

Ciència de ¿què?

Substància o combinació de substàncies químiques, generalment en estat sòlid, que s'utilitzen per a cobrir necessitats específiques en funció de les seues propietats.



No són generalment:

Una espècie química pura (excepte: metalls, quars...).

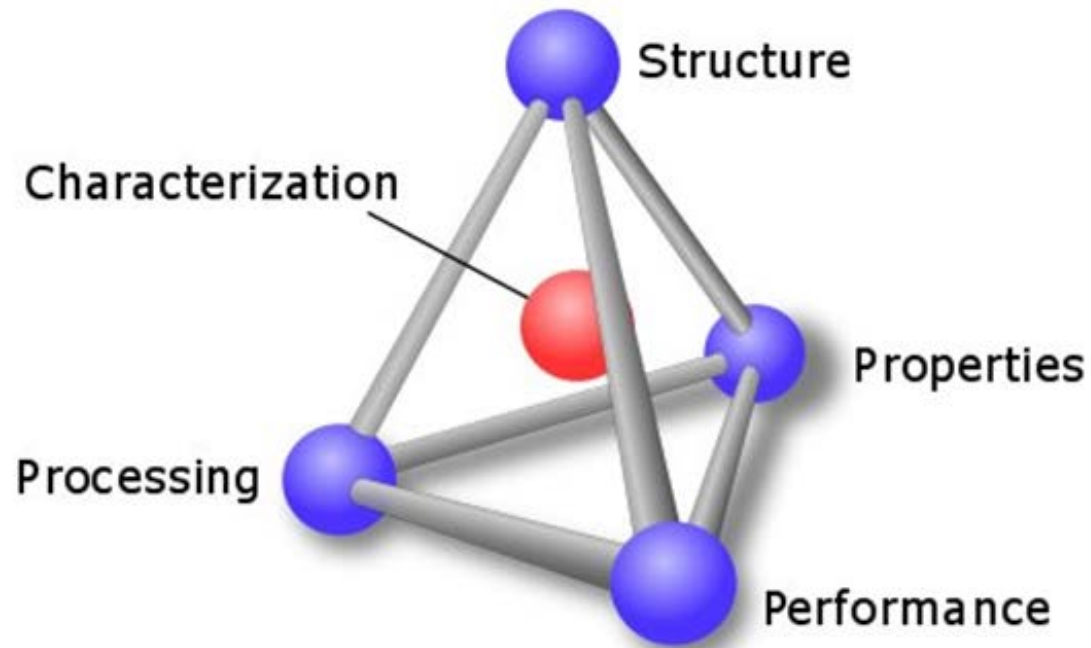
La unió mecànica de components diferents.



Gal·li



- El "tetraedre" de la CM



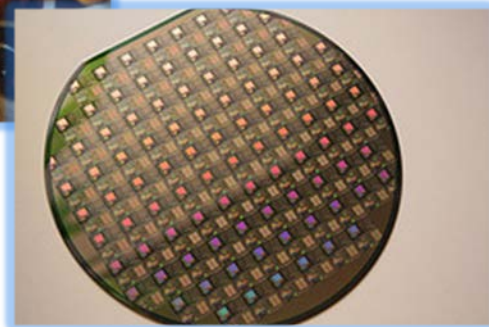
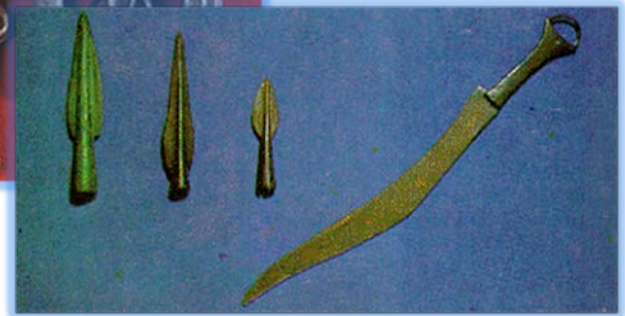
¿Què falta?

•Organització de la CM

		Metalls Aliatges	Ceràmiques i vidres	Polímers
Enllaç		Metà·lic	Iònic	Covalent
Estructura		Emp. compacte	Regles de Pauling Defectes...	Conformacions
Termodinàmica		Diagrames de fase	Diagrames ternaris	Separació de fases
Cinètica		Trans. de fases Corrosió	Nucleació i creixement	Polimerització Despolimerització
Propietats	Transport	Capacitat calorífica	Difusió	Fluids no newtonians
	Elèctriques	Conductivitat	Comportament dielèctric	Polimers conductors
	Magnètiques	Histèresi magnètica	Ferro-Antiferro	Imants moleculars
	Òptiques	Reflex metà·lic	Luminescència Làzers	
Aplicacions		Exemples	Exemples	Exemples

Un poc d'història

- Edat de pedra
- Edat de bronze
- Edat del ferro
- Edat...



- Edat del plàstic
- Edat del silici
- ¿Edat del grafè?

Empirisme vs. racionalització

Empirisme

Racionalització

Alquímia grega: els “quatre” elements.

Alquímia xinesa: pólvora/paper/porcellana.

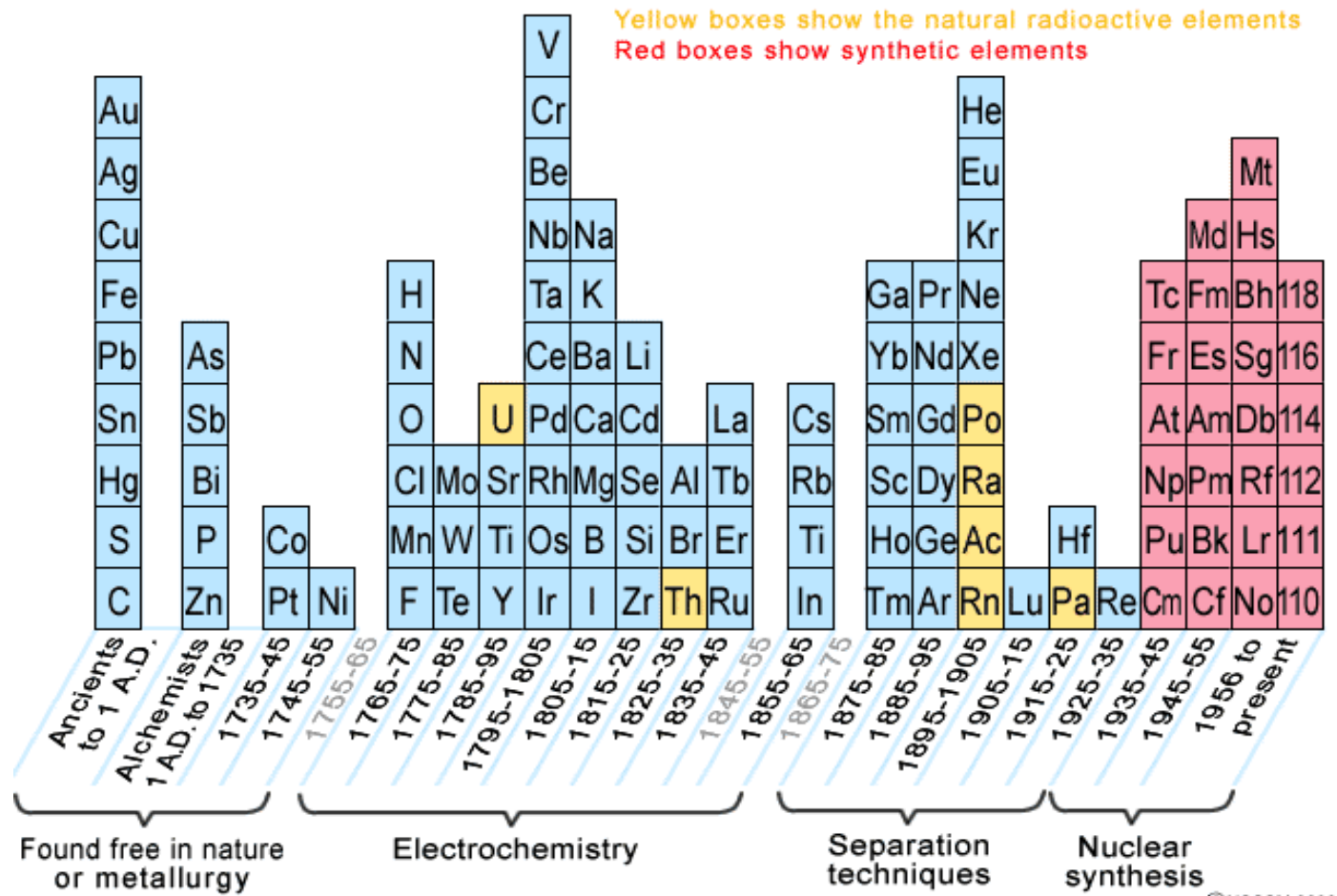
Alquímia àrab: el vidre.

Alquímia europea medieval: la pedra filosofal
(mètodes de purificació)



QUÍMICA

El descobriment dels elements químics



©NCSSM 2002

"Never was so much owed by so many to so few" ...

W. Churchill

Tots els materials que coneixem (i els que no coneixem també) estan formats per un nombre relativament reduït d'elements.

The Periodic Table of the Elements, in Pictures

Color Key

- Alkali Metals Group 1
- Alkaline Earth Metals Group 2
- Transition Metals
- Lanthanides
- Actinides
- Noble Gases Group 18

Legend:

- Solid:** The color of the symbol is the color of the element in its most common form.
- Liquid:** The color of the symbol is the color of the element in its most common form.
- Gas:** The color of the symbol is the color of the element in its most common form.
- Plasma:** The color of the symbol is the color of the element in its most common form.

Properties:

- Atomic Number:** The number of protons in the nucleus of an atom.
- Atomic Weight:** The average mass of an atom, taking into account the relative abundance of isotopes.
- Atomic Symbol:** A one- or two-letter abbreviation for an element.
- Group:** A vertical column of elements with similar chemical properties.
- Period:** A horizontal row of elements.
- Block:** A region of the periodic table containing elements with similar electron configurations.

Groups:

- Group 1: Alkali Metals
- Group 2: Alkaline Earth Metals
- Groups 3-10: Transition Metals
- Group 11: Coinage Metals
- Group 12: Zinc Group
- Groups 13-16: Main Group Elements
- Group 17: Halogens
- Group 18: Noble Gases

Superheavy Elements: Indiscoverable, never found in nature, no uses except atomic research.

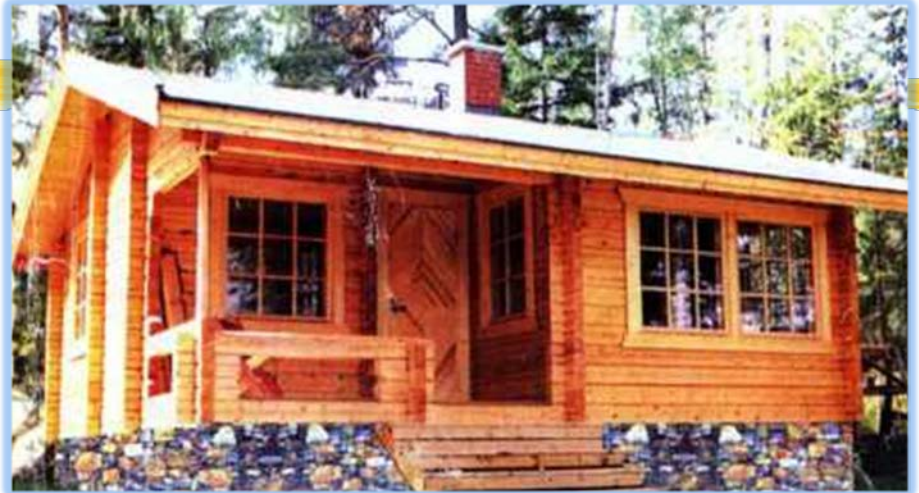
Source: elements.wlonk.com Copyright © 2005-2013 Earth Development. See website for terms of use.



elements.wlonk.com



A deep fire scar in a large giant sequoia in Long Meadow grove. Many large giant sequoias have deep fire scars, but continue to thrive for centuries although nearly hollow. Eventually, the big trees can be so weakened by these fire scars that they blow down or break off in a strong wind.



Materials naturals

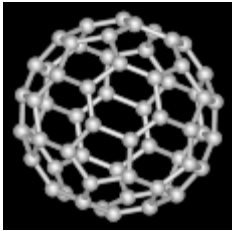


“Lleugerament” transformats:

- Pedra
- Fusta
- Ferro
- Vidre
- Ceràmica (fang cuit)



Sí, però...



QUÍMICA

BIOLOGIA

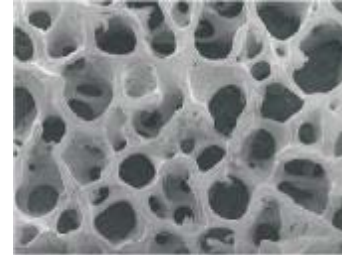
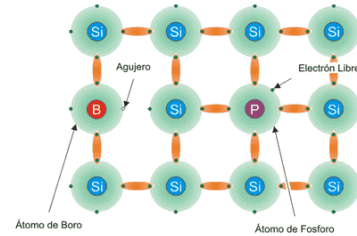


Figura 1. Hueso esponjoso MIM (Namiás, 2004)

CIÈNCIA DE MATERIALS



FÍSICA



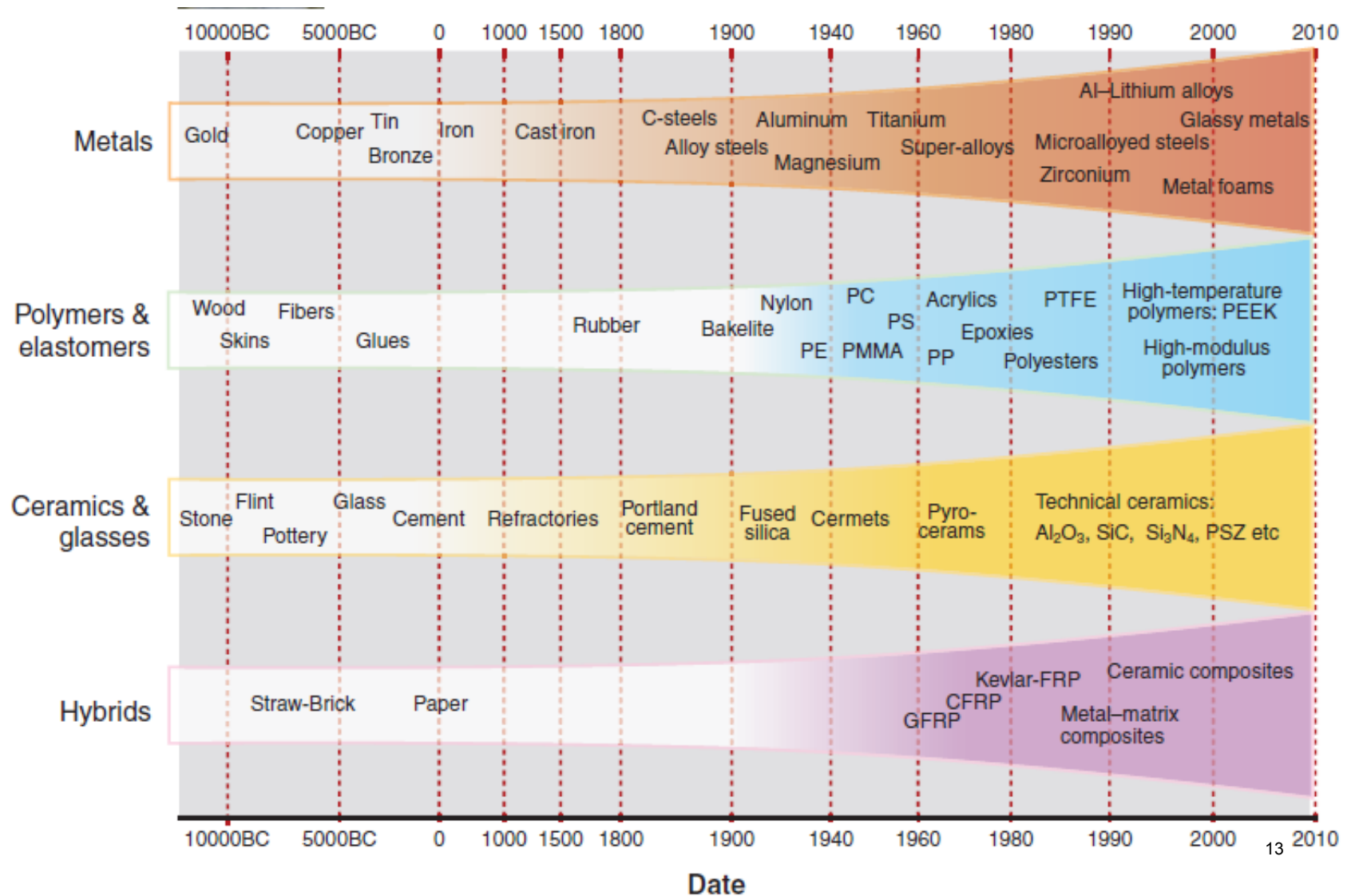
ENGINYERIA

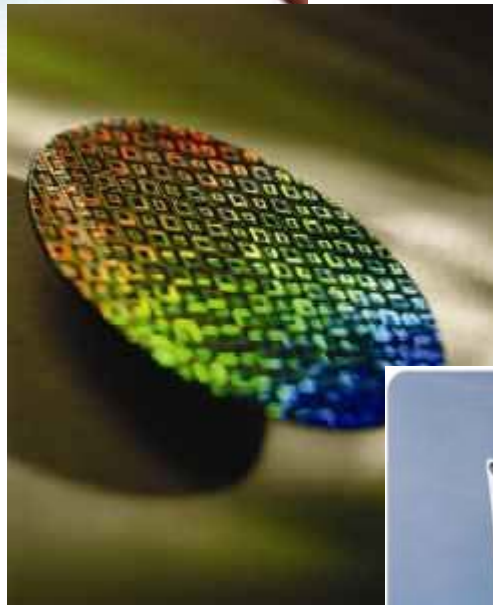
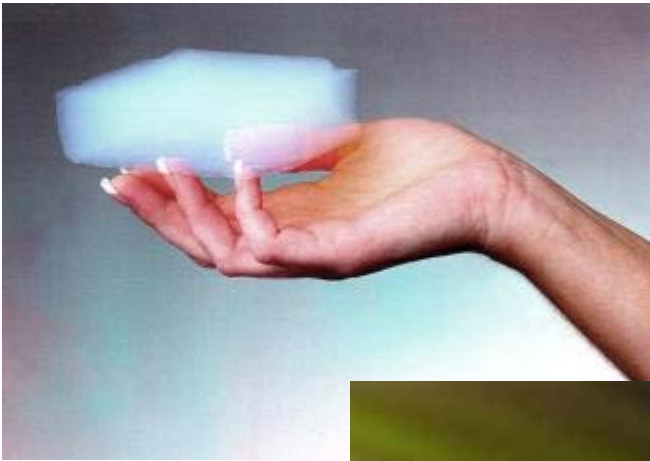
MATEMÀTIQUES



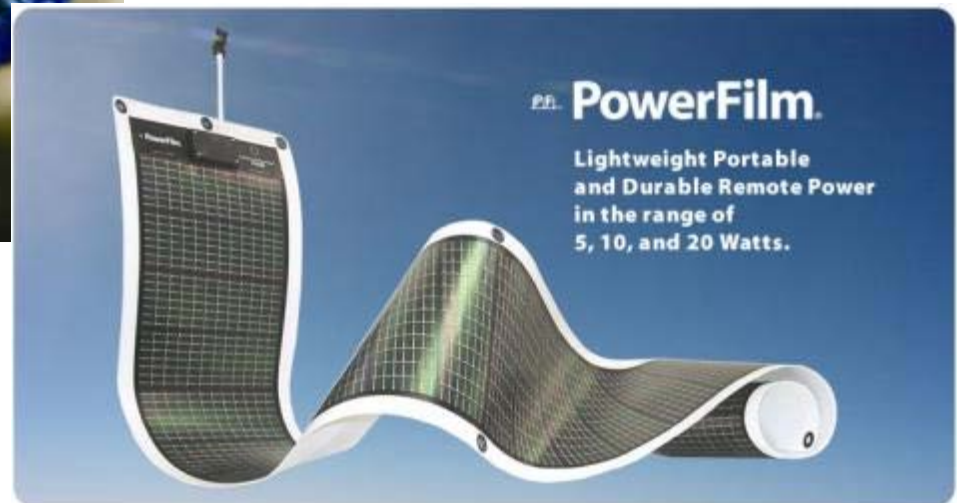
$$\nabla^2 \phi = \frac{1}{\rho} \frac{\partial}{\partial \rho} \left(\rho \frac{\partial \phi}{\partial \rho} \right) + \frac{1}{\rho^2} \frac{\partial^2 \phi}{\partial \varphi^2} + \frac{\partial^2 \phi}{\partial z^2}$$

Línia de temps

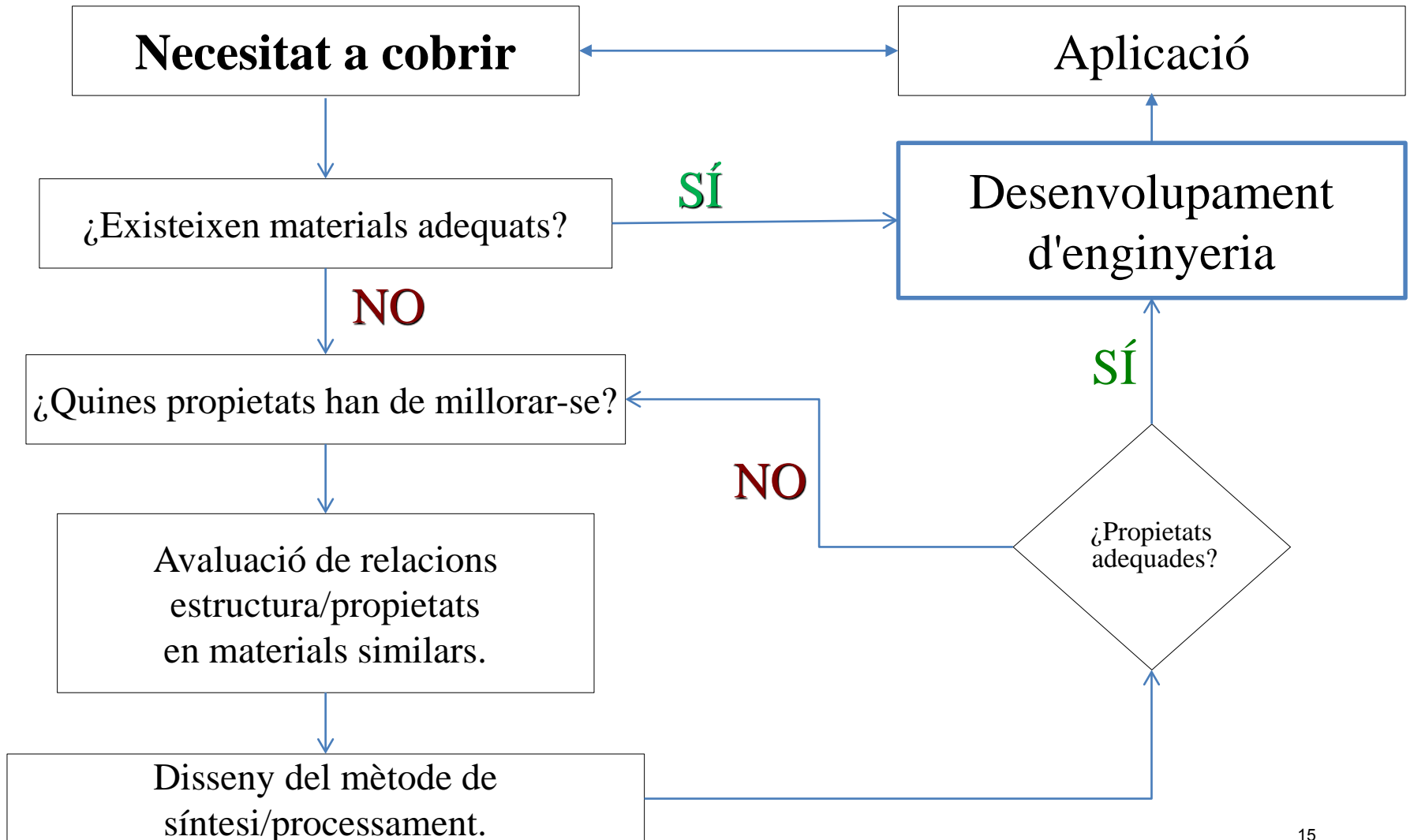




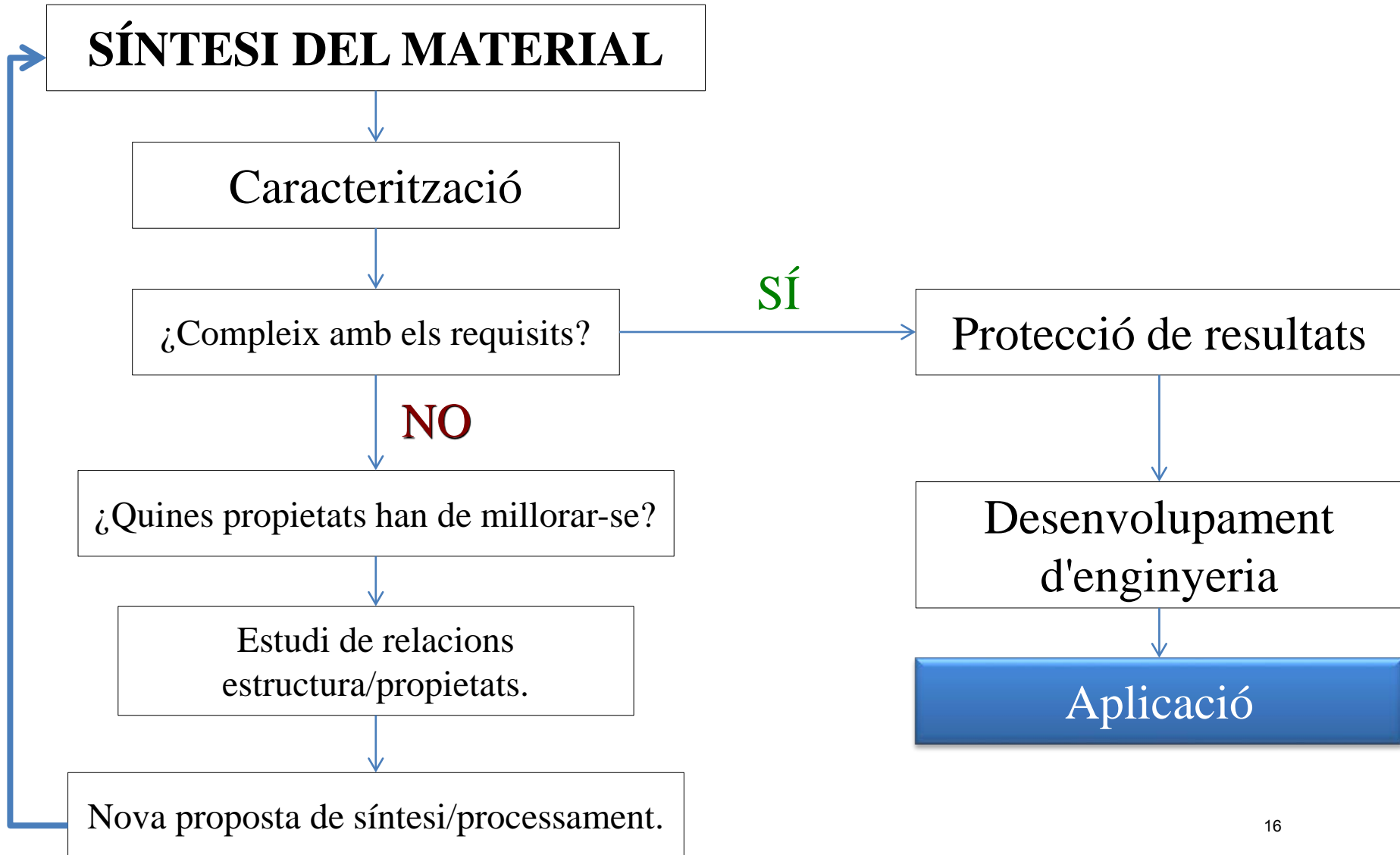
Materials de disseny



Procés de disseny de materials



Procés de disseny de materials (II)



Nous materials



Disseny de nous materials:
R+D+I



Usos comuns

Transferència de tecnologia

Usos d'altres
prestacions

- Baix preu
- Prod. massiva
- Ecologia
- Eficiència energètica
- Prestacions mitjanes

- Prestacions òptimes
- Eficients
- Producció reduïda
- Preu elevat
- Ecologia

•Sectors d'altres prestacions



• Sectors de consum avançat





NASA Spinoff

NASA Technologies Benefit Society



[Vegeu la pàgina interactiva:](http://www.nasa.gov/externalflash/nasacity/index2.htm)

<http://www.nasa.gov/externalflash/nasacity/index2.htm>

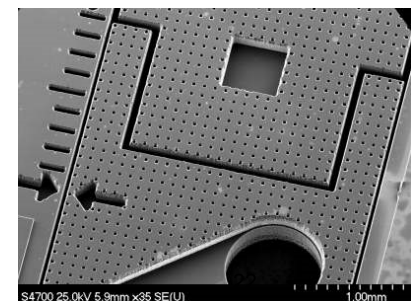
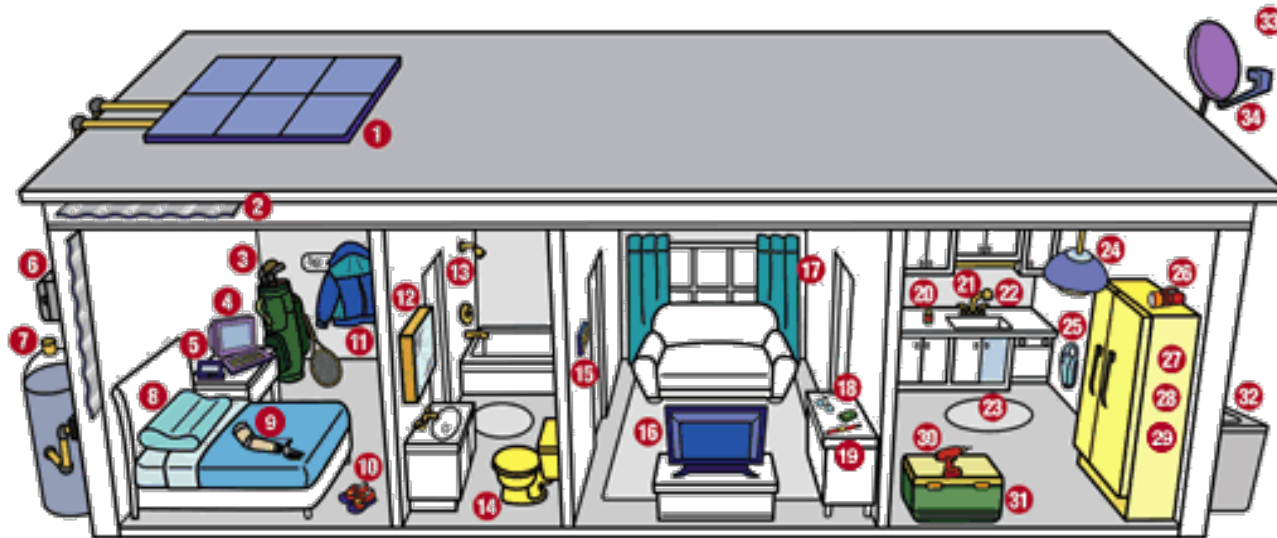
NASA has recorded over 1,700 spinoff technologies that benefit our lives in a variety of ways

Information Technology



L'espai a casa

NASA develops technologies that lead to the invention of many household goods and expands the space around us. As the Vision for Space pushes us farther into space, our technologies will continue to make an impact and improve life here on Earth.



Aerogels Insulate Against Extreme Temperatures

Nanomaterials Transform Hairstyling Tools



According to Farouk Systems Inc., the CHI line of hairstyling irons features a unique ceramic composite that, when heated at low temperatures, releases ions that are beneficial for hair, making it softer, smoother, and easier to style.



Mountaineer Ann Pamenter summited Mt. Everest on May 25, 2006. She said her feet stayed comfortable and warm while wearing just one pair of socks—plus Toasty Feet insoles—inside her climbing boots.

•Smartphones



iPhone 5 LM CONCEPT



Quad-core A6 chip.
4.5" wide screen
10 MP camera
Virtual home button
Embedded SIM card
Liquidmetal™ case
Size 116.2 x 59.4 x 7.9

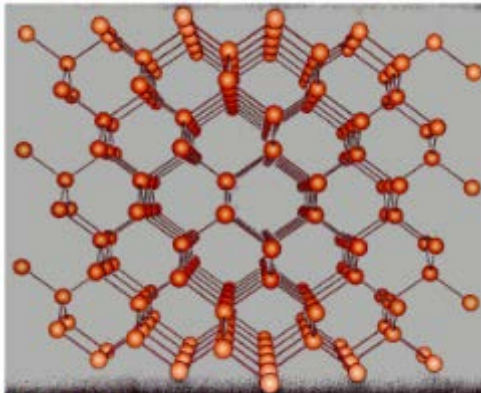
“... the era of Liquidmetal® alloys, where metals behave similar to plastics but possess more than twice the strength of high-performance titanium. Liquidmetal alloys were conceived in 1992, as a result of a project funded by the California Institute of Technology (CalTech), NASA, and the U.S. Department of Energy, to study the fundamentals of metallic alloys in an undercooled liquid state...”

http://spinoff.nasa.gov/Spinoff2004/ch_7.html

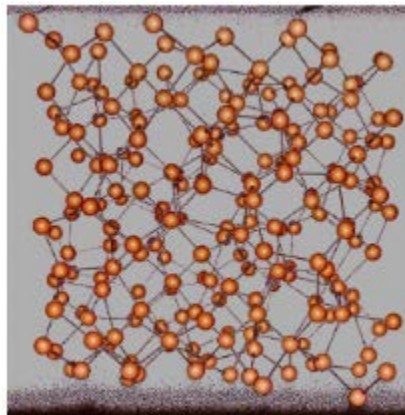
<http://www.nasa.gov/vision/earth/technologies/liquidmetal.html>

