas de equilibrio, fracción másica (porcentaje) de fase x
C_x	En diagramas de equilibrio, composición de la fase x en base al porcentaje de elemento situado a la derecha del diagrama binario
C_n	Compuesto número n en el diagrama de equilibrio
$\text{sen}(x)$	Función seno de x
$\text{cos}(x)$	Función coseno de x
σ	Tensión
E_i	Módulo de elasticidad o Módulo de Young de la especie i
F	Fuerza
ε	Deformación
ϕ	Diámetro
g	Constante de aceleración gravitatoria = $9,807\text{m}^2/\text{s}$
$\%A$	Porcentaje de alargamiento a rotura
$\%\Sigma$	Porcentaje de estricción, reducción de área
σ_e	Conductividad eléctrica
Re	Resistencia eléctrica
e^-	Carga del electrón = $1,6 \cdot 10^{19}\text{C}$
p	Hueco
ρ_e	Resistividad eléctrica
E_g	Energía del intervalo prohibido
μ_i	Movilidad de la especie i
z_i	Valencia de la especie iónica i
Q_c	Calor
C_p	Capacidad calorífica
α_T	Coefficiente de dilatación térmica lineal
k	Conductividad térmica
F	Constante de Faraday = 96.500C/mol
E^i	Potencial de la semipila de la especie i

Bloque I: Escala atómica

La verdad es eterna; el conocimiento, cambiante. Confundirlo resulta desastroso.

MADELIENE L'ENGLE (1918-2007)

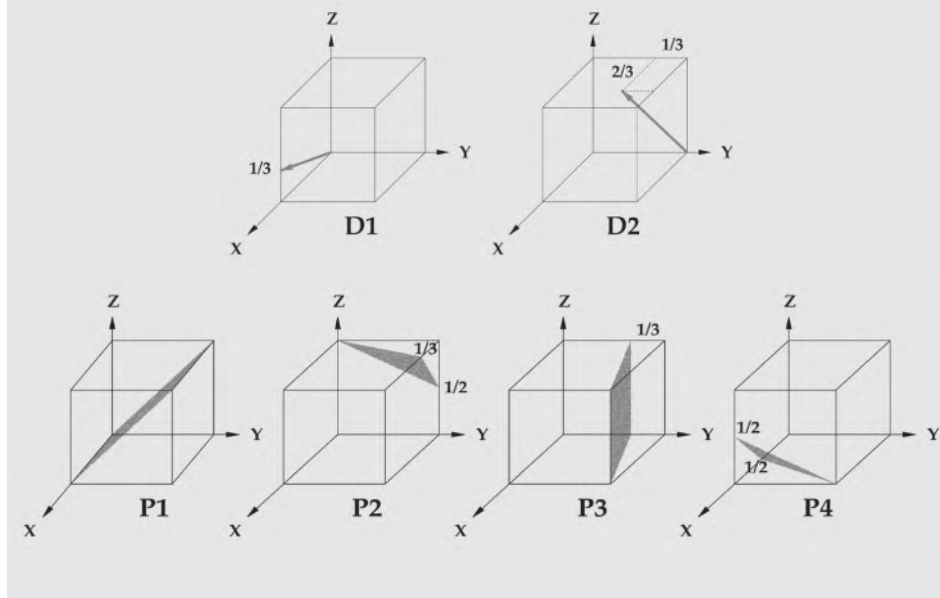
En este capítulo se propone la resolución de problemas relativos al estudio de los diferentes tipos de materiales a escala atómica. El objetivo es comprender los mecanismos que gobiernan la estructura interna, para poder relacionarlos con las propiedades macroscópicas de interés industrial.

Se va a realizar una subdivisión en seis secciones en función del tipo de material, el movimiento atómico en el interior de dicha estructura y la presencia de defectos. En primer lugar, se tratará en un contexto general la forma de abordar problemas de Ciencia de los Materiales, desde el punto de vista de la estructura interna propiamente dicha a escala atómica. Posteriormente, se desarrollarán problemas tipo relativos a materiales metálicos y sus aleaciones, materiales cerámicos con estructura cristalina y vidrios, así como materiales poliméricos. En las dos últimas secciones, se tratarán problemas de difusión atómica en materiales y cómo la presencia de defectos afecta y distorsiona la estructura ordenada de los materiales.

1.1. Estructura interna

Problema 1.1.1

Determinar los índices de Miller de las direcciones y de los planos mostrados en las figuras siguientes.



Solución.

Los índices de Miller son tres números enteros que identifican direcciones y planos cristalográficos en las estructuras cristalinas.

Con el fin de mostrar tanto las direcciones como los planos en una única celdilla unidad, se realiza, cuando es necesario, una traslación del origen de coordenadas a otro de los vértices del paralelepípedo (nudos de la red). Esto ocurre cuando uno o varios de los índices de Miller tienen signo negativo.

Los índices correspondientes a una dirección, vienen dados por los componentes vectoriales de la dirección a lo largo de los ejes coordenados, reducidos al menor número entero.

$$D1 = [301] \quad D2 = [2\bar{1}3]$$

Los índices correspondientes a un plano, vienen dados por los inversos de las intersecciones del plano con los ejes coordenados, también reducidos al menor número entero.

$$P1 = (01\bar{1}) \quad P2 = (3\bar{1}\bar{2}) \quad P3 = (1\bar{3}0) \quad P4 = (\bar{2}12)$$

Problema 1.1.2

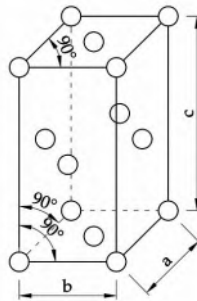
Sea un metal hipotético, tal que en una celdilla unidad del mismo se cumple que: la longitud de la intersección de los planos (002) y (110) es de $6,53\text{\AA}$, la de los planos (100) y (011) es de $7,68\text{\AA}$ y la de los planos (010) y (101) es de $5,72\text{\AA}$; además, los ángulos interaxiales son de 90° .

- Indicar y justificar, tanto gráfica como matemáticamente, el tipo de red cristalina que posee el metal.
- Calcular el factor de empaquetamiento volumétrico de dicho metal.

$$\text{Datos: } M = 238,03\text{g/mol}; R = 1,39\text{\AA}; \rho = 19,02\text{g/cm}^3$$

Solución.

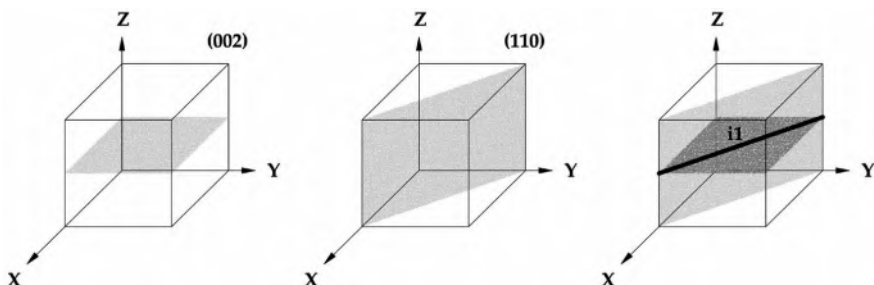
La estructura cristalina está definida por los parámetros de red a , b y c y por los ángulos interaxiales α , β y γ . En esta red los tres ángulos interaxiales son de 90° .



- Para conocer la red cristalina es necesario por tanto calcular los parámetros de red a , b y c .

- Gráficamente: se representan los planos y las líneas de intersección entre ellos.
- Análíticamente: se realiza el producto vectorial de los vectores directores de dichos planos.

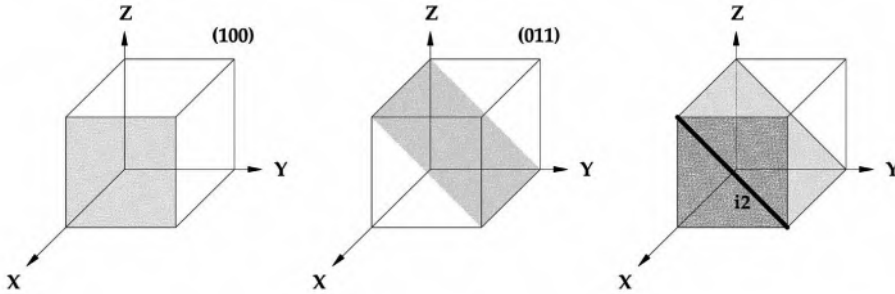
- Datos: $6,53\text{\AA}$, $i_1 \Rightarrow$ intersección entre planos $P_1 = (002)$ y $P_2 = (110)$



$$\begin{vmatrix} i & j & k \\ 0 & 0 & 2 \\ 1 & 1 & 0 \end{vmatrix} = -2i + 2j + 0k \Rightarrow [\bar{1}10]$$

Dirección $[\bar{1}10]$ = diagonal de una cara = 6,53Å

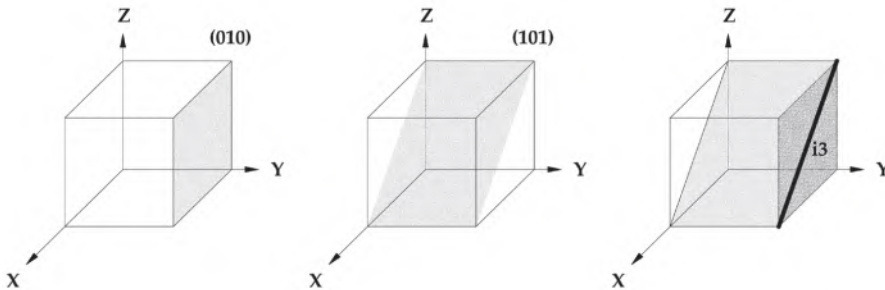
2. Datos: 7,68Å, $i_2 \Rightarrow$ intersección entre planos P3 = (100) y P4 = (011)



$$\begin{vmatrix} i & j & k \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 1 \end{vmatrix} = 0i + 1j + 1k \Rightarrow [0\bar{1}1]$$

Dirección $[0\bar{1}1]$ = diagonal de una cara = 7,68Å

3. Datos: 5,72Å, $i_3 \Rightarrow$ intersección entre planos P5 = (010) y P6 = (101)



$$\begin{vmatrix} i & j & k \\ 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 1 \end{vmatrix} = 1i + 0j + 1k \Rightarrow [10\bar{1}]$$

Dirección $[10\bar{1}]$ = diagonal de una cara = 5,72Å

Para conocer el tipo de red cristalina hay que conocer los valores de a , b , c y los ángulos que forman los ejes.

Las intersecciones de los planos son las diagonales de las caras i_1 , i_2 , i_3 , con valores 6,53, 7,68 y 5,72Å, respectivamente.

$$6,53^2 = a^2 + b^2$$

$$7,68^2 = b^2 + c^2$$

$$5,72^2 = a^2 + c^2$$

$$6,53^2 = a^2 + b^2; \quad 7,68^2 = b^2 + c^2 \Rightarrow b^2 = 7,68^2 - c^2;$$

$$5,72^2 = a^2 + c^2 \Rightarrow a^2 = 5,72^2 - c^2$$

$$6,53^2 = a^2 + b^2 = (5,72^2 - c^2) + (7,68^2 - c^2) \Rightarrow -2c^2 = 6,53^2 - 5,72^2 - 7,68^2$$

$$\Rightarrow c = \sqrt{\frac{-6,53^2 + 5,72^2 + 7,68^2}{2}} = 4,95 \text{ \AA}$$

$$a^2 = 5,72^2 - c^2 = 5,72^2 - 4,95^2 \Rightarrow a = 2,86 \text{ \AA}$$

$$b^2 = 7,68^2 - c^2 = 7,68^2 - 4,95^2 \Rightarrow b = 5,87 \text{ \AA}$$

Ángulos interaxiales de $90^\circ \Rightarrow$ estructura cúbica, ortorrómbica o tetragonal.

Como $a \neq b \neq c$ y 90° entre planos \Rightarrow red ortorrómbica.

b) Para calcular el factor de empaquetamiento volumétrico, fracción de volumen ocupado por los átomos, reducido a una celdilla unidad, es necesario conocer el número de átomos presentes en la celdilla.