<http://www.liquidmetal.com/technology/atomic-structure/>

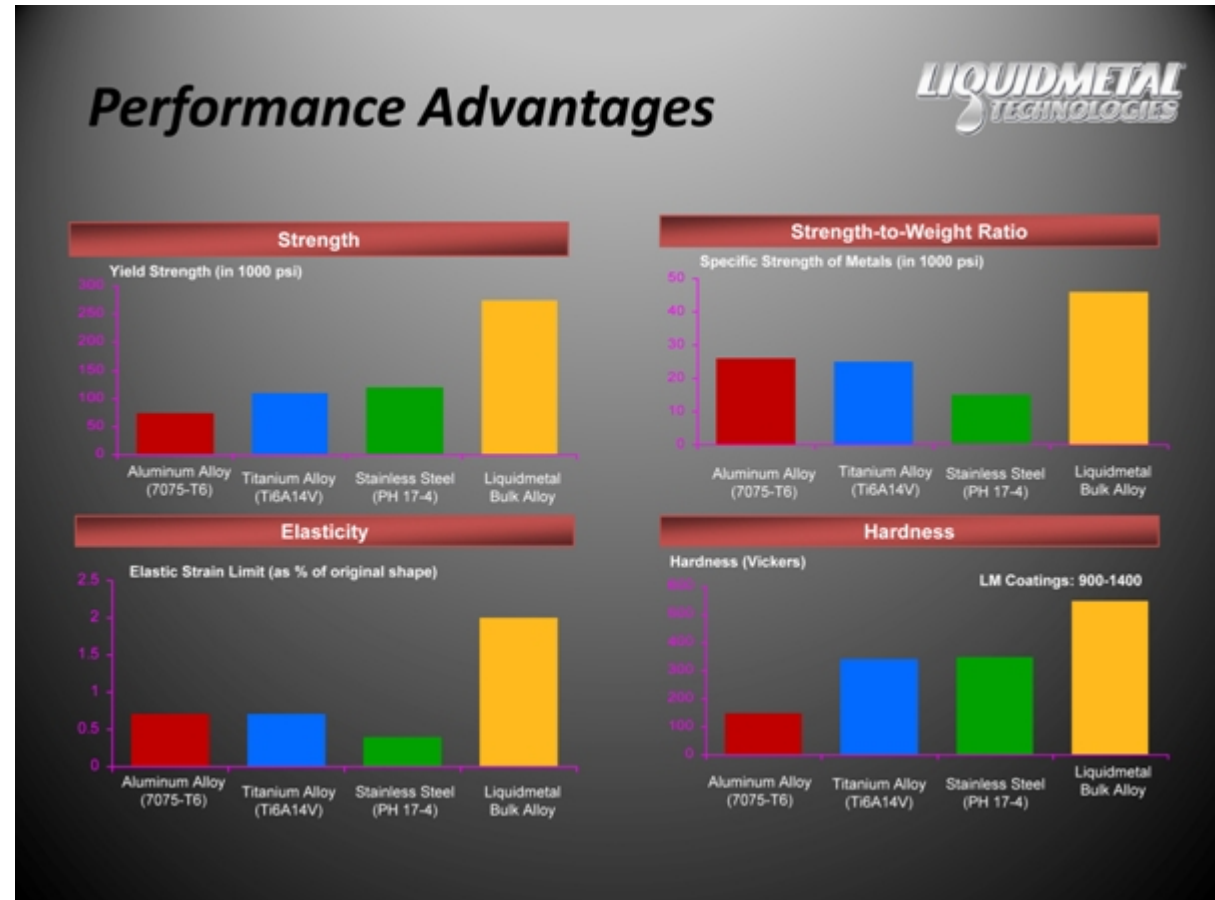
•Quadre comparatiu de propietats



Crystalline Atomic Structure



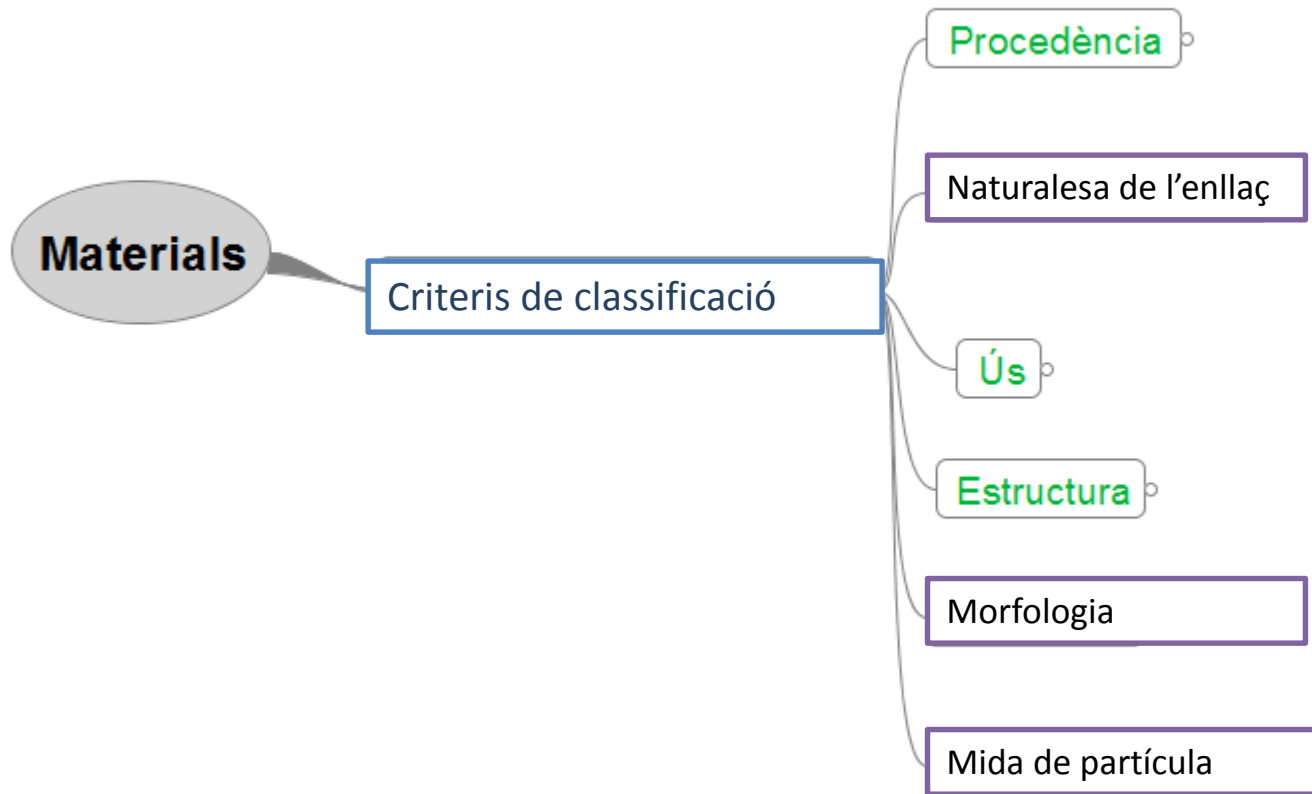
Amorphous Atomic Structure



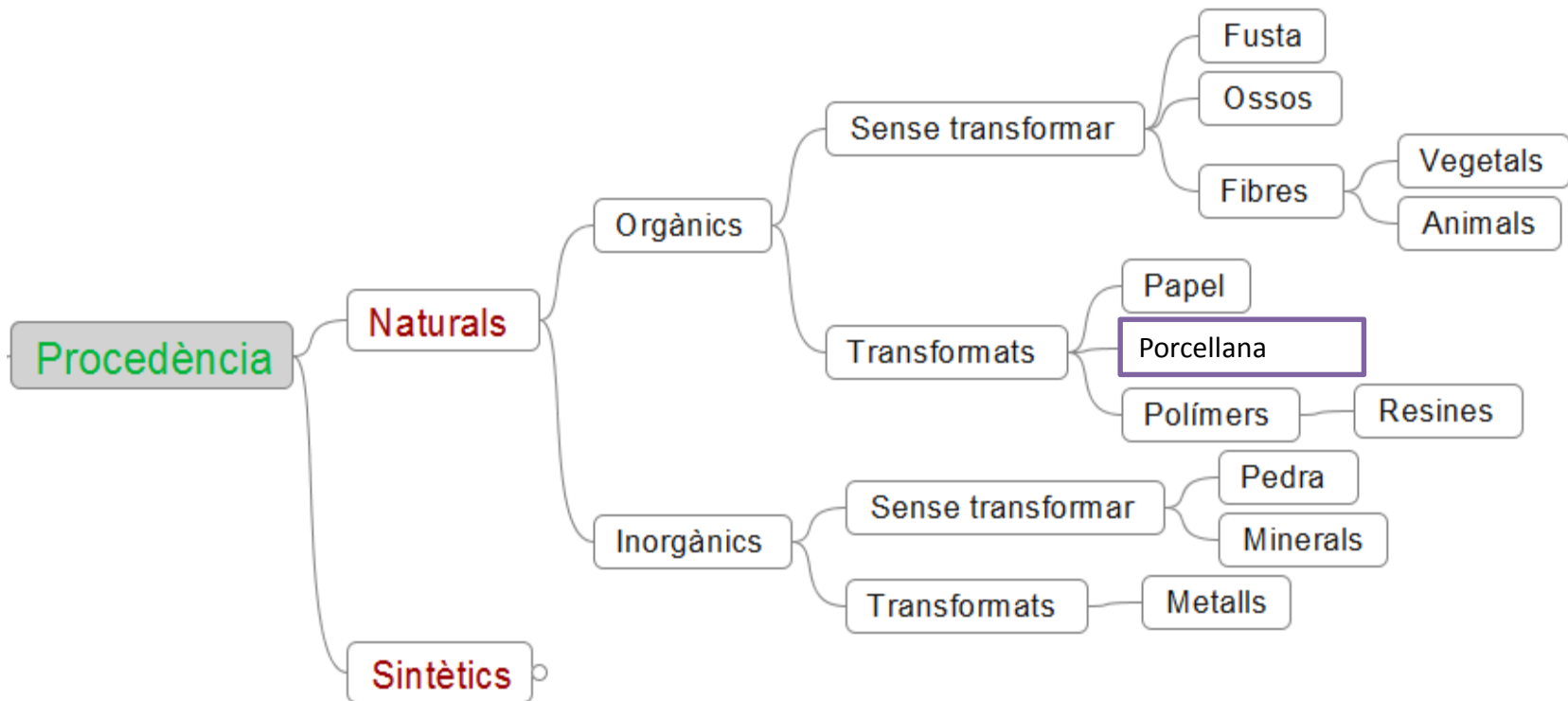
Fuente: <http://www.liquidmetal.com>

Video: <http://www.youtube.com/watch?v=nOHoRdgx4uA>

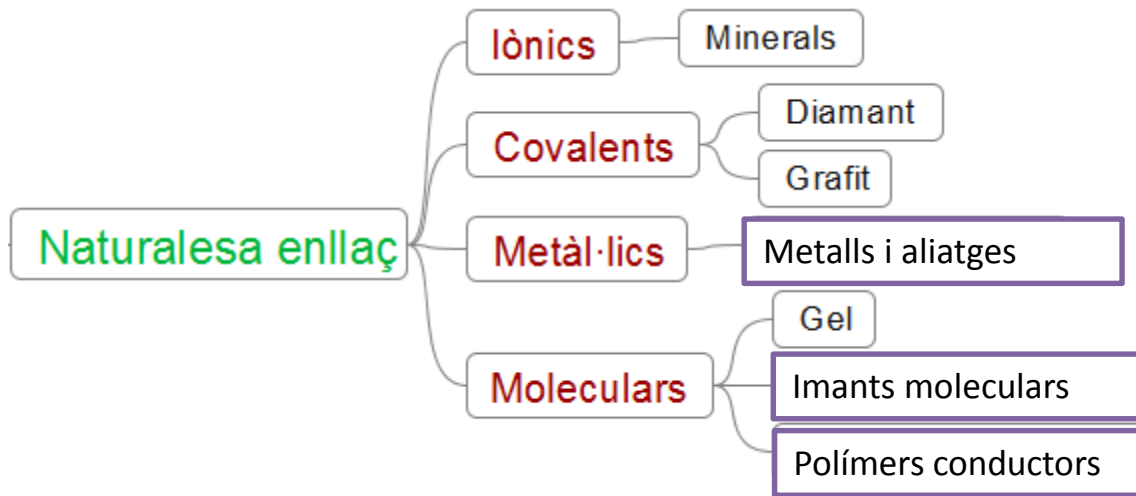
Classificació dels materials (I)



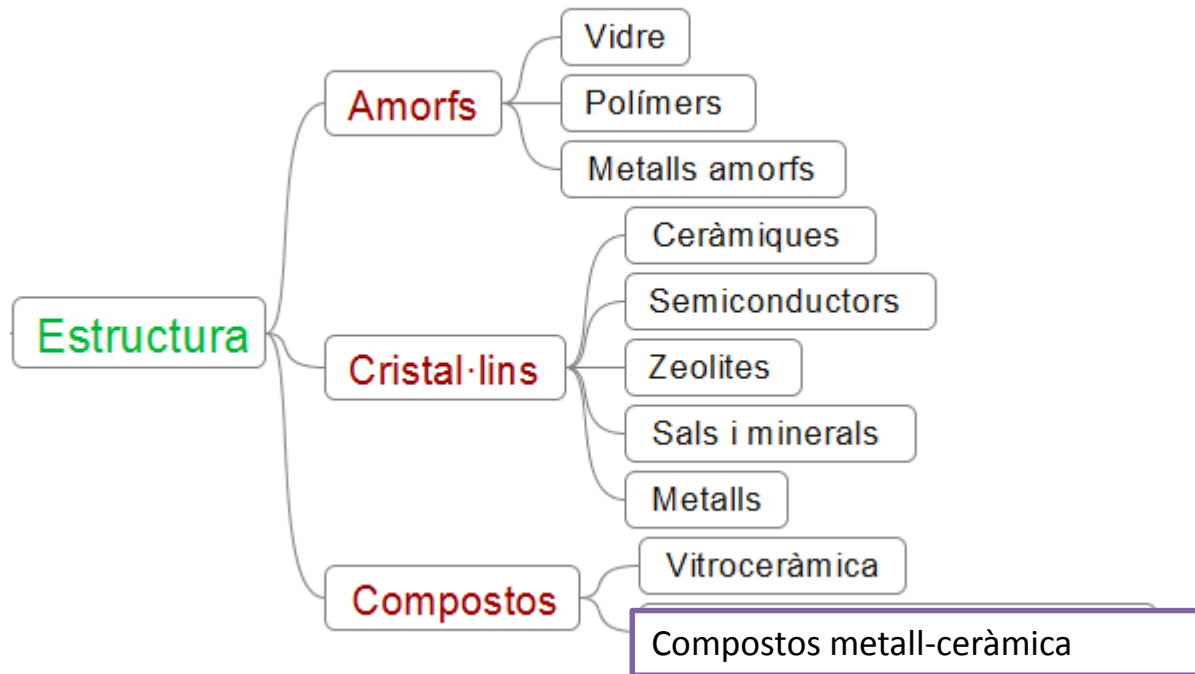
Classificació dels materials (II)



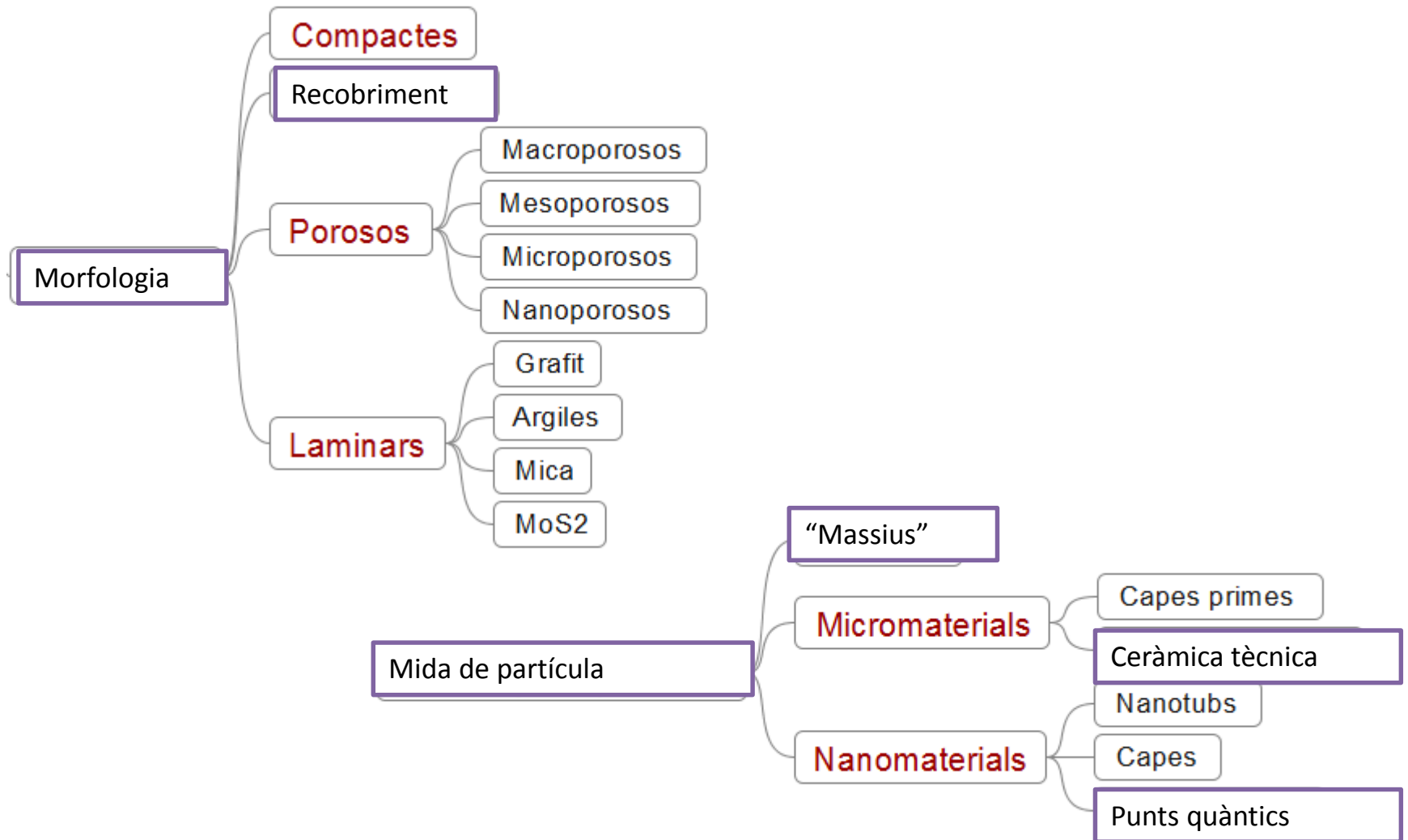
Classificació dels materials (III)



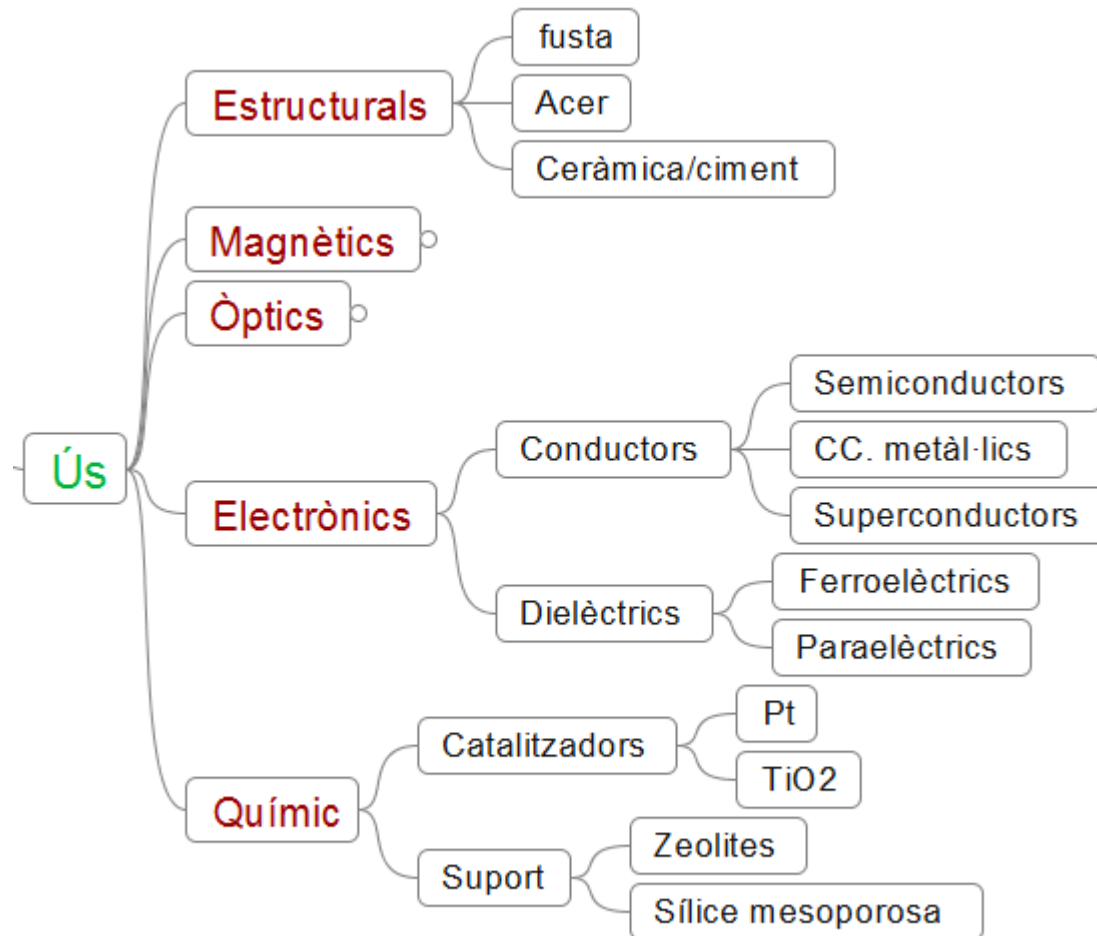
Classificació dels materials (IV)



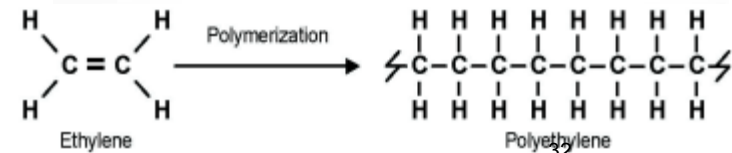
Classificació dels materials (V)



Classificació dels materials (VI)



Top/down vs bottom/up



Material

Solidificació i materials:

La importància dels processos



La tècnica de la solidificació en la cultura dels materials.



Homo sapiens: "Ses bones feines amb bones eines"





Tallar i muntar... (Homo IKEAnensis)



Tècniques per a adequar els materials

Tallar i muntar

Tallar



Aquestes tecnologies estan molt limitades.
NO és possible fabricar determinats "utensilis".

Apareix l'“homo solidificador”



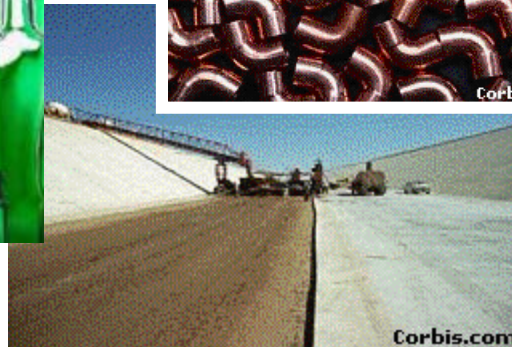
La manipulació de fluids i pastes permet modelar formes més variades.

Enfront de la tecnologia de

tallar i muntar

s'imposa la tecnologia de

conformar i solidificar.



Processos de solidificació

L'etapa crítica d'aquesta tècnica és la solidificació.

Existeixen tres tipus generals de solidificació:

- Refredament d'un líquid (metalls, termoplàstics...).
- Eliminació d'aigua de pastes de partícules sòlides (terrisseria).
- Reacció química (ciments, polimerització...).

Els dos primers processos són merament canvis físics i per tant són reversibles, per la qual cosa els materials poden reutilitzar-se.



Solidificació per refredament

La conformació ha de realitzar-se mentre el material és calent.

La fase de solidificació és automàtica en deixar refredar el material.

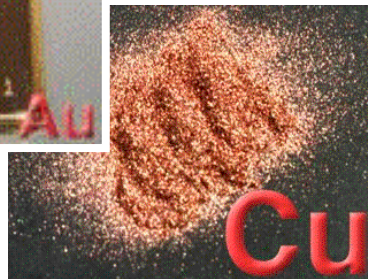
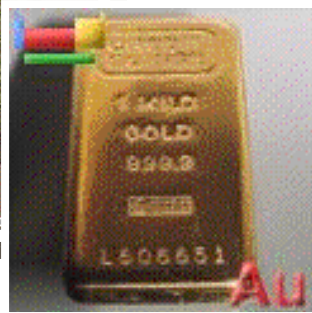
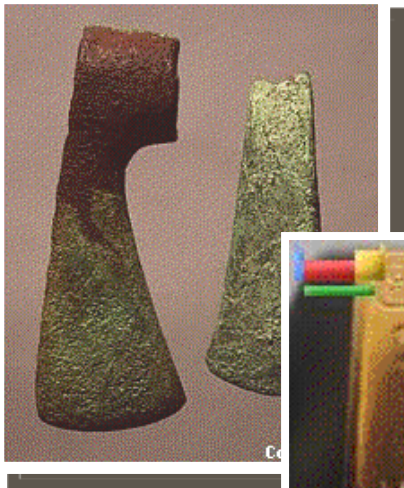
L'etapa de refredament és crítica per a controlar les tensions.

S'obtenen per aquest procediment:

- metalls
- vidre
- termoplàstics



Els primers metalls



- El coure va ser el primer metall que es va extraure de la seua mena (4000 aC).
- 1000 anys després va començar a fondre's amb zinc per a obtenir el bronze. També en aquesta època va començar a utilitzar-se el ferro.
- Cap a l'any 1500 aC, a Egipte es coneixien i utilitzaven sis metalls (bronze, estany, plom, ferro, or i plata).

Reptes dels metalls:

Obtenció:

Excepte alguns metalls nadius, la resta cal obtenir-los per reducció dels seus compostos (temperatures elevades).

Manipulació:

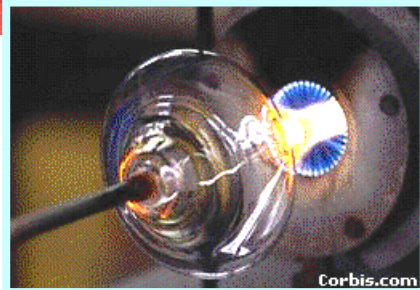
El procés de fusió-solidificació implica assolir elevades temperatures (Cu: 1083 °C, bronzes: 1000 °C).

La majoria són dúctils i mal·leables, es poden treballar per tècniques de conformació (forja, corbament, trefilatge, etc.).

Com que la fusió d'un metall és un procés físic, és reversible.



Vidre



- Els primers vidres daten del 2500 aC.
- Les matèries primeres són la sílice i els carbonats sòdic i potàssic ($\downarrow\downarrow T$ fusió).
- És un sòlid amorf que s'ablaneix en calfar-lo per damunt de certa temperatura.
- Se li pot donar forma amb certa facilitat.
- Té unes excel·lents propietats químiques.
- És fàcilment reciclable

Termoplàstics

Són polímers de cadena lineal.

NATURALS:

Gutaperxa

Resines (ambre...)

Asfalt (3000 aC)

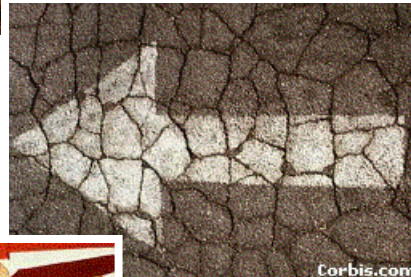
Ceratina

SINTÈTICS:

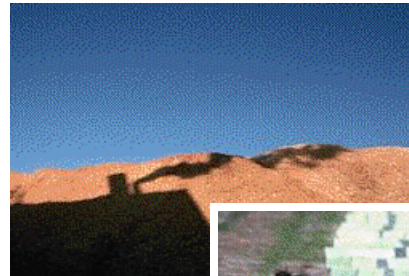
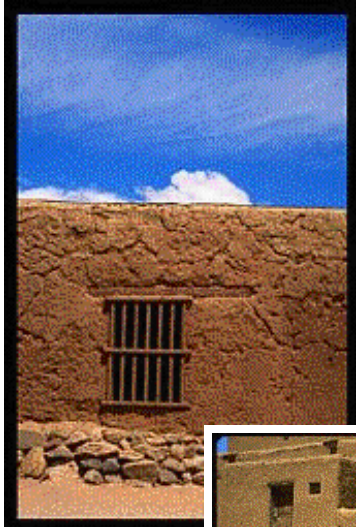
Cel·luloide i parkesina, derivats de la cel·lulosa (1969).

Polietilè...

Poden reciclar-se....(??)



Solidificació per eliminació d'aigua



Aquesta tecnologia funciona bé per a alguns materials estables en l'aigua que són capaços de formar pastes.

Pertanyen a aquest grup de materials:

- L'argila: el material de construcció més antic.
- La pasta de fusta o de paper.

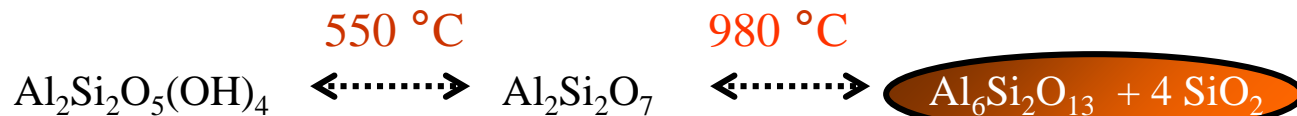
Sol. per reacció química: argiles i ceràmica



La solidificació de l'argila és “quasi” reversible:
- s'ablaneix i es clivella.

Si se sotmet a cocció, s'obté un sòlid:
- més resistent a l'aigua,
- més rígid i durador.

La cocció provoca diverses reaccions químiques
com la deshidratació i descomposició de la caolinita:



irreversible

Mescla dura



Terra de ceramistes



Forn romà del segle I, Paterna.

La tradició industrial ceramista de l'entorn de València (Manises, Paterna, Godella...) data de l'era romana (vegeu el forn), encara que coneix un gran auge en l'època musulmana.

No obstant això, s'han trobat peces d'antiguitat molt més gran en assentaments neolítics i ibers.



Ceràmica industrial



La ceràmica industrial de la nostra comunitat està basada fonamentalment en la producció a gran escala de revestiments ceràmics:

La gran indústria ceràmica requereix una constant renovació i per tant necessita invertir en R+D:

- Materials (pasta, esmalts, pigments...).
- Processos de fabricació (monococció, laminatges, premsa en continu...).
- Comercialització (emmagatzematge, distribució...).

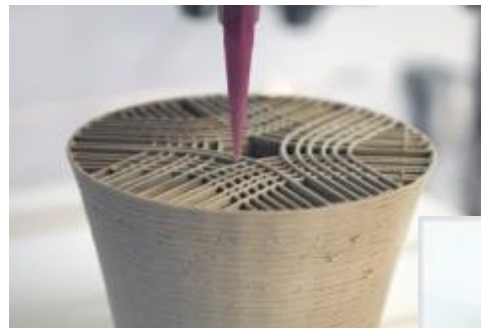
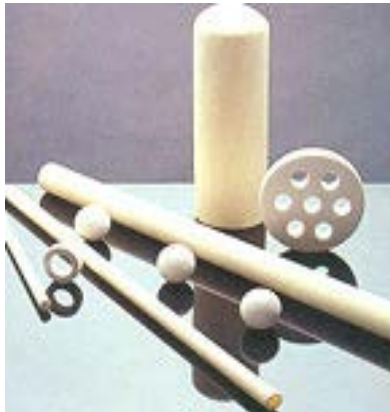


¿Ceràmica postindustrial?



La ceràmica “tècnica” és un camp d'innovació contínua:

- Ceràmiques transparents.
- Ceràmiques tenaces.
- Mecanitzacions ceràmiques de precisió.
- Ceràmiques funcionals.
- Impressió 3D en ceràmica...



Ciments inorgànics



Els ciments inorgànics són compostos generalment de calci, que solidifiquen de manera irreversible quan s'elimina l'aigua.

Guix = $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

3000 aC s'utilitzava el $\text{Ca}(\text{OH})_2$



Els ciments de tipus “portland” contenen minerals de calci anhidres que es recombinen amb l'aigua donant lloc a l'enduriment o adormiment (anglès: *setting*, castellà: *fraguado*):

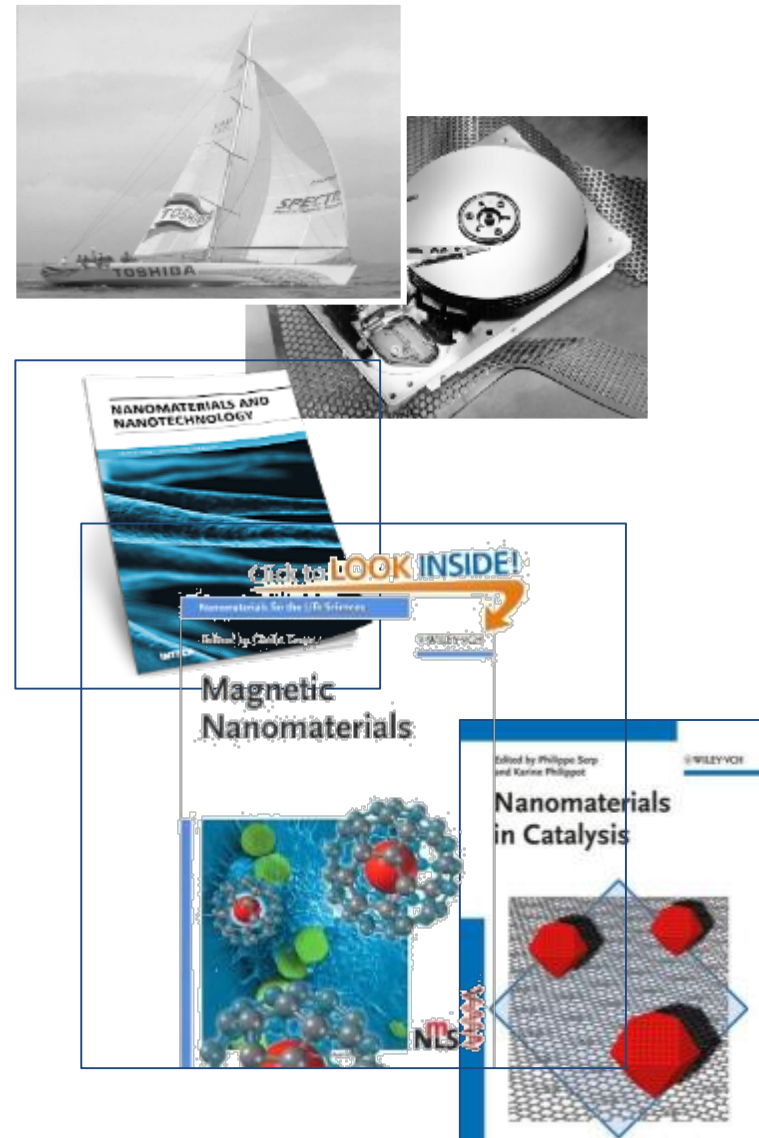
- silicat tricàlcic ($3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$)
- silicat bicàlcic ($2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$)
- aluminat càlcic ($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$)
- aluminoferrita ($4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$)

Exemple:



Tendències actuals

- NANOMATERIALS (en totes les seues variants).
- Materials resistent a altes temperatures.
- Aliatges substituïts de l'acer.
- Millors conductors elèctrics.
- Materials per a bateries/supercondensadors.
- Cel·les de combustible.
- Superimants permanents.
- Materials biocompatibles.
- Catalitzadors selectius.
- Materials “funcionals” i intel·ligents:
 - Ceràmics
 - Aliatges
 - Polímers
 - Sensors i actuadors...



Introducció de conceptes cristal·logràfics

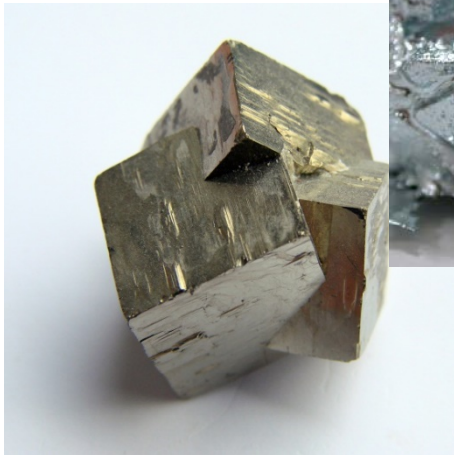
- ◆ Tota substància coneguda forma sòlids en determinades condicions de pressió i temperatura.
- ◆ La major part dels sòlids posseeix una estructura cristal·lina, encara que alguns dels sòlids “quotidians” no ho siguin (fusta, vidre, plàstics...).
- ◆ Un cristall és una matriu periòdica d'àtoms.
- ◆ Qualsevol tractament matemàtic de les propietats dels sòlids es pot simplificar tenint en compte les propietats de translació dels cristalls.

Sòlids cristal·lins



Diamant

Iònics
Covalents
Metà·lics
Moleculars



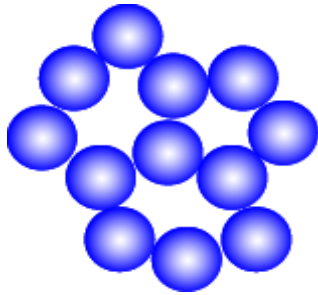
Gal·li



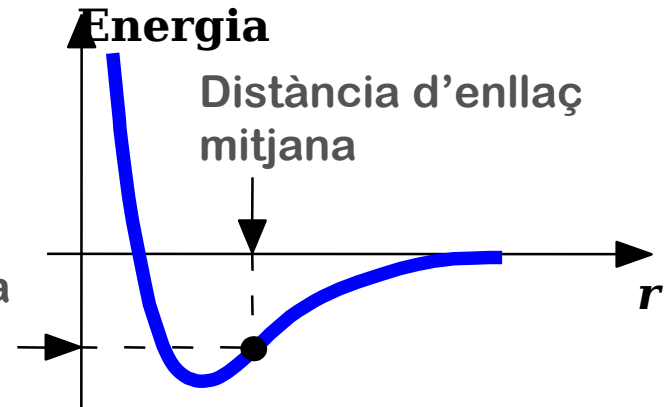
Insulina

Energia i empaquetament

- Empaquetament no compacte



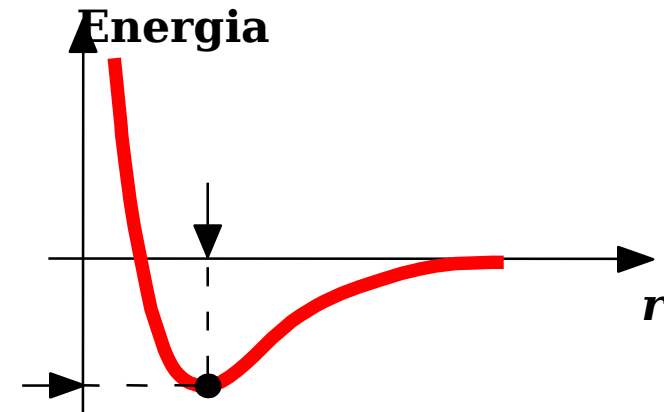
Energia mitjana
d'enllaç



- Empaquetament compacte



Energia mitjana
d'enllaç



Les estructures ordenades (denses) són generalment més estables.

Materials i empaquetament

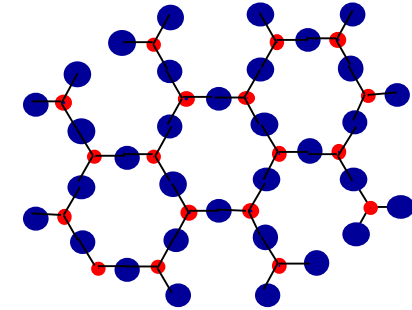
Materials cristal·lins ...

- Els àtoms s'empaqueten en xarxes tridimensionals:
 - metalls
 - ceràmiques
 - alguns polímers

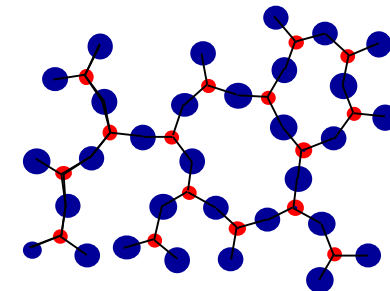
Materials amorfs

- Absència d'ordre:
 - estructures complexes
 - refredament ràpid

"Amorf" = No cristal·lí



SiO₂

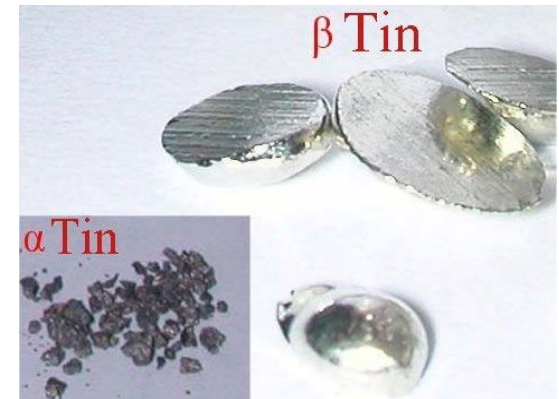
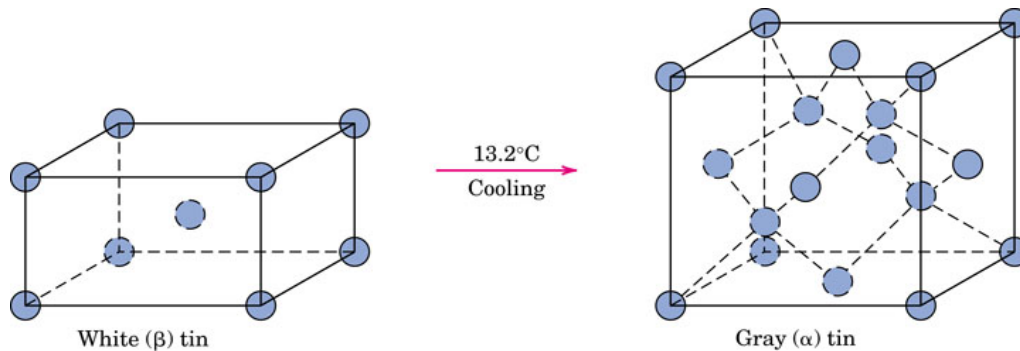


Vidre de SiO₂

Fig. 3.23(b), Callister & Rethwisch 8e.

Empaquetament i propietats

Les propietats dels materials depenen de la seua estructura.



ESTANY METÀL·LIC

Estany "gris"

7.30 g/cm³

5.77 g/cm³

Peça d'estany blanc sotmesa a refredament per un temps.

La transformació $\beta \Rightarrow \alpha$ suposa un gran augment de volum que provoca la disgregació de la peça.

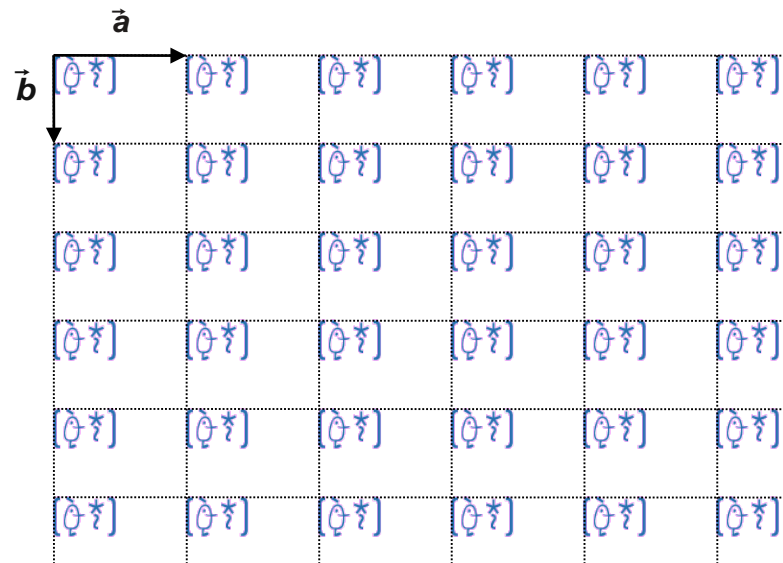


Revisió de conceptes de cristal·lografia

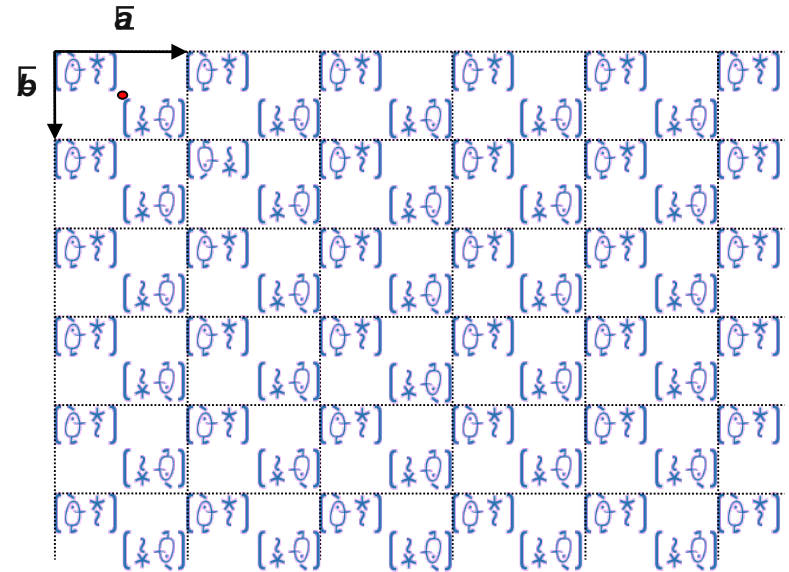
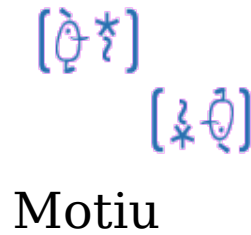
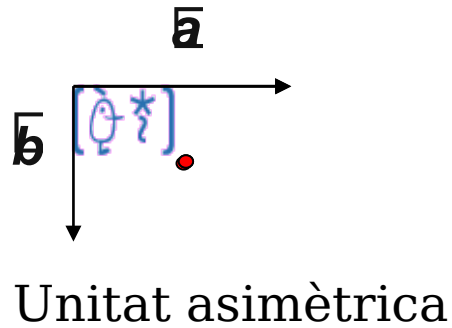
El cristall



Motiu

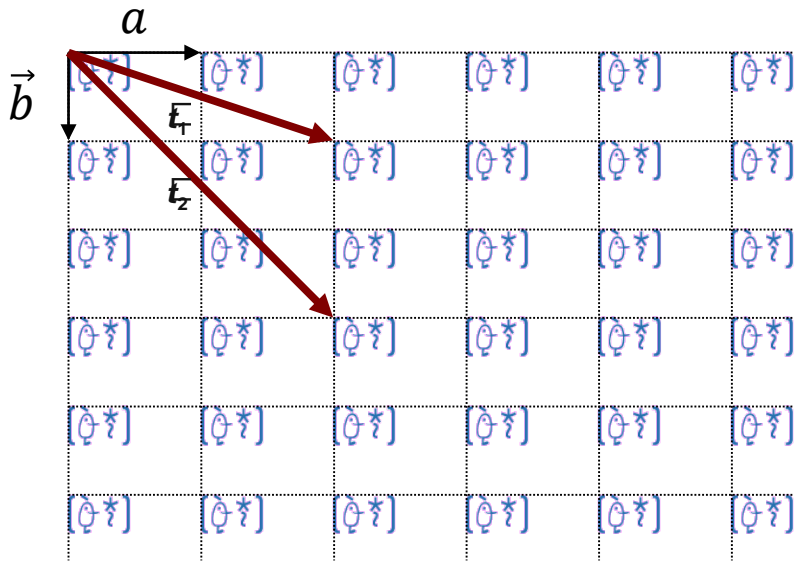


El cristall-unitat asimètrica



Exemples d'unitat asimètrica

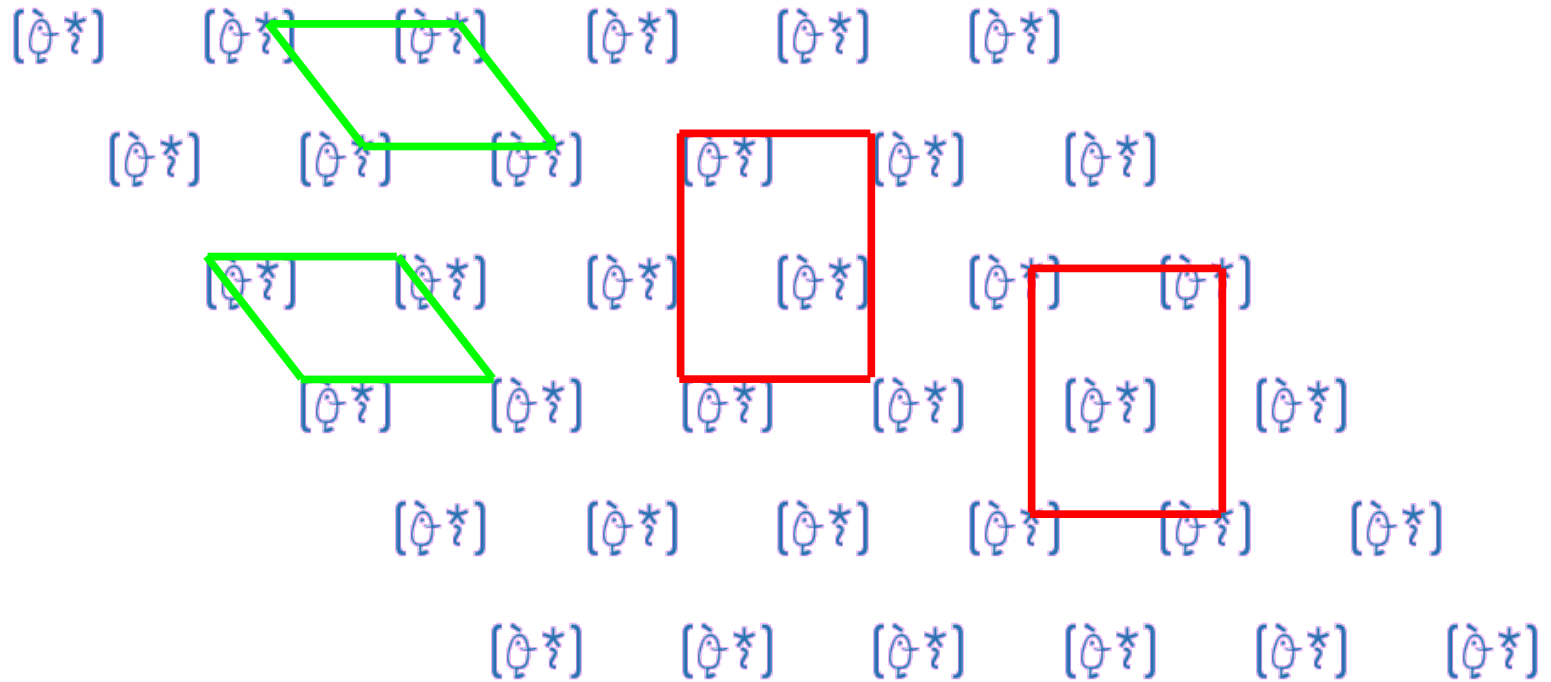
Periodicitat



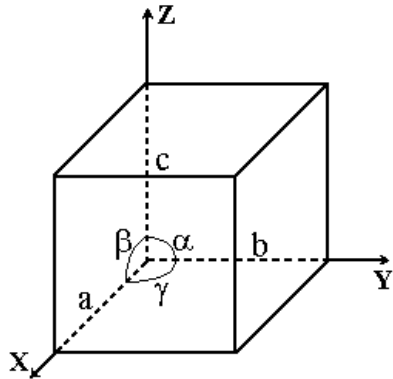
$$\vec{t}_1 = 2 \cdot \vec{a} + \vec{b}$$

$$\vec{t}_2 = 2 \cdot \vec{a} + 3 \cdot \vec{b}$$

Cel·la unitat

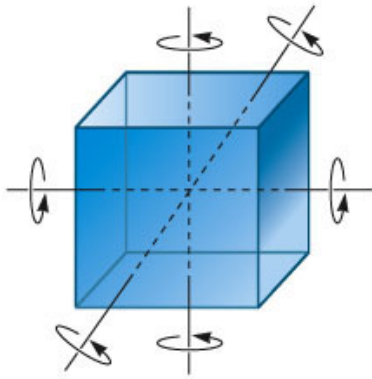


Paràmetres de cel·la unitat i simetria mínima

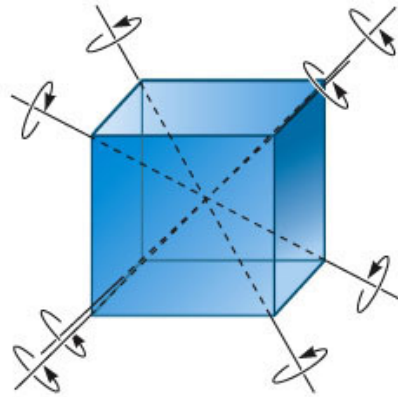


Sistema	Eixos	Angles	Simetria mínima
Triclínic	$a \neq b \neq c$	$\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$	cap
Monoclínic	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \gamma = 90^\circ, \beta \neq 90^\circ$	Un eix binari o un pla de simetria
Ortoròmbic	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	Tres eixos binaris perpendiculars
Trigonal	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$	Un eix ternari
Hexagonal	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = 90^\circ; \gamma = 120^\circ$	Un eix senari
Tetragonal	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	Un eix quaternari
Cúbic	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	Quatre eixos ternaris a $109^\circ 28'$

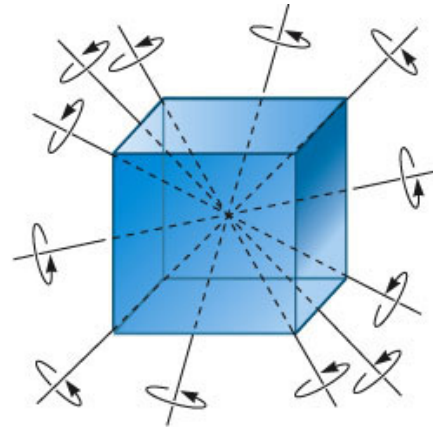
Operacions de simetria del sistema cúbic



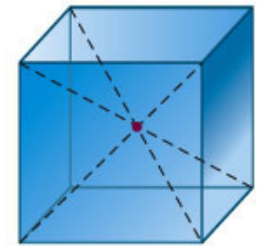
Three 4-fold axes



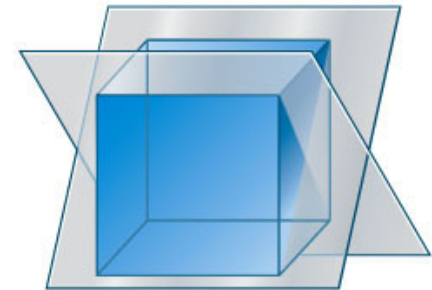
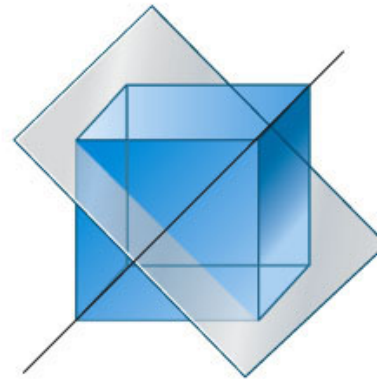
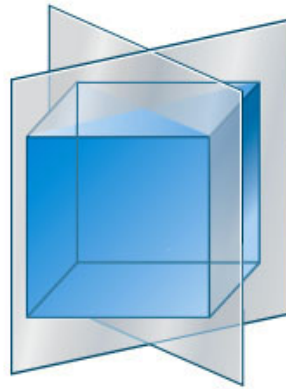
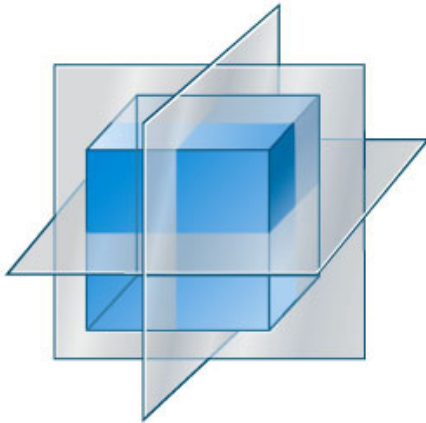
Four 3-fold axes



Six 2-fold axes

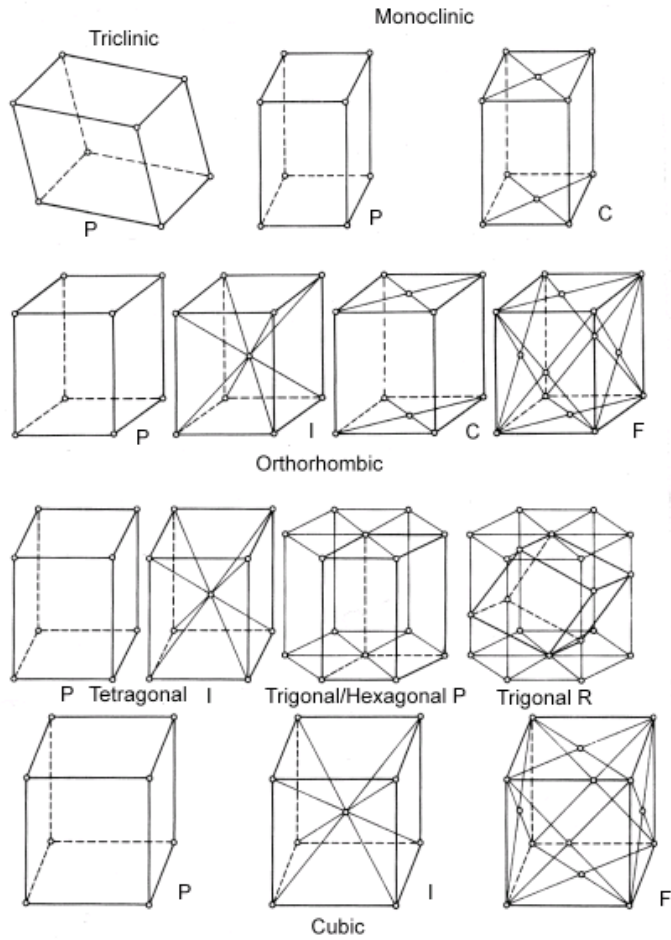


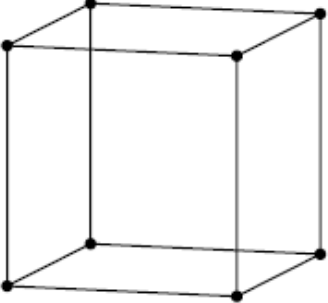
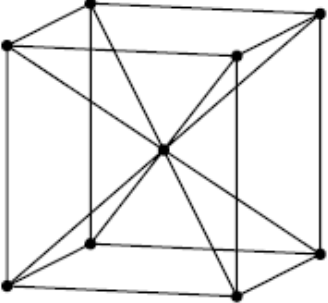
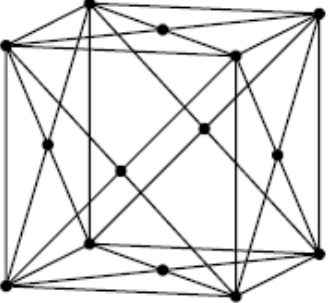
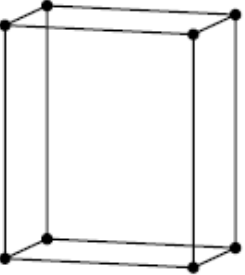
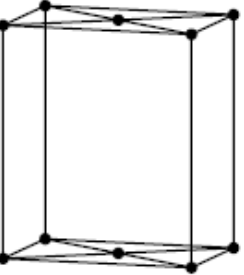
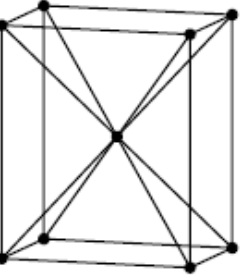
Center of inversion



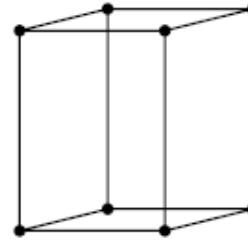
Nine mirror planes

Les 14 xarxes de Bravais

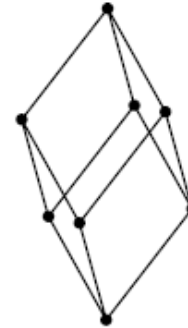


<u>Crystal Structure</u>	<u>Lattice Parameters</u>	<u>Interaxial Angles</u>						
Cubic	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$						
			Simple	Body-centered	Face-centered			
			Orthorhombic	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$			
						Simple	Base-centered	Body-centered

Hexagonal $a = b, a \neq c$ $\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$

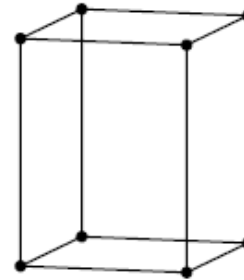


Rhombohedral $a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ, < 120^\circ$

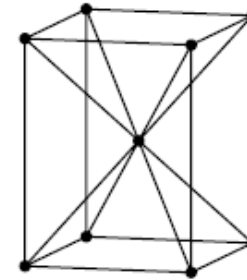


Tetragonal

$$a = b \neq c \quad \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$$



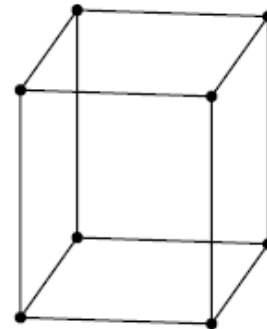
Simple



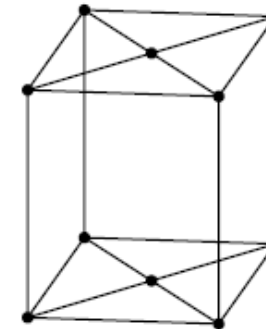
Body-centered

Monoclinic

$$a \neq b \neq c \quad \alpha = \gamma = 90^\circ, \beta \neq 90^\circ$$



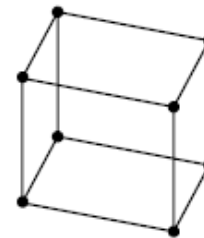
Simple



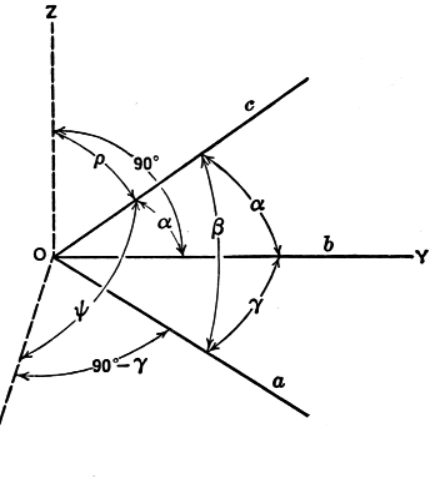
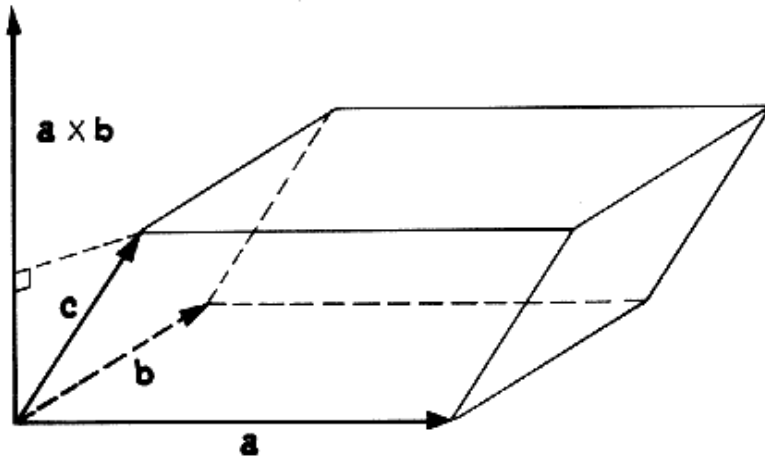
Base-centered

Triclinic

$$a \neq b \neq c \quad \alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$$



Volum de la cel·la unitat



$$V_{\text{cel·la_unitat}} = \vec{a} \cdot \vec{b} \times \vec{c}$$

$$V = a \cdot b \cdot c \cdot [1 - \cos^2\alpha - \cos^2\beta - \cos^2\gamma + 2\cos\alpha \cdot \cos\beta \cdot \cos\gamma]^{1/2}$$

$$V = a \cdot b \cdot c \cdot [1 - \cos^2\beta]^{1/2}$$

Hexagonal

$$V = a \cdot b \cdot c \cdot \frac{\sqrt{3}}{2} = a^2 \cdot c \cdot \text{sen}(60)$$

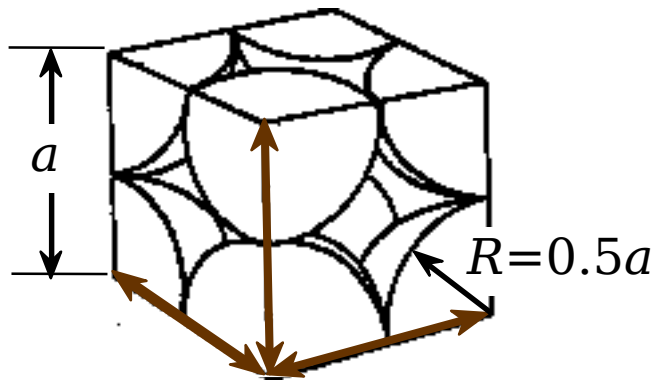
Ortogonal

$$V = a \cdot b \cdot c$$

Factor d'empaquetament*

$$APF = \frac{\text{Volum ocupat}}{\text{Volum de la cel} \cdot \text{la unitat}}$$

Factor d'empaquetament atòmic



$$APF = \frac{\text{atoms}}{\text{Cel·la}} = \frac{1 \cdot \left\{ \frac{4}{3} \pi \cdot (0,5a)^3 \right\}}{a^3} = \frac{\text{volum}}{\text{àtoms}} \cdot \frac{\text{Volum cel·la}}{\text{unitat}}$$

Contingut: $8 \times 1/8 = 1$ àtom/cel·la

- Factor d'ocupació = 0.52

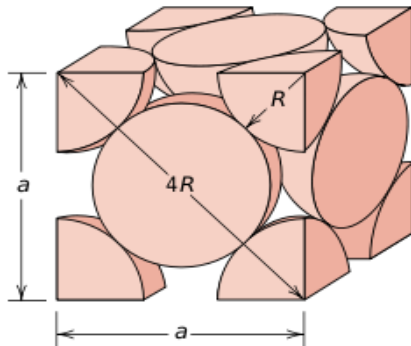
Exemple de càlcul de factor d'ocupació: Cel·la FCC

EXAMPLE PROBLEM 3.1

Calculate the volume of an FCC unit cell in terms of the atomic radius R .

SOLUTION

In the FCC unit cell illustrated,



$$Vol_ocupat = 4 \times \left(\frac{4}{3} \pi r^3 \right)$$

$$Factor_d'ocupació = \frac{vol.ocup.}{vol.total} = \frac{\frac{16}{3} \pi R^3}{(2\sqrt{2} \cdot R)^3} = \frac{\pi}{3\sqrt{(2)}} = 0,74048$$

the atoms touch one another across a face-diagonal the length of which is $4R$. Since the unit cell is a cube, its volume is a^3 , where a is the cell edge length. From the right triangle on the face,

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

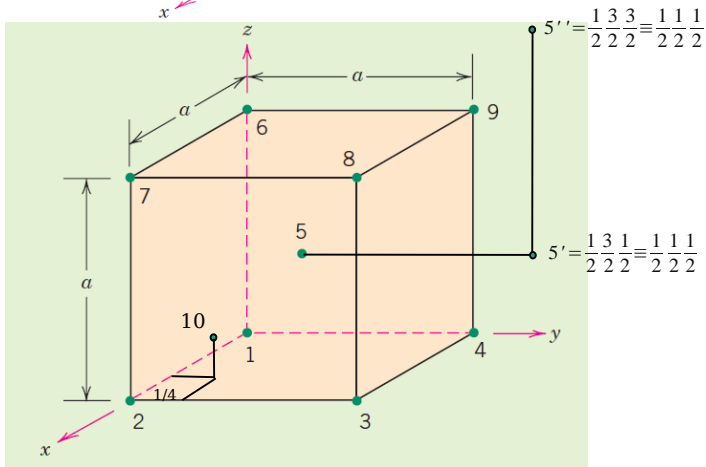
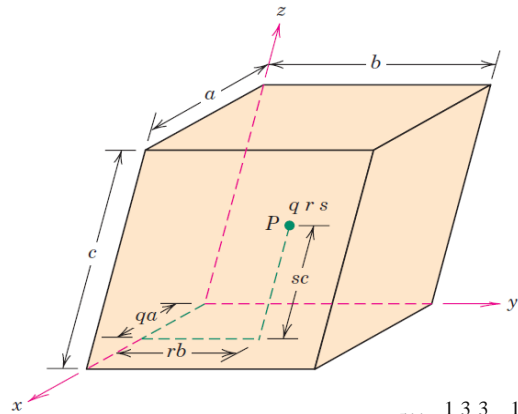
or, solving for a ,

$$a = 2R \sqrt{2} \quad (3.1)$$

The FCC unit cell volume V_C may be computed from

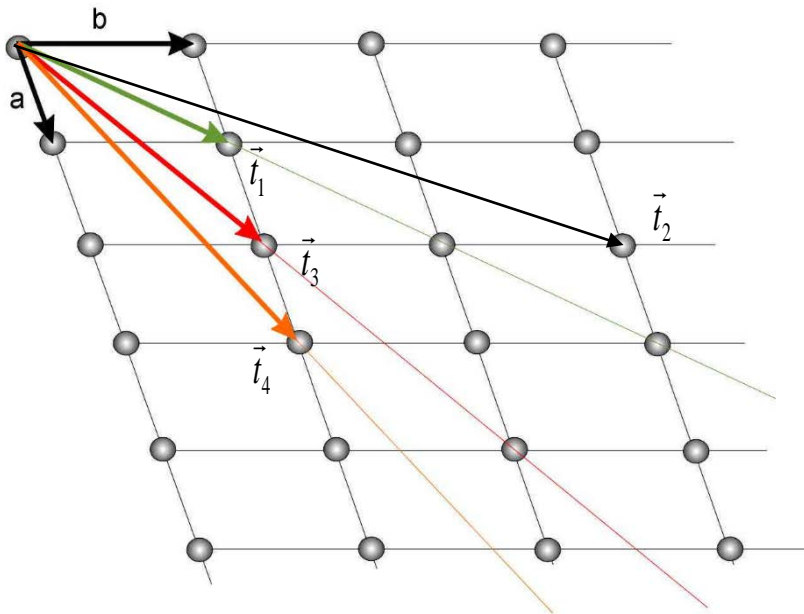
$$V_C = a^3 = (2R \sqrt{2})^3 = 16R^3 \sqrt{2} \quad (3.4)$$

Coordenades internes



Point Number	Fractional Lengths			Point Coordinates
	x axis	y axis	z axis	
1	0	0	0	0 0 0
2	1	0	0	1 0 0
3	1	1	0	1 1 0
4	0	1	0	0 1 0
5	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$
6	0	0	1	0 0 1
7	1	0	1	1 0 1
8	1	1	1	1 1 1
9	0	1	1	0 1 1
10	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{4}$

Direccions reticulars



$$\vec{t}_1 = n \cdot [1\vec{a} + 1\vec{b}] \quad [11]$$

$$\vec{t}_2 = n \cdot [2\vec{a} + 3\vec{b}] \quad [23]$$

$$\vec{t}_3 = n \cdot [2\vec{a} + 1\vec{b}] \quad [21]$$

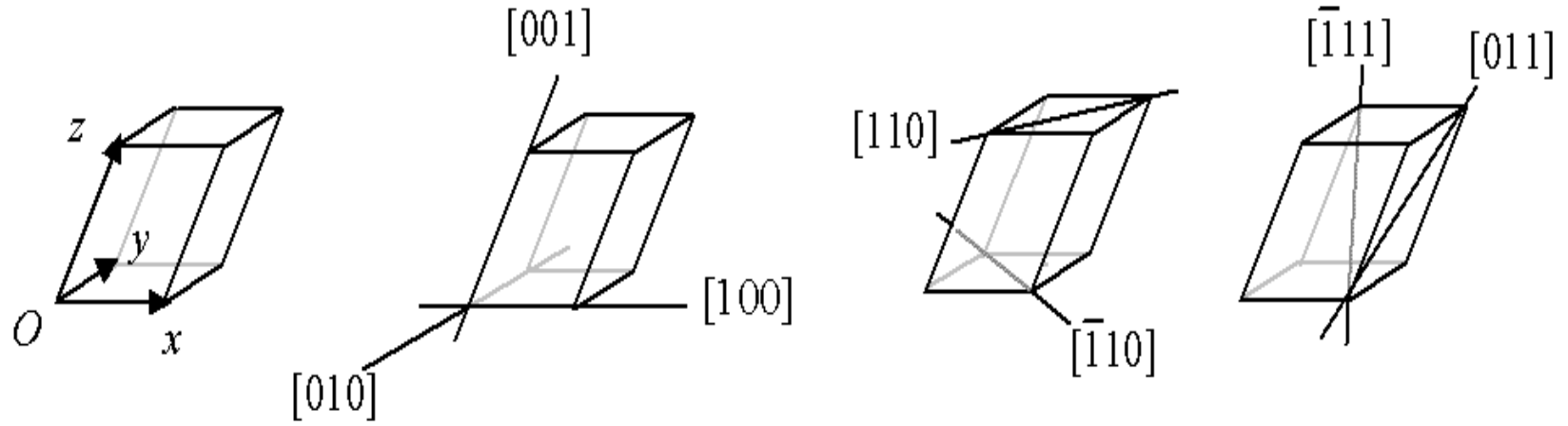
$$\vec{t}_4 = n \cdot [3\vec{a} + 1\vec{b}] \quad [31]$$

$$\vec{t} = n[u \cdot \vec{a} + v \cdot \vec{b} + w \cdot \vec{c}]$$

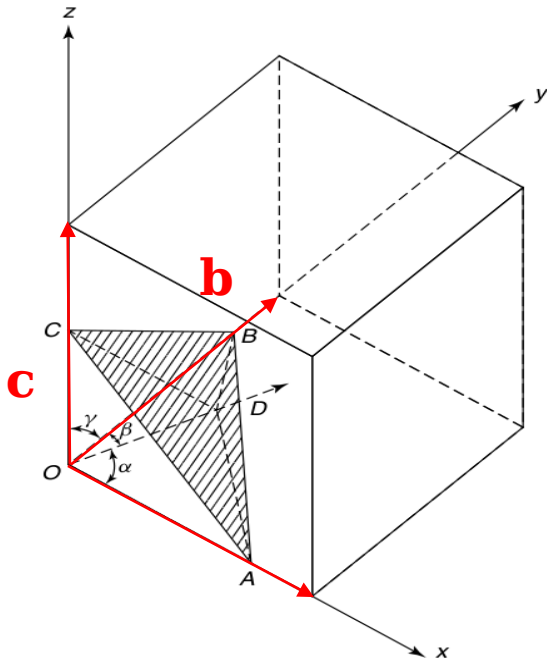
$$[uvw]$$

Es representen entre claudàtors [] i sense comes.

Exemples



Plans reticulars



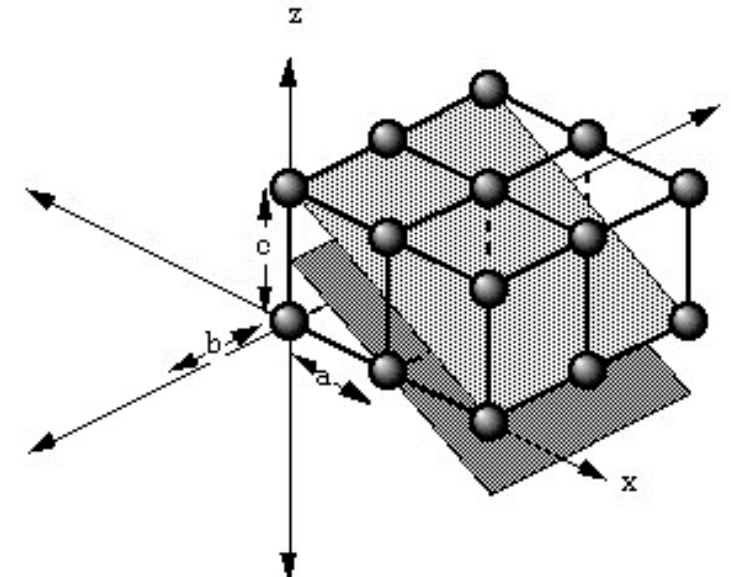
$$\frac{1}{A} \frac{x}{a} + \frac{1}{B} \frac{y}{b} + \frac{1}{C} \frac{z}{c} = 1$$

Cada pla es denomina mitjançant els índexs de Miller (hkl) definits com a:

$$\left(\frac{1}{A} \frac{1}{B} \frac{1}{C} \right) = (hkl)$$

- No es poden definir plans que passen per l'origen.
- Trobar els punts de tall sobre la base dels tres vectors unitaris i fer la inversa.
- Trobar el factor comú per a convertir-los en enters.

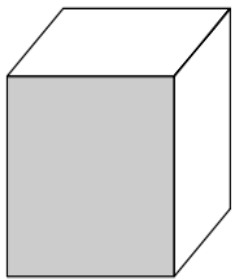
Índexs de Miller



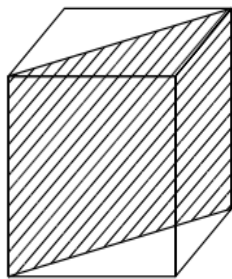
	a	b	c
intercept length	1	∞	1/2
reciprocal	$\frac{1}{1}$	$\frac{1}{\infty}$	$\frac{1}{1/2}$
cleared fraction	1	0	2

Miller indice

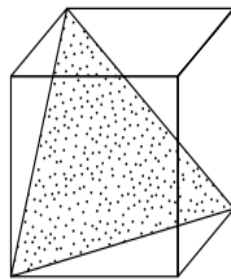
(102)



(100)

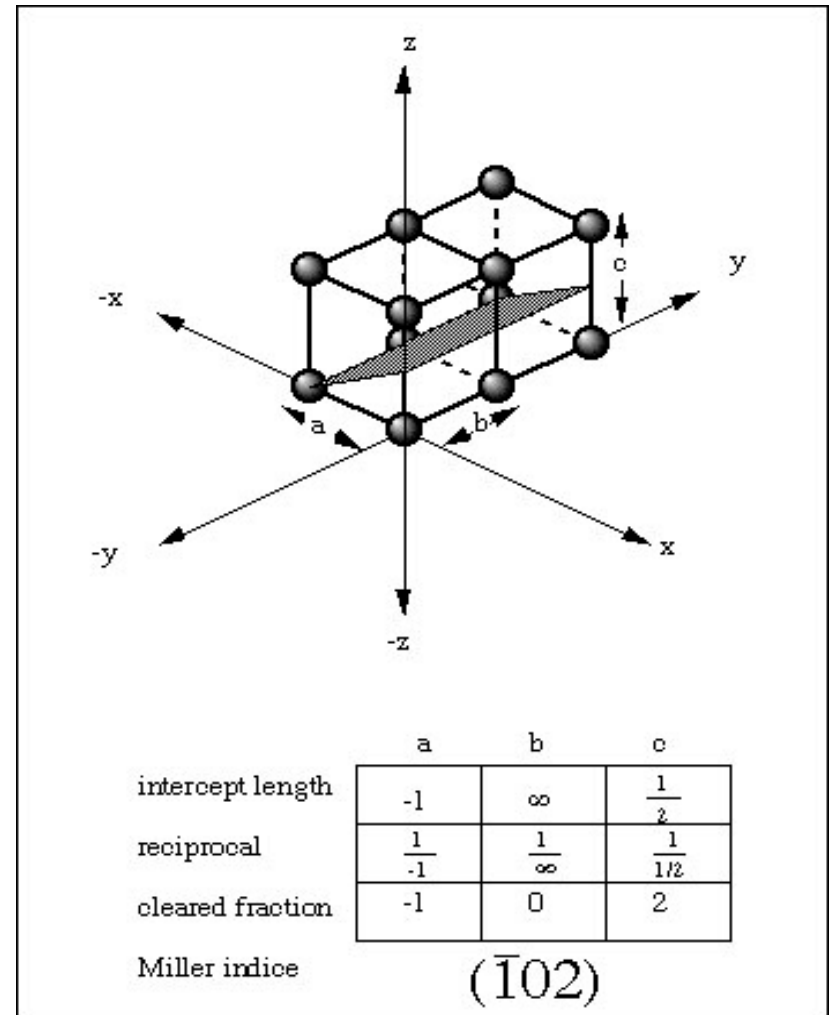
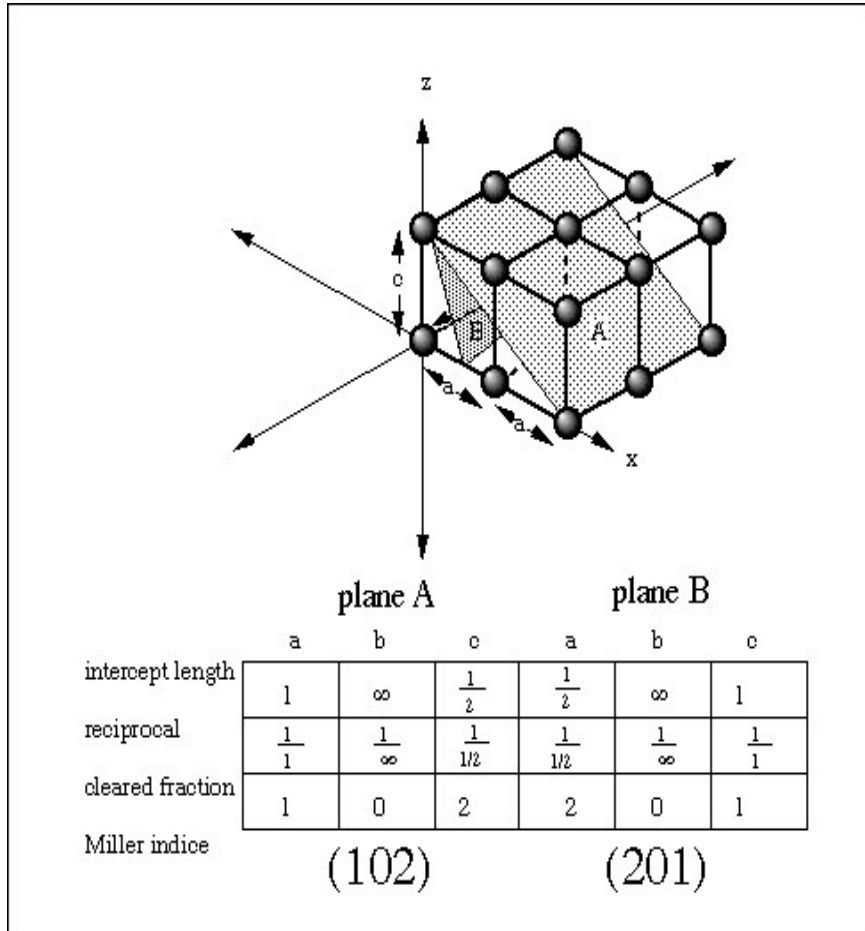


(110)

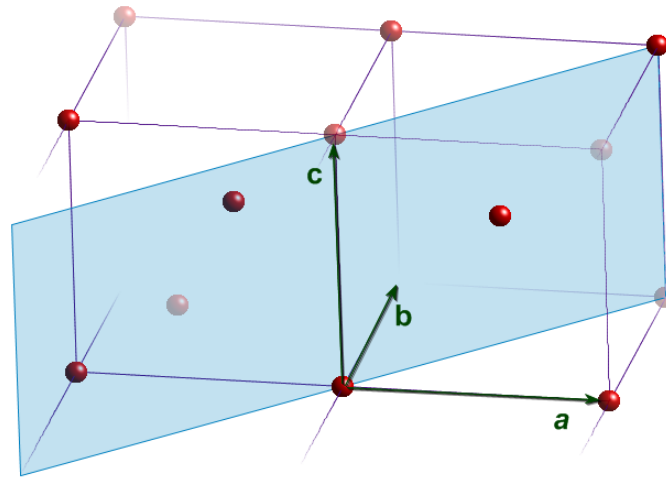


(111)

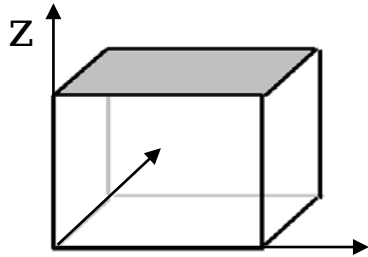
Exemples



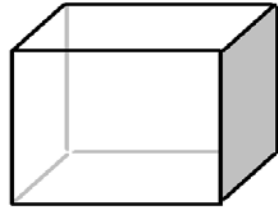
Identifica el pla següent:



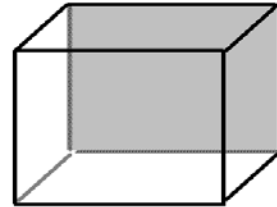
Exemples



(001)

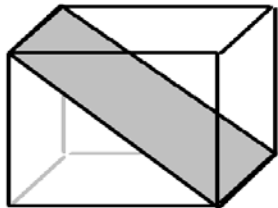


(100)

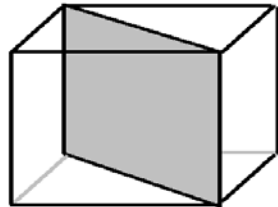


(010)

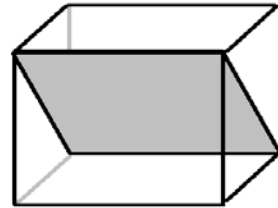
Si un pla passa per l'origen, per a calcular els seus índexs de Miller (hkl) es desplaça una cel·la unitat.