Para una red ortorrómbica, según las redes de Bravais, la celdilla unidad puede tener las siguientes disposiciones:

Ortorrómbica simple = 1 átomo

Ortorrómbica centrada en las bases = 2 átomos

Ortorrómbica centrada en el interior = 2 átomos

Ortorrómbica centrada en las caras = 4 átomos

Para averiguar de cuál de ellas se trata:

$$\rho = \frac{m [g]}{V_c [cm^3]}$$

$$V_c = a \cdot b \cdot c$$

$$m = \frac{N \cdot M}{N_A} = \frac{[\text{átomos}] \cdot [\frac{g}{mol}]}{(6,022 \cdot 10^{23}) [\frac{\text{átomos}}{mol}]} = [g]$$

$$N = \frac{\rho \cdot V_c \cdot N_A}{M}$$

$$= \frac{19,02 [\frac{g}{cm^3}] \cdot (2,86 \cdot 5,87 \cdot 4,95) \cdot 10^{-24} [cm^3] \cdot 6,022 \cdot 10^{23} [\frac{\text{átomos}}{mol}]}{238,03 [\frac{g}{mol}]}$$

$$\cong 4 \frac{\text{átomos}}{\text{celdilla}}$$

Se trata de la **red de Bravais ortorrómbica centrada en las caras**.

Finalmente, la fracción de empaquetamiento volumétrico de esta red es:

$$FEV = \frac{V_o}{V_c} = \frac{N \cdot \left(\frac{4}{3} \cdot \pi \cdot R^3\right)}{a \cdot b \cdot c} = \frac{4 \left[\frac{\text{átomos}}{\text{celdilla}} \right] \cdot \left(\frac{4}{3} \cdot \pi \cdot 1,39^3\right) [\text{\AA}^3]}{2,86 \cdot 5,87 \cdot 4,95 [\text{\AA}^3]} = 0,541 \Rightarrow 54,1\%$$

1.2. Metales

Problema 1.2.1

- a) Para el aluminio, que tiene una estructura FCC, determinar:
- La densidad planar y la fracción de empaquetamiento en el plano de máxima compacidad.
 - La densidad lineal y la fracción de empaquetamiento en la dirección perpendicular al plano de máxima compacidad.
- b) El papel de aluminio que se utiliza en el catering de los aviones tiene un espesor mayor que el conocido comercialmente, aproximadamente un espesor de 55 μm . Suponer que todas las celdas unitarias del aluminio están organizadas de manera que el plano (111) es paralelo a la superficie de la hoja.
- ¿Cuál es el grosor de la hoja expresado en distancias interplanares (111), $d_{(111)}$?
 - ¿Cuántos $d_{(111)}$ están presentes entre el punto (0,0,0) y (1,1,1) en una celdilla unitaria del aluminio?

Datos: Parámetro de red (Al) = $a = 4,05 \text{\AA}$

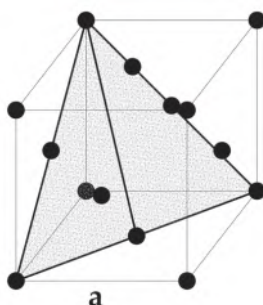
Solución.

- a)
- En una estructura FCC, cúbica centrada en las caras: la familia de planos de máxima compacidad es la {111}.

Según el radio del átomo, se determina el tamaño de la celdilla (contacto atómico en la diagonal de las caras):

$$a = \frac{4 \cdot R}{\sqrt{2}} \Rightarrow R = \frac{a \cdot \sqrt{2}}{4} = \frac{4,05 [\text{\AA}] \cdot \sqrt{2}}{4} = 1,43 \text{\AA}$$

Para calcular la densidad planar, que son los átomos con centro en el plano dividido por el área del plano en la celdilla unidad:



El plano de máxima compacidad, (111), corresponde al área de un triángulo equilátero donde los lados son iguales con un valor de $4 \cdot R$ y todos los ángulos, también iguales, de 60° .

Número de átomos en el plano:

$$N_{(111)} = 3 \cdot \frac{1}{2} + 3 \cdot \frac{1}{6} = \frac{3}{2} + \frac{1}{2} = 2 \text{ átomos}$$

Área del triángulo:

$$S_{(111)} = \frac{\text{base} \cdot h}{2} = \frac{4 \cdot R \cdot h}{2} = 2 \cdot R \cdot h$$

Aplicando Pitágoras:

$$h^2 = (4 \cdot R)^2 - (2 \cdot R)^2 = 12 \cdot R^2 \Rightarrow h = R \cdot \sqrt{12}$$

$$S_{(111)} = 2 \cdot R \cdot R \cdot \sqrt{12} = 4 \cdot R^2 \cdot \sqrt{3} = 4 \cdot \sqrt{3} \cdot 1,43^2 [\text{\AA}^2] = 14,2 \text{\AA}^2 \\ = 1,42 \cdot 10^{-15} \text{ cm}^2$$

Siendo la densidad o concentración atómica planar:

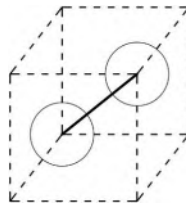
$$\rho_{(111)} = \frac{N_{(111)}}{S_{(111)}} = \frac{2 [\text{átomos}]}{1,42 \cdot 10^{-15} [\text{cm}^2]} = 1,41 \cdot 10^{15} \frac{\text{átomos}}{\text{cm}^2}$$

La fracción de empaquetamiento atómico planar (la fracción del plano ocupada por los átomos):

$$FES = \frac{S_0}{S_{(111)}} = \frac{N_{(111)} \cdot \pi \cdot R^2}{S_{(111)}} = \frac{2 [\text{átomos}] \cdot \pi \cdot (1,43 \cdot 10^{-8})^2 [\text{cm}^2]}{1,42 \cdot 10^{-15} [\text{cm}^2]} = 0,907 \Rightarrow 90,7\%$$

a2) Para el sistema cúbico se cumple que la dirección es perpendicular al plano (hkl).

Para calcular la densidad lineal, que son los átomos con centro en la dirección dividido por la longitud de la dirección en la celdilla unidad:



Número de átomos en la diagonal del cubo: $N_{(111)} = 1 \cdot \frac{1}{2} + 1 \cdot \frac{1}{2} = 1 \text{ átomo}$

Longitud de la diagonal del cubo: $L_{(111)} = a \cdot \sqrt{3} = 4,05 [\text{\AA}] \cdot \sqrt{3} = 7,02 \text{\AA}$

Densidad lineal:

$$\rho_{(111)} = \frac{N_{(111)}}{L_{(111)}} = \frac{1 [\text{átomo}]}{7,02 [\text{\AA}]} = 0,14 \frac{\text{átomos}}{\text{\AA}}$$

La fracción de empaquetamiento lineal (fracción de la dirección ocupada por átomos):

$$FEL = \frac{L_0}{L_{(111)}} = \frac{N_{(111)} \cdot 2 \cdot R}{a \cdot \sqrt{3}} = \frac{1 [\text{átomo}] \cdot 2 \cdot (1,43 \cdot 10^{-8}) [\text{cm}]}{7,02 [\text{cm}]} = 0,408 \Rightarrow 40,8\%$$

b)

b1) Se quiere calcular el grosor de la hoja en distancias interplanares (111). La $d_{(111)}$ tiene un valor de:

$$d_{(111)} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} = \frac{4,05 [\text{\AA}]}{\sqrt{1^2 + 1^2 + 1^2}} = \frac{4,05 [\text{\AA}]}{\sqrt{3}} = 2,34 \text{\AA}$$

$$\text{Grosor de la hoja} = \frac{\text{espesor}}{d_{(111)}} = \frac{55 \cdot 10^4 [\text{\AA}]}{2,34 [\text{\AA}]} = 235.217 \text{ distancias interplanares (111)}$$

b2) La distancia entre los puntos (0,0,0) y (1,1,1) es la diagonal del cubo: $d_{\text{cubo}} = a \cdot \sqrt{3}$.

La distancia interplanar es:

$$d_{(111)} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} = \frac{a}{\sqrt{1^2 + 1^2 + 1^2}} = \frac{a}{\sqrt{3}}$$

Número de distancias interplanares a lo largo de la diagonal del cubo:

$$N_{(111)} = \frac{d_{\text{cubo}}}{d_{(111)}} = \frac{a \cdot \sqrt{3}}{\frac{a}{\sqrt{3}}} = 3$$

Problema 1.2.2

Siendo r el radio atómico de un átomo de soluto y R el radio atómico de un átomo de disolvente:

- Calcular r en función de R para lugares intersticiales octaédricos en la estructura FCC y en la estructura BCC.
- ¿Cuántas veces es mayor el radio r de la estructura cristalina HCP en comparación con las dos estructuras cristalinas anteriores?

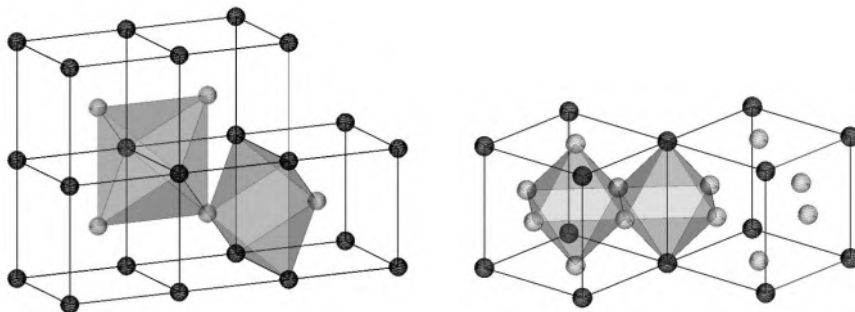
Solución.

- a) En la estructura cristalina cúbica centrada en cuerpo, BCC, el tamaño de los intersticios octaédricos en función del radio del átomo es:

$$\left. \begin{array}{l} a = 2 \cdot R + 2 \cdot r \\ a = \frac{4 \cdot R}{\sqrt{3}} \end{array} \right\} \Rightarrow r = \frac{a - 2 \cdot R}{2} = \frac{\frac{4 \cdot R}{\sqrt{3}} - 2 \cdot R}{2} = \left(\frac{2}{\sqrt{3}} - 1 \right) \cdot R = 0,154 \cdot R$$

En la estructura cristalina cúbica centrada en las caras, FCC, el tamaño de los intersticios octaédricos en función del radio del átomo vale:

$$\left. \begin{array}{l} a = 2 \cdot R + 2 \cdot r \\ a = 2 \cdot R \cdot \sqrt{2} \end{array} \right\} \Rightarrow r = \frac{a - 2 \cdot R}{2} = \frac{2 \cdot R \cdot \sqrt{2} - 2 \cdot R}{2} = (\sqrt{2} - 1) \cdot R = 0,414 \cdot R$$

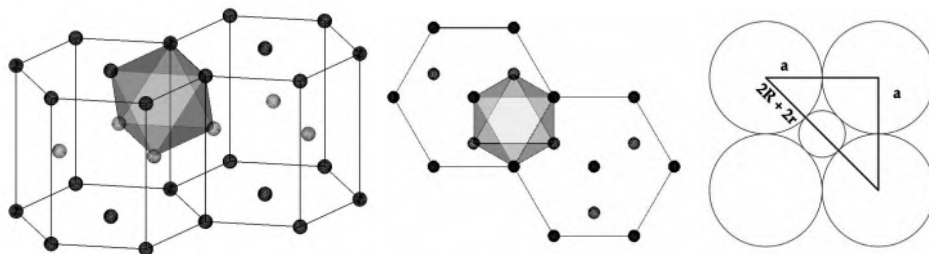


- b) En la estructura cristalina hexagonal compacta, HCP, el tamaño de los intersticios octaédricos en función del radio del átomo vale:

$$a^2 + a^2 = (2 \cdot R + 2 \cdot r)^2 \Rightarrow a \cdot \sqrt{2} = 2 \cdot R + 2 \cdot r$$

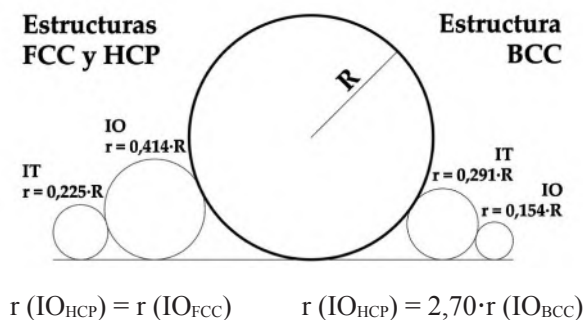
$$a = 2 \cdot R \Rightarrow r = \frac{a \cdot \sqrt{2} - 2 \cdot R}{2} = \frac{2 \cdot R \cdot \sqrt{2} - 2 \cdot R}{2} = (\sqrt{2} - 1) \cdot R = 0,414 \cdot R$$

El octaedro consiste de 3 átomos en la base (2 en los vértices y 1 en el centro) y 3 átomos en el interior de la celda (2 de la misma celdilla y 1 de la celdilla vecina).



Las estructuras HCP y FCC son ambas de máxima compacidad, formándose a partir de apilamiento de planos del mismo tipo (planos con distribución hexagonal). En ambas estructuras, los intersticios tienen el mismo tamaño.

La estructura BCC no posee esta distribución de máxima compacidad, por lo que los tamaños de los intersticios son distintos.



1.3. Cerámicos

Problema 1.3.1

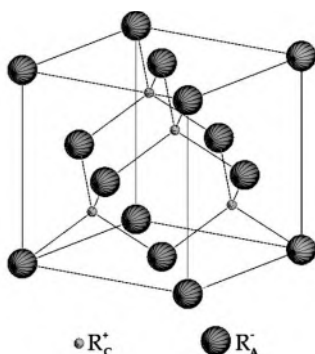
- ¿Cuál es la relación de radios iónicos $R_{\text{C}}^+/R_{\text{A}}^-$ que debe cumplir un compuesto iónico AB para cristalizar según la estructura del ZnS (variedad esfalerita)?
- Determinar la densidad de dicho material así como el porcentaje de deformación con respecto a la estructura FCC, común en los metales.
- Cuando el aluminio (Al) se pasiva, se forma sobre él una capa de óxido de aluminio (Al_2O_3). Esta capa presenta buena adherencia si la distancia entre átomos de aluminio en el Al es muy próxima a la distancia entre átomos de aluminio en el Al_2O_3 . ¿Cuál es la diferencia en porcentaje entre ambos valores?

Datos: $R_{Zn^{2+}} = 0,60\text{\AA}$; $R_{S^{2-}} = 1,74\text{\AA}$; $M_{Zn} = 65,39\text{g/mol}$; $M_S = 32\text{g/mol}$
 $R_{Al} = 1,43\text{\AA}$; $R_{Al^{+3}} = 0,57\text{\AA}$; $R_{O^{2-}} = 1,32\text{\AA}$

Nota: El Al_2O_3 presenta un sistema cristalino donde los iones O^{2-} ocupan las posiciones de una celdilla HCP y los iones Al^{+3} se sitúan en los huecos octaédricos de dicha celdilla.

Solución.

- a) La estructura ZnS variedad esfarelita, está formada por iones azufre situados en los vértices y centros de las caras (similar FCC), y por iones zinc situados en la mitad de los intersticios tetraédricos de la estructura FCC ($\frac{1}{4}$ y $\frac{3}{4}$ de las diagonales del cubo).



La estructura tiene coordinación tetraédrica, NC = 4, y se establece la relación siguiente de los radios en la diagonal principal del cubo (los aniones y los cationes están en contacto por criterio de estabilidad):

$$(4 \cdot (R_C + R_A))^2 = a^2 + d_{cara}^2$$

Si se está en el límite de inicio de dicha coordinación tetraédrica, además de cumplirse la relación anterior, los aniones están en contacto en la diagonal de la cara. En dicha diagonal se cumple por tanto:

$$(4 \cdot R_A)^2 = 2 \cdot a^2 \Rightarrow a^2 = \frac{16 \cdot R_A^2}{2} \Rightarrow a = R_A \cdot \sqrt{8}$$

Por lo que:

$$d_{cara} = \sqrt{2} \cdot a = 4 \cdot R_A$$

Sustituyendo en la ecuación anterior:

$$\begin{aligned} (4 \cdot (R_C + R_A))^2 &= a^2 + d_{cara}^2 = (R_A \cdot \sqrt{8})^2 + (4 \cdot R_A)^2 = 8 \cdot R_A^2 + 16 \cdot R_A^2 \\ &= 24 \cdot R_A^2 \Rightarrow R_C + R_A = R_A \cdot \sqrt{1,5} \Rightarrow \frac{R_C + R_A}{R_A} = \sqrt{1,5} \Rightarrow \frac{R_C}{R_A} \\ &= 0,225 \end{aligned}$$

Justo al comienzo del siguiente nivel de coordinación ($NC = 6$, coordinación octaédrica), se tendrían los aniones en los vértices de un octaedro y el catión en el centro. Por lo tanto, el contacto se daría en la diagonal del cuadrado central. Pero el catión aún no ha deformado la estructura, con lo que los aniones están en contacto en las aristas de ese cuadrado.

$$\begin{aligned}(2 \cdot (R_c + R_A))^2 &= a^2 + a^2 = 2 \cdot a^2 = 2 \cdot (2 \cdot R_A)^2 = 8 \cdot R_A^2 \Rightarrow 2 \cdot R_c + 2 \cdot R_A \\ &= 2 \cdot R_A \sqrt{2} \Rightarrow \frac{R_c}{R_A} = \sqrt{2} - 1 \Rightarrow \frac{R_c}{R_A} = 0,414\end{aligned}$$

Para número de coordinación 4 $\Rightarrow \frac{R_c}{R_A} \geq 0,225$ y $< 0,414$ (Esfalerita $\frac{R_c}{R_A} = 0,345$).

- b)** Para el cálculo de la densidad, hay que considerar que la celdilla unidad del ZnS está constituida por 4 aniones y 4 cationes.

$$\rho = \frac{\sum_i N_i \cdot \frac{M_i}{N_A}}{V_c} = \frac{(4 \cdot M_{Zn} + 4 \cdot M_S) / N_A}{\left(\frac{4(R_{Zn} + M_S)}{\sqrt{3}} \right)^3} = 9,01 \frac{g}{cm^3}$$

El porcentaje de deformación de la estructura con respecto a una FCC se determina con los valores obtenidos en el apartado anterior.

Para que el ZnS tuviera una estructura FCC sin deformación, el catión no debería haber deformado la estructura, por lo que tendría un tamaño no superior al del intersticio tetraédrico:

$$R_c = 0,225 \cdot R_A$$

Pero ocurre que la relación entre el radio de los iones es superior:

$$R_{Zn} = 0,345 \cdot R_S$$

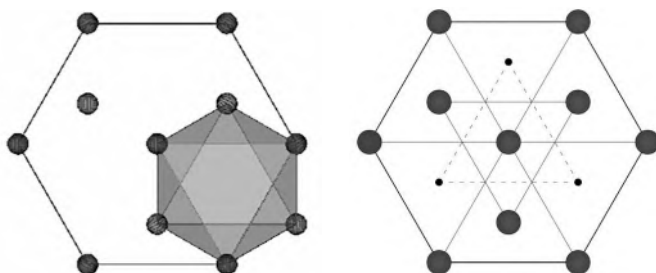
El porcentaje de deformación es, por tanto, la diferencia relativa entre tamaños:

$$\% \text{ de deformación} = \frac{0,345 - 0,225}{0,225} \cdot 100 = 53,33\%$$

- c)** La distancia entre los átomos de Al en Al puro (FCC) es:

$$d_I = 2 \cdot R_{Al} = 2,86 \text{ \AA}$$

En el Al_2O_3 , la distancia entre los átomos de Al viene dada por la distancia entre los intersticios octaédricos en una estructura HCP. Por el tamaño de los iones aluminio, éstos no distorsionan la estructura, con lo que el tamaño de la celdilla viene dado exclusivamente por el tamaño de los iones oxígeno.



Como se aprecia en la imagen, la distancia entre los centros de los huecos octaédricos, coincide con la distancia entre iones oxígeno.

$$d_2 = 2 \cdot R_o = 2,64 \text{ \AA}$$

Por lo que la diferencia relativa entre ambas distancias es:

$$\frac{d_1 - d_2}{d_1} \cdot 100 = 7,69\%$$

Problema 1.3.2

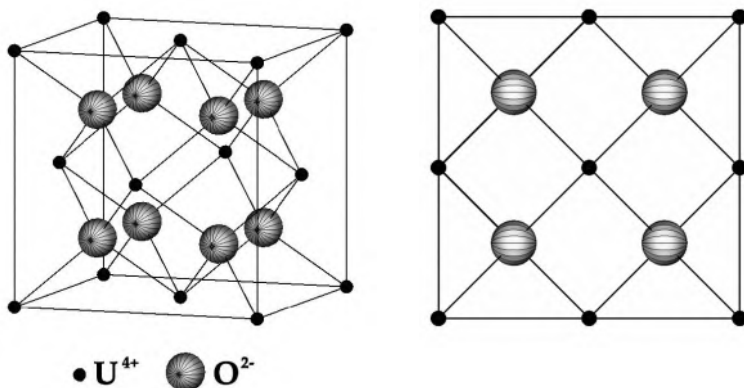
El compuesto iónico UO_2 , cristaliza según la estructura de la fluorita:

- Calcular el factor de empaquetamiento volumétrico del UO_2 .
- Calcular la densidad lineal de iones a lo largo de la dirección $[111]$ para el UO_2 .
- Demostrar que un átomo de He ($R_{\text{He}} = 0,1 \text{ nm}$) puede insertarse en el centro de una celdilla unidad de UO_2 , sin provocar grandes distorsiones.

$$\text{Datos: } R_{\text{U}^{4+}} = 0,105 \text{ nm}; R_{\text{O}^{2-}} = 0,132 \text{ nm}$$

Solución.

La estructura fluorita CaF_2 es aquella en la que los cationes Ca^{2+} se sitúan en las posiciones atómicas de una red similar a la FCC, vértices y centros de las caras, y los aniones F^- se sitúan en los huecos tetraédricos de dicha estructura FCC.



- a) UO_2 : cationes $\text{U}^{4+} \Rightarrow$ posición FCC = 4 cationes U^{4+}
 aniones $\text{O}^{2-} \Rightarrow$ IT = 8 aniones O^{2-}

El contacto entre iones se da en la diagonal del cubo:

$$\frac{d_{\text{cubo}}}{4} = \frac{a \cdot \sqrt{3}}{4} = (R_U + R_O) \Rightarrow a = \frac{4 \cdot (R_U + R_O)}{\sqrt{3}} = \frac{4 \cdot (0,105 + 0,132) [\text{nm}]}{\sqrt{3}}$$

El factor de empaquetamiento volumétrico vale:

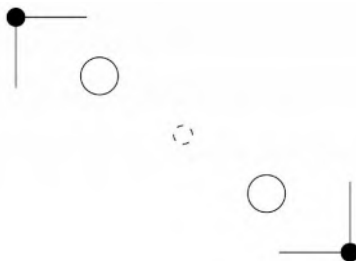
$$FEV = \frac{V_{\text{ocupado}}}{V_{\text{total}}} \cdot 100$$

$$\begin{aligned} V_{\text{ocupado}} &= V_U + V_O = \left(4 \cdot \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot R_U^3\right) + \left(8 \cdot \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot R_O^3\right) \\ &= \left(4 \cdot \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot 0,105^3 [\text{nm}^3]\right) + \left(8 \cdot \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot 0,132^3 [\text{nm}^3]\right) \\ &= 0,09640 \text{ nm}^3 \end{aligned}$$

$$V_{\text{total}} = a^3 = 0,547^3 [\text{nm}^3] = 0,164 \text{ nm}^3$$

$$FEV = \frac{V_{\text{ocupado}}}{V_{\text{total}}} \cdot 100 = \frac{0,0964 [\text{nm}^3]}{0,164 [\text{nm}^3]} \cdot 100 = 58,8\%$$

b)



La dirección $[111]$ coincide con la diagonal del cubo.

$$\rho_{[111]} = \frac{N_{\text{iones}[111]}}{L_{[111]}}$$

$$N_{\text{iones}[111]} = \frac{1}{2} U^{4+} + O^{2-} + O^{2-} + \frac{1}{2} U^{4+} = 1 \cdot U^{4+} + 2 \cdot O^{2-}$$

$$L_{[111]} = a \cdot \sqrt{3} = 0,547 [\text{nm}] \cdot \sqrt{3} = 0,948 \text{ nm}$$

$$\begin{aligned} \rho_{[111]} &= \frac{N_{\text{iones}[111]}}{L_{[111]}} = \frac{(1 \cdot \text{iones } U^{4+}) + (2 \cdot \text{iones } O^{2-})}{0,948 [\text{nm}]} \\ &= \frac{(1,05 \cdot \text{iones } U^{4+}) + (2,11 \cdot \text{iones } O^{2-})}{\text{nm}} \end{aligned}$$

- c) El hueco central se determina conociendo la longitud de la diagonal del cubo:

$$d_{cubo} = R_U + 2 \cdot R_O + 2 \cdot R_{centro} + 2 \cdot R_O + R_U = 2 \cdot R_U + 2 \cdot R_{centro} + 4 \cdot R_O = a \cdot \sqrt{3}$$

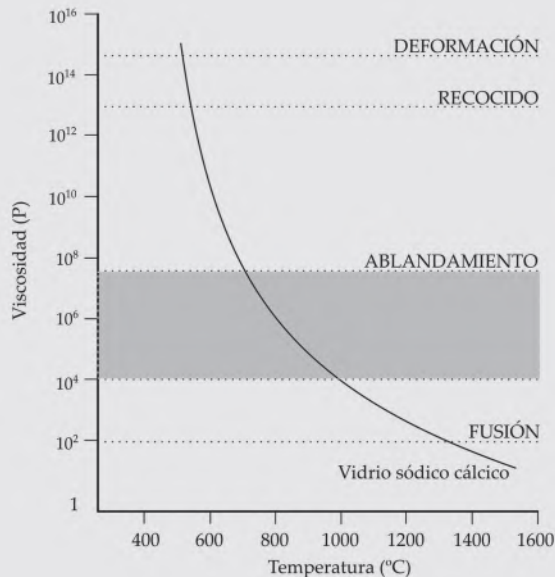
$$R_{centro} = \frac{a \cdot \sqrt{3} - 2 \cdot R_U - 4 \cdot R_O}{2}$$

$$= \frac{0,547[nm] \cdot \sqrt{3} - (2 \cdot 0,105[nm]) - (4 \cdot 0,132[nm])}{2} = 0,1nm$$

Como $R_{He} = 0,1nm \Rightarrow$ no distorsiona la celdilla.