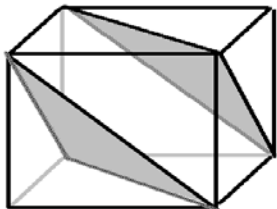
(101)



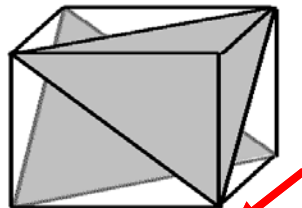
(110)



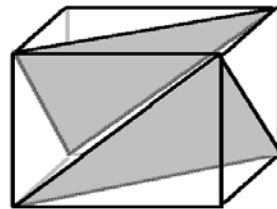
(011)



(111)



(1 $\bar{1}$ 1)



($\bar{1}$ 11)

Famílies de plans

Conjunts de plans paral·lels i equidistants.

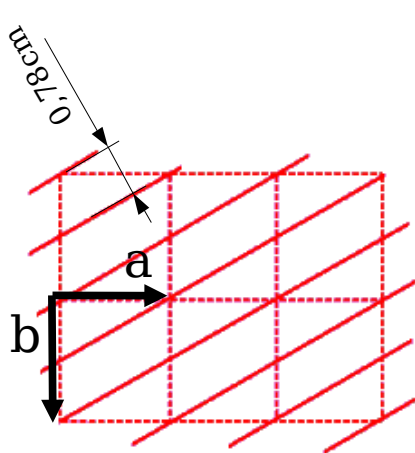
[hkl].

$$d = V \left[\begin{array}{l} h^2 b^2 c^2 \sin^2 \alpha + k^2 a^2 c^2 \sin^2 \beta + l^2 a^2 b^2 \sin^2 \gamma \\ + 2hlab^2c(\cos \alpha \cos \gamma - \cos \beta) + 2hkabc^2(\cos \alpha \cos \beta - \cos \gamma) \\ + 2kla^2bc(\cos \beta \cos \gamma - \cos \alpha) \end{array} \right]^{-1/2}$$

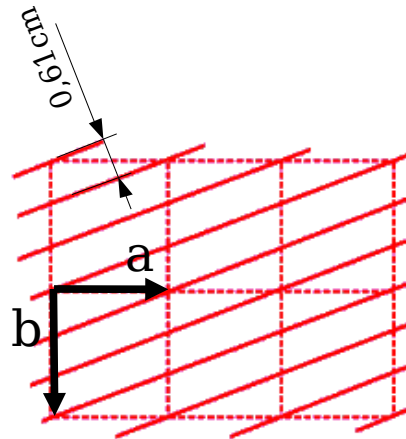
$$\frac{1}{d} = \left(\frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} \right)^{1/2}$$

Cúbic

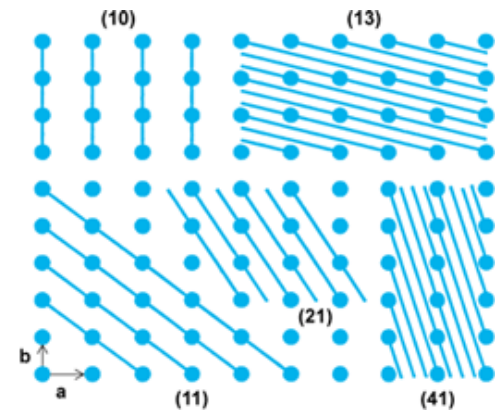
$$d = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$$



$$d_{120} = 0,87 \text{ cm}$$



$$d_{130} = 0,61 \text{ cm}$$

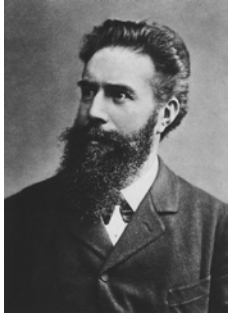


Rajos -X



Rose
by Brendan Fitzpatrick:
<http://www.brendanfitzpatrick.com>

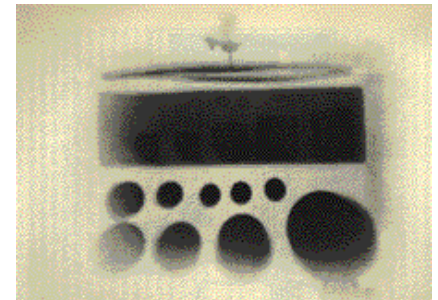
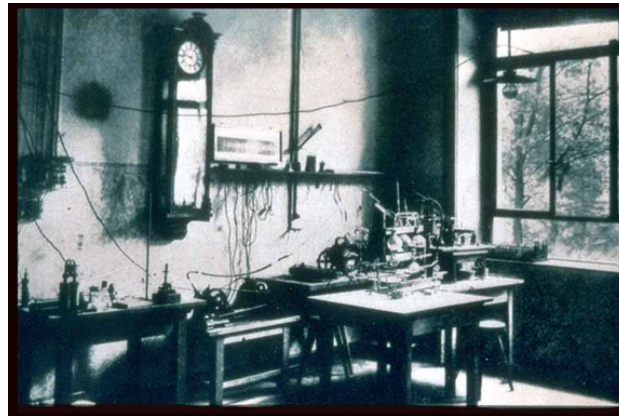
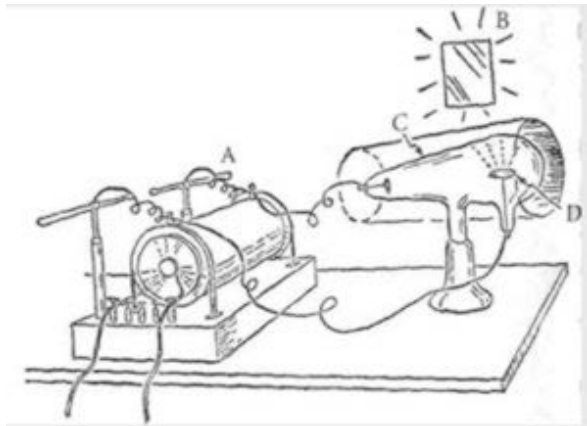
Raigs X



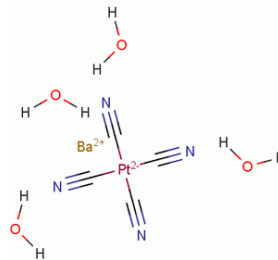
Wilhelm Conrad Röntgen

El seu descobriment va ser reconegut amb el primer Premi Nobel de Física en 1901: "*in recognition of the extraordinary services he has rendered by the discovery of the remarkable rays subsequently named after him*".

Röntgen, que va rebutjar patentar el descobriment d'aquests raigs, va donar la dotació econòmica del premi a la Universitat de Würzburg.



- A) Bobina d'inducció d'alt voltatge (35 kV).
- B) Pantalla amb tetracianoplatinat de Bari.
- C) Tub de descàrrega (tub de Crookes).
- D) Ànode de Cu.

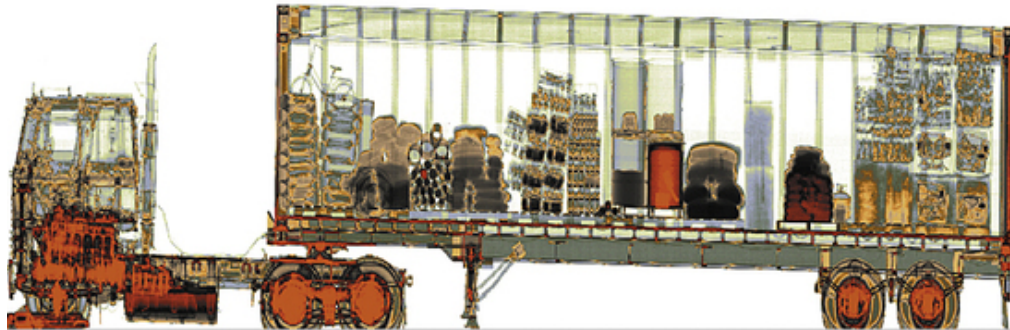
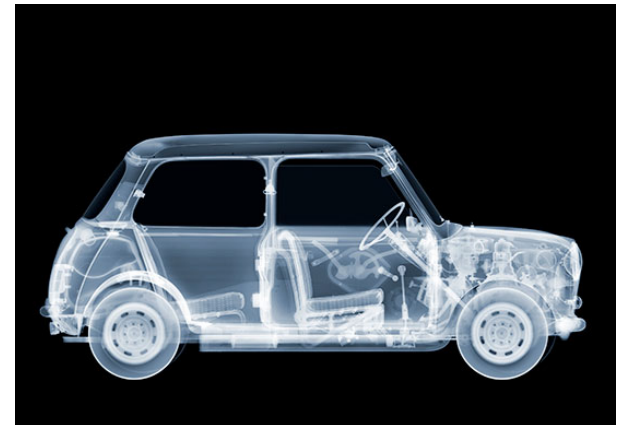
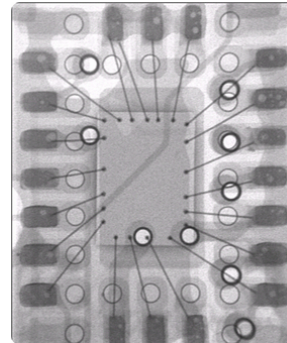


Imatge de raigs X

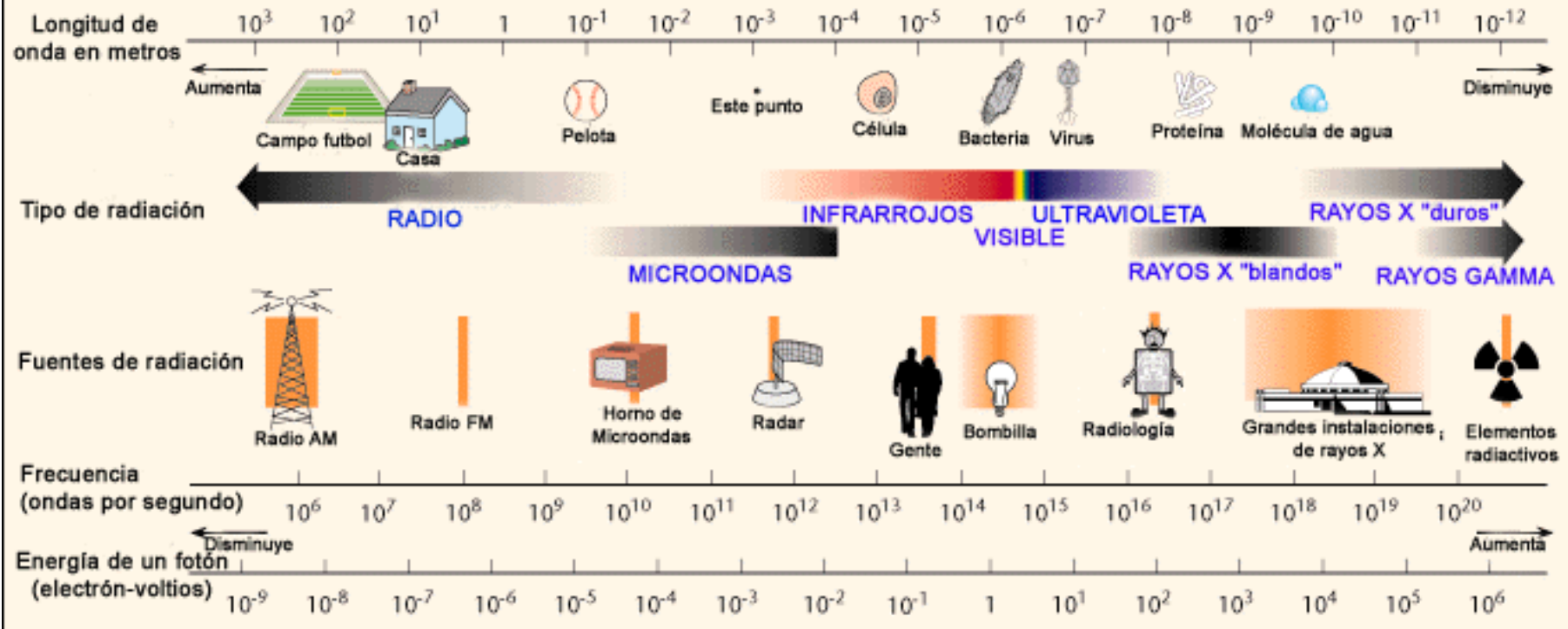


Aplicacions:
-medicina
-inspecció industrial
-inspecció fiscal/policial

...



El espectro electromagnético



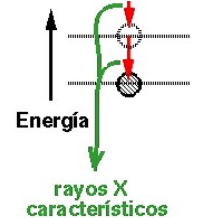
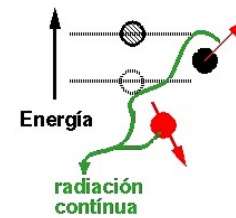
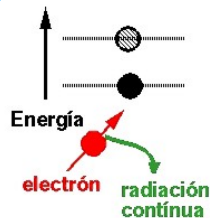
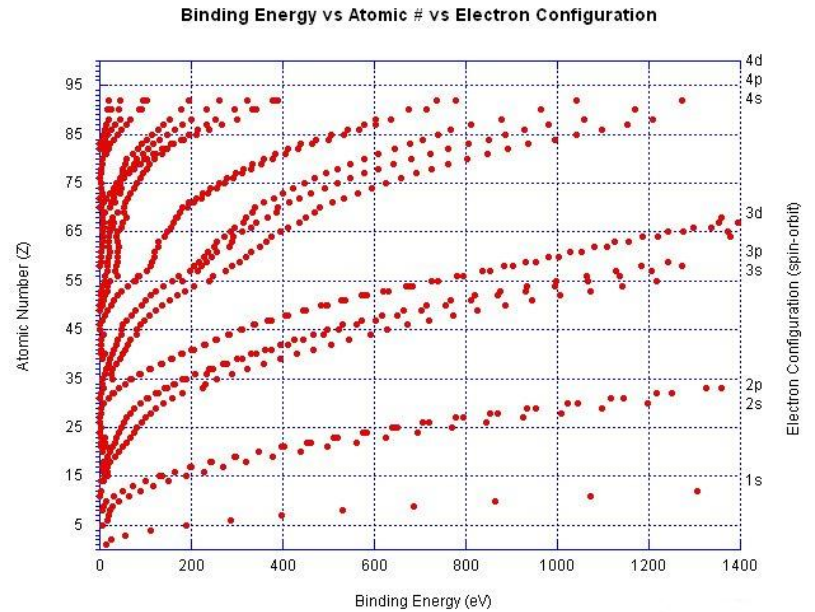
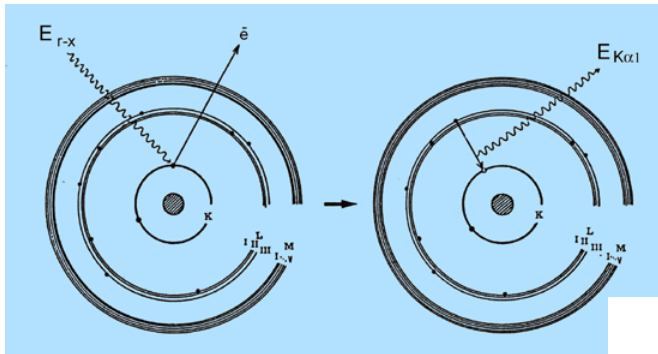
Espectre d'emissió de raigs X

Quan un electró s'accelera en un camp elèctric (V) incrementa la seua energia cinètica una quantitat directament proporcional al voltatge "eV".

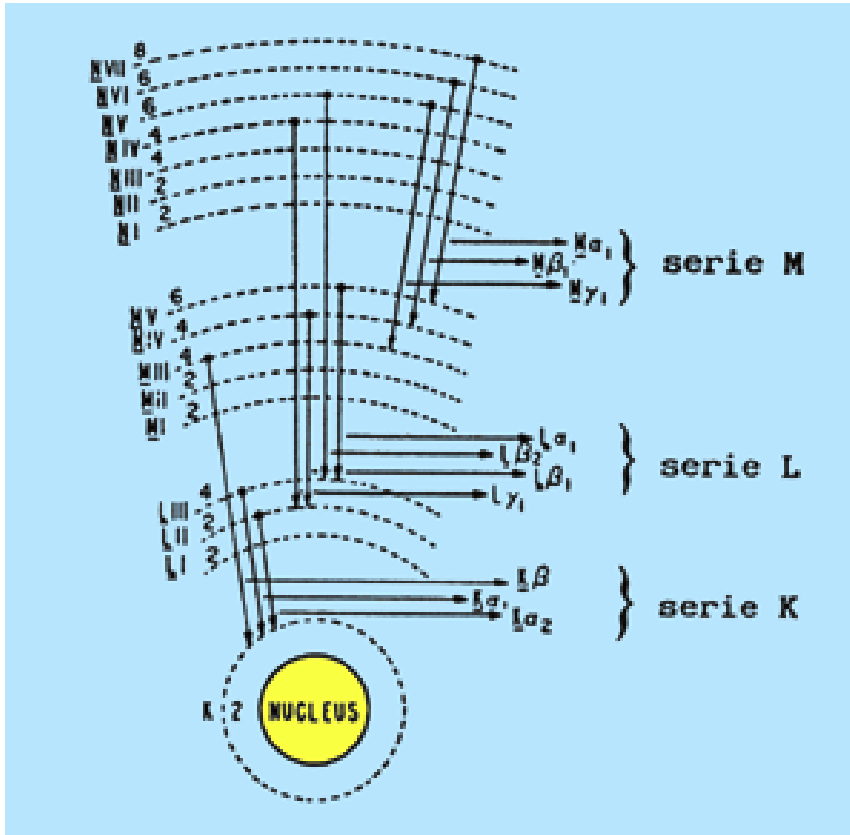
$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda}$$

$$E_{\lambda=1\text{\AA}} = 12398.4 \text{ eV/fotó}$$

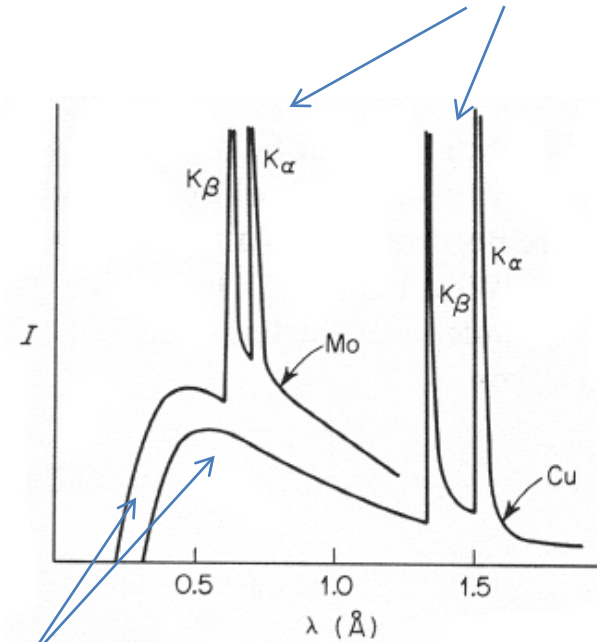
$$E_{\lambda=1\text{\AA}} \gg IE \Rightarrow \text{Radiació ionitzant}$$



Espectre d'emissió de raigs X



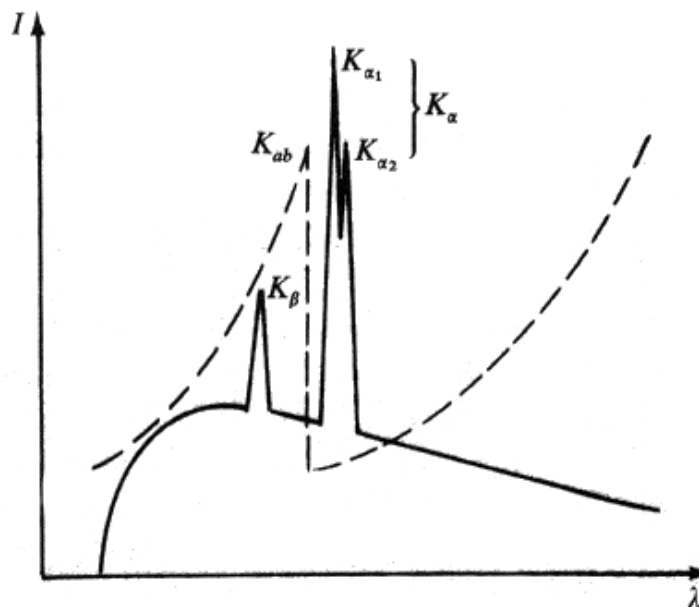
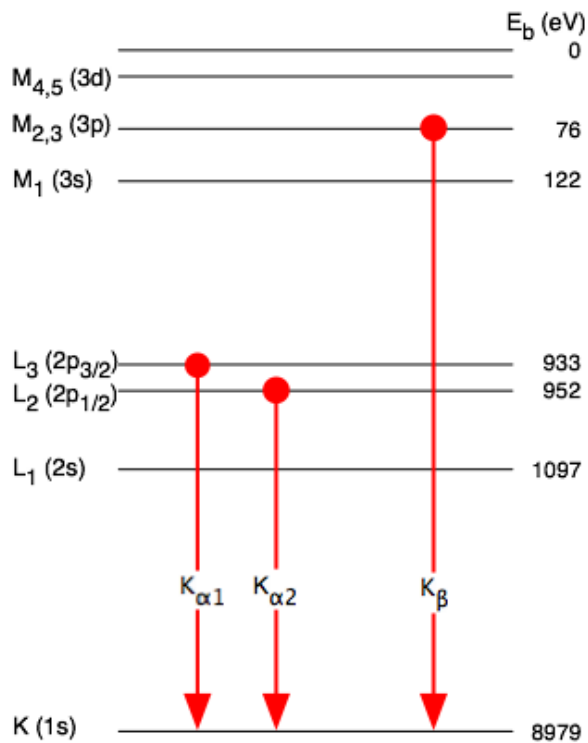
Radiació característica



Radiació contínua

Espectres d'emissió de R-X del Mo i del Cu.

Radiació característica del Cu

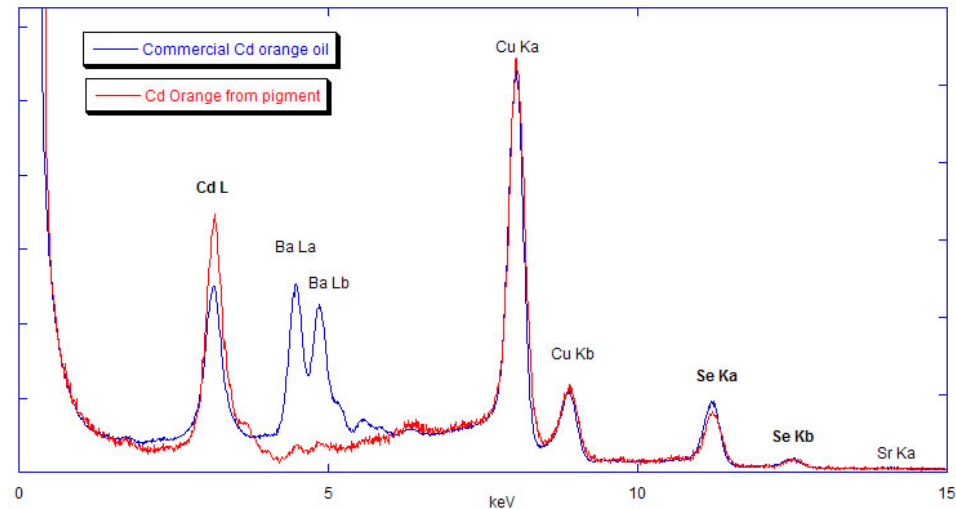
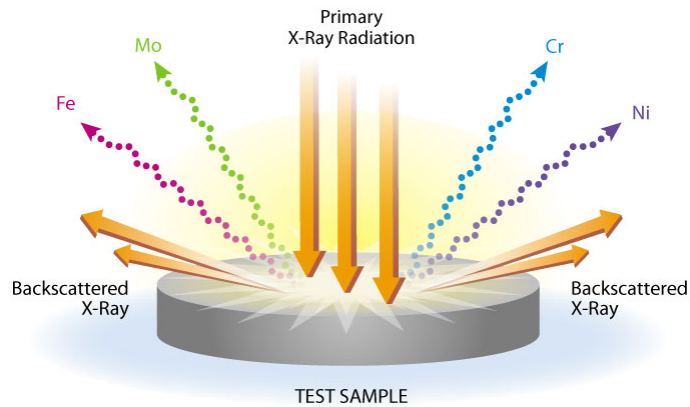
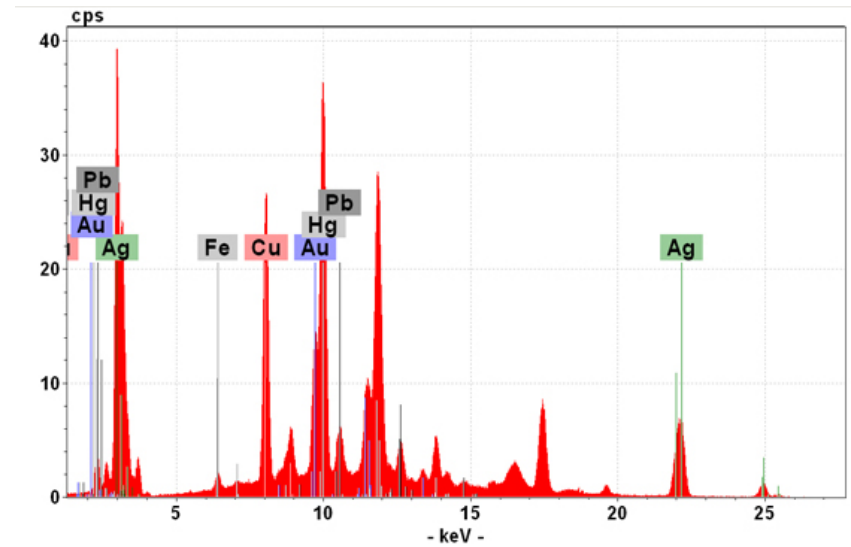
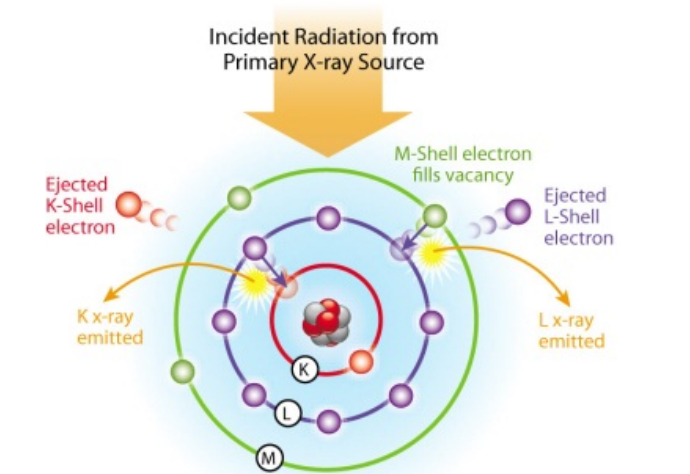


Material de l'ànode: Cu
 K-Alpha1 [Å] 1.54060
 K-Alpha2 [Å] 1.54443
 K-Beta [Å] 1.39225
 K-A2 / K-A1 Ràtio 0.50000

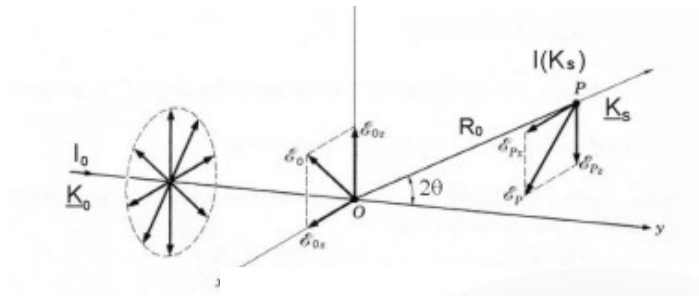
Als equips de laboratori s'utilitza normalment l'ànode de Cu.

Les emissions més intenses són **$K_{\alpha 1}$ i $K_{\alpha 2}$** . Solament els equips amb molta resolució poden diferenciar aquests dos pics. En difracció és bastant comú utilitzar el valor mitjà de $K_{\alpha} = 1.5418 \text{ \AA}$ (no és la mitjana aritmètica).

Anàlisi “química” per fluorescència de R-X



Difracció



Model de dispersió de Thomson

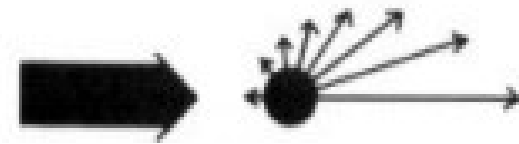
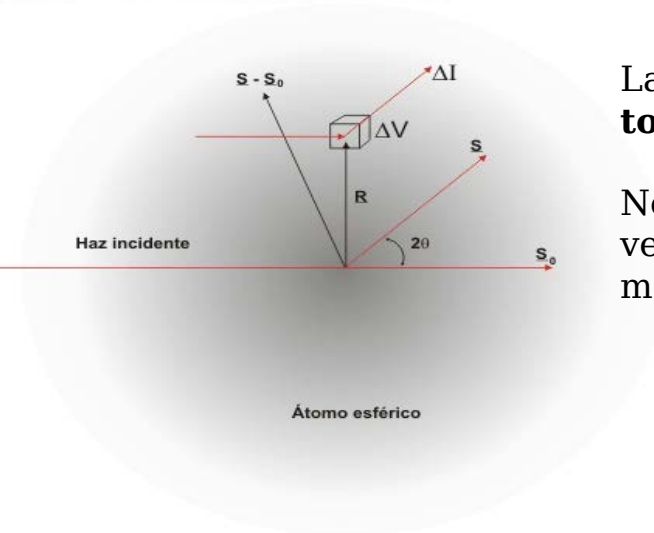
La dispersió per a un àtom es produeix **amb tots els seus electrons (Z)**.

No obstant això, un àtom només dispersa Z vegades en la direcció dels raigs X incidents, mentre que decreix a mesura que augmenta θ .

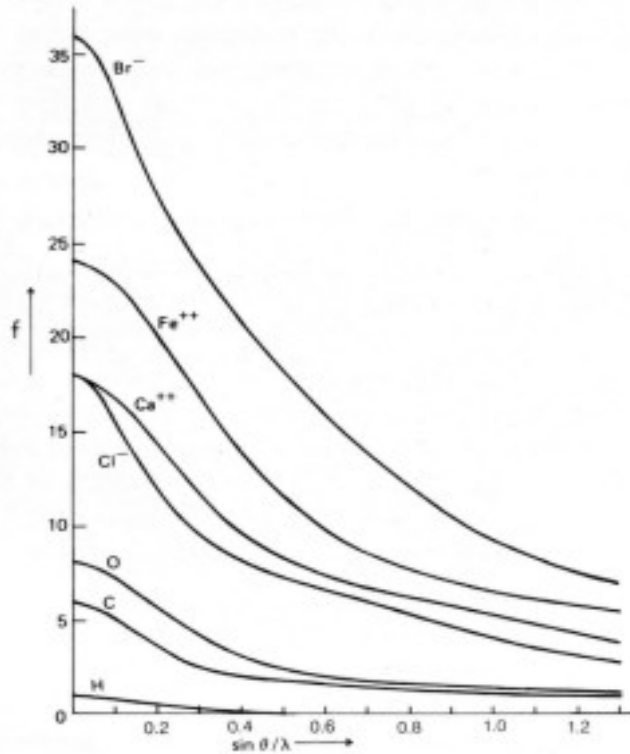


Joseph John Thomson

Premi Nobel de Física
1906

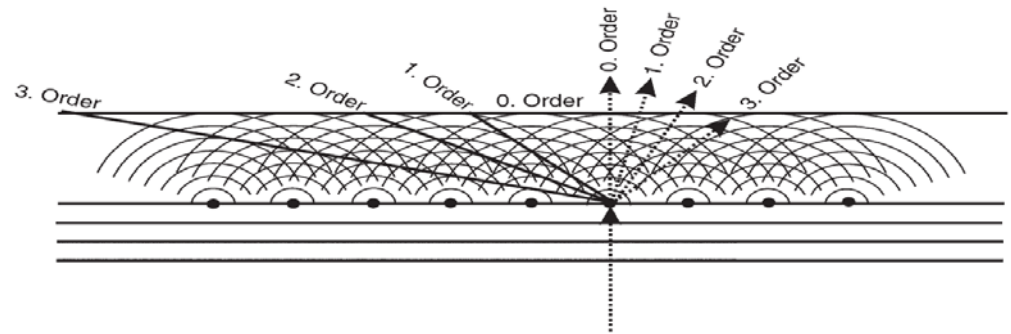


Factor de dispersió atòmic



$$f(\mathbf{s}) = \int_{-\infty}^{\infty} \rho(\mathbf{r}) e^{2\pi i(\mathbf{r} \cdot \mathbf{s})} d\mathbf{r} = f(s)$$

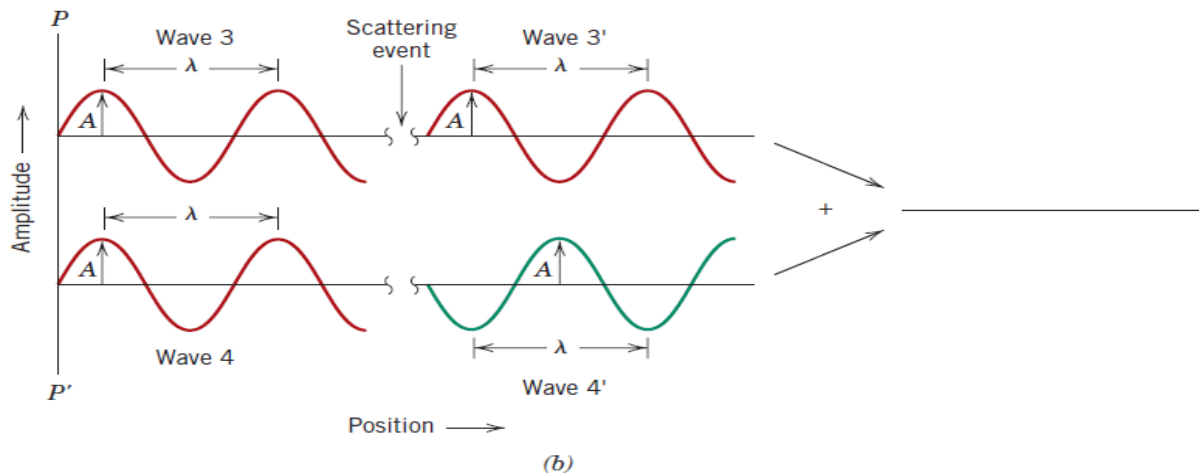
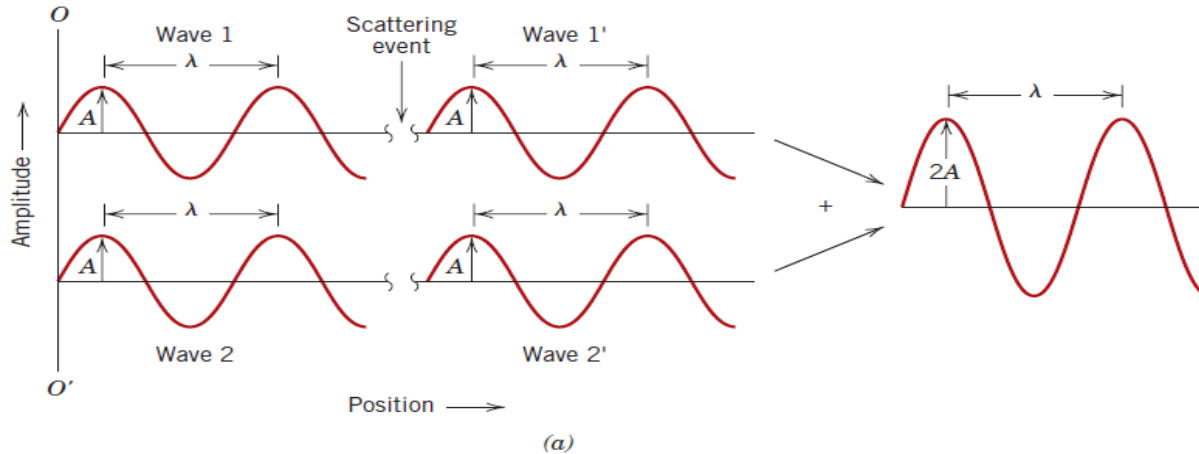
$$|\mathbf{s}| = s = \frac{\sin(\theta)}{\lambda}$$



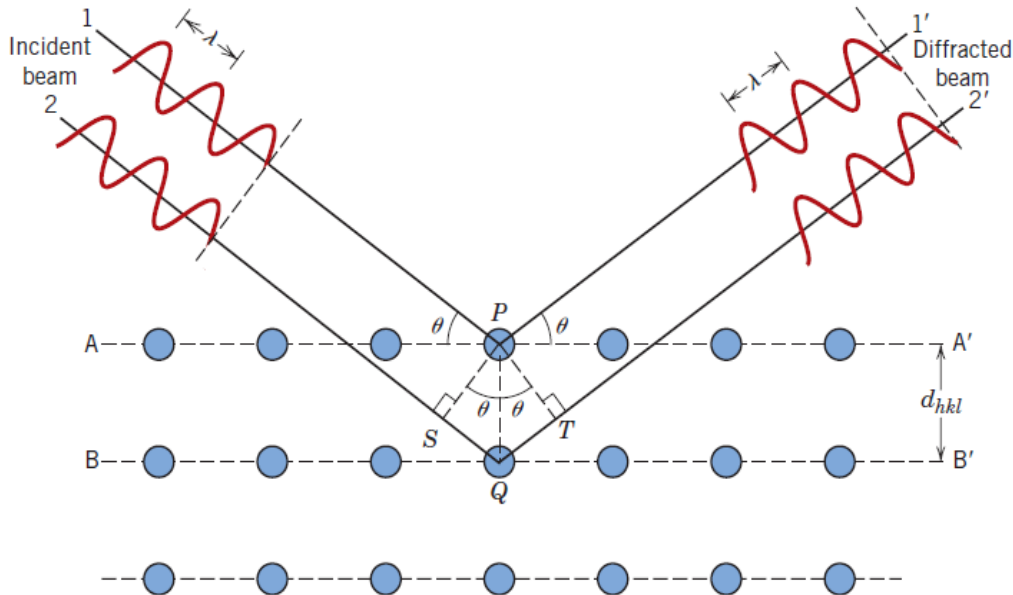
Difracció de raigs X: interferències constructives i destructives

Abans

Després



Llei de Bragg



λ
nm pel *anticàtode de Cu).

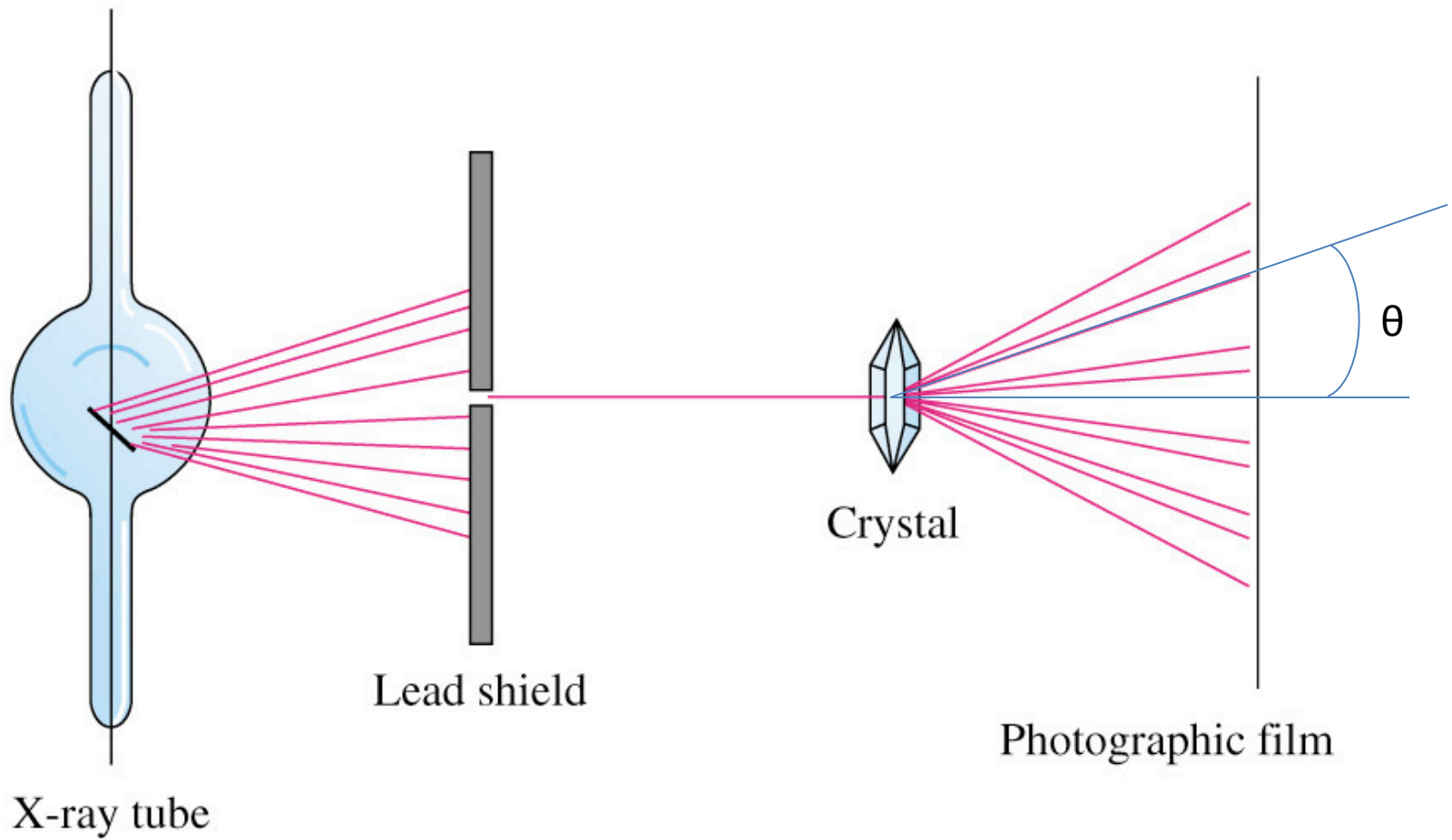
$$n\lambda = \overline{SQ} + \overline{QT}$$

$$n\lambda = d_{hkl} \sin(\theta) + d_{hkl} \sin(\theta)$$

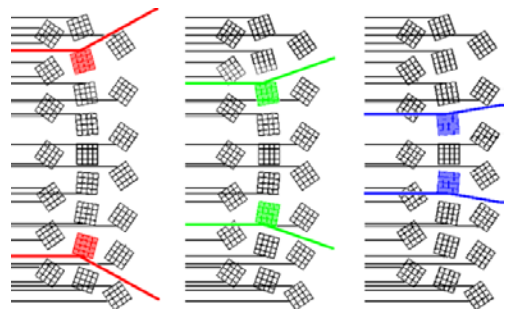
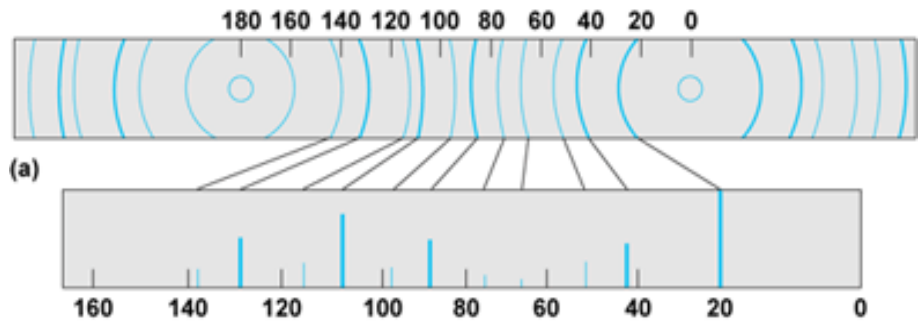
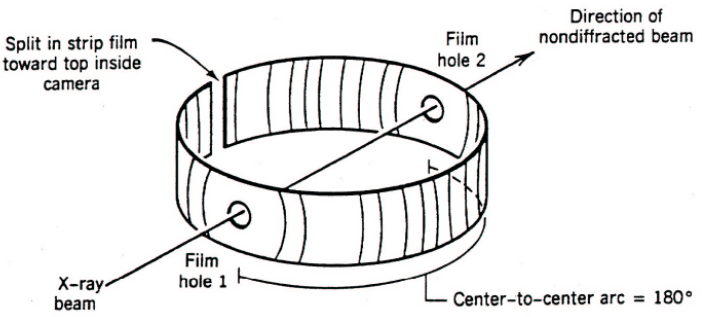
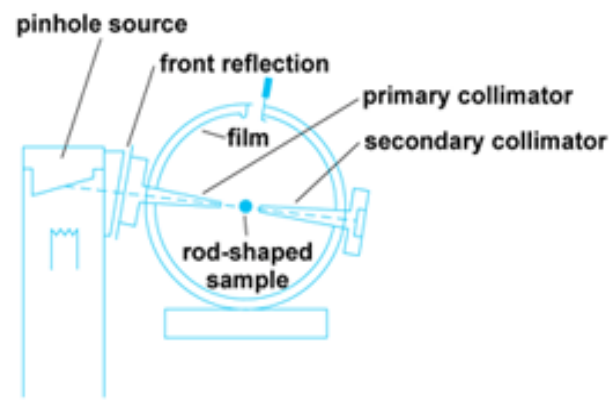
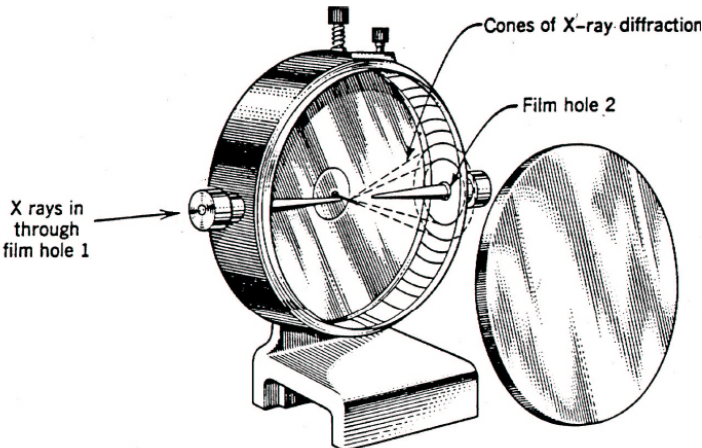
$$n\lambda = 2 \cdot d_{hkl} \sin(\theta)$$

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$$

Difracció

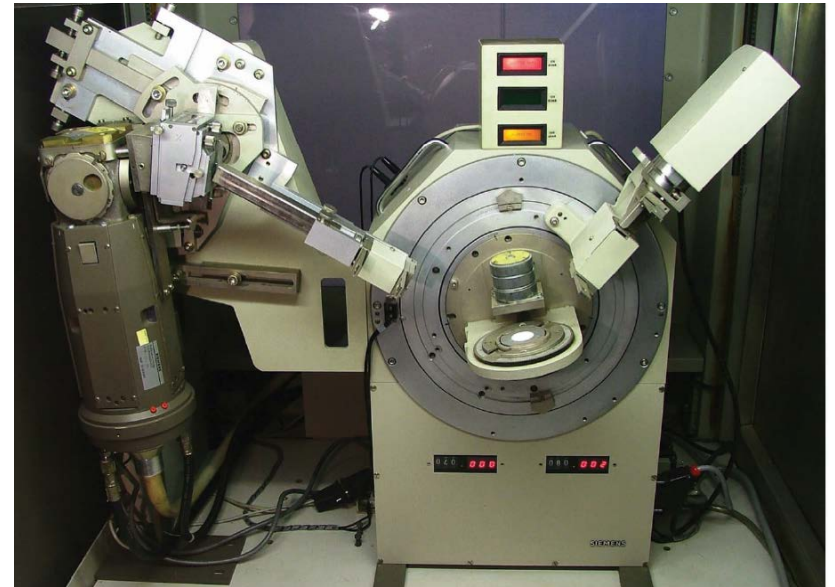
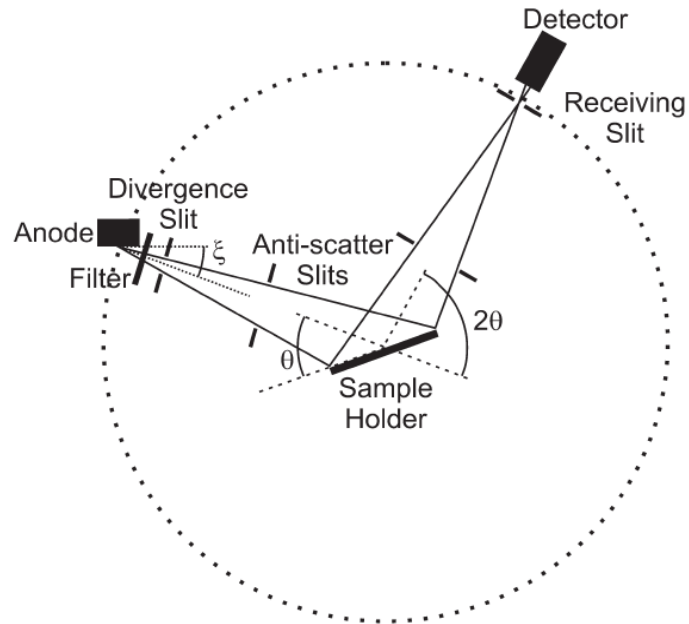


Càmera de difracció de pols Debye-Scherrer

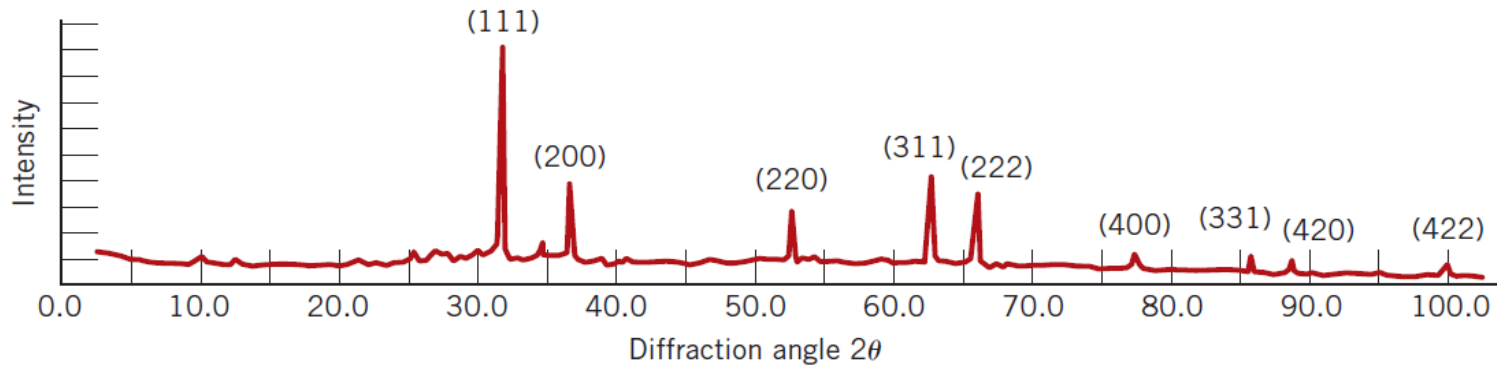


Aspecte real d'un film de Debye-Scherrer

Difractòmetre de pols amb geometria Bragg-Brentano

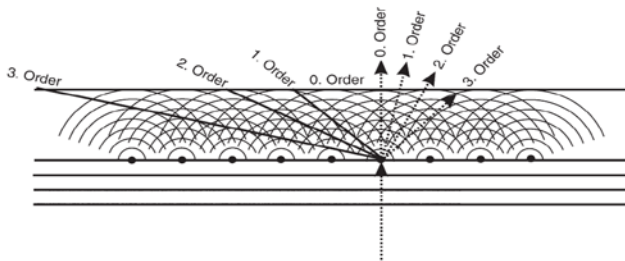


Espectre de difracció de raigs X



α, β, γ).

Mitjançant un tractament matemàtic de les intensitats dels màxims de difracció es pot determinar el mapa de densitat electrònica a l'interior de la cel·la unitat i per tant la posició dels àtoms.



Informació d'un difractograma de pols

Difractograma

Fons

- Estructura local
- Fracció amorfa
- Dinàmica reticular

Pics

Posició

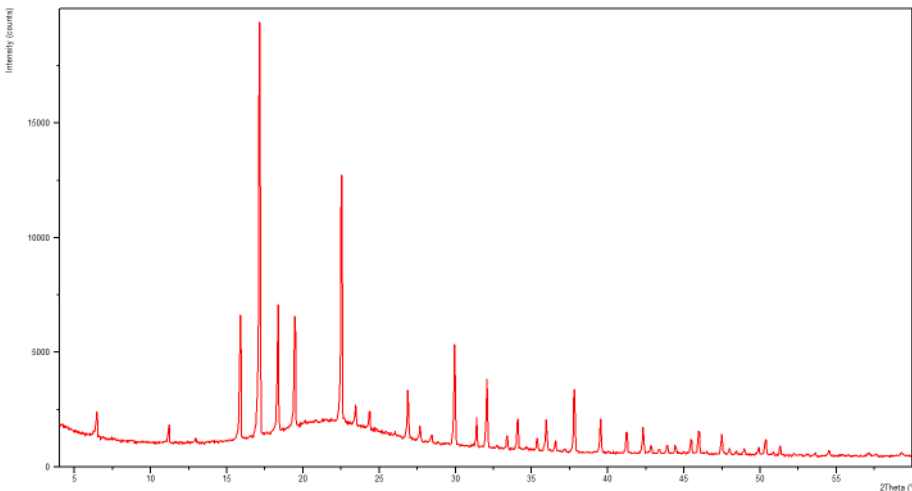
- Paràmetres reticulars
- Grup espacial
- Anàlisi de microtensions
- Anàlisi de fases

Intensitat

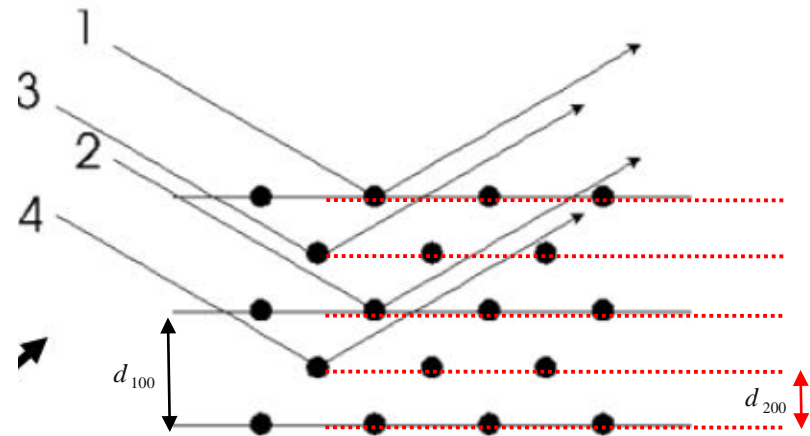
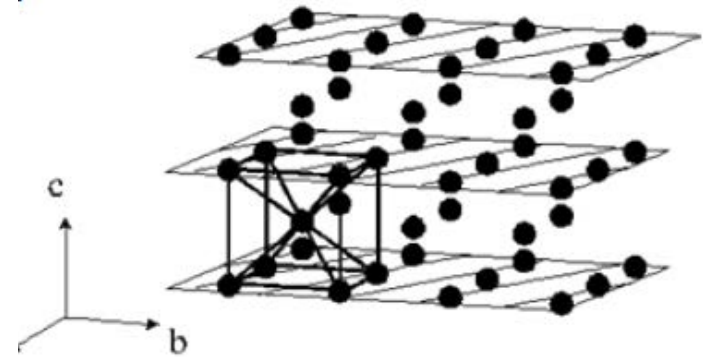
- Estructura cristal·lina:
- Posicions atòmiques
 - Factors d'ocupació
 - Textura

Perfil

- Amplària instrumental
- Mida "cristal·lit"
- Microtensions



Extincions sistemàtiques



$$k + k + l = 2n + 1$$

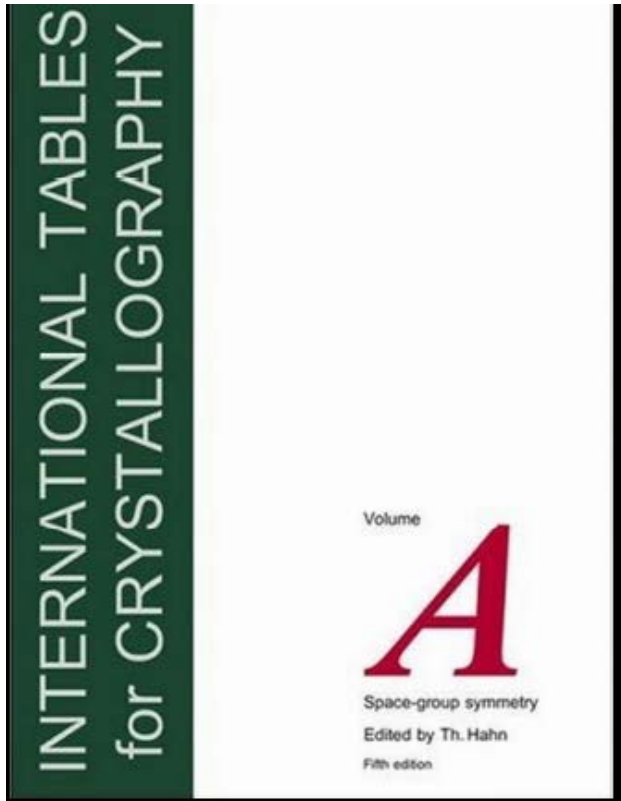
$$k + k + l = 2n$$

Extincions sistemàtiques (II)

Table 3.2 Relationship between Bravais lattice and reflections

Crystal type	Bravais Lattice type	Reflections possible present	Reflections necessarily absent
Simple	Primitive	Any h, k, l	None
Body-centered	Body-centered	$h + k + l$ even	$h + k + l$ odd
Face-centered	Face-centered	h, k and l unmixed	h, k and l unmixed
Diamond cubic	Face-centered cubic	As fcc, but if all even and $h + k + l \neq 4N$; then absent	h, k and l mixed and if all even and $h + k + l \neq 4N$
Base-centered	Base-centered	h and k both even or both odd* $h + 2k = 3N$ with l even	h and k mixed*
Hexagonal close-packed	Hexagonal	$h + 2k = 3N \pm 1$ with l odd $h + 2k = 3N \pm 1$ with l even	$h + 2k = 3N$ with l odd

* These relationships apply to a cell centered on the C face. If reflections are present only when h and k are unmixed, or when k and l are unmixed, then the cell is centered on the B or A face, respectively.



Tota la informació dels 230 grups espacials de simetria es troba en les taules internacionals de cristal·lografia.

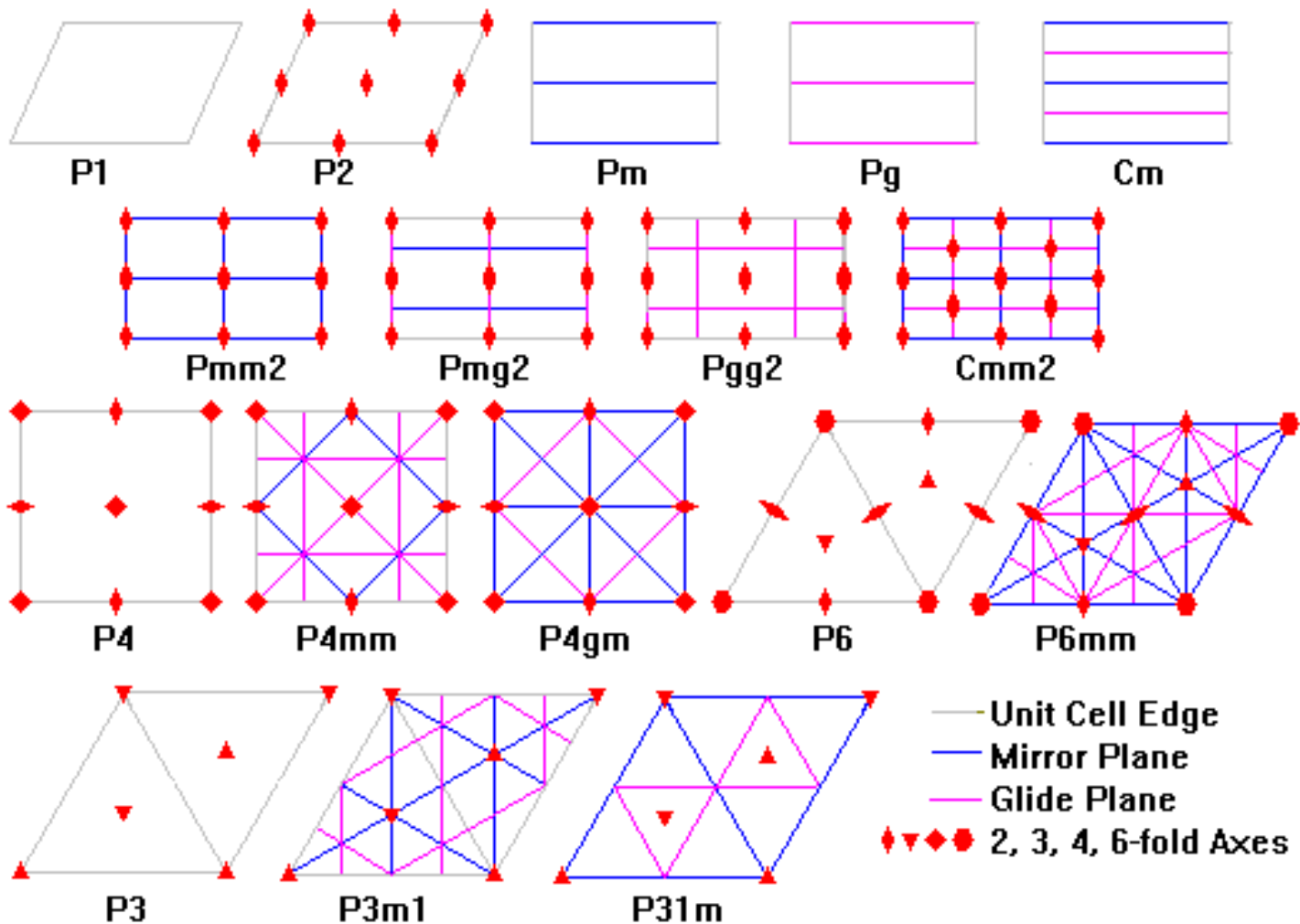
Es detallen totes les operacions de simetria de cadascun dels grups espacials, així com les condicions de reflexió.

<http://drxp.info/>

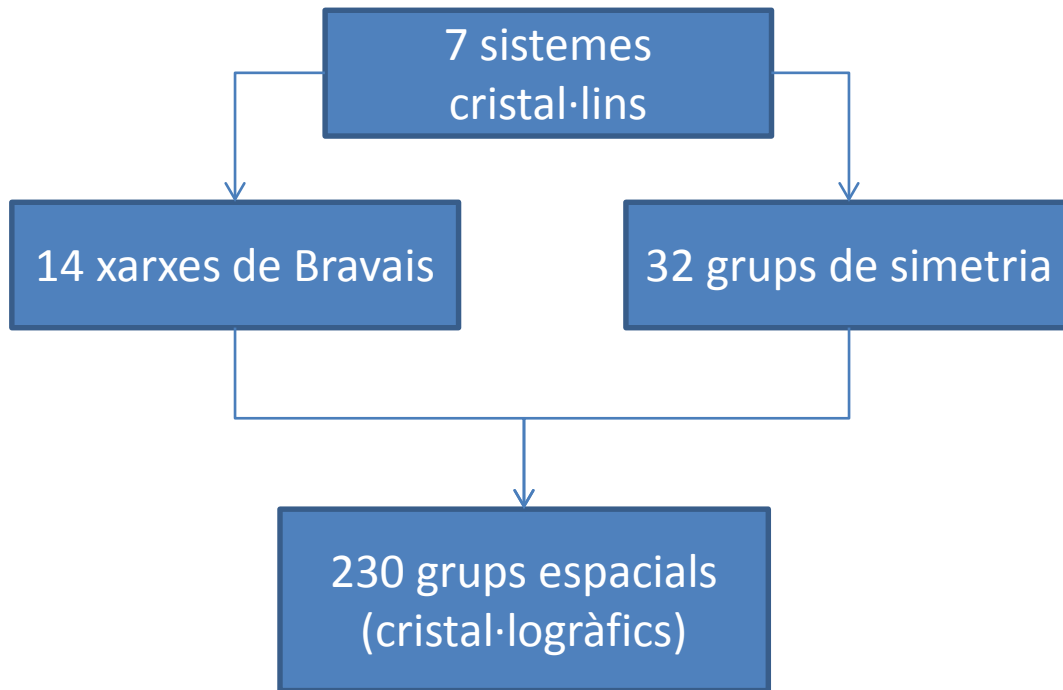
Bilbao crystallographic server: <http://www.cryst.ehu.es/>

Base de dades estructural: <http://icsd.fiz-karlsruhe.de>

Els 17 grups espacials “plans”



Simetria en tres dimensions



Informació que es pot obtenir de les taules internacionals de cristal·lografia (“The International Tables for Crystallography”, vol. A).

- Símbol de Herman-Mauguin (HM).
- Grup puntual (HM, Schoenflies).
- Elements de simetria del cristall (tipus i ubicació).
- Multiplicitat de Wyckoff i simetria de les posicions.
- Posicions generals i especials.
- Condicions d’extinció de difracció de raigs X.
- Possibles grups i subgrups.

Símbols de Herman – Mauguin

Els símbols de H-Mauguin es deriven del tipus de cel·la unitat (xarxa de Bravais) i de les operacions de simetria presents en el cristall.

La primera lletra representa el tipus de xarxa de Bravais:

- P – Primitive
- I – Body centered
- F – Face centered
- C – C-centered
- B – B-centered
- A – A-centered

Sistema	Direccions de simetria		
	Primària	Secundària	Terciària
Triclínic	Cap		
Monoclínic	[010]		
Ortoròmbic	[100]	[010]	[001]
Tetragonal	[001]	[100]/[010]	[110]
Hexagonal/ Trigonal	[001]	[100]/[010]	[120]/[1(-1)0]
Cúbic	[100]/[010]/ [001]	[111]	[110]

En la notació d'H-M s'especifiquen els elements principals de simetria de cada direcció.

En la notació "curta" s'eliminen les operacions identitat i se suprimeixen referències a eixos que poden derivar-se de la resta d'elements de simetria.

Notació H-M

- C 1 2/m 1
- P 2₁ 2₁ 2
- P 2/m 2/n 2₁/a
- I 4₁/a 2/m 2/d
- P 6₃/m 2/m 2/c
- F 4/m 3 2/m

Notació simplificada

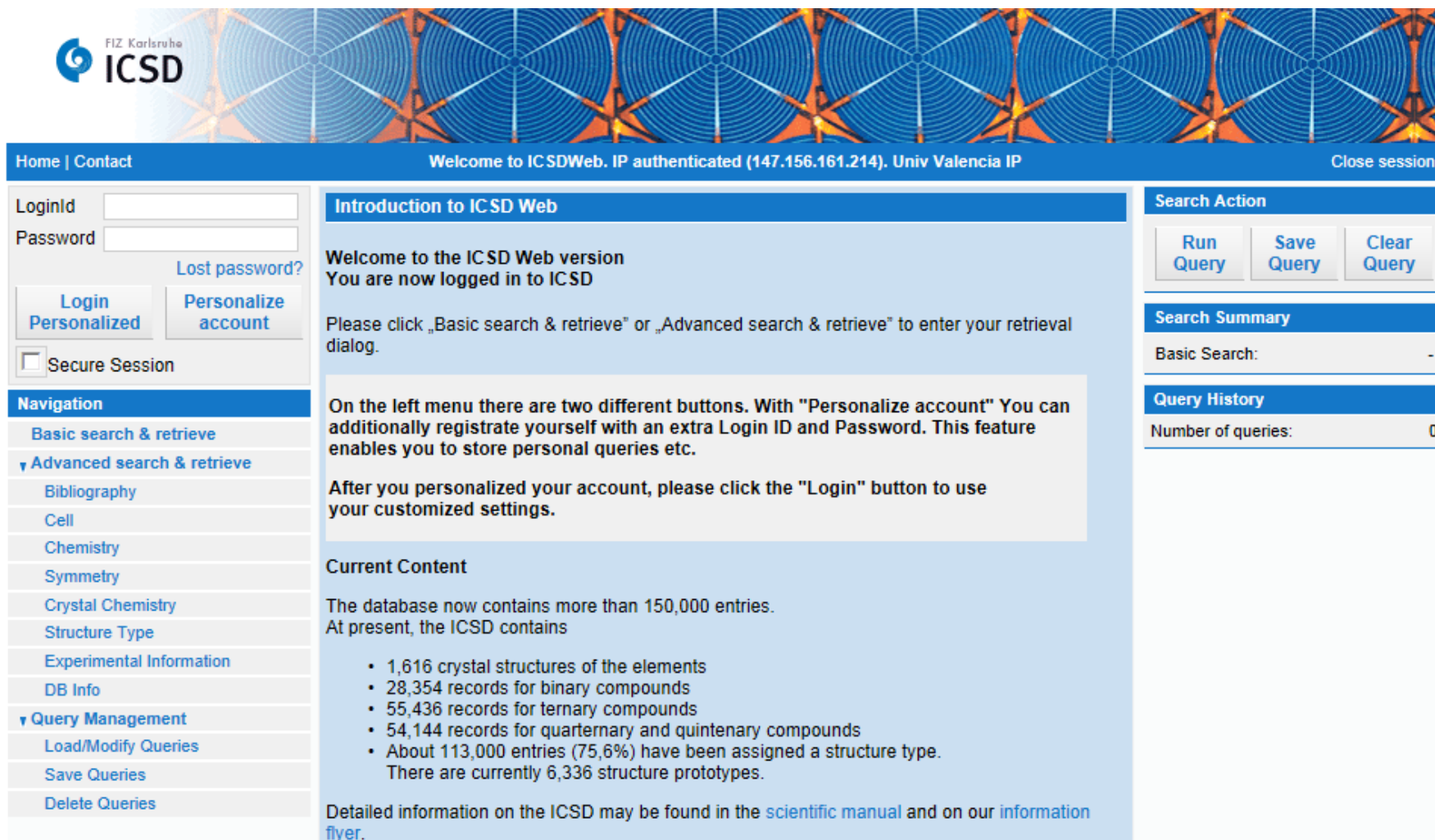
- C2/m
- P2₁2₁2
- Pmna
- I4₁/amd
- P6₃/mmc
- Fm3m

Sistemes cristal·lins i símbols H-M

Tots els símbols de HM comencen per la lletra identificativa del tipus de reticle més bravais. A mes tenim, segons el sistema:

- **Cúbic** - L'element secundari de simetria sempre és un eix ternari "3". x ternari "3"
 - (p.ex. Ia3, Pm3m, Fd3m)
- **Tetragoní** - L'element primari és un eix d'ordre d'ordre 4 : 4, 4₁, 4₂ or 4₃
 - (p.ex. P4₁2₁2, I4/m, P4/mcc)
- **Hexagoní** - L'element primari és un eix d'ordre l'ordre 6: 6, 6₁, 6₂, 6₃, 6₄ or 6₅
 - (p.ex. P6mm, P6₃/mcm)
- **Trigonal** - L'element primari és un eix d'ordre l'ordre 3: 3, 3₁ or 3₂
 - (p.ex. P31m, R3, R3c, P312)
- **Ortoròmbic** - Els tres elements de simetria són plans o eixos.
 - (p.ex. . Pnma, Cmc2₁, Pnc2)
- **Monoclínic** Eix binari o un pla.
 - (p.ex. Cc, P2, P2₁/n)
- **Triclínic** -1 o $\bar{1}$
 - (P1, P $\bar{1}$)

Base de dades estructural <http://icsd.fiz-karlsruhe.de>



FIZ Karlsruhe ICSD

Home | Contact Welcome to ICSDWeb. IP authenticated (147.156.161.214). Univ Valencia IP Close session

LoginId:
Password: [Lost password?](#)

Secure Session

Navigation

- Basic search & retrieve
- ▼ Advanced search & retrieve
 - Bibliography
 - Cell
 - Chemistry
 - Symmetry
 - Crystal Chemistry
 - Structure Type
 - Experimental Information
 - DB Info
- ▼ Query Management
 - Load/Modify Queries
 - Save Queries
 - Delete Queries

Introduction to ICSD Web

Welcome to the ICSD Web version
You are now logged in to ICSD

Please click „Basic search & retrieve” or „Advanced search & retrieve” to enter your retrieval dialog.

On the left menu there are two different buttons. With "Personalize account" You can additionally registrate yourself with an extra Login ID and Password. This feature enables you to store personal queries etc.

After you personalized your account, please click the "Login" button to use your customized settings.

Current Content

The database now contains more than 150,000 entries.
At present, the ICSD contains

- 1,616 crystal structures of the elements
- 28,354 records for binary compounds
- 55,436 records for ternary compounds
- 54,144 records for quaternary and quinary compounds
- About 113,000 entries (75,6%) have been assigned a structure type.

There are currently 6,336 structure prototypes.

Detailed information on the ICSD may be found in the [scientific manual](#) and on our [information flyer](#).

Search Action

Search Summary

Basic Search: -

Query History

Number of queries: 0

LoginId
 Password
[Lost password?](#)

Login
Personalized

Personalize
account

Secure Session

Navigation

Basic search & retrieve

Advanced search & retrieve

Bibliography

Cell

Chemistry

Symmetry

Crystal Chemistry

Structure Type

Experimental Information

DB Info

Query Management

Load/Modify Queries

Save Queries


Delete Queries


Search Chemistry Quick Search mode i


Switch to [Visual Search mode](#)

Composition Number of Elements
 e.g. Na Cl

Structural Formula
 e.g. Pb (W O4)

Chemical Name 

Mineral Name 
 e.g. Adamite

Mineral Group 
 e.g. Pyroxene

ANX Formula Number of Formula
 Cryst. Comp. Units

AB Formula
 Chem. Comp.