Problema 1.3.3

- a) Un vidrio sódico cálcico (cal y sosa) que soporta una temperatura de 150°C , es sometido a un esfuerzo constante de 100MPa . Determinar la velocidad cortante en función de la posición haciendo uso del gráfico viscosidad-temperatura que se adjunta.
- b) ¿Cómo varía la deformación viscosa de los vidrios?
- c) ¿Cómo se definen en los materiales vítreos la temperatura de fusión y la de transición vítrea?



Solución.

a) Expresión de la viscosidad:

$$\eta = \frac{\tau}{\frac{dv}{dz}} \Rightarrow \frac{dv}{dz} = \frac{\tau}{\eta}$$

donde τ es tensión cortante o cizalladura y $\frac{dv}{dz}$ es la velocidad cortante en función de la posición.

En el gráfico habría que centrarse en la viscosidad η a 150°C . Sin embargo, el gráfico no llega hasta este punto, entonces se debe hallar el valor con otra relación:

$$\eta = \eta_0 \cdot e^{\left(\frac{Q}{R \cdot T}\right)}$$

donde η_0 es la viscosidad absoluta [Poise] (1 Poise = $0,1 \text{ Pa} \cdot \text{s}$); T , la temperatura; y Q , la energía de activación para la viscosidad.

Para hallar Q y η_0 se utiliza el gráfico η - T . Se leen 2 puntos:

$$\eta_1 = 10^2 \text{ Poise} \Rightarrow T_1 = 1.330^\circ\text{C} = 1.603\text{K}$$

$$\eta_2 = 10^6 \text{ Poise} \Rightarrow T_2 = 800^\circ\text{C} = 1.073\text{K}$$

$$\eta = \eta_0 \cdot e^{\left(\frac{Q}{RT}\right)} \Rightarrow \ln \eta = \ln \eta_0 + \frac{Q}{RT}$$

$$\Rightarrow \left\{ \begin{array}{l} \ln 10^2 = \ln \eta_0 + \frac{Q}{1,987 \left[\frac{\text{cal}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \right] \cdot 1.603[\text{K}]} \\ \ln 10^6 = \ln \eta_0 + \frac{Q}{1,987 \left[\frac{\text{cal}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \right] \cdot 1.073[\text{K}]} \end{array} \right\} \begin{array}{l} Q = 57.946,75 \frac{\text{cal}}{\text{mol}} \\ \eta_0 = 1,57 \cdot 10^{-6} \text{ Poise} \end{array}$$

Con esto se conoce la expresión que relaciona η y T :

$$\eta = 1,57 \cdot 10^{-6} [\text{Poise}] \cdot e^{\left(\frac{57.946,75 \left[\frac{\text{cal}}{\text{mol}} \right]}{R \cdot T}\right)}$$

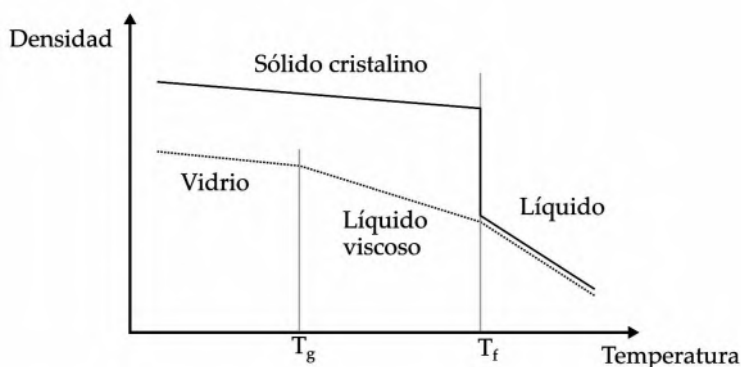
Para $T = 150^\circ\text{C} = 423\text{K}$:

$$\eta = 1,57 \cdot 10^{-6} [\text{Poise}] \cdot e^{\left(\frac{57.946,75 \left[\frac{\text{cal}}{\text{mol}} \right]}{1,987 \left[\frac{\text{cal}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \right] \cdot 423[\text{K}]}\right)} = 8,05 \cdot 10^{23} \text{ Poise} = 8,05 \cdot 10^{22} \text{ Pa} \cdot \text{s}$$

Retomando la expresión inicial:

$$\frac{dv}{dz} = \frac{\tau}{\eta} = \frac{100 \cdot 10^6 [\text{Pa}]}{8,05 \cdot 10^{22} [\text{Pa} \cdot \text{s}]} = 1,24 \cdot 10^{-15} \text{ s}^{-1}$$

- b) Con respecto a cómo varía la deformación viscosa de los vidrios, a medida que se incrementa progresivamente la temperatura del vidrio por encima de su temperatura de transición vítrea (T_g), la viscosidad del vidrio disminuye, facilitándose el flujo viscoso y aumentando la deformación viscosa del mismo.
- c) Los vidrios son materiales que presentan un carácter no cristalino o amorfo.



Esto implica:

- No presentan T_f definida como en el caso de los materiales cristalinos, sino un rango de temperaturas. Se define por convenio en estos casos la T_g como aquella temperatura a la que el material vítreo presenta una viscosidad determinada (normalmente de 100Poise).
- Tienen bien definida una T_g , que indica el cambio del estado sólido rígido a un estado de líquido viscoso y blando, en lugar del estado líquido como ocurría en los materiales cristalinos.

Problema 1.3.4

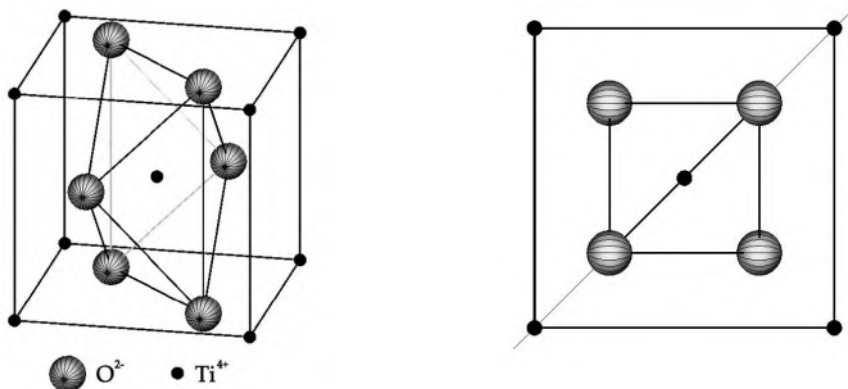
El rutilo es un óxido de titanio (IV), TiO_2 , que cristaliza de forma tetragonal distorsionada. En esta estructura, los cationes se disponen en una celdilla unidad tetragonal centrada en el interior y los aniones forman un octaedro de coordinación a su alrededor.

- a) Dibujar la celdilla unidad de dicho óxido.
- b) Identificar direcciones de máximo empaquetamiento gráficamente.
- c) Verificar que se cumple la relación: $0,414 < (\text{Radio Catión}/\text{Radio Anión}) < 0,732$.

$$\text{Dato: } R_{\text{Ti}^{4+}} = 0,68\text{\AA}; R_{\text{O}^{2-}} = 1,32\text{\AA}$$

Solución.

a)



b) En similitud con la celdilla unidad cúbica BCC, todas las direcciones incluidas en el plano o familia de planos $\{110\}$ para dicha celdilla tetragonal centrada en el interior podrían ser consideradas como de máximo empaquetamiento.

c) Sustituyendo

$$\frac{0,68\text{\AA}}{1,32\text{\AA}} = 0,52$$

Por lo que efectivamente, $\text{NC} = 6$ ($0,414 < \text{Radio catión/Radio anión} < 0,732$).

Problema 1.3.5

El fluoruro de litio (LiF) es una sal sólida, inorgánica, cristalina, no soluble en agua e iónica de color blanco, bajo las condiciones normales de presión y temperatura. Transmite radiación ultravioleta con más eficiencia que cualquier otra sustancia, por lo que se utiliza en los dosímetros termoluminiscentes para la medida de radiaciones ionizantes.

- Dibujar la red cristalina de dicha sal, indicando el número de coordinación y la disposición de los iones.
- Calcular la densidad lineal de los iones Li^+ y los iones F^- en la dirección $[110]$ del LiF .
- Determinar la densidad superficial de los iones litio y de los iones flúor en el plano de máximo empaquetamiento.

d) ¿Cuál de los siguientes compuestos presentan similitud en su estructura cristalina con el LiF? Razonar la respuesta: CsCl, ZnS, CaF₂, NaCl, UO₂

DATOS: $M_{Li} = 6,94 \text{ g/mol}$; Radio iónico $Li^+ = 0,60 \text{ \AA}$; Radio atómico $Li = 1,55 \text{ \AA}$

$M_F = 19 \text{ g/mol}$; Radio iónico $F^- = 1,36 \text{ \AA}$; Radio atómico $F = 0,50 \text{ \AA}$

Radio iónicos: $Cs^+ = 0,170 \text{ nm}$; $Cl^- = 0,181 \text{ nm}$; $Zn^{2+} = 0,06 \text{ nm}$; $S^{2-} = 0,174 \text{ nm}$;

$Ca^{2+} = 0,106 \text{ nm}$ $Na^+ = 0,102 \text{ nm}$; $U^{4+} = 0,105 \text{ nm}$; $O^{2-} = 0,132 \text{ nm}$

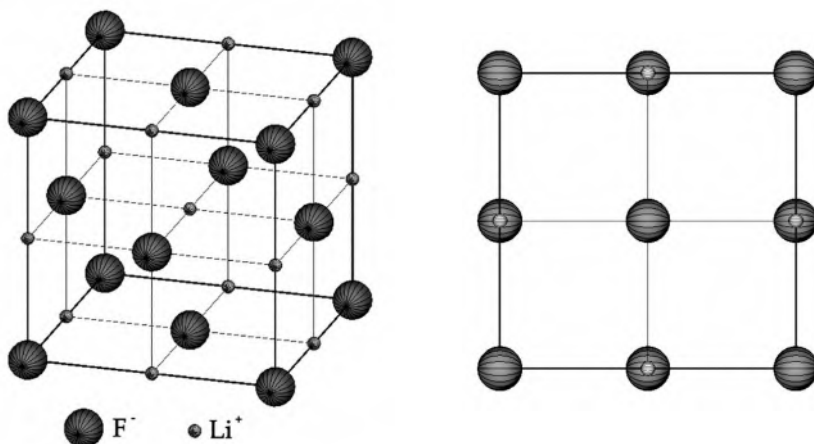
Solución.

a)

$$\frac{R_{Li^+}}{R_{F^-}} = 0,441$$

NC = 6 (Dentro del rango 0,414-0,732)

La estructura cristalina es similar a la del NaCl:



b) La longitud de la dirección [110] es la diagonal de una cara. Se sabe que el contacto de los iones para este tipo de celdilla unidad es en la arista del cubo, luego:

$$a = 2 \cdot (R_{Li^+} + R_{F^-}) = 3,92 \text{ \AA}$$

La densidad lineal de los iones en la dirección [110] es:

$$\rho_{[110]} = \frac{2 \cdot F^-}{\sqrt{2} \cdot a} = 0,36 \frac{\text{aniones}}{\text{\AA}}$$

La densidad lineal de los iones es idéntica puesto que se cumple que son intercambiables sus posiciones. La fórmula es LiF y se debe cumplir la neutralidad del material, así como de la celdilla.