[Clear Chemistry Search](#)

[Count Chemistry Search](#)

Search Action

Last
Form

Save
Query

Clear
Query

Search Summary

Bibliography:	-
Cell:	-
Chemistry:	7
Symmetry:	-
Crystal Chemistry:	-
Structure Types:	-
Experimental Info:	-
DB Info:	-
Combined Results:	7

Query History

Number of queries: 1

[Clear Query History](#)

2012-09-27T12:43 CHEM	7
--------------------------	---

Summary Collection Code 44757

Struct. formula	Na	Author	Barrett, C.S.
Space Group	I m -3 m(229)	Title of Article	X-ray study of the alkali metals at low temperatures
Unit Cell	4.235(2) 4.235 4.235 90. 90. 90.	Reference	Acta Crystallographica (1,1948-23,1967) (1956) 9, p671-p677
Cell Volume	75.96 Å ³ Formula Units per Cell 2	Warnings & Comments	2 Warnings / 1 Comments
Temperature	78 K Pressure atmospheric		
PDF-numbers	01-089-4081 22-948 R-value		
Remark	<input type="text"/>		

Details

Expand All Collapse All

- ▶ Visualization
- ▶ Chemistry
- ▶ Published Crystal Structure Data
- ▼ Standardized Crystal Structure Data

Cell Parameters	4.2350 4.2350 4.2350 90.000 90.000 90.000					
Volume	75.96	Formula Units per Cell	2	Calc. Dens.	1.01	
Space Group	I m -3 m(229)	Pearson Symbol	cI2			
Crystal System	cubic	Crystal Class	m-3m	Laue Class	m-3m	
Wyckoff Sequence	a					
Axis Ratios	a/b	1.0000	b/c	1.0000	c/a	1.0000
Transformation Method	Tidy					
Transformation Info	<input type="text"/>					
Remark	<input type="text"/>					

EL	Lbl	OxState	WyckSymb	X	Y	Z	TF	SOF
Na	1	+0.00	2a	0.0000	0.0000	0.0000		

Top

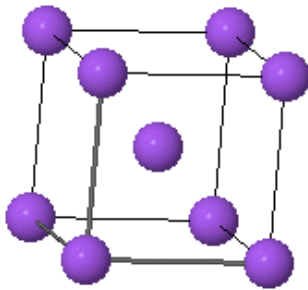
- ▶ Distances & Angles
- ▶ Bibliography
- ▶ Experimental Information
- ▶ Warnings & Comments
- ▶ Compare Published & Standardized Structure

Estructura cristalina del Na (BCC)

Visualization

Published Crystal Structure

Na - 1956 Barrett C.S.
 $I m \bar{3} m$
 $a = 4,235 \text{ \AA}$
 $b = 4,235 \text{ \AA}$
 $c = 4,235 \text{ \AA}$
 $\alpha = 90,0^\circ$
 $\beta = 90,0^\circ$
 $\gamma = 90,0^\circ$

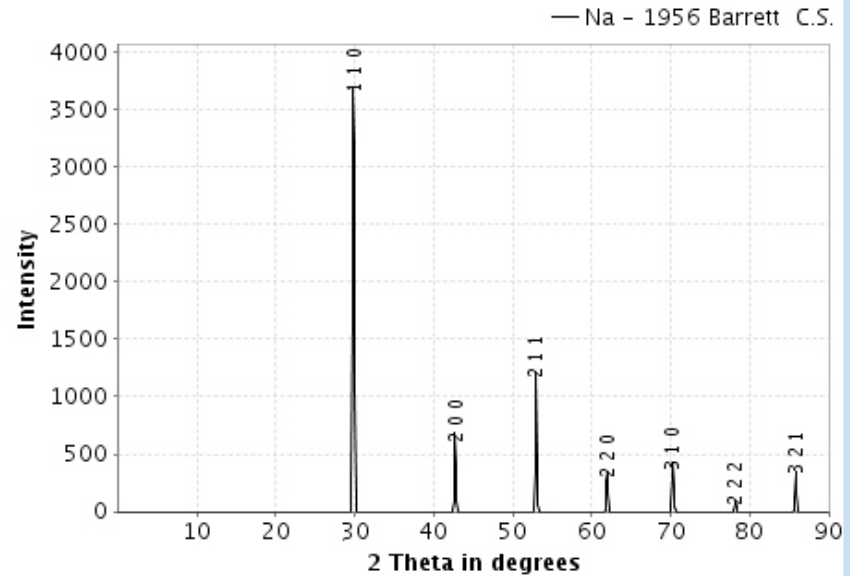


ICSD

Jmol

Display in Window

Powder Pattern of ICSD Coll.Code: 44757



Display in Window

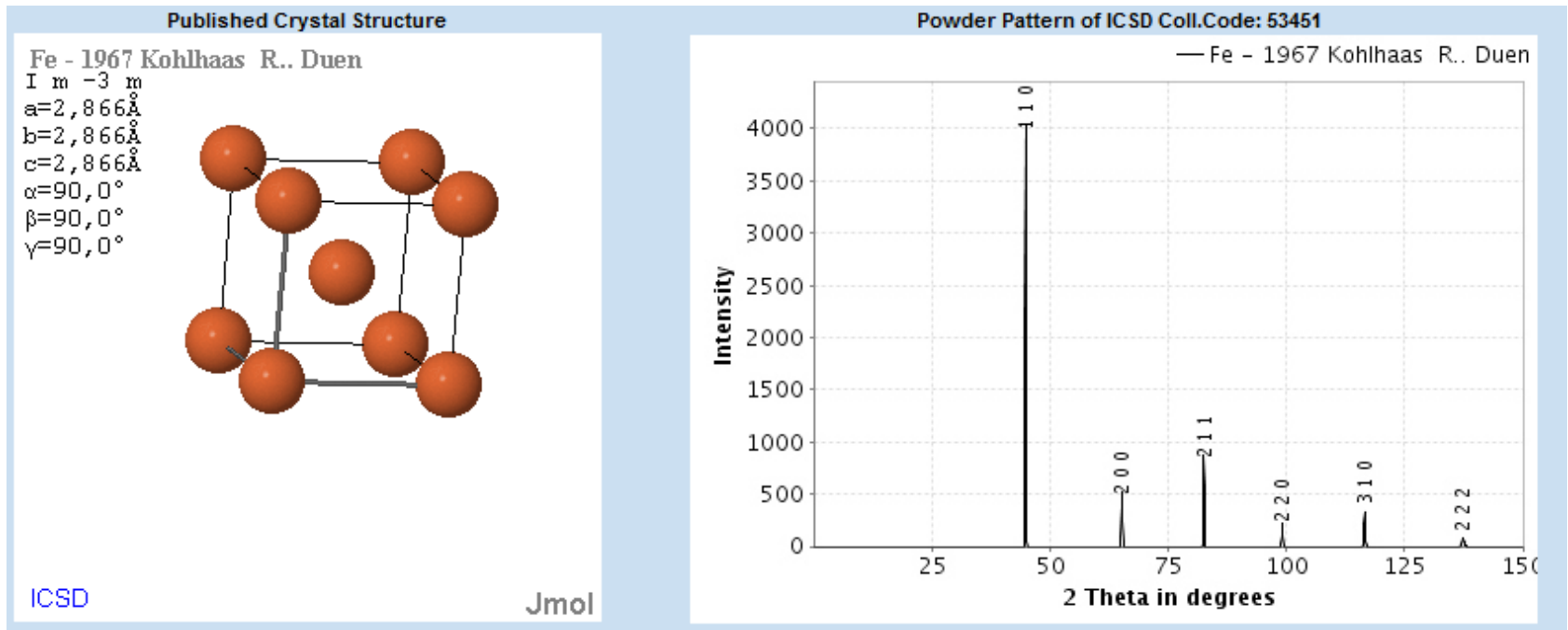
Export as x-y data

Export as table

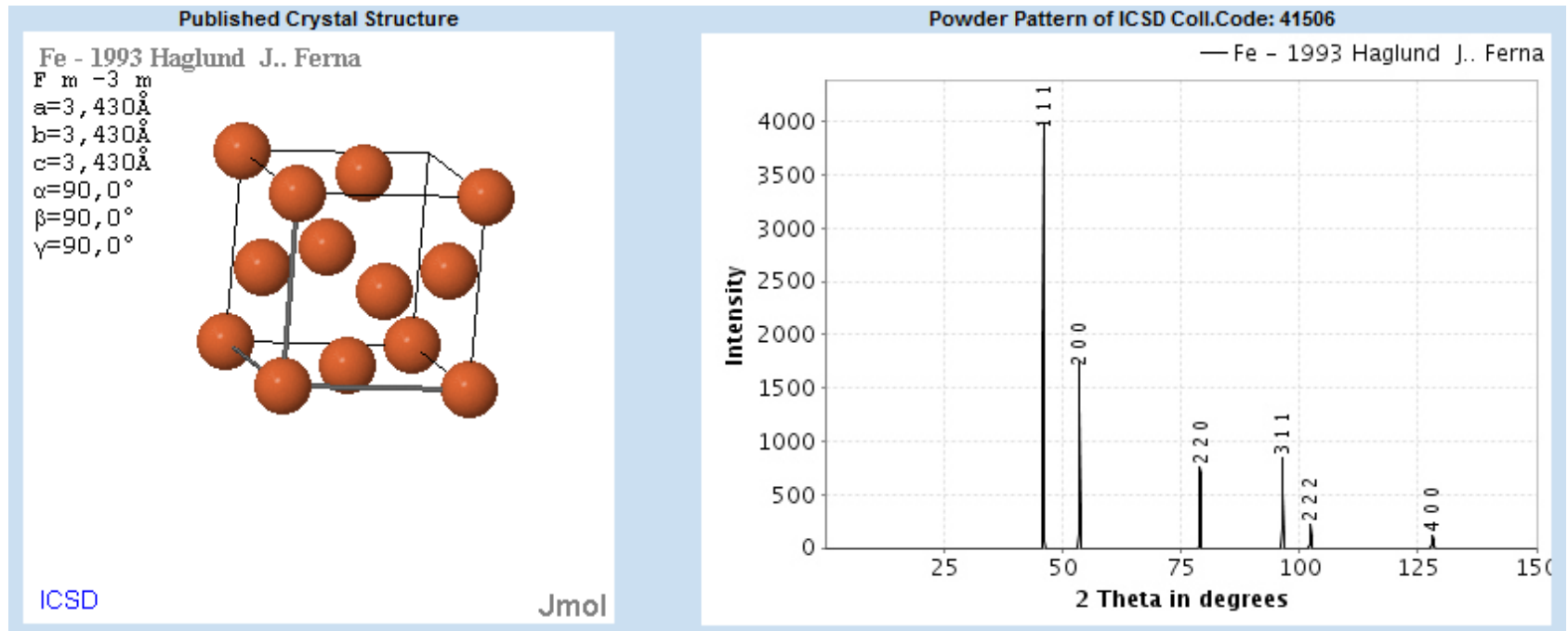
Show as PDF

H	K	L	2THETA	D-VALUE	MULT	INTENSITY
1	1	0	29.84	29.946	12	1000.0
2	0	0	42.70	21.175	6	170.9
2	1	1	52.96	17.289	24	321.6
2	2	0	61.98	14.973	12	87.7
3	1	0	70.29	13.392	24	105.7
2	2	2	78.18	12.225	8	23.1
3	2	1	85.86	11.319	48	97.9

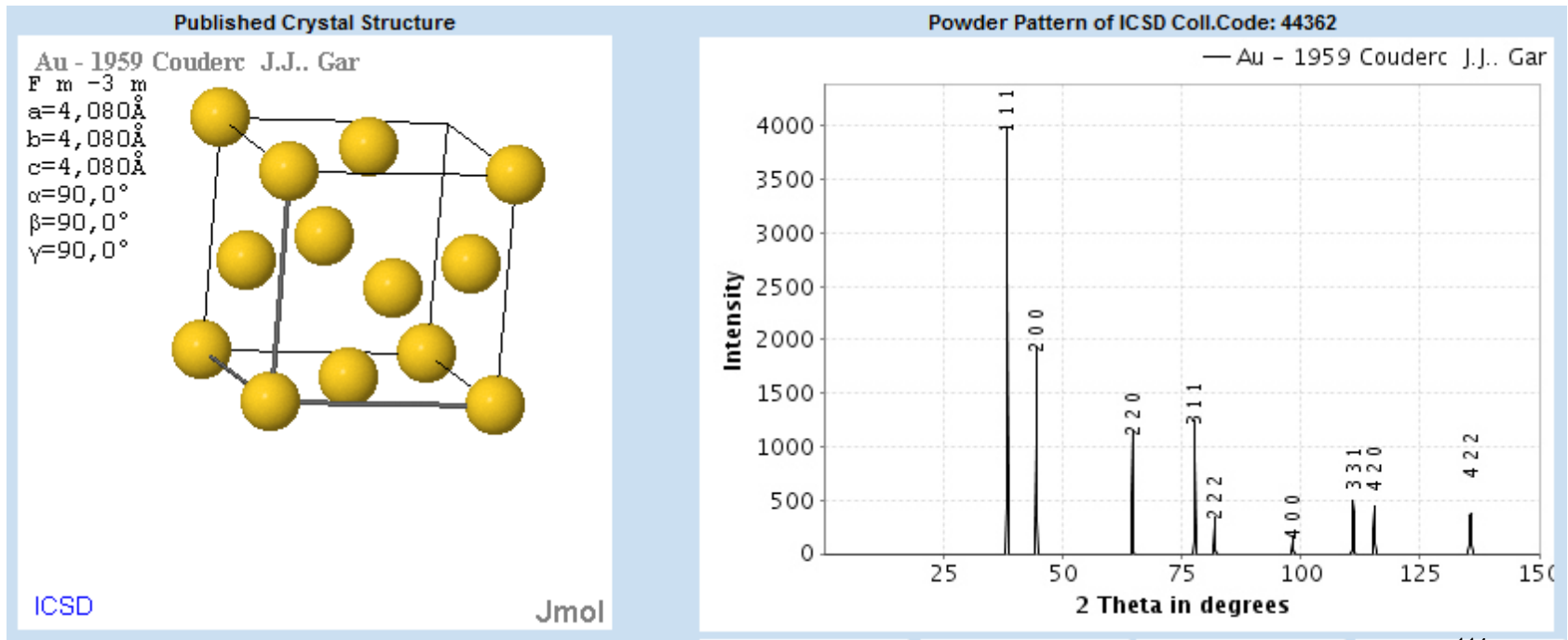
Difractograma Fe (BCC)



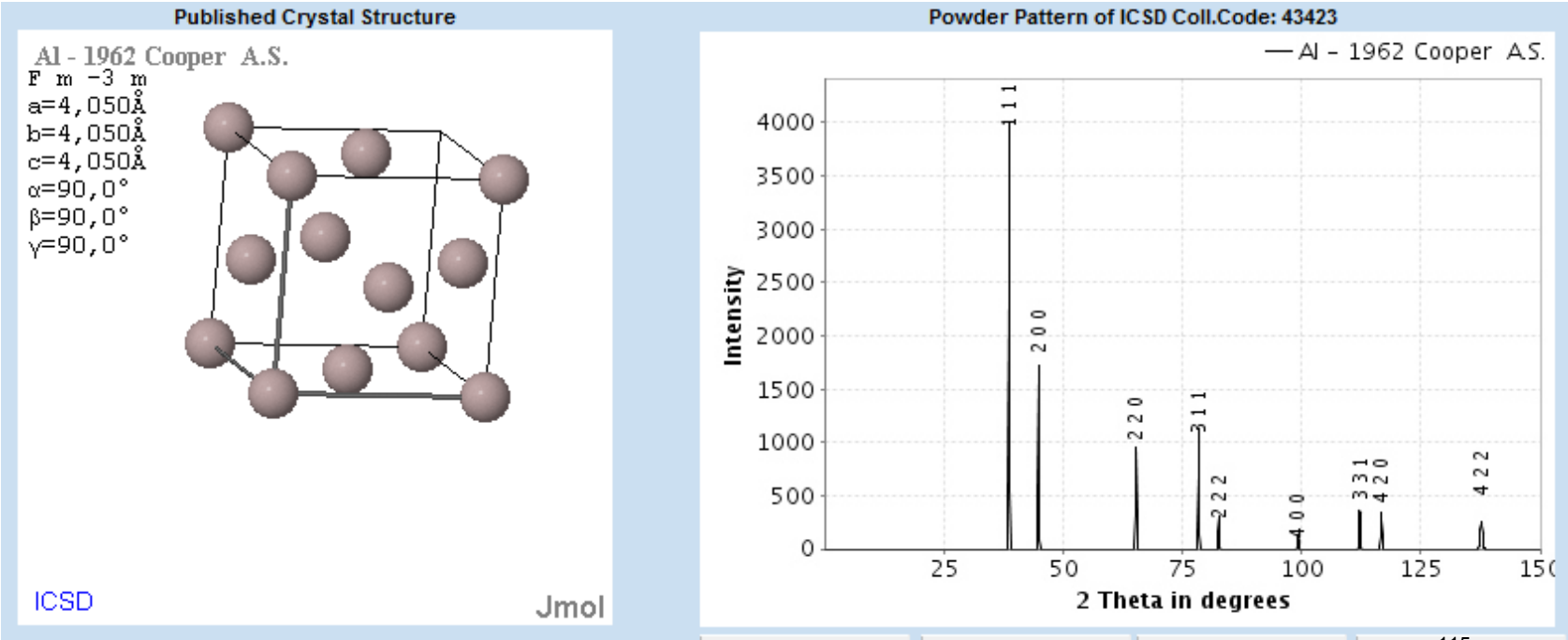
Difractograma Fe (FCC)



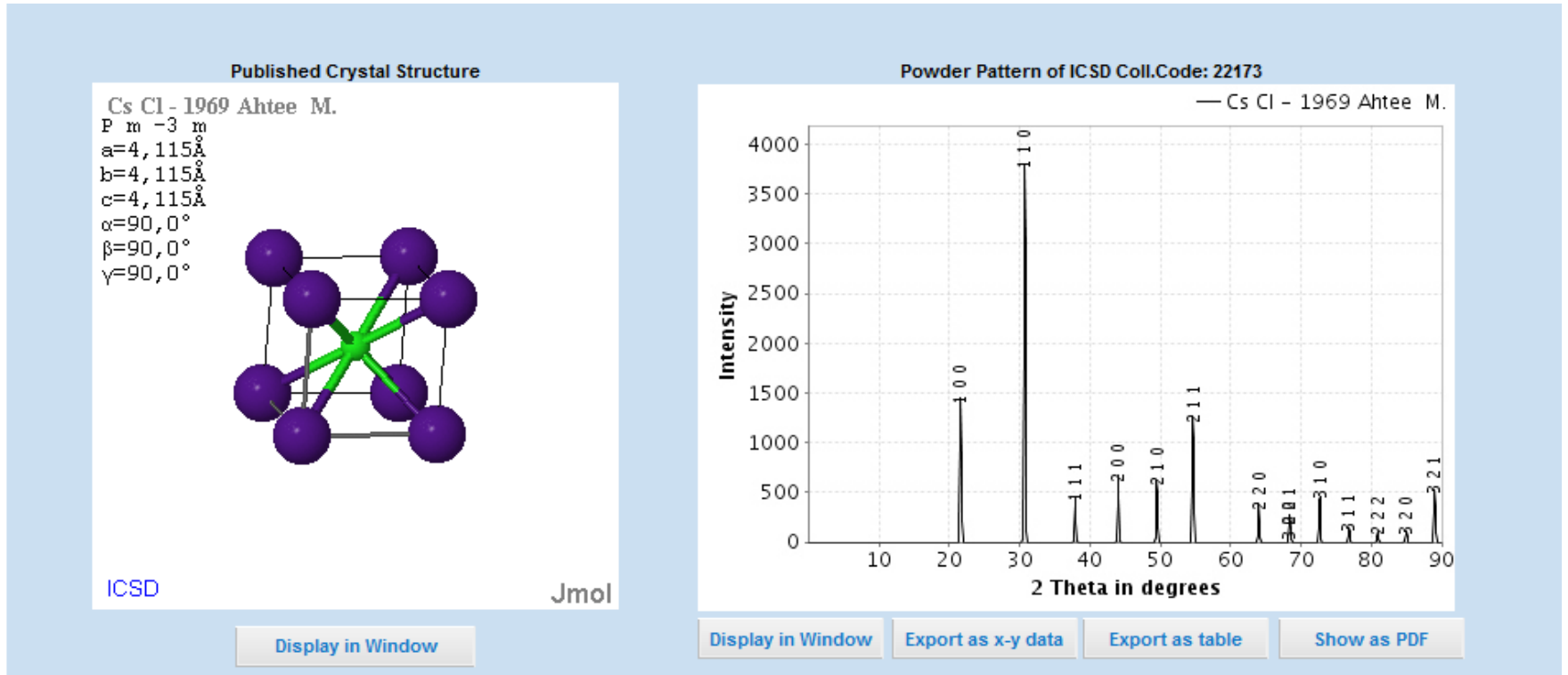
Difractograma Au (FCC)



Difractograma Al (FCC)



CsCl -



NO és una cel·la centrada!!

Taules internacionals de cristal·lografia

International Tables for Crystallography (2006). Vol. A, Space group 79, pp. 336–337.

$I4$

C_4^5

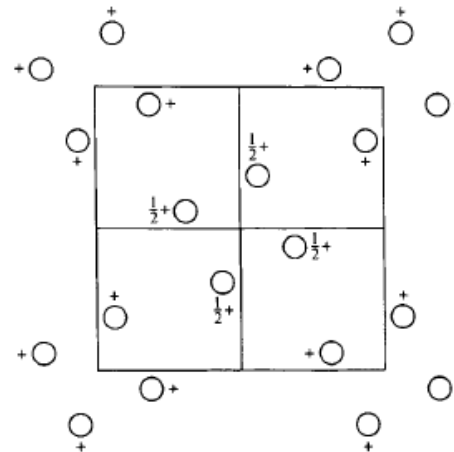
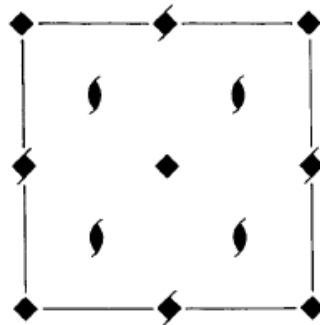
4

Tetragonal

No. 79

$I4$

Patterson symmetry $I4/m$



Origin on 4

Asymmetric unit $0 \leq x \leq \frac{1}{2}; 0 \leq y \leq \frac{1}{2}; 0 \leq z \leq \frac{1}{2}$

Symmetry operations

For $(0,0,0)+$ set

- (1) 1 (2) 2 $0,0,z$ (3) 4⁺ $0,0,z$ (4) 4⁻ $0,0,z$

For $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})+$ set

- (1) $t(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ (2) 2 $(0,0,\frac{1}{2})$ $\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, z$ (3) 4⁺ $(0,0,\frac{1}{2})$ $0, \frac{1}{2}, z$ (4) 4⁻ $(0,0,\frac{1}{2})$ $\frac{1}{2}, 0, z$

Generators selected (1); $t(1,0,0)$; $t(0,1,0)$; $t(0,0,1)$; $t(\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2})$; (2); (3)

Positions

Multiplicity,
Wyckoff letter,
Site symmetry

Coordinates

Reflection conditions

8 *c* 1 (1) x,y,z (2) \bar{x},\bar{y},z (3) \bar{y},x,z (4) y,\bar{x},z

General:

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

$$hk0 : h + k = 2n$$

$$0kl : k + l = 2n$$

$$hhl : l = 2n$$

$$00l : l = 2n$$

$$h00 : h = 2n$$

Special: as above, plus

4 *b* 2.. $0, \frac{1}{2}, z$ $\frac{1}{2}, 0, z$

$$hkl : l = 2n$$

2 *a* 4.. $0, 0, z$

no extra conditions

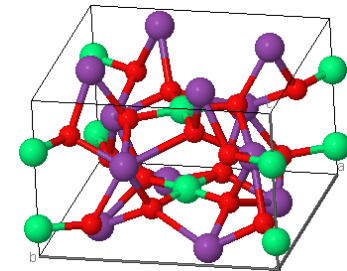
Exemple de I4: Bi_2CuO_4

Standardized Crystal Structure Data

Cell Parameters	8.4840 8.4840 5.8130 90.000 90.000 90.000					
Volume	418.41	Formula Units per Cell	4	Calc. Dens.	8.66	
Space Group	I4(79)	Pearson Symbol	ti28			
Crystal System	tetragonal	Crystal Class	4	Laue Class	4/m	
Wyckoff Sequence	c3 a2					
Axis Ratios	a/b	1.0000	b/c	1.4595	c/a	0.6852
Transformation Method	Tidy					
Transformation Info	TRANS x,-y,z					
Remark						

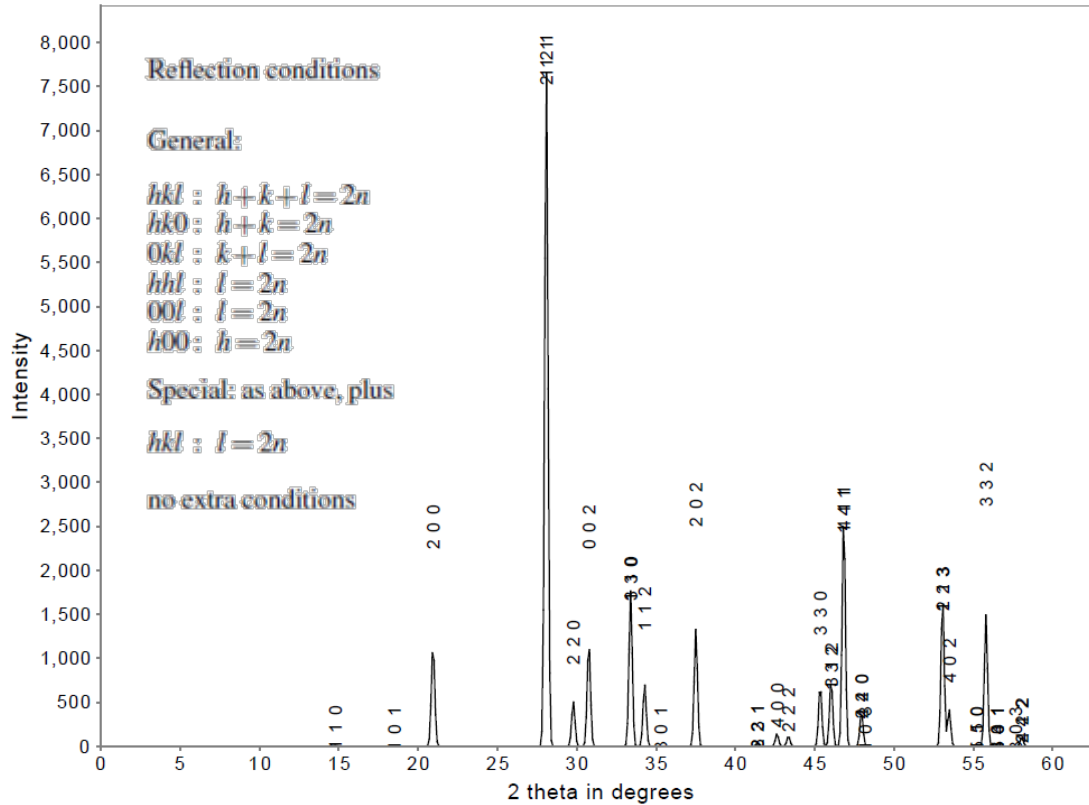
EL	Lbl	OxState	WyckSymb	X	Y	Z	B	SOF
Cu	1	+2.00	2a	0.0000	0.0000	0.1763	0.1700	
Cu	2	+2.00	2a	0.0000	0.0000	0.6710	0.0500	
Bi	1	+3.00	8c	0.3316	0.1683	0.0000	0.1500	
O	1	-2.00	8c	0.2970	0.4020	0.1540	0.4900	
O	2	-2.00	8c	0.1010	0.2020	0.1610	0.6100	

Cu Bi2 O4 - 1976 Arpe R., M
 I 4
 a=8,484 Å
 b=8,484 Å
 c=5,813 Å
 α=90,0°
 β=90,0°
 γ=90,0°



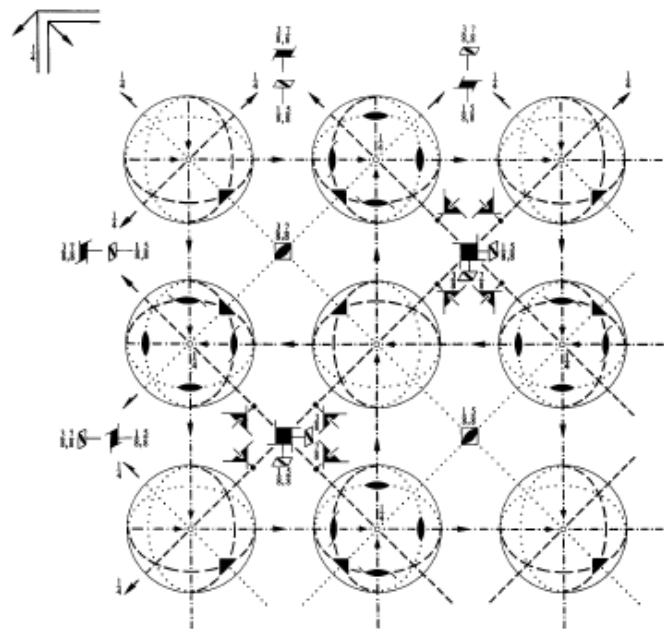
Difractograma Bi2CuO4

*-Cu Bi2 O4-[14]Arpe, R.:Mueller Buschbaum, H.[1976]

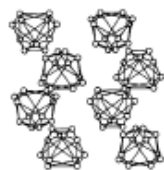
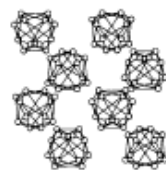
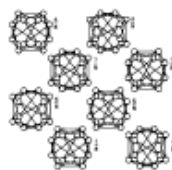


H	K	L	2THETA	D-VALUE	MULT	INTENSITY
1	1	0	14.77	59.991	4	2.3
1	0	1	18.50	47.954	8	0.1
2	0	0	20.94	42.420	4	300.2
2	1	1	28.08	31.773	8	989.0
1	2	1	28.08	31.773	8	1000.0
2	2	0	29.78	29.995	4	129.1
0	0	2	30.76	29.065	2	299.7
1	3	0	33.40	26.829	4	221.7
3	1	0	33.40	26.829	4	224.2
1	1	2	34.28	26.157	8	177.9
3	0	1	35.29	25.430	8	0.0
2	0	2	37.51	23.977	8	334.0
2	3	1	41.40	21.811	8	3.9
3	2	1	41.40	21.811	8	3.4
4	0	0	42.63	21.210	4	34.6
2	2	2	43.35	20.873	8	27.8
3	3	0	45.35	19.997	4	172.2
1	3	2	46.04	19.714	8	91.1
3	1	2	46.04	19.714	8	95.0
4	1	1	46.83	19.397	8	329.3
1	4	1	46.83	19.397	8	324.1
2	4	0	47.95	18.971	4	47.6
4	2	0	47.95	18.971	4	47.6
1	0	3	48.17	18.890	8	0.1
2	1	3	53.07	17.257	8	208.6
1	2	3	53.07	17.257	8	206.9
4	0	2	53.48	17.133	8	101.9
5	1	0	55.20	16.638	4	0.8
1	5	0	55.20	16.638	4	0.9
3	3	2	55.80	16.474	8	362.9
3	4	1	56.50	16.288	8	0.3
5	0	1	56.50	16.288	8	0.0
4	3	1	56.50	16.288	8	0.2
3	0	3	57.67	15.985	8	0.0
2	4	2	58.06	15.886	8	11.9
4	2	2	58.06	15.886	8	12.5

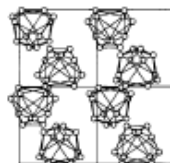
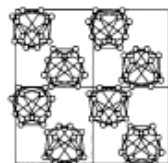
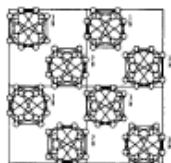
ORIGIN CHOICE 2



Upper left quadrant only



Upper half of unit cell



Lower half of unit cell

Origin at centre ($\bar{3}$), at $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$ from 23

Symmetric unit $-\frac{1}{2} \leq x \leq \frac{1}{2}; -\frac{1}{2} \leq y \leq 0; -\frac{1}{2} \leq z \leq 0; y \leq \min(-x, x); -y - \frac{1}{2} \leq z \leq y$
 Vertices $-\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}; \frac{1}{2}, -\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}; \frac{1}{2}, 0, 0; 0, 0, 0; \frac{1}{2}, 0, -\frac{1}{2}; 0, 0, -\frac{1}{2}$

Symmetry operations
 given on page 711)

Generators selected (1); $t(1,0,0)$; $t(0,1,0)$; $t(0,0,1)$; $t(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$; $t(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2})$; (2); (3); (5); (13); (25)

Positions	Coordinates	Reflection conditions
multiplicity, Wyckoff letter, site symmetry	$(0,0,0)+$ $(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})+$ $(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2})+$ $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)+$	

92	h	1	(1) x, y, z	(2) $\bar{x} + \frac{1}{2}, \bar{y} + \frac{1}{2}, z + \frac{1}{2}$	(3) $\bar{x} + \frac{1}{2}, y + \frac{1}{2}, \bar{z} + \frac{1}{2}$	(4) $x + \frac{1}{2}, \bar{y} + \frac{1}{2}, \bar{z} + \frac{1}{2}$	$hkl : h+k=2n$ and $h+l, k+l=2n$
			(5) z, x, y	(6) $z + \frac{1}{2}, \bar{x} + \frac{1}{2}, \bar{y} + \frac{1}{2}$	(7) $\bar{z} + \frac{1}{2}, \bar{x} + \frac{1}{2}, y + \frac{1}{2}$	(8) $\bar{z} + \frac{1}{2}, x + \frac{1}{2}, \bar{y} + \frac{1}{2}$	$OkI : k+l=4n$ and $k, l=2n$
			(9) y, z, x	(10) $\bar{y} + \frac{1}{2}, z + \frac{1}{2}, \bar{x} + \frac{1}{2}$	(11) $y + \frac{1}{2}, \bar{z} + \frac{1}{2}, \bar{x} + \frac{1}{2}$	(12) $\bar{y} + \frac{1}{2}, \bar{z} + \frac{1}{2}, x + \frac{1}{2}$	$hhl : h, l=2n$
			(13) $y + \frac{1}{2}, x + \frac{1}{2}, \bar{z}$	(14) $\bar{y} + \frac{1}{2}, \bar{x} + \frac{1}{2}, \bar{z} + \frac{1}{2}$	(15) $y + \frac{1}{2}, \bar{x}, z + \frac{1}{2}$	(16) $\bar{y}, x + \frac{1}{2}, z + \frac{1}{2}$	$h00 : h=4n$
			(17) $x + \frac{1}{2}, z + \frac{1}{2}, \bar{y}$	(18) $\bar{x}, z + \frac{1}{2}, y + \frac{1}{2}$	(19) $\bar{x} + \frac{1}{2}, \bar{z} + \frac{1}{2}, \bar{y} + \frac{1}{2}$	(20) $x + \frac{1}{2}, \bar{z}, y + \frac{1}{2}$	
			(21) $z + \frac{1}{2}, y + \frac{1}{2}, \bar{x}$	(22) $z + \frac{1}{2}, \bar{y}, x + \frac{1}{2}$	(23) $\bar{z}, y + \frac{1}{2}, x + \frac{1}{2}$	(24) $\bar{z} + \frac{1}{2}, \bar{y} + \frac{1}{2}, \bar{x} + \frac{1}{2}$	
			(25) $\bar{x}, \bar{y}, \bar{z}$	(26) $x + \frac{1}{2}, y + \frac{1}{2}, \bar{z} + \frac{1}{2}$	(27) $x + \frac{1}{2}, \bar{y} + \frac{1}{2}, z + \frac{1}{2}$	(28) $\bar{x} + \frac{1}{2}, y + \frac{1}{2}, z + \frac{1}{2}$	
			(29) $\bar{z}, \bar{x}, \bar{y}$	(30) $\bar{z} + \frac{1}{2}, x + \frac{1}{2}, y + \frac{1}{2}$	(31) $z + \frac{1}{2}, x + \frac{1}{2}, \bar{y} + \frac{1}{2}$	(32) $z + \frac{1}{2}, \bar{x} + \frac{1}{2}, y + \frac{1}{2}$	
			(33) $\bar{y}, \bar{z}, \bar{x}$	(34) $y + \frac{1}{2}, \bar{z} + \frac{1}{2}, x + \frac{1}{2}$	(35) $\bar{y} + \frac{1}{2}, z + \frac{1}{2}, x + \frac{1}{2}$	(36) $y + \frac{1}{2}, z + \frac{1}{2}, \bar{x} + \frac{1}{2}$	
			(37) $\bar{y} + \frac{1}{2}, \bar{x} + \frac{1}{2}, z$	(38) $y + \frac{1}{2}, x + \frac{1}{2}, z + \frac{1}{2}$	(39) $\bar{y} + \frac{1}{2}, x, \bar{z} + \frac{1}{2}$	(40) $y, \bar{x} + \frac{1}{2}, \bar{z} + \frac{1}{2}$	
			(41) $\bar{x} + \frac{1}{2}, \bar{z} + \frac{1}{2}, y$	(42) $\bar{x}, z + \frac{1}{2}, \bar{y} + \frac{1}{2}$	(43) $x + \frac{1}{2}, z + \frac{1}{2}, y + \frac{1}{2}$	(44) $\bar{x} + \frac{1}{2}, z, \bar{y} + \frac{1}{2}$	
			(45) $\bar{z} + \frac{1}{2}, \bar{y} + \frac{1}{2}, x$	(46) $\bar{z} + \frac{1}{2}, y, \bar{x} + \frac{1}{2}$	(47) $z, \bar{y} + \frac{1}{2}, \bar{x} + \frac{1}{2}$	(48) $z + \frac{1}{2}, y + \frac{1}{2}, x + \frac{1}{2}$	

Special: as above, plus
 no extra conditions

96	g	..2	$\frac{1}{2}, y, \bar{y}$	$0, \bar{y} + \frac{1}{2}, \bar{y} + \frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}, y + \frac{1}{2}, y + \frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}, \bar{y} + \frac{1}{2}, y + \frac{1}{2}$	
			$\bar{y}, \frac{1}{2}, y$	$\bar{y} + \frac{1}{2}, 0, \bar{y} + \frac{1}{2}$	$y + \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, y + \frac{1}{2}$	$y + \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \bar{y} + \frac{1}{2}$	
			$y, \bar{y}, \frac{1}{2}$	$\bar{y} + \frac{1}{2}, \bar{y} + \frac{1}{2}, 0$	$y + \frac{1}{2}, y + \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$	$\bar{y} + \frac{1}{2}, y + \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$	
			$\frac{1}{2}, \bar{y}, y$	$0, y + \frac{1}{2}, y + \frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}, \bar{y} + \frac{1}{2}, \bar{y} + \frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}, y + \frac{1}{2}, \bar{y} + \frac{1}{2}$	
			$y, \frac{1}{2}, \bar{y}$	$y + \frac{1}{2}, 0, y + \frac{1}{2}$	$\bar{y} + \frac{1}{2}, \bar{y} + \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$	$\bar{y} + \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, y + \frac{1}{2}$	
			$\bar{y}, y, \frac{1}{2}$	$y + \frac{1}{2}, y + \frac{1}{2}, 0$	$\bar{y} + \frac{1}{2}, \bar{y} + \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$	$y + \frac{1}{2}, \bar{y} + \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$	

96	f	2..	$x, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$	$\bar{x} + \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}, x, \frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}, \bar{x} + \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, x$	$\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \bar{x} + \frac{1}{2}$	$hkl : h+k+l=4n$
			$\frac{1}{2}, x + \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}, \bar{x} + \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$	$x + \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$	$\bar{x} + \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \bar{x}$	$\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, x + \frac{1}{2}$	
			$\bar{x}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$	$x + \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$	$\bar{x}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$	$x + \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \bar{x}$	$\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, x + \frac{1}{2}$	
			$\frac{1}{2}, \bar{x} + \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}, x + \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}, \bar{x}, \frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}, x, \frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \bar{x}$	$\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, x + \frac{1}{2}$	

64	e	.3.	x, x, x	$\bar{x} + \frac{1}{2}, \bar{x} + \frac{1}{2}, x + \frac{1}{2}$	$\bar{x} + \frac{1}{2}, x + \frac{1}{2}, \bar{x} + \frac{1}{2}$	$x + \frac{1}{2}, \bar{x} + \frac{1}{2}, \bar{x} + \frac{1}{2}$	$hkl : h=2n$
			$x + \frac{1}{2}, x + \frac{1}{2}, \bar{x}$	$\bar{x} + \frac{1}{2}, \bar{x} + \frac{1}{2}, \bar{x} + \frac{1}{2}$	$x + \frac{1}{2}, \bar{x}, x + \frac{1}{2}$	$\bar{x}, x + \frac{1}{2}, x + \frac{1}{2}$	
			$\bar{x}, \bar{x}, \bar{x}$	$x + \frac{1}{2}, x + \frac{1}{2}, \bar{x} + \frac{1}{2}$	$x + \frac{1}{2}, \bar{x} + \frac{1}{2}, x + \frac{1}{2}$	$\bar{x} + \frac{1}{2}, x + \frac{1}{2}, x + \frac{1}{2}$	
			$\bar{x} + \frac{1}{2}, \bar{x} + \frac{1}{2}, x$	$x + \frac{1}{2}, x + \frac{1}{2}, x + \frac{1}{2}$	$\bar{x} + \frac{1}{2}, x, \bar{x} + \frac{1}{2}$	$x, \bar{x} + \frac{1}{2}, \bar{x} + \frac{1}{2}$	

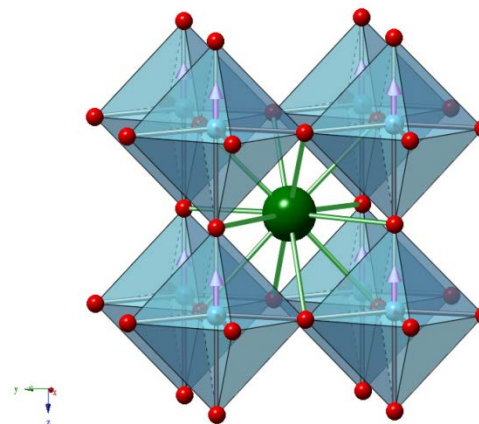
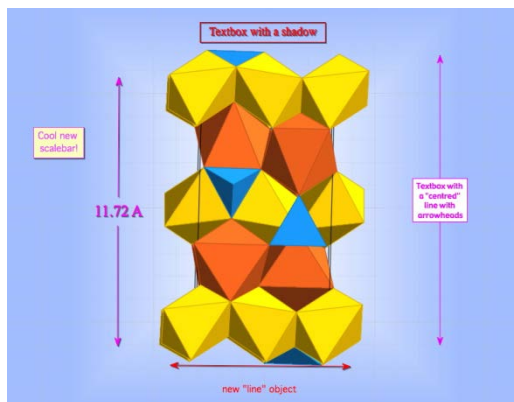
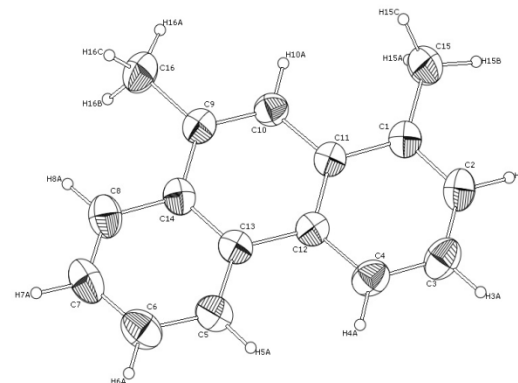
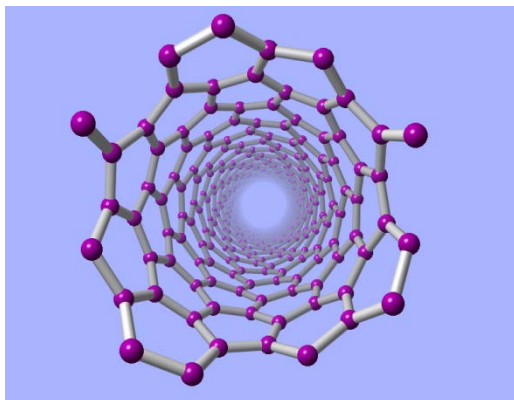
48	d	4..	$\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$	$hkl : h+k+l=4n$
			$\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$	




32	c	. $\bar{3}$.	$0, 0, 0$	$\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$	$hkl : h, k, l=4n+2$ or $h, k, l=4n$
			$\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$	

32	b	.32	$\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$	$0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0$	$\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$	$0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0$	$\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}$	$hkl : h, k, l=4n+2$ or $h, k, l=4n$
			$\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$	$0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0$	$\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$	$0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0$	$\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}$	

16	a	23.	$\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$	$hkl : h+k+l=4n$
			$\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$	

CrystalMaker



Catalogo	Cesta	Mis licencias					Ayuda	
Información de software								
Fabricante	Producto			Versión	S. Operativo	Idioma	Acceso	Accesible estudiantes
CrystalMaker Software Ltd.	 CrystalMaker Modelado y visualización de estructuras cristalinas en 3D.			2.7.0	Windows	English	  	

<http://www.crystallmaker.com/>

Identificació de fases cristal·lines

This image represents the diffractogram of a suspected white Anthrax specimen, which was sent by mail after the attack on the World Trade Center in NEW YORK. We could identify Sucrose and Gypsum.