- c) El plano de máximo empaquetamiento para FCC es (111). Como se ha calculado en el problema 1.2.1:

$$S = \text{base} \cdot h \quad h = \sqrt{\frac{3}{2}} \cdot a \quad \text{base} = \frac{1}{2} \cdot \sqrt{2} \cdot a$$

$$S_{(111)} = \frac{1}{2} \cdot \sqrt{3} \cdot a^2 = 13,30 \text{Å}^2$$

$$\rho_{(111)} = \frac{2 \cdot F^-}{S_{(111)}} = \frac{2 \cdot Li^+}{S_{(111)}} = 0,15 \frac{\text{iones}}{\text{Å}^2}$$

Se cumple que los iones F^- y Li^+ son intercambiables.

$$\rho_{(111)Li^+} = 0,15 \frac{Li^+}{\text{Å}^2}$$

$$\rho_{(111)F^-} = 0,15 \frac{F^-}{\text{Å}^2}$$

- d) Habrá que comprobar la relación entre radios de catión y anión en cada uno de los casos.

CsCl: $\frac{R_{Cs^+}}{R_{Cl^-}} = \frac{0,170}{0,181} = 0,939 \Rightarrow NC = 8$, puesto que la relación de radios se encuentra entre 0,732 y 1. Forman un cubo de coordinación.

ZnS: $\frac{R_{Zn^{2+}}}{R_{S^{2-}}} = \frac{0,060}{0,174} = 0,345 \Rightarrow NC = 4$, puesto que la relación de radios se encuentra entre 0,225 y 0,414. Forman un tetraedro de coordinación.

CaF₂: $\frac{R_{Ca^{2+}}}{R_{F^-}} = \frac{0,106}{0,136} = 0,779 \Rightarrow NC = 8$, puesto que la relación de radios se encuentra entre 0,732 y 1. Forman un cubo de coordinación.

NaCl: $\frac{R_{Na^+}}{R_{Cl^-}} = \frac{0,102}{0,181} = 0,564 \Rightarrow NC = 6$, puesto que la relación de radios se encuentra entre 0,414 y 0,732. Forman un octaedro de coordinación, al igual que el LiF.

UO₂: $\frac{R_{U^{4+}}}{R_{O^{2-}}} = \frac{0,105}{0,132} = 0,795 \Rightarrow NC = 8$, puesto que la relación de radios se encuentra entre 0,732 y 1. Forman un cubo de coordinación para los cationes.

Problema 1.3.6

La perovskita es un material que cristaliza en un sistema cúbico. En su celdilla unitaria, los iones calcio ocupan los vértices, los iones oxígeno el centro de las caras y el ión titanio el centro del cubo que la representa.

- a) Deducir su fórmula.

- b) Suponiendo que el ión titanio dejase de estar presente, ¿cuánto medirían las aristas de la celdilla? ¿Y el radio del intersticio octaédrico que constituiría, entonces, el centro del cubo?
- c) Si el radio del titanio es de $0,67\text{\AA}$, ¿Cuánto miden realmente las aristas de la celdilla unitaria? ¿Cuál sería la densidad teórica del material?

$$\text{Datos: } R_{O^{2-}} = 1,32\text{\AA}; R_{Ca^{2+}} = 0,99\text{\AA}; M_O = 16\text{g/mol} \\ M_{Ti} = 47,9\text{g/mol}; M_{Ca} = 40\text{g/mol}$$

Solución.

- a) Como los iones calcio ocupan los vértices del cubo, cada uno cuenta como $\frac{1}{8}$ para la celdilla unidad. Al existir 8 iones en la celda (uno por vértice), en total se tendrá 1 ión de Ca^{2+} en la celdilla unidad.

Los iones oxígeno ocupan el centro de las caras y cada uno contará como $\frac{1}{2}$. Como hay 6 iones (uno por cara), hay 3 iones de O^{2-} en la celdilla.

El ión titanio ocupa el centro de la celdilla, por lo que hay 1 ión de Ti^{4+} .

De esta forma, la fórmula se corresponde con: $CaTiO_3$.

- b) Si el titanio no estuviese presente, el contacto se produciría en la diagonal de la cara del cubo, de tal forma que:

$$2 \cdot [R_{Ca} + R_O] = a \cdot \sqrt{2} \Rightarrow a = \frac{2 \cdot [R_{Ca} + R_O]}{\sqrt{2}} \Rightarrow a = 3,27\text{\AA}$$

Para calcular el sitio del radio octaédrico se tiene que:

$$2 \cdot [R_O + R_{IO}] = a \Rightarrow R_{IO} = \frac{a}{2} - R_O \Rightarrow R_{IO} = 0,32\text{\AA}$$

- c) Para el caso en que el radio de titanio tomase el valor $0,67\text{\AA}$, se tiene que cumplir:

$$2 \cdot [R_O + R_{Ti}] = a' \Rightarrow a' = 3,98\text{\AA}$$

La densidad teórica del material se calcula con la fórmula

$$\rho = \frac{\sum_i N_i \cdot \frac{M_i}{N_A}}{V_C} \\ \rho = \frac{(M_{Ca} + M_{Ti} + 3M_O)/N_A}{a^3} \Rightarrow \rho = 3,58\text{g/cm}^3$$

1.4. Poliméricos

Problema 1.4.1

- a) En la siguiente tabla adjunta se recoge la distribución de pesos moleculares de una determinada muestra de un material polimérico. Sabiendo que su grado de polimerización es de 752, determinar de cuál de los siguientes polímeros se trata: polietileno, poliestireno, policloruro de vinilo, politetrafluoroetileno (teflón).

Intervalo	% en peso
15.000-25.000	5
25.000-35.000	10
35.000-45.000	25
45.000-55.000	35
55.000-65.000	20
65.000-75.000	5

- b) Dos polímeros de polietileno presentan densidades de 0,965g/cm³ y 0,925g/cm³, con grados de policristalinidad del 76,8% y 46,4% respectivamente. Determinar las densidades del polietileno totalmente cristalino y totalmente amorfo. Comentar brevemente el resultado.

*Datos: $M_C = 12\text{g/mol}$; $M_H = 1\text{g/mol}$; $M_F = 19\text{g/mol}$; $M_{Cl} = 35,45\text{g/mol}$;
Anillo bencénico = C_6H_5*

Solución.

- a) $GP \equiv$ número de meros de una cadena $\Rightarrow 752\text{meros/cadena}$

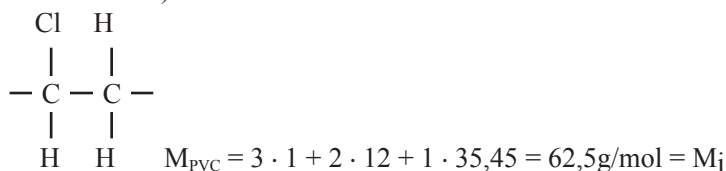
$$\begin{aligned}\bar{M} &= \frac{5}{100} \cdot 20.000 + \frac{10}{100} \cdot 30.000 + \frac{25}{100} \cdot 40.000 + \frac{35}{100} \cdot 50.000 + \frac{20}{100} \cdot 60.000 \\ &\quad + \frac{5}{100} \cdot 70.000 \\ \bar{M} &= 47.000\text{g/mol}\end{aligned}$$

Conociendo lo que pesa en promedio una cadena y el número de meros por cadena (GP), puede determinarse el peso medio de un mero.

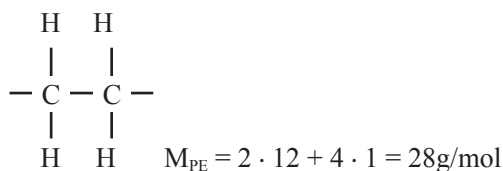
$$GP = \frac{\bar{M}}{M_i} \Rightarrow M_i = \frac{\bar{M}}{GP} \Rightarrow M_i = 62,5\text{g/mol}$$

Se busca que el peso molecular del mero coincida con este peso molecular:

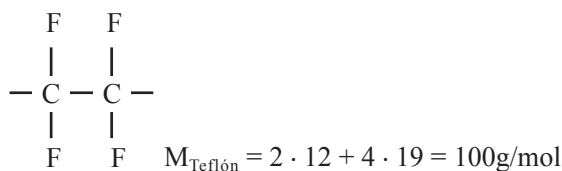
1. PVC (Policloruro de vinilo)



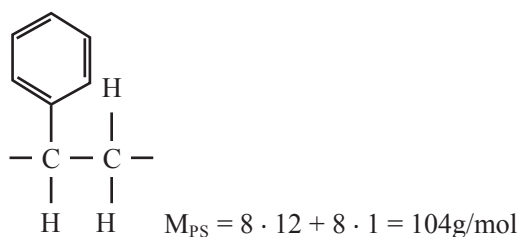
2. PE (Polietileno)



3. Teflón



4. PS (Poliestireno)



Se concluye que se trata del PVC.

b) $\rho_1 = 0,965 \text{g/cm}^3$; $\rho_2 = 0,925 \text{g/cm}^3$

La ecuación que relaciona las densidades cristalina y amorfa es la que sigue:

$$GC = \frac{\rho_c \cdot (\rho - \rho_a)}{\rho \cdot (\rho_c - \rho_a)}$$

Así, planteando un sistema de dos ecuaciones con dos incógnitas, se obtiene ρ_c y ρ_a :

$$\left\{ \begin{array}{l} 0,768 = \frac{\rho_c \cdot (0,965 - \rho_a)}{0,965 \cdot (\rho_c - \rho_a)} \\ 0,464 = \frac{\rho_c \cdot (0,925 - \rho_a)}{0,925 \cdot (\rho_c - \rho_a)} \end{array} \right.$$

$$\rho_c = 0,943 \text{g/cm}^3 \quad \rho_a = 0,901 \text{g/cm}^3$$

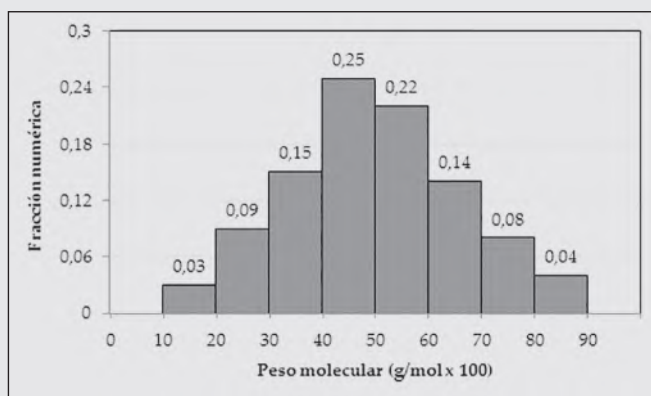
Se observa que $\rho_a < \rho_c$, esto es debido a que una mayor cristalinidad conlleva un mayor ordenamiento de los átomos en la estructura. Esto hace que se aproveche mejor el espacio y con ello aumenta la densidad, pues en un mismo volumen se concentra mayor masa cuanto más cristalino sea el polímero.

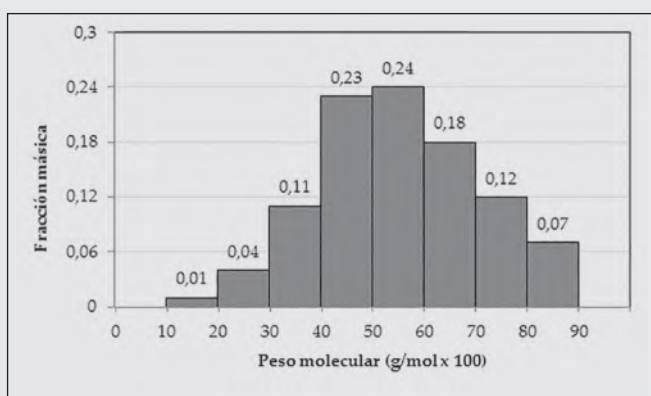
Problema 1.4.2

- Se sabe que el grado de polimerización medio numérico de un polímero es 498, seleccionar de qué polímero podría tratarse de entre los descritos en la tabla.
- Calcular el grado de polimerización medio másico del polímero seleccionado en el apartado anterior.
- Comentar qué condición debe cumplir un polímero, para que el peso molecular medio numérico coincida con el peso molecular medio másico.

PE	Teflón	PVC	PS	PP
$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \\ -\text{C}-\text{C}- \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{F} \quad \text{F} \\ \quad \\ -\text{C}-\text{C}- \\ \quad \\ \text{F} \quad \text{F} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{Cl} \quad \text{H} \\ \quad \\ -\text{C}-\text{C}- \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \quad \\ -\text{C}-\text{C}- \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{H} \\ \quad \\ -\text{C}-\text{C}- \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array}$

Datos: $M_C = 12\text{g/mol}$; $M_H = 1\text{g/mol}$; $M_{Cl} = 35,45\text{g/mol}$; $M_F = 19\text{g/mol}$;
Anillo bencénico = C_6H_5





Solución.

Con el fin de conocer el mero del que está compuesto este polímero, se calculan los pesos moleculares de los distintos candidatos:

$$M_{PE} = 2 \cdot M_C + 4 \cdot M_H = (2 \cdot 12) + (4 \cdot 1) = 28 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$$

$$M_{PTFE} = 2 \cdot M_C + 4 \cdot M_F = (2 \cdot 12) + (4 \cdot 19) = 100 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$$

$$M_{PVC} = 2 \cdot M_C + 3 \cdot M_H + M_{Cl} = (2 \cdot 12) + (3 \cdot 1) + 35,45 = 62,45 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$$

$$M_{PS} = 8 \cdot M_C + 8 \cdot M_H = (8 \cdot 12) + (8 \cdot 1) = 104 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$$

$$M_{PP} = 3 \cdot M_C + 6 \cdot M_H = (3 \cdot 12) + (6 \cdot 1) = 42 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$$

Intervalo M_i [g/mol]	M_i [g/mol]	f_{ni}	$M_i \cdot f_{ni}$ [g/mol]	f_{wi}	$M_i \cdot f_{wi}$ [g/mol]
10.000-20.000	15.000	0,03	450	0,01	150
20.000-30.000	25.000	0,09	2.250	0,04	1.000
30.000-40.000	35.000	0,15	5.250	0,11	3.850
40.000-50.000	45.000	0,25	11.250	0,23	10.350
50.000-60.000	55.000	0,22	12.100	0,24	13.200
60.000-70.000	65.000	0,14	9.100	0,18	11.700
70.000-80.000	75.000	0,08	6.000	0,12	9.000
80.000-90.000	85.000	0,04	3.400	0,07	5.950

$$\Sigma f_{ni} = 1 \quad \overline{M}_n = \Sigma M_i \cdot f_{ni} = 49.800 \text{ g/mol} \quad \Sigma f_{wi} = 1 \quad \overline{M}_w = \Sigma M_i \cdot f_{wi} = 55.200 \text{ g/mol}$$

- a) Se parte del grado de polimerización numérica:

$$GP_n = \frac{\overline{M}_n}{M} \Rightarrow M = \frac{\overline{M}_n}{GP_n} = \frac{49.800 \left[\frac{g}{mol} \right]}{498} = 100 \frac{g}{mol}$$

Se trata del teflón con peso molecular = 100g/mol.

- b) Una vez conocido el mero, puede calcularse el grado de polimerización másico:

$$GP_w = \frac{\overline{M}_w}{M} = \frac{55.200 \left[\frac{g}{mol} \right]}{100 \left[\frac{g}{mol} \right]} = 552$$

- c) Todas las cadenas deben ser idénticas para que el peso molecular medio numérico coincida con el másico.

Problema 1.4.3

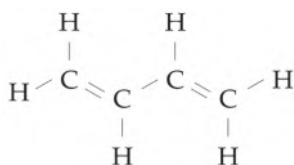
- a) ¿De qué tipo o tipos (al azar, alternado, en bloque o de injerto) es un copolímero con unidades monoméricas de butadieno y de acrilonitrilo con un peso molecular medio másico de 250.000g/mol y un grado de polimerización medio másico de 4.673?
- b) Si este copolímero con una unidad monomérica de butadieno, tuviera un peso molecular medio másico de 300.000g/mol y un grado de polimerización medio másico de 3.797, ¿sería la otra unidad monomérica también acrilonitrilo o alguna de las unidades monoméricas siguientes: cloropreno, policloruro de vinilo, poliestireno o polipropileno? ¿Por qué?

Datos: $M_{Cl} = 35,45g/mol$; $M_F = 19g/mol$; $M_N = 14g/mol$; Anillo bencénico = C_6H_5

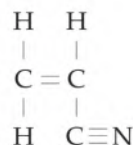
Solución.

- a) Un copolímero es un polímero formado por dos o más unidades estructurales (meros o monómeros).

Los monómeros correspondientes son los siguientes:



Butadieno



Acrilonitrilo

$$GP_w = \frac{\overline{M}_w}{\overline{M}} \Rightarrow \overline{M} = \frac{\overline{M}_w}{GP_w} = \frac{250.000 \left[\frac{g}{mol} \right]}{4673} = 53,5 \frac{g}{mol}$$

$$M_a = 3 \cdot M_C + 3 \cdot M_H + M_N = (36 + 3 + 14) \left[\frac{g}{mol} \right] = 53 \frac{g}{mol}$$

$$M_b = 4 \cdot M_C + 6 \cdot M_H = (48 + 6) \left[\frac{g}{mol} \right] = 54 \frac{g}{mol}$$

Fracción de butadieno = f_b , Fracción de acrilonitrilo = f_a , $f_a = 1 - f_b$

$$\overline{M} = \sum_i f_i \cdot M_i \Rightarrow \overline{M} = f_b \cdot M_b + f_a \cdot M_a = f_b \cdot M_b + (1 - f_b) \cdot M_a \Rightarrow$$

$$f_b = \frac{\overline{M} - M_a}{M_b - M_a} = \frac{(53,5 - 53) \left[\frac{g}{mol} \right]}{(54 - 53) \left[\frac{g}{mol} \right]} = 0,50$$

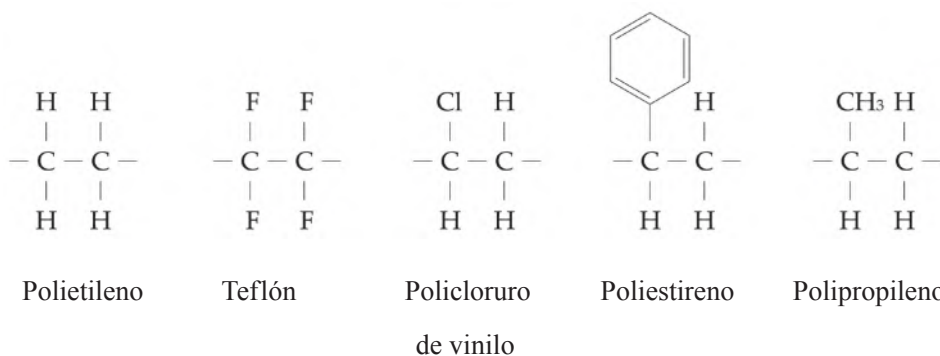
$$f_a = 1 - f_b = 1 - 0,50 = 0,50$$

$$\frac{f_b}{f_a} = \frac{0,50}{0,50} = 1,00$$

Es una relación en peso de tipo de meros, no en número de meros, que sería lo que se tendría que calcular para conocer el tipo de copolímero del que se trata. Debido a que los dos meros tienen una masa molecular similar se puede aproximar este resultado en peso a número de meros.

Es, por lo tanto, suponiendo la igualdad en la fracción de meros de ambos tipos, un copolímero más probable de tipo alternado o en bloque, porque tiene la restricción de la relación entre unidades monoméricas 1:1.

b) Las unidades monoméricas correspondientes al nuevo copolímero, pueden ser:



Copolímero alternado \Rightarrow fracción másica de butadieno y fracción de segunda unidad monomérica $f_x = 0,5$

$$M_b = 4 \cdot M_C + 6 \cdot M_H = (48 + 6) \left[\frac{g}{mol} \right] = 54 \frac{g}{mol}$$

$$\bar{M} = \sum_i f_i \cdot M_i \Rightarrow \bar{M} = f_b \cdot M_b + f_x \cdot M_x \Rightarrow$$

$$M_x = \frac{\bar{M} - f_b \cdot M_b}{f_x} = \frac{79 \left[\frac{g}{mol} \right] - 0,5 \cdot 54 \left[\frac{g}{mol} \right]}{0,5} = 104 \frac{g}{mol}$$

Se obtienen las masas de las distintas unidades monoméricas:

Cloropreno:

$$M_{cloropreno} = 4 \cdot M_C + 5 \cdot M_H + M_{Cl} = (4 \cdot 12 + 5 \cdot 1 + 35,45) \left[\frac{g}{mol} \right] = 88,45 \frac{g}{mol}$$

PVC (Policloruro de vinilo):

$$M_{PVC} = 2 \cdot M_C + 3 \cdot M_H + M_{Cl} = (2 \cdot 12 + 3 \cdot 1 + 35,45) \left[\frac{g}{mol} \right] = 62,45 \frac{g}{mol}$$

PS (Poliestireno):

$$M_{PS} = 8 \cdot M_C + 8 \cdot M_H = (12 \cdot 8 + 8 \cdot 1) \left[\frac{g}{mol} \right] = 104 \frac{g}{mol}$$

PP (Polipropileno):

$$M_{PP} = 3 \cdot M_C + 6 \cdot M_H = (12 \cdot 3 + 6 \cdot 1) \left[\frac{g}{mol} \right] = 42 \frac{g}{mol}$$

La segunda unidad monomérica es poliestireno con peso molecular de 104g/mol.

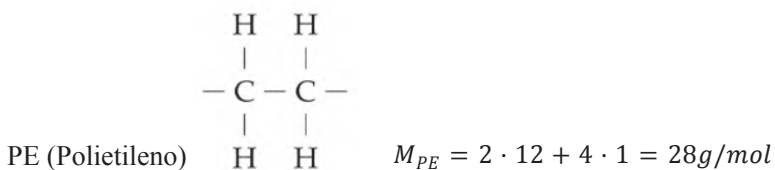
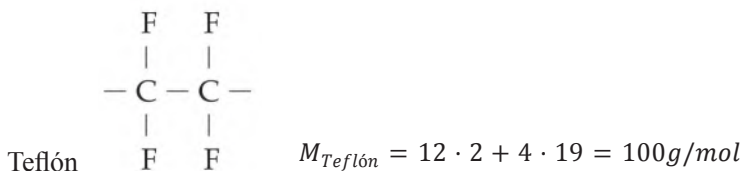
Problema 1.4.4

Los datos que se reflejan en la tabla corresponden a la polimerización del politetrafluoroetileno (teflón) y se han obtenido por vía experimental. Calcular:

- El peso molecular medio del polímero en peso y en número.
- Su grado de polimerización, tanto numérico como másico.
- ¿Cuál es el efecto de la adición de un 3% de monómero polietileno?

$$\text{Datos: } M_C = 12g/mol; M_F = 19g/mol$$

Intervalo de M_i (g/mol)	Fracción numérica f_{ni}
10.000 - 20.000	0,03
20.000 - 30.000	0,09
30.000 - 40.000	0,15
40.000 - 50.000	0,25
50.000 - 60.000	0,22
60.000 - 70.000	0,14
70.000 - 80.000	0,08
80.000 - 90.000	0,04

Solución.

a) Peso molecular medio en número (\overline{M}_n) y en peso (\overline{M}_w):

$$\overline{M}_n = \sum_i f_i \cdot M_i = 0,03 \cdot 15.000 + 0,09 \cdot 25.000 + 0,15 \cdot 35.000 + 0,25 \cdot 45.000 + 0,22 \cdot 55.000 + 0,14 \cdot 65.000 + 0,08 \cdot 75.000 + 0,04 \cdot 85.000 = 49.800 \text{ g/mol}$$

$$\begin{aligned}
 \overline{M}_w = \sum_i \frac{f_i \cdot M_i}{\overline{M}_n} \cdot M_i &= \frac{0,03 \cdot 15.000}{49.800} \cdot 15.000 + \frac{0,09 \cdot 25.000}{49.800} \cdot 25.000 \\
 &+ \frac{0,15 \cdot 35.000}{49.800} \cdot 35.000 + \frac{0,25 \cdot 45.000}{49.800} \cdot 45.000 + \frac{0,22 \cdot 55.000}{49.800} \cdot 55.000 \\
 &+ \frac{0,14 \cdot 65.000}{49.800} \cdot 65.000 + \frac{0,08 \cdot 75.000}{49.800} \cdot 75.000 \\
 &+ \frac{0,04 \cdot 85.000}{49.800} \cdot 85.000 = 55.200 \text{ g/mol}
 \end{aligned}$$

b) Los grado de polimerización numérico y másico son:

$$GP_n = \frac{\overline{M}_n}{M_{Teflón}} = \frac{49.800[\frac{g}{mol}]}{100[\frac{g}{mol}]} = 498 \text{ meros/cadena}$$

$$GP_w = \frac{\overline{M}_w}{M_{Teflón}} = \frac{55.200[\frac{g}{mol}]}{100[\frac{g}{mol}]} = 552 \text{ meros/cadena}$$

c) Si se añade un 3% en peso de monómero de polietileno (suponiendo que hay 100g de polímero):