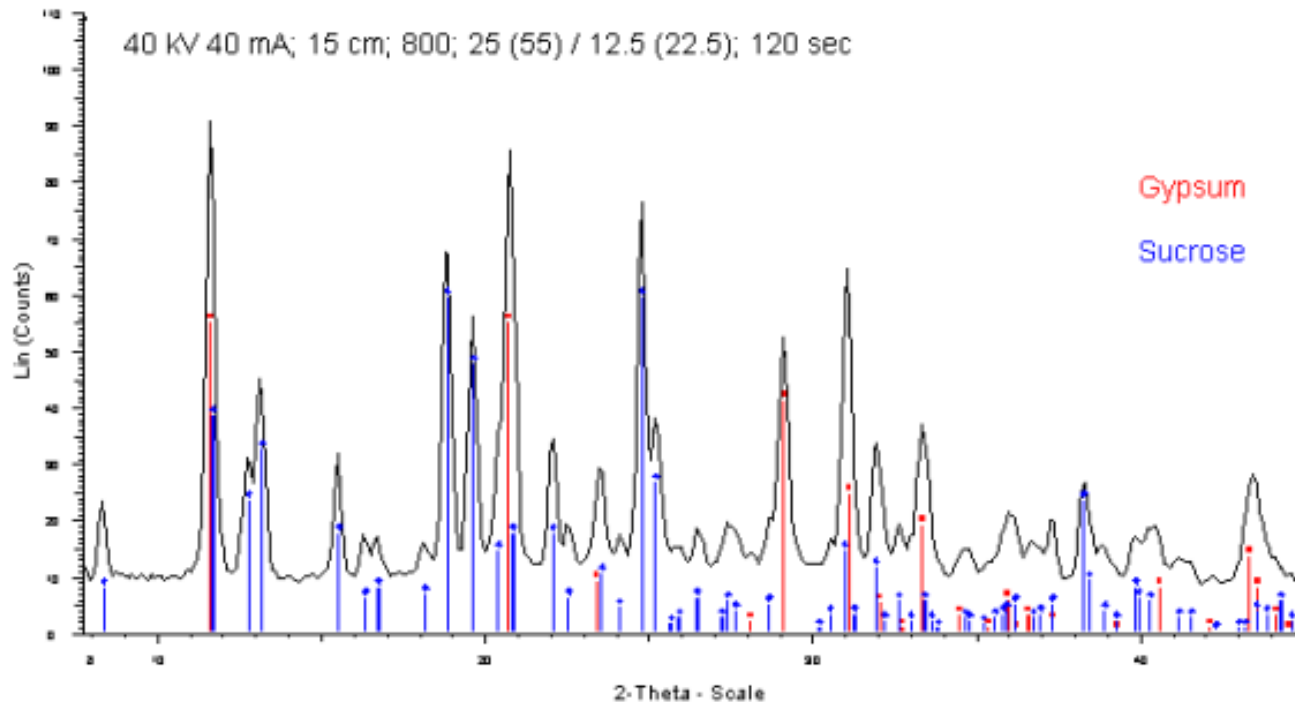
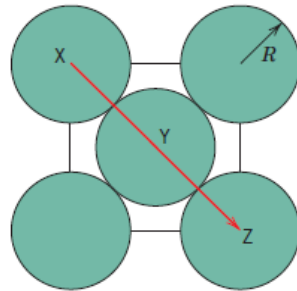
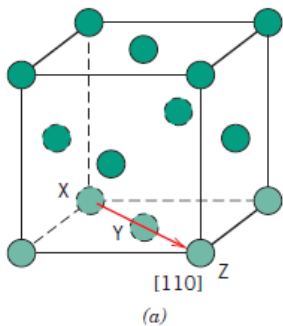


Fig. 16 Measurement of the “Anthrax” specimen.

http://www.icdd.com/resources/axa/vol46/v46_01.pdf

Exercici:



$$n\lambda = 2 \cdot d_{hkl} \sin(\theta)$$

$$1 \cdot 0,154 \text{ nm} = 2 \cdot d_{220} \sin(69,2 / 2)$$

$$d_{220} = 0,1356 \text{ nm}$$

$$d_{220} = 0,1356 = \frac{a}{\sqrt{4+4+0}}$$

$$a = 0,3835 \text{ nm} = 0,3835 \cdot 10^7 \text{ cm}$$

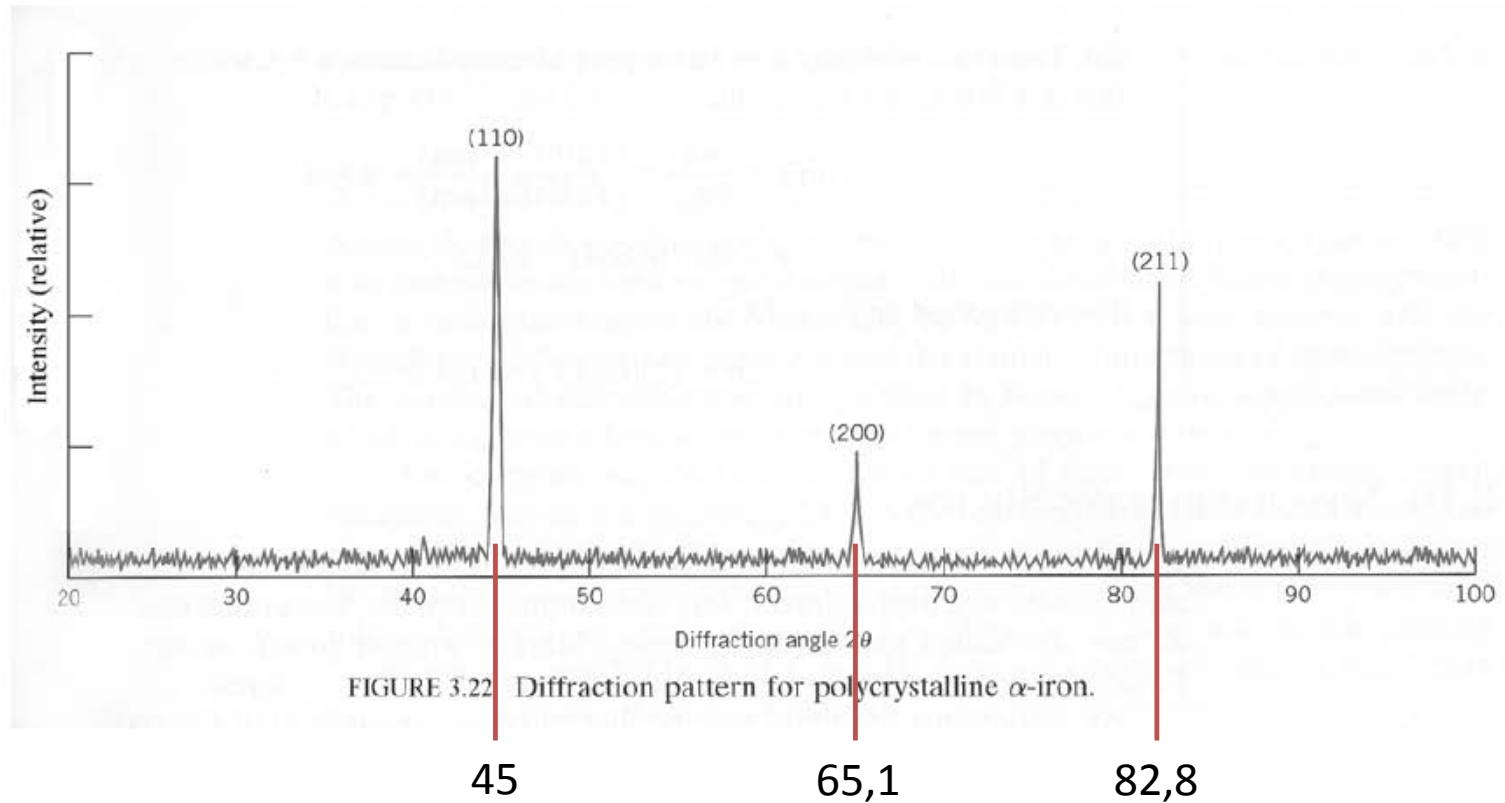
$$v = a^3 = 5,6402 \cdot 10^{-23} \text{ cm}^3$$

$$\rho = \frac{m}{v} = \frac{4(at) \cdot 192,217 (\text{g} / \text{mol})}{6,023 \cdot 10^{23} (\text{at} / \text{mol}) \times 5,6402 \cdot 10^{-23} \text{ cm}^3} = 22,6 \text{ g} / \text{cm}^3$$

$$d = a \cdot \sqrt{2} = 0,5424 = 4 \cdot r$$

$$r = 0,136 \text{ nm}$$

3.64 Figure 3.22 shows an x-ray diffraction pattern for α -iron taken using a diffractometer and monochromatic x-radiation having a wavelength of 0.154 nm; each diffraction peak on the pattern has been indexed. Compute the interplanar spacing for each set of planes indexed; also determine the lattice parameter of Fe for each of the peaks.



Solució

Per cada un dels pics calculem el corresponent valor de dhkl amb l'expressió

$$d_{hkl} = \frac{n\lambda}{\text{sen}(\theta)}$$

Per cada valor de dhkl podem obtenir algebraicament el corresponent valor de a:

$$a = d_{hkl} \cdot \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}$$

El valor definitiu de a serà la mitjana dels tres valors obtinguts

h	k	l	2 theta	d(hkl)	a
1	1	0	45	0,2012	0,2846
2	0	0	65,1	0,1431	0,2862
2	1	1	82,2	0,1171	0,2869
Mitjana:					0,2859

PROBLEMA 16

Problema 16.

S'han fet difractogrames de tres mostres metàl·liques, de les quals se sap que pertanyen al sistema cúbic i s'han identificat els pics que apareixen en les taules següents. Tub de Cu ($\lambda=0,1542$ nm).

Table A Diffraction data of sample A

	2θ	$d(\text{Å})$	I/I_0
1	28.41	3.142	100
2	47.33	1.921	57
3	56.11	1.639	28
4	69.08	1.360	7
5	76.34	1.248	11
6	88.03	1.110	13
7	94.95	1.046	5

Table B Diffraction data of sample B

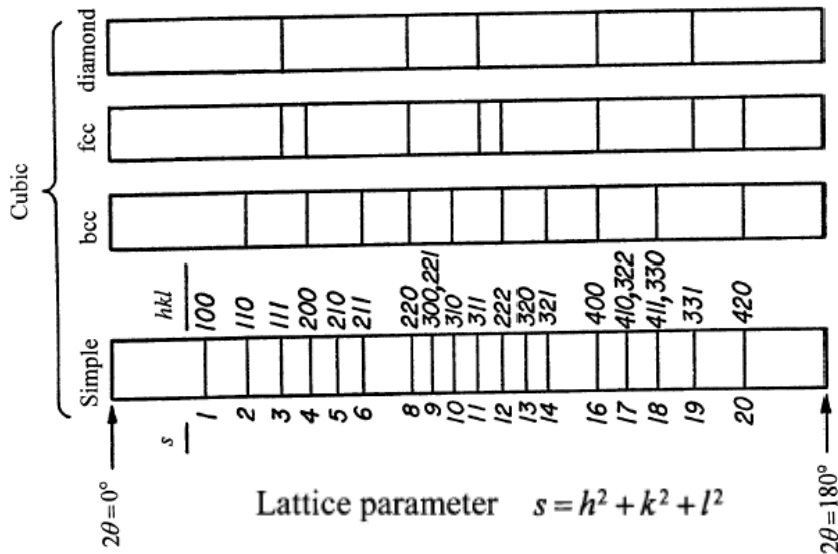
	2θ	$d(\text{Å})$	I/I_0
1	44.51	2.036	100
2	51.90	1.762	43
3	76.45	1.246	22
4	93.02	1.063	19
5	98.50	1.018	7

Table C Diffraction data of sample C

	2θ	$d(\text{Å})$	I/I_0
1	44.40	2.041	100
2	64.59	1.443	20
3	81.76	1.178	26
4	98.31	1.019	7

Figura 16.1: Taules de dades

Sabent que la seqüència dels pics de difracció permesos per a les cel·les del sistema cúbic es mostra a la figura:



Valors possibles de S per cada Tipus de Cel·la unitat				
	CS	BCC	FCC	Diamant
1				
2		2		
3			3	3
4		4	4	
5				
6		6		
8		8	8	8
9				
10		10		
11			11	11
12		12	12	
13				
14		14		
16		16	16	16
17				
18		18		
19			19	19
20			20	

Figura 16.2: Seqüència de pics de difracció permesos en el sistema cúbic. Assigneu a cada mostra el tipus de cel·la i calculeu el paràmetre de xarxa que li correspon.

Ref. [2], qüestió 4.4.

Solució: indexació dels difractogrames

Sabem que la seqüència de pics al difractograma ha de seguir un dels patrons (CS, BCC, FCC o diamant) i que en tots els casos, per ser una mostra cúbica la distància es calcula mitjançant l'expressió:

$$d_{hkl}^2 = \frac{a^2}{h^2 + k^2 + l^2} = \frac{a^2}{S}$$

D'altra banda, la distància interplanar d_{hkl} per a cada pic la podem obtenir directament a partir de la Llei de Bragg. Suposem que tots els pics observats són de primer ordre ($n=1$)

$$d_{hkl} = \frac{\lambda}{2 \cdot \text{sen}(\theta)}$$

Combinant les expressions:

$$d_{hkl}^2 = \frac{a^2}{S} = \frac{\lambda^2}{4 \cdot \text{sen}^2(\theta)}$$

Arreglant els termes:

$$\frac{\text{sen}^2(\theta)}{S} = \frac{\lambda^2}{4 \cdot a^2} = \text{Constant}$$

Indexació

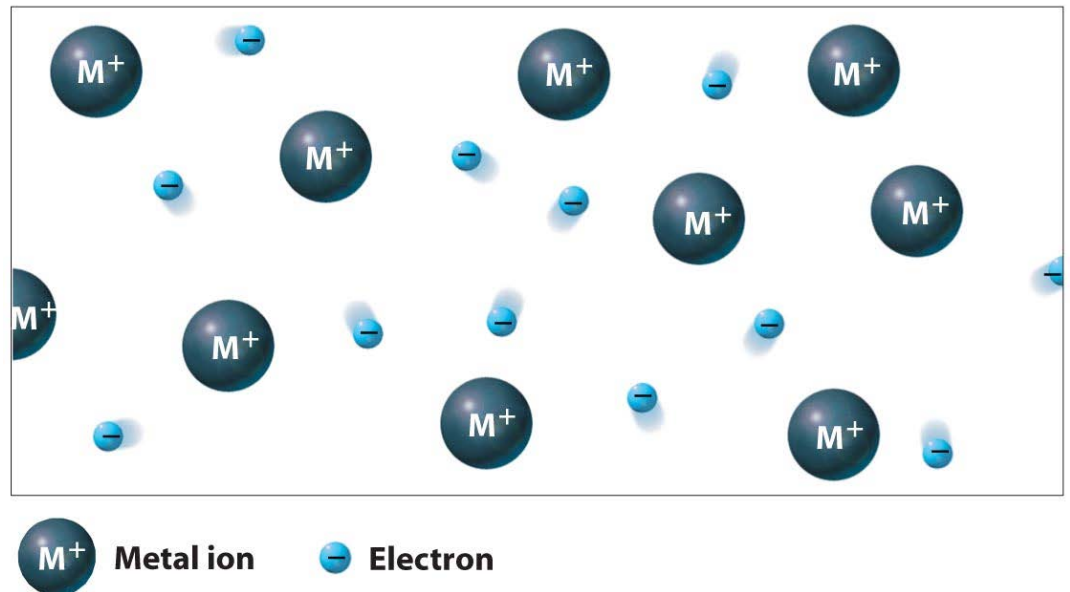
$$\frac{\text{sen}^2(\theta)}{S} = \frac{\lambda^2}{4 \cdot a^2} = \text{Constant}$$

		S = h ² +k ² +l ² (permitidas)						sen ² (θ)/S				a
2 θ	sen ² (θ)	CS	BCC	FCC	Diam	CS	BCC	FCC	Diam			
28,41	0,060217226	1	2	3	3	0,0602	0,0301	0,0201	0,0201	0,0201	0,5442	
47,33	0,161112612	2	4	4	8	0,0806	0,0403	0,0403	0,0201	0,0201	0,5433	
56,11	0,221199882	3	6	8	11	0,0737	0,0369	0,0276	0,0201	0,0201	0,5437	
69,08	0,321467962	4	8	11	16	0,0804	0,0402	0,0292	0,0201	0,0201	0,5439	
76,34	0,38192009	5	10	12	19	0,0764	0,0382	0,0318	0,0201	0,0201	0,5438	
88,03	0,482811894	6	12	16	24	0,0805	0,0402	0,0302	0,0201	0,0201		
94,95	0,543143183	8	14	19	27	0,0679	0,0388	0,0286	0,0201	0,0201		
					Desv.:	0,007724514	0,003626796	0,005986158	2,45161E-05	0,5438		
2 θ	sen ² (θ)	CS	BCC	FCC	Diam	CS	BCC	FCC	Diam			
44,51	0,143435947	1	2	3	3	0,1434	0,0717	0,0478	0,0478	0,0478	0,3526	
51,9	0,191482062	2	4	4	8	0,0957	0,0479	0,0479	0,0239	0,0239	0,3524	
76,45	0,382853086	3	6	8	11	0,1276	0,0638	0,0479	0,0348	0,0348	0,3524	
93,02	0,52634227	4	8	11	16	0,1316	0,0658	0,0478	0,0329	0,0329	0,3525	
98,5	0,573904706	5	10	12	19	0,1148	0,0574	0,0478	0,0302	0,0302	0,3526	
					Desv.:	0,018183723	0,009091861	2,37411E-05	0,008779376	0,3525		
2 θ	sen ² (θ)	CS	BCC	FCC	Diam	CS	BCC	FCC	Diam			
44,4	0,14276366	1	2	3	3	0,1428	0,0714	0,0476	0,0476	0,0476	0,2886	
64,59	0,285453606	2	4	4	8	0,1427	0,0714	0,0714	0,0357	0,0357	0,2886	
81,76	0,428340053	3	6	8	11	0,1428	0,0714	0,0535	0,0389	0,0389	0,2886	
98,31	0,572264452	4	8	11	16	0,1431	0,0715	0,0520	0,0358	0,0358	0,2883	
					Desv.:	0,000156236	7,81181E-05	0,010465471	0,005604926	0,2885		

Consideracions sobre empaquetament i estructura dels metalls

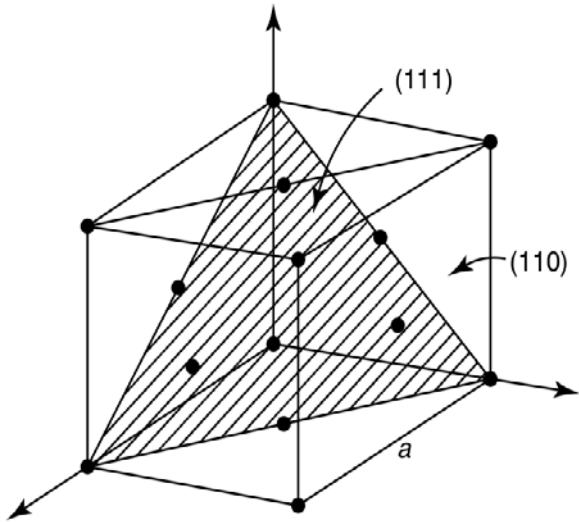
L'enllaç metàl·lic

- Els metalls conformen la majoria dels elements de la taula periòdica.
- La seua estructura electrònica es caracteritza per tenir una capa externa incompleta amb un nombre d'electrons escàs per a formar enllaços localitzats.
- Electronegativitat i energies d'ionització relativament baixes.
- Els electrons de capes externes estan poc retinguts pels nuclis, i es deslocalitzen fàcilment per a donar lloc al que habitualment es descriu com a “núvol d'electrons”.
- Enllaç adireccional:
Estructura compacta.

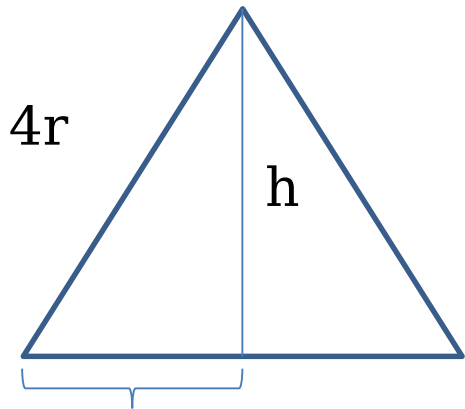


Copyright © 2007 Pearson Education, Inc., publishing as Pearson Addison-Wesley.

Factor d'ocupació superficial



$$FOS = \frac{\text{Àrea ocupada al pla dins la CU}}{\text{Àrea total del pla a la CU}}$$



$$h = 4r \cdot \text{sen}(60)$$

$$S = 8 r^2 \cdot \text{sen}(60)$$

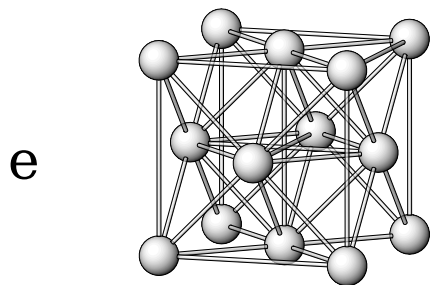
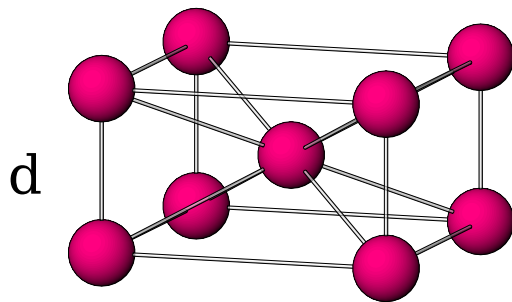
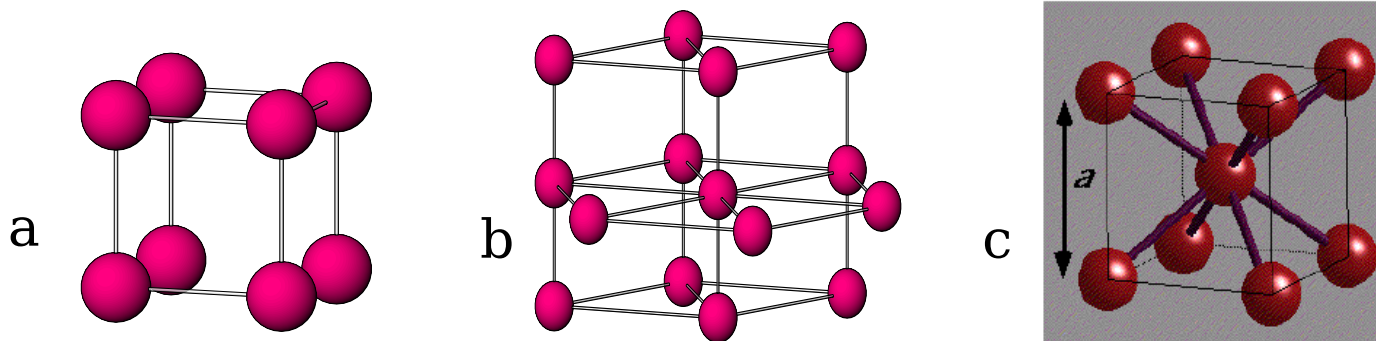
$\sqrt{2}a_0 = 4r$

(111) Plane

Closest Packed PD

$$FOS = \frac{2 \cdot \pi r^2}{8 r^2 \cdot \text{sen}(60)} = 0,907$$

Empaquetament no compacte d'esferes

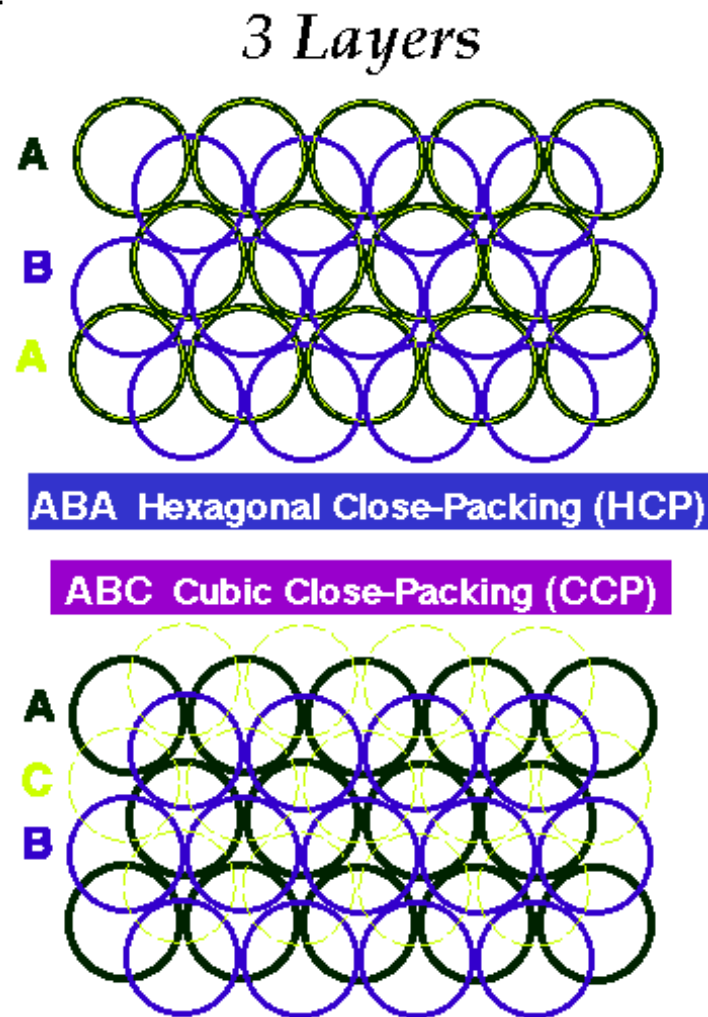
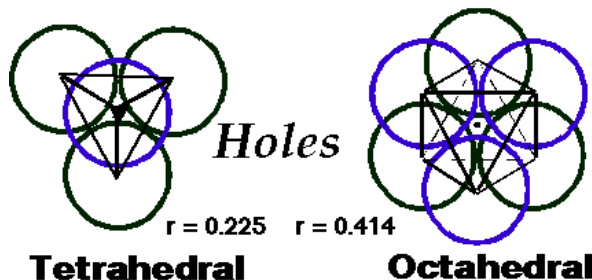
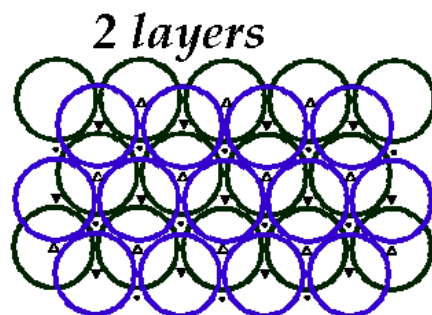
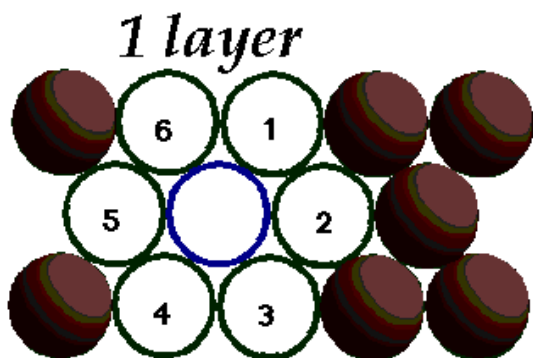


	Estructura	I.C.	"Densitat"
	Cúbica simple	6	0.5236
	Hexagonal simple	8	0.6046
c	Cubica centrada	8	0.6802
d	Tetragonal centrada	10	0.6981
e	Emp. compacte	12	0.7405

Empaquetament compacte: conjectura de Kepler (1611)

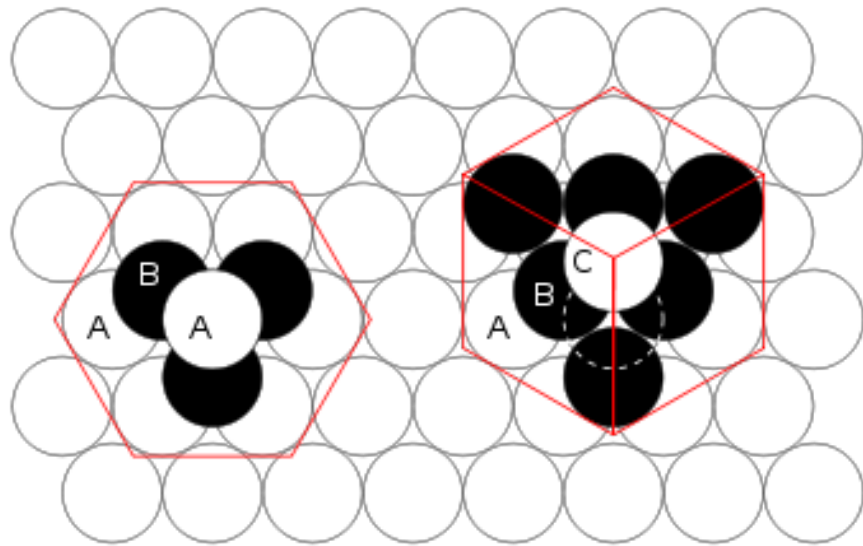


“Si apilem esferes iguals, la densitat màxima s'aconsegueix amb un apilament piramidal de cares centrades. Aquesta densitat és aproximadament del 74%.”