En peso

$$\text{Peso total: } 103g \left\{ \begin{array}{l} 100g \text{ de teflón de } \overline{M}_w = 55.200g/mol \\ 3g \text{ de polietileno de } M_{PE} = 28g/mol \end{array} \right\}$$

$$\overline{M}'_w = \frac{100}{103} \cdot \frac{55.200g}{mol} + \frac{3}{103} \cdot \frac{28g}{mol} = 53.593g/mol$$

$$GP'_w = 536 \text{ meros/cadena}$$

En número

$$n_{Teflón} = \frac{100g}{100g/mol} = 1 \text{ mol de teflón}$$

$$n_{PE} = \frac{3g}{28g/mol} = 0,107 \text{ moles de PE}$$

$$n_T = 1 + 0,107 = 1,107 \text{ moles totales}$$

$$\overline{M}'_n = \frac{1}{1,107} \cdot \frac{49800g}{mol} + \frac{0,107}{1,107} \cdot \frac{28g}{mol} = 44.989g/mol$$

$$GP'_n = 450 \text{ meros/cadena}$$

Al introducir monómeros de PE disminuyen la masa molecular media y el grado de polimerización.

1.5. Difusión

Problema 1.5.1

- a) El coeficiente de difusión del Ni en Fe a 1.200°C es $2,2 \cdot 10^{-15} \text{ m}^2/\text{s}$ y a 1.400°C es $4,8 \cdot 10^{-14} \text{ m}^2/\text{s}$. Determinar el valor del coeficiente de difusión independiente de la temperatura, D_0 , y de la energía de activación, Q , para la difusión del Ni en Fe.
- b) Calcular los valores del coeficiente de difusión para la interdifusión del C en Fe- α (BCC) y Fe- γ (FCC) a 900°C. ¿Cuál es mayor? Razonar el resultado obtenido.

*Datos: D_0 para el Fe(BCC) es $6,2 \cdot 10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}$ y para el Fe(FCC) es $10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$;
 Q para Fe(BCC) 80kJ/mol y para Fe(FCC) es 136kJ/mol*

Solución.

- a) Según la ecuación del coeficiente de difusión, D , se llega a un sistema de dos ecuaciones con dos incógnitas D_0 y Q .

$$D = D_0 \cdot e^{\left(\frac{-Q}{R \cdot T}\right)} \Rightarrow$$

$$\ln D = \ln D_0 - \frac{Q}{R \cdot T} \begin{cases} \ln D_1 = \ln D_0 - \frac{Q}{R \cdot T_1} \Rightarrow \ln D_0 = \ln D_1 + \frac{Q}{R \cdot T_1} \\ \ln D_2 = \ln D_0 - \frac{Q}{R \cdot T_2} \Rightarrow \ln D_0 = \ln D_2 + \frac{Q}{R \cdot T_2} \end{cases}$$

$$\ln D_1 + \frac{Q}{R \cdot T_1} = \ln D_2 + \frac{Q}{R \cdot T_2}$$

$$\frac{Q}{T_1} - \frac{Q}{T_2} = R \cdot (\ln D_2 - \ln D_1) \Rightarrow Q \cdot \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right) = R \cdot (\ln D_2 - \ln D_1)$$

$$Q = \frac{R \cdot (\ln D_2 - \ln D_1)}{\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)} =$$

$$= \frac{8,314 \left[\frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}}\right] \left(\ln \left(4,8 \cdot 10^{-14} \left[\frac{\text{m}^2}{\text{s}}\right]\right) - \ln \left(2,2 \cdot 10^{-15} \left[\frac{\text{m}^2}{\text{s}}\right]\right)\right)}{\left(\frac{1}{1.473} - \frac{1}{1.673}\right) \left[\frac{1}{\text{K}}\right]} = 315.802 \frac{\text{J}}{\text{mol}}$$

$$= 315,80 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

$$D = D_0 \cdot e^{\left(\frac{-Q}{R \cdot T}\right)} \Rightarrow$$

$$\ln D_0 = \ln D_1 + \frac{Q}{R \cdot T_1} = \ln \left(2,2 \cdot 10^{-15} \left[\frac{\text{m}^2}{\text{s}}\right]\right) + \frac{315.802 \left[\frac{\text{J}}{\text{mol}}\right]}{8,314 \left[\frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}}\right] \cdot 1.473 [\text{K}]} = -7,96$$

$$\Rightarrow D_0 = 3,48 \cdot 10^{-4} \frac{\text{m}^2}{\text{s}}$$

b) Hay que calcular la difusividad del C en Fe para ambas estructuras cristalinas.

$$D_{0(C \text{ en } Fe-\alpha)} = 6,2 \cdot 10^{-7} \frac{m^2}{s} \quad Q_{(C \text{ en } Fe-\alpha)} = 80.000 \frac{J}{mol}$$

$$D_{0(C \text{ en } Fe-\gamma)} = 10^{-5} \frac{m^2}{s} \quad Q_{(C \text{ en } Fe-\gamma)} = 136.000 \frac{J}{mol}$$

$$R = 8,314 \frac{J}{mol \cdot K}; \quad T = 1.173 K$$

$$D_{(C \text{ en } Fe-\alpha)} = D_0 \cdot e^{\left(\frac{-Q}{R \cdot T}\right)} = 6,2 \cdot 10^{-7} \left[\frac{m^2}{s}\right] e^{\left(\frac{-80.000 \left[\frac{J}{mol}\right]}{8,314 \left[\frac{J}{mol \cdot K}\right] \cdot 1.173 [K]}\right)} = 1,70 \cdot 10^{-10} \frac{m^2}{s}$$

$$D_{(C \text{ en } Fe-\gamma)} = D_0 \cdot e^{\left(\frac{-Q}{R \cdot T}\right)} = 10^{-5} \left[\frac{m^2}{s}\right] e^{\left(\frac{-136.000 \left[\frac{J}{mol}\right]}{8,314 \left[\frac{J}{mol \cdot K}\right] \cdot 1.173 [K]}\right)} = 8,78 \cdot 10^{-12} \frac{m^2}{s}$$

$$D_{(C \text{ en } Fe-\alpha)} > D_{(C \text{ en } Fe-\gamma)}$$

BCC es menos compacta que FCC \Rightarrow BCC posee más espacio vacío que FCC (0,68 vs. 0,74) \Rightarrow hay mayor facilidad de difusión del C en Fe- α (BCC).

Problema 1.5.2

Se está realizando el dopado de un semiconductor de silicio (estructura diamante) con átomos de boro. El gradiente de concentración de boro en solución sólida va desde un 2% en peso de boro en la superficie, hasta un 0,5% en peso a 2mm bajo la misma. Suponiendo que dicho gradiente no varía en el tiempo:

- Calcular el tiempo necesario para que en un área de $1m^2$ hayan atravesado 0,1g de boro a una temperatura de $1.000^\circ C$.
- Determinar la porosidad del silicio puro, así como la fracción de empaquetamiento lineal en la dirección $[101]$.
- Dibujar el plano (304) y la dirección $[2\bar{2}\bar{1}]$ en una celdilla unidad cúbica.

Datos: $R_{Si}=0,117nm$; $M_{Si}=28,09g/mol$; $M_B=10,81g/mol$; $D_{(B \text{ en } Si, 1000^\circ C)}=1 \cdot 10^{-11} m^2/s$

Solución.

- Como el sistema se encuentra en régimen estacionario, se cumple la primera ley de Fick:

$$J_{(B \text{ en } Si)} = -D_{(B \text{ en } Si, 1000^\circ C)} \cdot \frac{[B]_{0,5\%} - [B]_{2\%}}{d}$$

Para poder aplicar dicha ley, se debe calcular la diferencia de concentraciones atómicas de la especie que difunde, ya que la difusividad y el espesor vienen dados como datos del problema.

Para ello, habrá que calcular el número de átomos por volumen en la solución. Como el boro es un elemento relativamente pequeño respecto al silicio, se trata de una solución sólida intersticial. Se puede suponer que el boro, al entrar en la red, no altera el volumen de la solución, por lo que el volumen de la solución sólida intersticial es el mismo que el volumen del disolvente.

$$V_{SSI} = V_{Si}$$

Conociendo que la estructura del silicio es de tipo diamante, se puede calcular la densidad del mismo:

$$a = \frac{8 \cdot R_{Si} [cm]}{\sqrt{3}} = \frac{8 \cdot (0,117 \cdot 10^{-7})}{\sqrt{3}} = 5,4 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$$

$$\delta_{Si} = \frac{8 [ats/celdilla] \cdot M_{Si} [g/mol]}{N_A [ats/mol] \cdot a^3 [cm^3/celdilla]} = \frac{8 \cdot 28,09}{6,022 \cdot 10^{23} \cdot (5,4 \cdot 10^{-8})^3} = 2,37 \frac{g}{cm^3}$$

Para calcular las concentraciones atómicas de boro, en ambos casos, se van a suponer 100g de solución sólida intersticial.

En la superficie, se tiene un 2% en peso de boro. Despejando de la ecuación de la densidad, se halla el volumen:

$$\delta_{Si} = \frac{m_{Si}}{V_{Si}} \Rightarrow V_{Si} = \frac{98g}{2,37g/cm^3} = 41,35 \text{ cm}^3 = V_{SSI}$$

Ahora hay que calcular el número de átomos de boro para obtener la concentración atómica.

$$N_B]_{2\%(p)} = \frac{2g}{M_B \left[\frac{g}{mol} \right]} \cdot N_A \left[\frac{ats}{mol} \right] = \frac{2}{10,81} \cdot 6,022 \cdot 10^{23} = 1,11 \cdot 10^{23} \text{ atomos}$$

Sustituyendo:

$$[B] = \frac{N_B}{V_{SSI}}$$

$$[B]_{2\%} = \frac{1,11 \cdot 10^{23}}{41,35} = 2,69 \cdot 10^{21} \frac{\text{atomos}}{cm^3}$$

Igualmente, para el otro extremo del espesor se tiene:

$$\delta_{Si} = \frac{m_{Si}}{V_{Si}} \Rightarrow V_{Si} = \frac{99,5g}{2,37g/cm^3} = 41,98 \text{ cm}^3 = V_{SSI}$$

$$N_B]_{0,5\%(p)} = \frac{0,5g}{M_B \left[\frac{g}{mol} \right]} \cdot N_A \left[\frac{ats}{mol} \right] = \frac{0,5}{10,81} \cdot 6,022 \cdot 10^{23} = 2,79 \cdot 10^{22} \text{ atomos}$$

$$[B]_{0,5\%} = 6,64 \cdot 10^{20} \frac{\text{átomos}}{\text{cm}^3}$$

Así, en la ecuación del flujo:

$$\begin{aligned} J_{(B \text{ en Si})} &= -D_{(B \text{ en Si})} [\text{cm}^2/\text{s}] \cdot \frac{[B]_{0,5\%} - [B]_{2\%}}{d} \left[\frac{\text{ats}/\text{cm}^3}{\text{cm}} \right] \\ &= -1 \cdot 10^{-7} \cdot \frac{[B]_{0,5\%} - [B]_{2\%}}{0,2} = 1,01 \cdot 10^{15} \left[\frac{\text{ats}}{\text{cm}^2 \cdot \text{s}} \right] \end{aligned}$$

Si se conoce ese flujo de átomos para cada centímetro cuadrado y segundo, se puede calcular el tiempo necesario para que 0,1g de boro atraviese 1m² de superficie:

$$\begin{aligned} N_B &= \frac{0,1g}{M_B \left[\frac{g}{\text{mol}} \right]} \cdot N_A \left[\frac{\text{átomos}}{\text{mol}} \right] = \frac{0,1}{10,81} \cdot 6,022 \cdot 10^{23} = 5,57 \cdot 10^{21} \text{átomos} \\ J_{(B \text{ en Si})} &= 1,013 \cdot 10^{15} \left[\frac{\text{átomos}}{\text{cm}^2 \cdot \text{s}} \right] \cdot \frac{1 \cdot 10^4 \text{cm}^2}{1 \text{m}^2} = \frac{5,57 \cdot 10^{21} [\text{átomos}]}{1 \text{m}^2 \cdot t} \\ t &= 549,85 \text{ s} \end{aligned}$$

- b)** La porosidad de un elemento puro se calcula como 1 menos la fracción de empaquetamiento volumétrico (volumen ocupado por los átomos respecto al volumen total en una celdilla cúbica unidad).

En este caso, los átomos se disponen en estructura diamante; del apartado anterior:

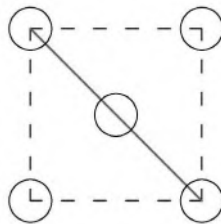
$$a = 5,4 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$$

Se sabe que en este tipo de celdilla entran 8 átomos, por lo que:

$$FEV = \frac{V_{\text{ocupado}}}{V_{\text{total}}} = \frac{\left(\frac{4}{3} \cdot \pi \cdot R_{\text{Si}}^3 \right) \cdot 8}{a^3} = \frac{\left(\frac{4}{3} \cdot \pi \cdot (0,117 \cdot 10^{-7})^3 \right) \cdot 8}{(5,4 \cdot 10^{-8})^3} = 0,34$$

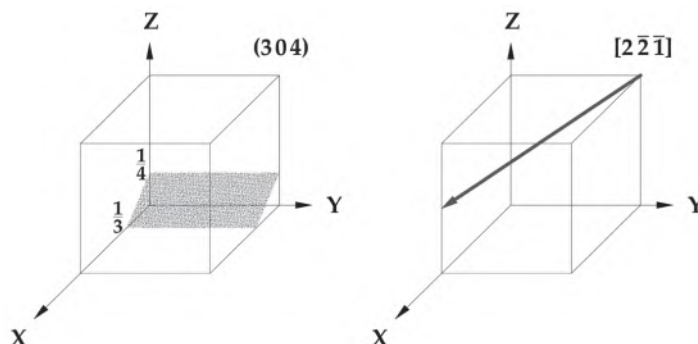
$$\text{Porosidad} = 1 - FEV = 1 - 0,34 = 0,659 \Rightarrow 65,9\%$$

La fracción de empaquetamiento lineal en la dirección [101] es:



$$f_{[101]} = \frac{4 \cdot R_{Si}}{\sqrt{2} \cdot a} = \frac{4 \cdot R_{Si}}{\sqrt{2} \cdot \frac{8 \cdot R_{Si}}{\sqrt{3}}} = \frac{\sqrt{3}}{2 \cdot \sqrt{2}} = 0,612 \Rightarrow 61,2\%$$

c) Se representan el plano (304) y la dirección $[2\bar{2}\bar{1}]$ en dos celdillas independientes:



1.6. Imperfecciones

Problema 1.6.1

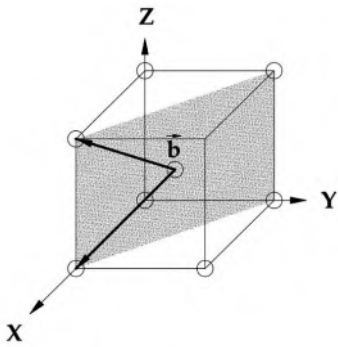
- a) ¿Cuáles son las representaciones del vector de Burgers en las estructuras cristalinas FCC, BCC y CS?
- b) Si el módulo del vector de Burgers $[\vec{b}]$ es $[\vec{b}] = \frac{a}{2} \cdot \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}$ determinar la magnitud de $[\vec{b}]$ para el oro, el molibdeno y el polonio, así como la densidad teórica de dichos materiales. Los datos se muestran en la Tabla.

Metal	Estructura cristalina	Masa atómica [g/mol]	Radio atómico [nm]
Molibdeno	BCC	95,94	0,139
Oro	FCC	196,97	0,144
Polonio	CS	209,98	0,176

Solución.

- a) Las estructuras cristalinas FCC, BCC y CS tienen distintas familias de direcciones de mayor densidad atómica lineal, correspondientes al vector de Burgers de las dislocaciones de cuña.

\vec{b} es el vector de Burgers, a es la longitud de la arista de la celdilla unidad y $[hkl]$ es la dirección de máxima compacidad.



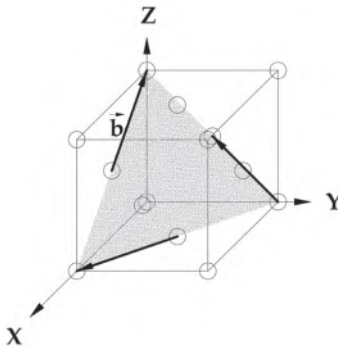
BCC:

Familia de planos de máxima compacidad $\{110\}$; hay seis planos posibles.

Familia de direcciones con mayor densidad atómica $\langle 111 \rangle$; dos direcciones por cada plano $\{110\}$.

Un sistema de deslizamiento de los 12 posibles es la combinación formada por el plano (110) y la dirección $[\bar{1}\bar{1}1]$ que es una posible dirección del vector de Burgers.

$$\vec{b} = \frac{a}{2} \cdot [\bar{1}\bar{1}1] \Rightarrow |\vec{b}| = \frac{\frac{4 \cdot R}{\sqrt{3}}}{2} \cdot \sqrt{1^2 + (-1)^2 + 1^2} = 2 \cdot R$$



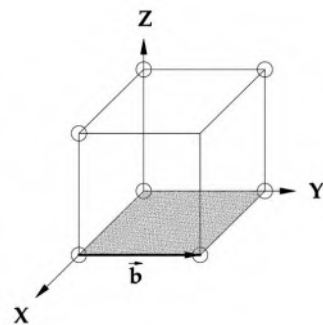
FCC:

Familia de planos de máxima compacidad $\{111\}$; hay cuatro planos posibles.

Familia de direcciones con mayor densidad atómica $\langle 110 \rangle$; tres direcciones por cada plano $\{111\}$.

Un sistema de deslizamiento de los 12 posibles es la combinación formada por el plano (111) y la dirección $[\bar{1}10]$ que es una posible dirección del vector de Burgers.

$$\vec{b} = \frac{a}{2} \cdot [\bar{1}10] \Rightarrow |\vec{b}| = \frac{\frac{4 \cdot R}{\sqrt{2}}}{2} \cdot \sqrt{(-1)^2 + 1^2 + 0^2} = 2 \cdot R$$



CS:

Familia de planos más compactos de la estructura $\{100\}$; hay tres planos posibles.

Familia de direcciones con mayor densidad atómica $\langle 100 \rangle$; hay dos direcciones posibles por cada plano $\{100\}$.

Un sistema de deslizamiento de los 6 posibles es la combinación formada por el plano y la dirección que es una posible dirección del vector de Burgers.

$$\vec{b} = a \cdot [010] \Rightarrow |\vec{b}| = 2 \cdot R \cdot \sqrt{0^2 + 1^2 + 0^2} = 2 \cdot R$$

b) El Au tiene estructura FCC, así que por lo calculado en el apartado anterior, el módulo del vector de Burgers tiene un valor de:

$$\vec{b} = \frac{a}{2} \cdot [\bar{1}10] \Rightarrow |\vec{b}| = \frac{\frac{4 \cdot R}{2}}{2} \cdot \sqrt{(-1)^2 + 1^2 + 0^2} = 2 \cdot R = 2 \cdot 0,144 \text{ nm} \\ = 0,288 \text{ nm}$$

$$\rho_{Au} = \frac{m}{V} = \frac{\frac{N_{Au} \cdot M_{Au}}{N_A}}{a_{Au}^3} = \frac{\frac{4 \cdot 196,97}{6,022 \cdot 10^{23}} [g]}{\left(\frac{4 \cdot 0,144 \cdot 10^{-7}}{\sqrt{2}} [cm]\right)^3} = 19,36 \frac{g}{cm^3}$$

El Mo tiene estructura BCC por lo que la magnitud del vector de Burgers, en función de lo calculado en el apartado anterior vale:

$$\vec{b} = \frac{a}{2} \cdot [1\bar{1}1] \Rightarrow |\vec{b}| = \frac{\frac{4 \cdot R}{2}}{2} \cdot \sqrt{1^2 + (-1)^2 + 1^2} = 2 \cdot R = 2 \cdot 0,139 \text{ nm} \\ = 0,278 \text{ nm}$$

La densidad teórica, calculada a partir de la estructura cristalina y la masa atómica del elemento, tiene un valor de:

$$\rho_{Mo} = \frac{m}{V} = \frac{\frac{N_{Mo} \cdot M_{Mo}}{N_A}}{a_{Mo}^3} = \frac{\frac{2 \cdot 95,94}{6,022 \cdot 10^{23}} [g]}{\left(\frac{4 \cdot 0,139 \cdot 10^{-7}}{\sqrt{3}} [cm]\right)^3} = 9,63 \frac{g}{cm^3}$$

El Po tiene estructura CS por lo que la magnitud del vector de Burgers, en función de lo calculado en el apartado anterior:

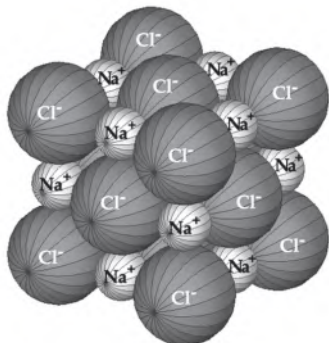
$$\vec{b} = a \cdot [010] \Rightarrow |\vec{b}| = 2 \cdot R \cdot \sqrt{0^2 + 1^2 + 0^2} = 2 \cdot R = 0,352 \text{ nm}$$

$$\rho_{Po} = \frac{m}{V} = \frac{\frac{N_{Po} \cdot M_{Po}}{N_A}}{a_{Po}^3} = \frac{\frac{1 \cdot 209,98}{6,022 \cdot 10^{23}} [g]}{(2 \cdot 0,176 \cdot 10^{-7} [cm])^3} = 7,99 \frac{g}{cm^3}$$

Problema 1.6.2

En muchos sólidos iónicos, la densidad observada experimentalmente es menor que la calculada mediante las dimensiones cristalinas. ¿Qué porcentaje de los lugares de la red cristalina deben estar vacantes de Na^+ y Cl^- para explicar la diferencia entre la densidad teórica y densidad experimental ($\rho_T - \rho_E$)?

Datos: ($\rho_T - \rho_E$) = $0,012 \text{ g/cm}^3$; $M_{Na} = 22,99 \text{ g/mol}$; $M_{Cl} = 35,45 \text{ g/mol}$; $a_{NaCl} = 5,628 \text{ Å}$

Solución.

La estructura del NaCl corresponde a una celdilla FCC, en la que el ión contrario rellena todos los huecos octaédricos.

Cationes $\text{Na}^+ \Rightarrow \text{IO} = 4$ cationes Na^+

Aniones $\text{Cl}^- \Rightarrow$ posición FCC = 4 aniones Cl^-

Para que se conserve la neutralidad del material el número de vacantes aniónicas debe coincidir con el de aniónicas. El porcentaje de sitios vacantes se calcula:

$$\%vacantes = \frac{\rho_T - \rho_E}{\rho_T} \cdot 100; \quad \rho_T - \rho_E = 0,012 \frac{g}{cm^3}$$

Calculando la densidad teórica:

$$\begin{aligned} \rho_T = \frac{m}{V} &= \frac{\frac{N_{Na} \cdot M_{Na}}{N_A} + \frac{N_{Cl} \cdot M_{Cl}}{N_A}}{a^3} \\ &= \frac{\frac{4[\text{cationes } \text{Na}^+] \cdot 22,99 \left[\frac{g}{mol} \right]}{6,022 \cdot 10^{23}} + \frac{4[\text{aniones } \text{Cl}^-] \cdot 35,45 \left[\frac{g}{mol} \right]}{6,022 \cdot 10^{23}}}{(5,628 \cdot 10^{-8})^3 [cm^3]} \\ &= 2,18 \frac{g}{cm^3} \end{aligned}$$

Finalmente,

$$\%vacantes = \frac{\rho_T - \rho_E}{\rho_T} \cdot 100 = \frac{0,012 \left[\frac{g}{cm^3} \right]}{2,178 \left[\frac{g}{cm^3} \right]} \cdot 100 = 0,55\%$$