Conjectura de Kepler: http://en.wikipedia.org/wiki/Kepler_conjecture

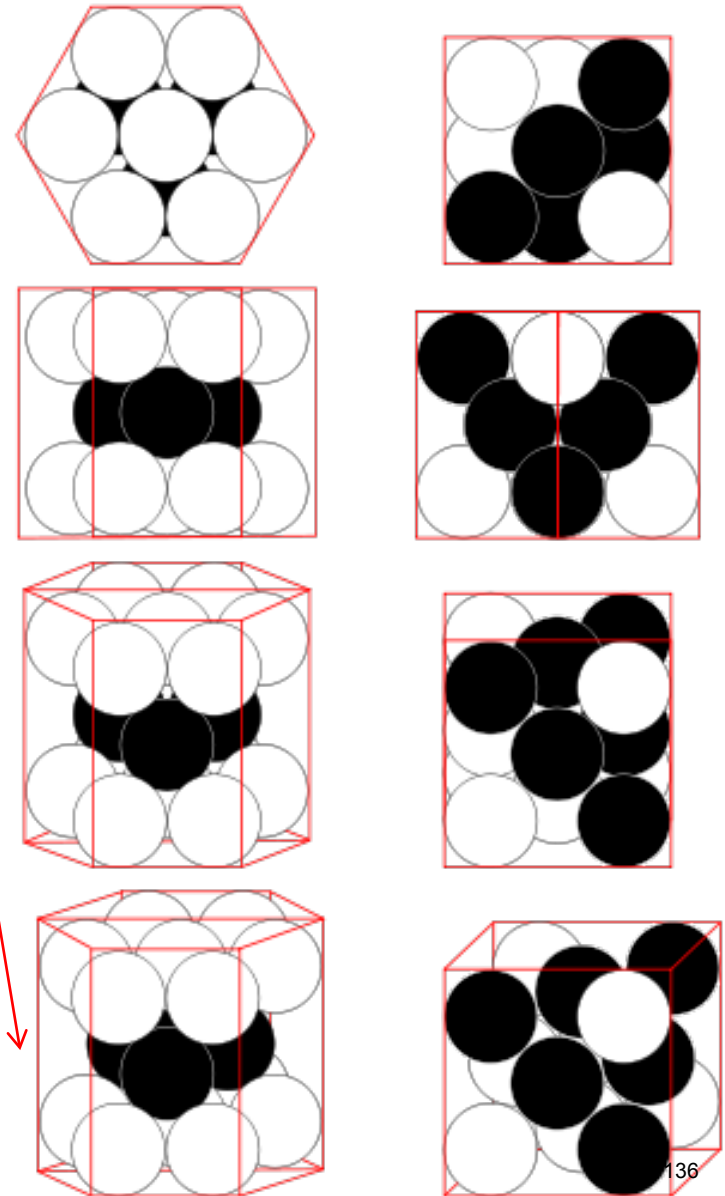
Empaquetament HCP i CCP



**Atenció! Les línies roges són una envoltant.
No es corresponen amb la cel·la unitat.**

[http://www.chemtube3d.com/solidstate/_hcp\(final\).htm](http://www.chemtube3d.com/solidstate/_hcp(final).htm)

http://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/thumb/a/a7/Close_packing_box.svg/354px-Close_packing_box.svg.png



Empaquetament compacte; cel·la unitat

74%

- octaèdrics (O) ($r = 0.414$)
- tetraèdrics (T \pm) ($r = 0.225$)

• La cel·la unitat que correspon a aquest empaquetament és *Hexagonal*

• Hexagonal: $a = b$, $c = 1.63a$, $\alpha = \beta = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$

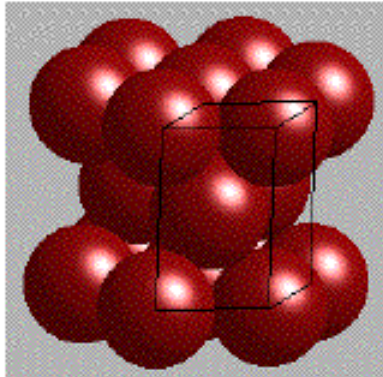
• 2 àtoms per cel·la unitat: $(0, 0, 0)$ $(\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{1}{2})$

• La cel·la unitat que correspon a aquest empaquetament és *Cúbica centrada en les cares*

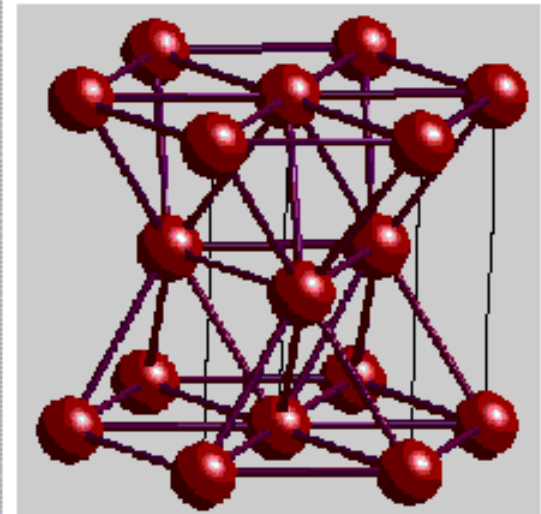
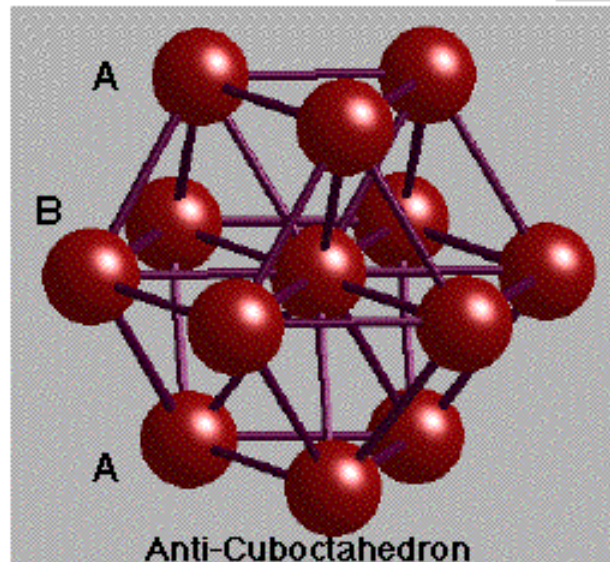
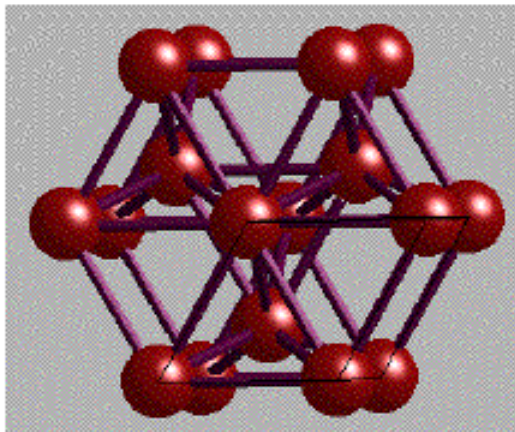
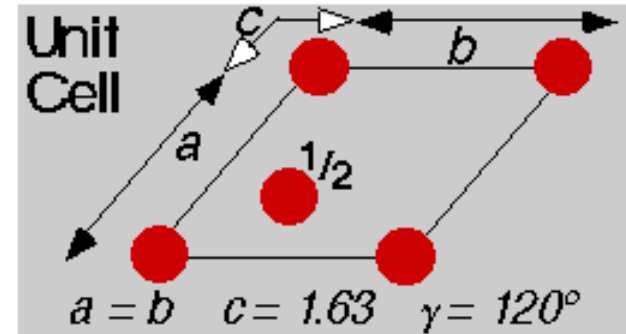
• Cúbica: $a = b = c$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$

• 4 àtoms en la cel·la unitat: $(0, 0, 0)$ $(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ $(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2})$ $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$

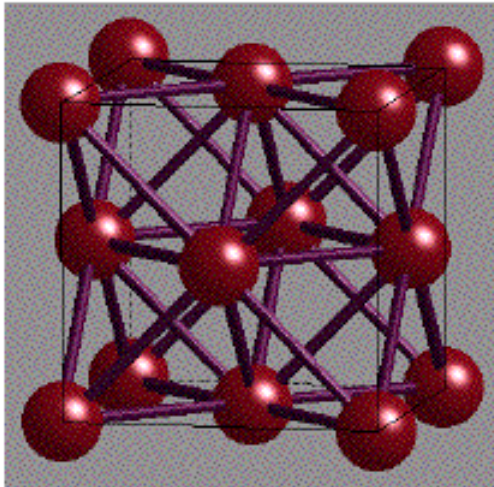
Empaquetament hexagonal compacte



HEXAGONAL CLOSE-PACKING

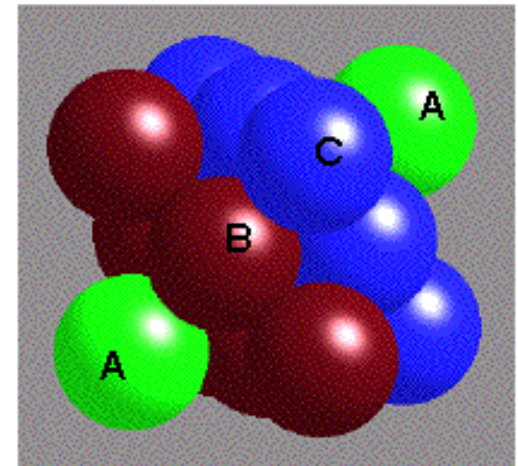
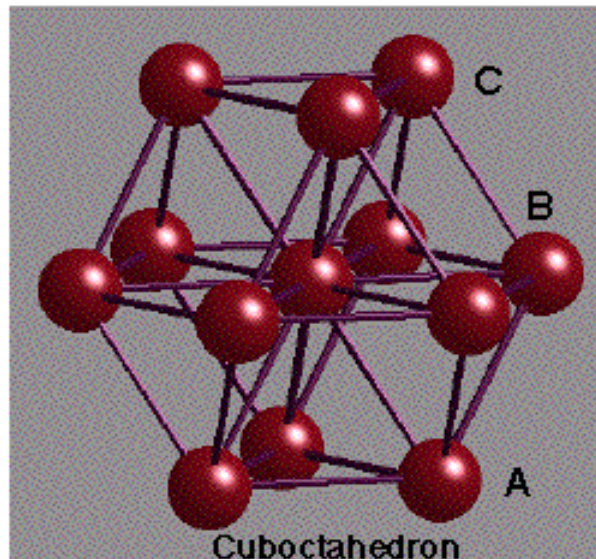
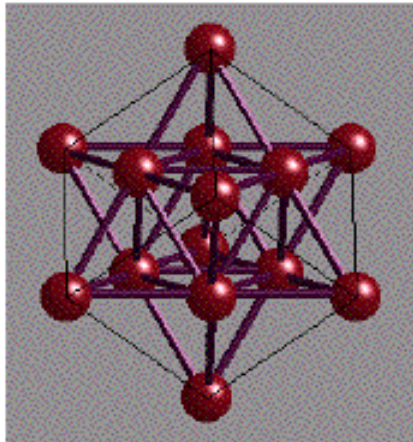
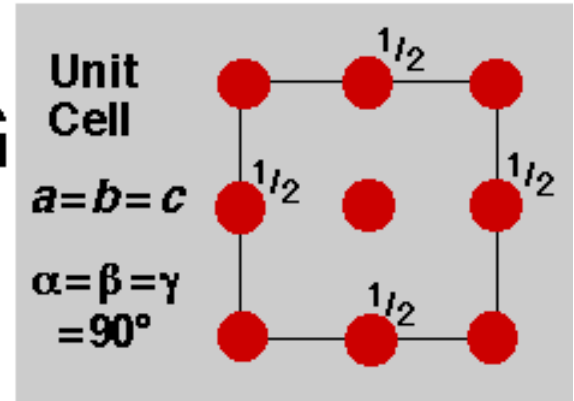


Empaquetament cúbic compacte



CUBIC CLOSE-PACKING

Face-Centred Cubic
(FCC) Unit Cell



¿FCC = compacte?

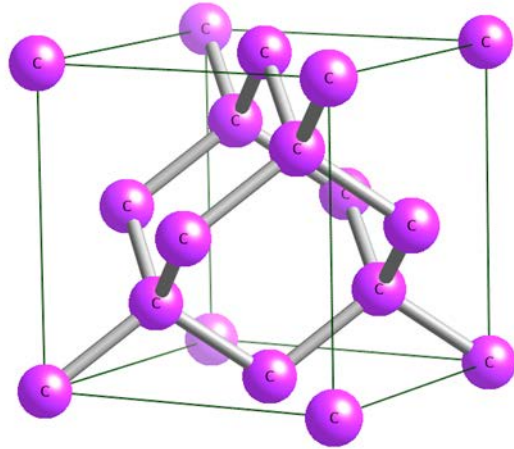
L'estructura del diamant es descriu com una estructura FCC.
La seua densitat és de 3,52 g/cm³.

¿El diamant té un empaquetament compacte?

A la base de dades estructural trobem la descripció de l'estructura:

Cell Parameters	3.56669(5) 3.56669 3.56669 90. 90. 90.								
Volume	45.37	Formula Units per Cell	8	Calc. Dens.	3.52				
Space Group	F d -3 m S(227)	Pearson Symbol	cF8	Meas. Dens.					
Crystal System	cubic	Crystal Class	m-3m	Laue Class	m-3m				
Wyckoff Sequence	a	Structure Type	C(cF8)						
Axis Ratios	a/b 1.0000	b/c 1.0000	c/a 1.0000						
Remark									
EL	Lbl	OxState	Wyck Symb	X	Y	Z	TF	SOF	H
C	1	+0.00	8a	0	0	0			

Com és realment l'estructura



The Wyckoff positions of the group 227 (*Fd-3m*) [origin choice 1]

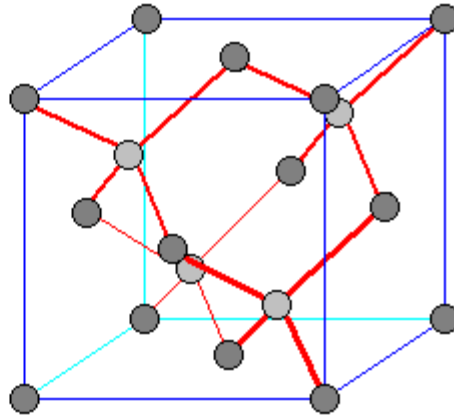
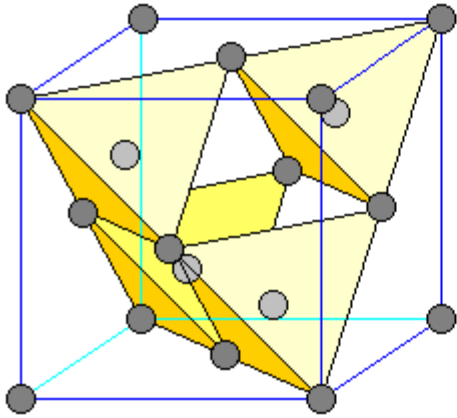
NOTE: In this table, the representatives of the general positions are transformed as points: $(x', y', z') = P^{-1}(x, y, z)$.
Click here to see the transformation of the general position representatives as symmetry operations

Multiplicity	Wyckoff letter	Site symmetry	Coordinates						
			$(0, 0, 0) + (0, 1/2, 1/2) + (1/2, 0, 1/2) + (1/2, 1/2, 0) +$						
192	i	1	(x, y, z)	(-x, -y+1/2, z+1/2)	(-x+1/2, y+1/2, -z)	(x+1/2, -y, -z+1/2)			
			(z, x, y)	(z+1/2, -x, -y+1/2)	(-z, -x+1/2, y+1/2)	(-z+1/2, x+1/2, -y)			
			(y, z, x)	(-y+1/2, z+1/2, -x)	(y+1/2, -z, -x+1/2)	(-y, -z+1/2, x+1/2)			
			(y+3/4, x+1/4, -z+3/4)	(-y+1/4, -x+1/4, -z+1/4)	(y+1/4, -x+3/4, z+3/4)	(-y+3/4, x+3/4, z+1/4)			
			(x+3/4, z+1/4, -y+3/4)	(-x+3/4, z+3/4, y+1/4)	(-x+1/4, -z+1/4, -y+1/4)	(x+1/4, -z+3/4, y+3/4)			
			(z+3/4, y+1/4, -x+3/4)	(z+1/4, -y+3/4, x+3/4)	(-z+3/4, y+3/4, x+1/4)	(-z+1/4, -y+1/4, -x+1/4)			
			(-x+1/4, -y+1/4, -z+1/4)	(x+1/4, y+3/4, -z+3/4)	(x+3/4, -y+3/4, z+1/4)	(-x+3/4, y+1/4, z+3/4)			
			(-z+1/4, -x+1/4, -y+1/4)	(-z+3/4, x+1/4, y+3/4)	(z+1/4, x+3/4, -y+3/4)	(z+3/4, -x+3/4, y+1/4)			
			(-y+1/4, -z+1/4, -x+1/4)	(y+3/4, -z+3/4, x+1/4)	(-y+3/4, z+1/4, x+3/4)	(y+1/4, z+3/4, -x+3/4)			
			(-y+1/2, -x, z+1/2)	(y, x, z)	(-y, x+1/2, -z+1/2)	(y+1/2, -x+1/2, -z)			
			(-x+1/2, -z, y+1/2)	(x+1/2, -z+1/2, -y)	(x, z, y)	(-x, z+1/2, -y+1/2)			
			(-z+1/2, -y, x+1/2)	(-z, y+1/2, -x+1/2)	(z+1/2, -y+1/2, -x)	(z, y, x)			
			96	h	.2	(1/8, y, -y+1/4)	(7/8, -y+1/2, -y+3/4)	(3/8, y+1/2, y+3/4)	(5/8, -y, y+1/4)
						(-y+1/4, 1/8, y)	(-y+3/4, 7/8, -y+1/2)	(y+3/4, 3/8, y+1/2)	(y+1/4, 5/8, -y)
(y, -y+1/4, 1/8)	(-y+1/2, -y+3/4, 7/8)	(y+1/2, y+3/4, 3/8)				(-y, y+1/4, 5/8)			
(1/8, -y+1/4, y)	(3/8, y+3/4, y+1/2)	(7/8, -y+3/4, -y+1/2)				(5/8, y+1/4, -y)			
(y, 1/8, -y+1/4)	(y+1/2, 3/8, y+3/4)	(-y+1/2, 7/8, -y+3/4)				(-y, 5/8, y+1/4)			
(-y+1/4, y, 1/8)	(y+3/4, y+1/2, 3/8)	(-y+3/4, -y+1/2, 7/8)				(y+1/4, -y, 5/8)			
96	g	.m				(x, x, z)	(-x, -x+1/2, z+1/2)	(-x+1/2, x+1/2, -z)	(x+1/2, -x, -z+1/2)
						(z, x, x)	(z+1/2, -x, -x+1/2)	(-z, -x+1/2, x+1/2)	(-z+1/2, x+1/2, -x)
			(x, z, x)	(-x+1/2, z+1/2, -x)	(x+1/2, -z, -x+1/2)	(-x, -z+1/2, x+1/2)			
			(x+3/4, x+1/4, -z+3/4)	(-x+1/4, -x+1/4, -z+1/4)	(x+1/4, -x+3/4, z+3/4)	(-x+3/4, x+3/4, z+1/4)			
			(x+3/4, z+1/4, -x+3/4)	(-x+3/4, z+3/4, x+1/4)	(-x+1/4, -z+1/4, -x+1/4)	(x+1/4, -z+3/4, x+3/4)			
			(z+3/4, x+1/4, -x+3/4)	(z+1/4, -x+3/4, x+3/4)	(-z+3/4, x+3/4, x+1/4)	(-z+1/4, -x+1/4, -x+1/4)			
48	f	2.m m	(x, 0, 0)	(-x, 1/2, 1/2)	(0, x, 0)	(1/2, -x, 1/2)			
			(0, 0, x)	(1/2, 1/2, -x)	(3/4, x+1/4, 3/4)	(1/4, -x+1/4, 1/4)			
			(x+3/4, 1/4, 3/4)	(-x+3/4, 3/4, 1/4)	(3/4, 1/4, -x+3/4)	(1/4, 3/4, x+3/4)			
32	e	.3m	(x, x, x)	(-x, -x+1/2, x+1/2)	(-x+1/2, x+1/2, -x)	(x+1/2, -x, -x+1/2)			
			(x+3/4, x+1/4, -x+3/4)	(-x+1/4, -x+1/4, -x+1/4)	(x+1/4, -x+3/4, x+3/4)	(-x+3/4, x+3/4, x+1/4)			
16	d	.-3m	(5/8, 5/8, 5/8) (3/8, 7/8, 1/8) (7/8, 1/8, 3/8) (1/8, 3/8, 7/8)						
16	c	.-3m	(1/8, 1/8, 1/8) (7/8, 3/8, 5/8) (3/8, 5/8, 7/8) (5/8, 7/8, 3/8)						
8	b	-43m	(1/2, 1/2, 1/2) (1/4, 3/4, 1/4)						
8	a	-43m	(0, 0, 0) (3/4, 1/4, 3/4)						

International Tables for Crystallography, Vol. A

<http://www.cryst.ehu.es>

Densitat del diamant (1)



Es coneix que la distància d'enllaç C-C en hibridació sp^3 és de 1.54 \AA

El radi covalent és la meitat de la distància, és a dir 77 \AA .

Si considerem l'estructura com una cel·la FCC compacta tindriem que la diagonal seria $4R$:

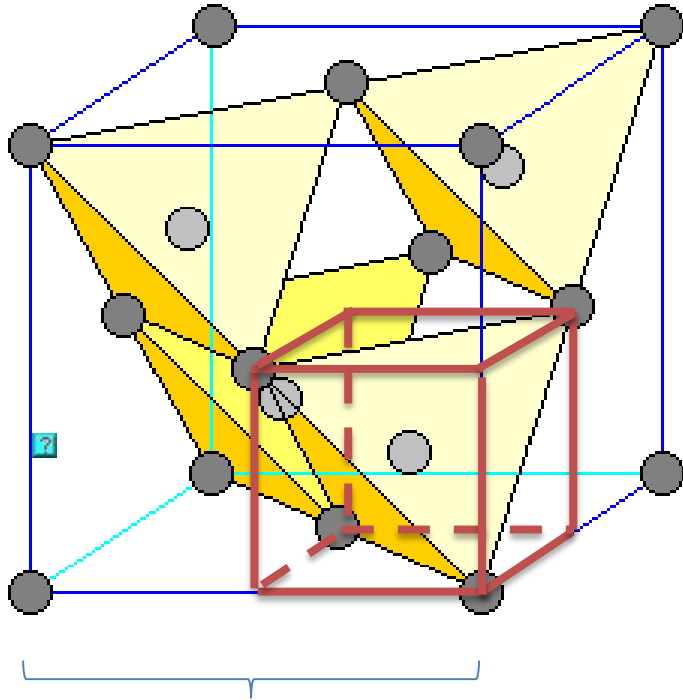
l seria 4

$$a = \frac{4 \cdot R}{\sqrt{2}} = 2.177 \text{ \AA} = 0.2177 \cdot 10^{-7} \text{ cm}$$

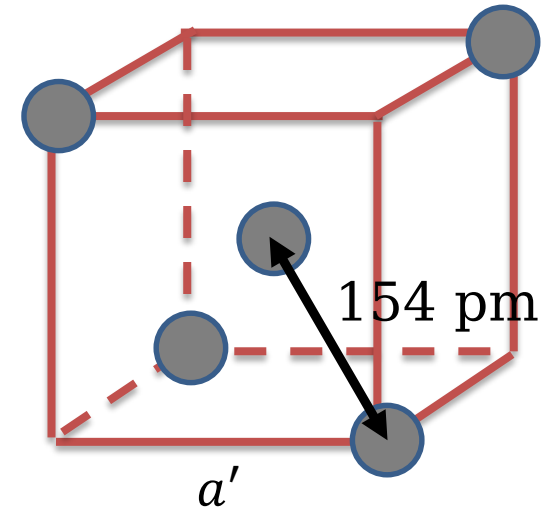
$$\rho = \frac{m}{v} = \frac{12 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \cdot 8 \frac{\text{at}}{\text{celda}}}{6.023 \times 10^{23} \frac{\text{at}}{\text{mol}} \cdot 1.03 \times 10^{-23} \frac{\text{cm}^3}{\text{celda}}} = 15.47 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$$

ERROR

Densitat del diamant (2)



$$a = 2a' = 355,65 \text{ pm} = 0,35565 \times 10^{-7} \text{ cm}$$



$$D = 2 \times 154 = 308 \text{ pm}$$

$$a' = \frac{308}{\sqrt{3}} = 177,8 \text{ pm}$$

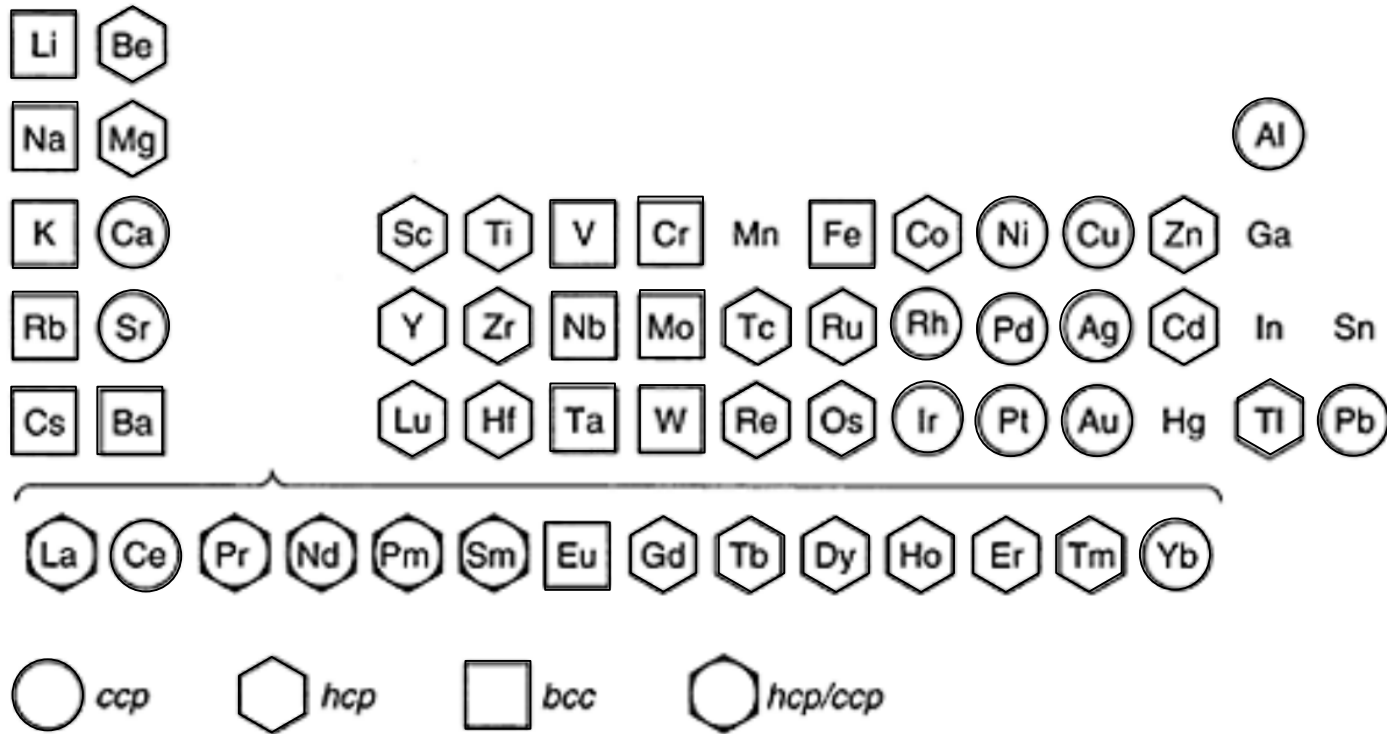
$$\rho = \frac{m}{v} = \frac{12 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \cdot 8 \frac{\text{at}}{\text{celda}}}{6,023 \times 10^{23} \frac{\text{at}}{\text{mol}} \cdot 4,4985 \times 10^{-23} \frac{\text{cm}^3}{\text{celda}}} = 3,54 \text{ g/cm}^3$$

Consideracions generals

Esquemes d'hibridació

Element	Conf. electrònica	Conf. alternativa	Estructura	Nre. de veïns	r_m (:)	V_m (cm ³ /mol)	ΔH_{atom} (kJ/mol)
Na	3s1		BCC	8	1,86	23,7	108
Mg	3s2	3s3p	HCP	12	1,60	14,0	149
Al	3s23p	3s3p ²	CCP	12	1,43	10,0	326

Estructuras tipus en metalls

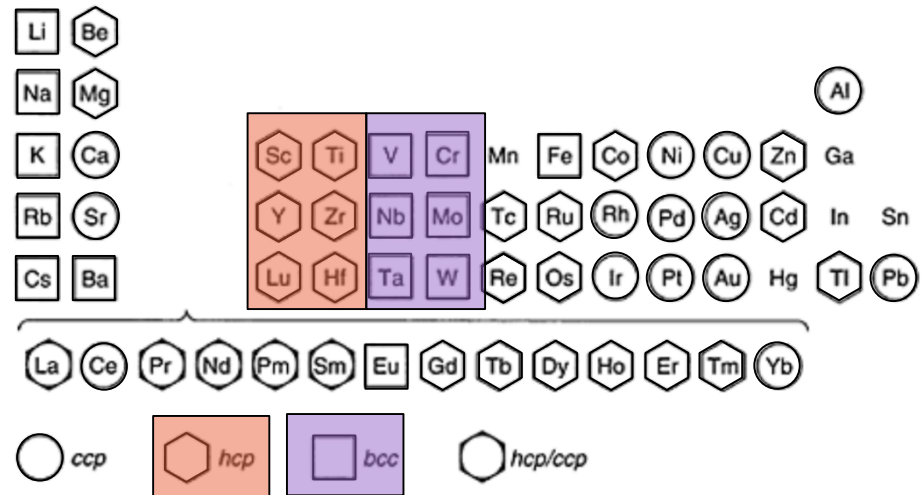


Tendències en l'estructura

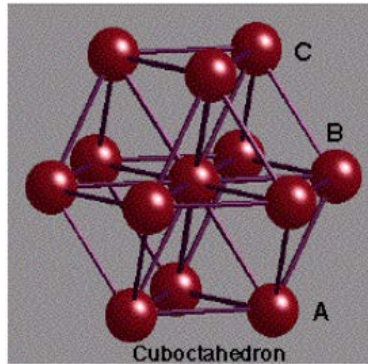
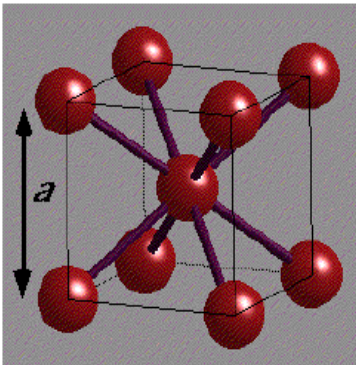
Els electrons “d” juguen un paper important en l'enllaç.
Exemple:

W : [Xe] 6s²5d⁴

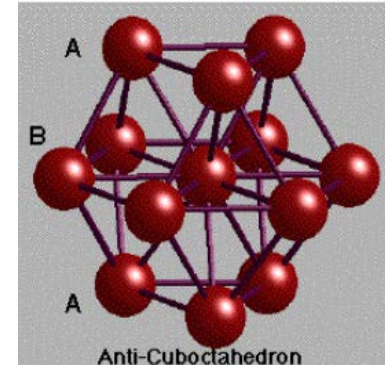
La configuració [Xe] 6s¹5d⁵ és pròxima en energia i permetria la formació de sis enllaços.



Orbitals híbrids

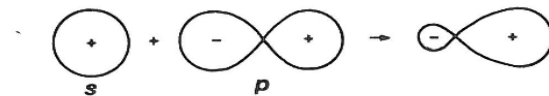


ccp

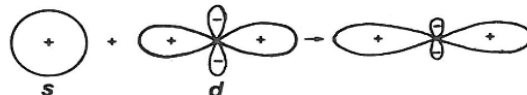


hcp

Els orbitals “s” i “d” són “gerade”, però els orbitals “p” “ungerade”.



Híbrids “sp” – ungerade,
més direccionals.

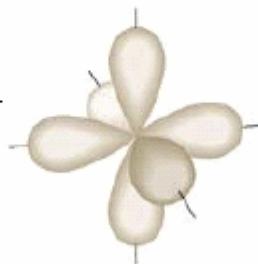


Híbrids “sd” – gerade,
més deslocalitzats.

Figure 8-5 Hybrids formed from *s*-, *p*- and *d*-atomic orbitals











Hibridació i orbitals d

Número de Coordinación	Geometría	Composición
2	Lineal	sp, pd, sd
	Angular	sd
3	Trigonal plana	sp^2, p^2d
	Plana Asimétrica	spd
	Trigonal piramidal	pd
4	Tetraédrica	sp^3, sd^3
	Tetraédrica irregular	spd^2, p^3d, pd^3
	Planocuadrada	p^2d^2, sd^2p
5	Bipirámide trigonal	sp^3d, spd^3
	Pirámide tetragonal	$sp^2d^2, sd^4, pd^4, p^3d^2$
	Pentagonal plana	p^2d^3
6	Octaédrica	sp^3d^2
	Prisma trigonal	spd^4, pd^5
	Antiprisma trigonal	p^3d^4



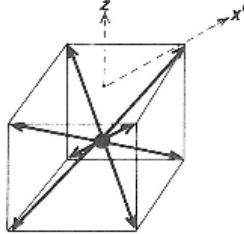
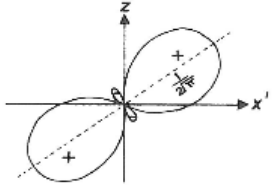
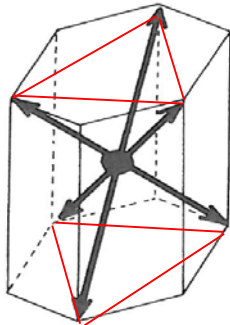
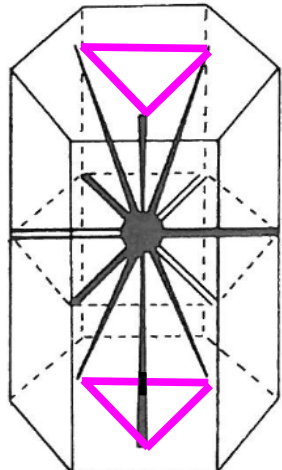
- ▶ Reactions
- ▶ Hydrocarbons
- ▶ Chirality
- ▶ Symmetry
- ▶ Orbitals

Hybrid Orbitals

Type	Orbitals used	<i>n</i>	Orientation	Shape	Examples
sp	s, p _x	2	linear (digonal)		BeCl ₂ (g), CO ₂ , HCN, HgCl ₂ , [Cu ^I (CN) ₂] ⁻ (see above)
sp ²	s, p _{x,y}	3	trigonal-planar		BCl ₃ (g), CO ₃ ²⁻ , NO ₃ ⁻ , HgI ₃ ⁻ , CdCl ₃ ⁻ (see above)
sp ³	s, p _{x,y,z}	4	tetrahedral		BF ₄ ⁻ , CH ₄ , NH ₄ ⁺ , HgI ₄ ⁻ , XeO ₄ (see above)
sd ³	s, d _{xy,xz,yz}	4	tetrahedral		CrO ₄ ²⁻ , MnO ₄ ⁻
sp ² d	s, p _{x,y} , d _{x²-y²}	4	square-planar		[Ni ^{II} (CN) ₄] ²⁻ , [Pt ^{II} Cl ₄] ²⁻
sp ³ d	s, p _{x,y,z} , d _{x²-y²}	5	square-pyramidal		Sb(C ₆ HC ₅) ₅ , Ni(PR ₃) ₂ Br ₃ (rare)
sp ³ d	s, p _{x,y,z} , d _{z²}	5	trigonal-bipyramidal		PF ₅ , PCl ₅ , SbCl ₅ , [Fe ⁰ (CO) ₅] ⁰
sp ³ d ²	s, p _{x,y,z} , d _{x²-y²,z²}	6	octahedral		SF ₆ , PF ₆ ⁻ , SiF ₆ ²⁻ , XeO ₆ ⁴⁻ , [Mn ^{III} Cl ₆] ³⁻ , [Fe ^{III} (CN) ₆] ³⁻
sp ³ d ³		7	pentagonal-bipyramidal		IF ₇ , ZrF ₇ ³⁻ , UF ₇ ³⁻
sp ³ d ⁴		8	square-antiprismatic		TaF ₈ ³⁻

See the table below for some examples of transition metal complexes and their geometries. Click the hybrid designations to images of the corresponding orbitals

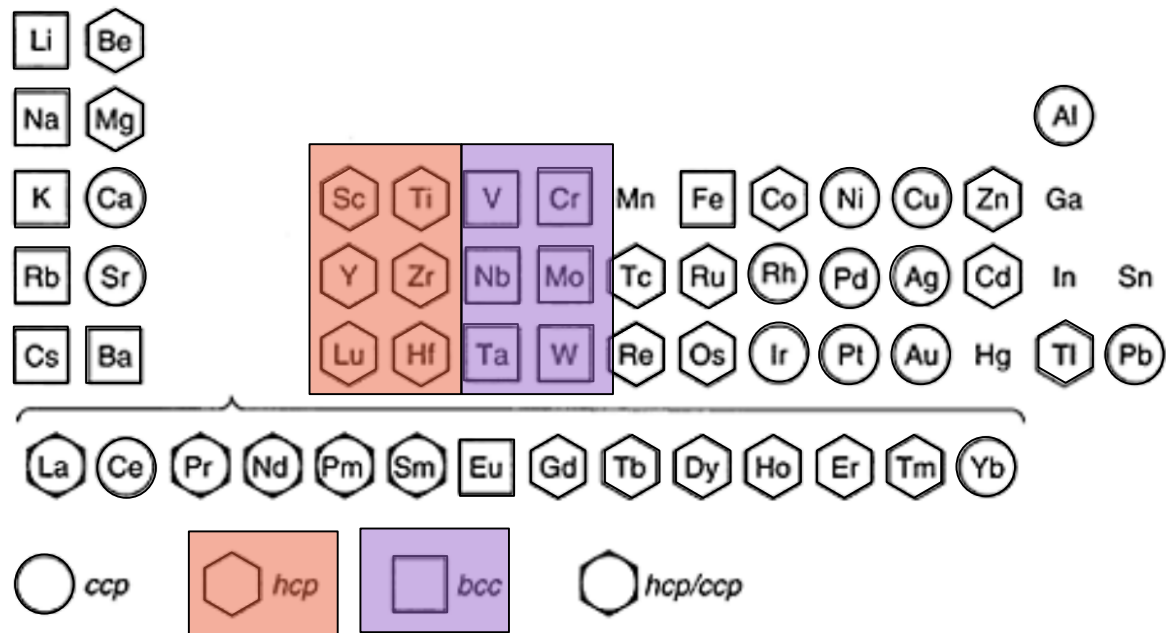
Estructures i orbitals híbrids

		Geometria		
BCC	$sd^3,$ d^4	8 enllaços de les direccions del cub.	 	
	d^3	6 enllaços en la direcció d'un octaedre (2a esfera de coordinació).		
CCP	p^3d^3	"u"	CCP; antiprisma	
	sd^5	"g"		
	sd^2	"g" sis veïns en el pla.		
	$pd^5,$ spd^4	"U" sis veïns fora del pla.		
				HCP; prisma

Estructures i orbitals híbrids

	Estructura electrònica	Participació orbitals "d"	a=b=c
BCC	sd^3, d^4		
	d^3	$(sd^3)^a(d^4)^b(d^3)^c$	$P_{BCC} = \frac{3a+4b+3c}{4a+4b+3c}$ 0,9
CCP	p^3d^3		
	sd^5	$(p^3d^3)^a(sd^5)^b$	$P_{ccp} = \frac{3a+5b}{6a+6b}$ 0,6
HCP	sd^2		
	pd^5, spd^4	$(spd^4)^a(pd^5)^b(sd^2)^c$	$P_{HCP} = \frac{4a+5b+2c}{6a+6b+3c}$ 0,7

Els metalls que presenten estructures BCC són els del centre de la sèrie, on la contribució dels electrons "d" és major.



Metalls de transició

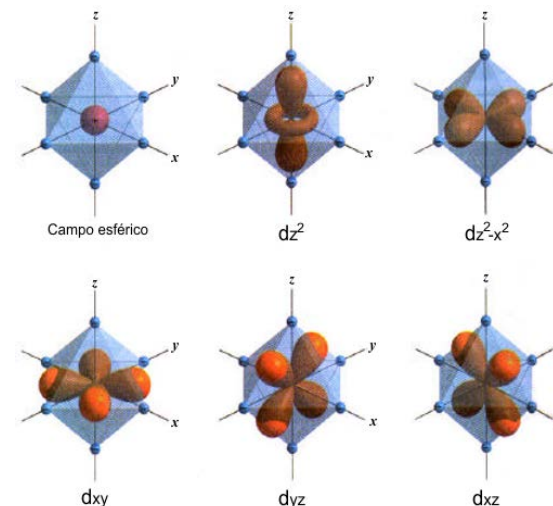
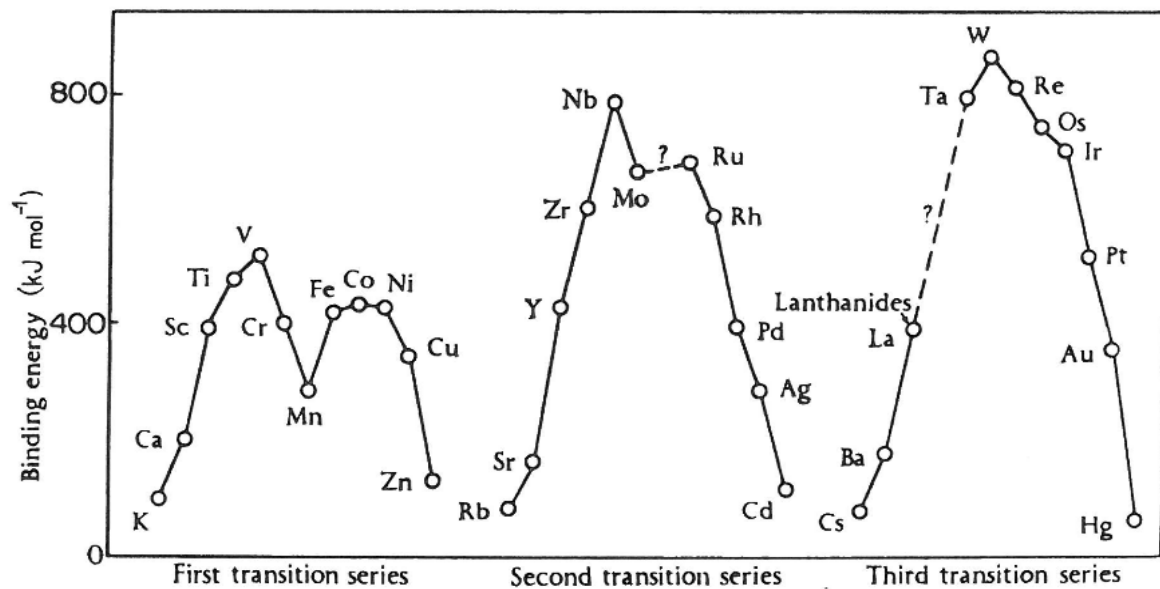
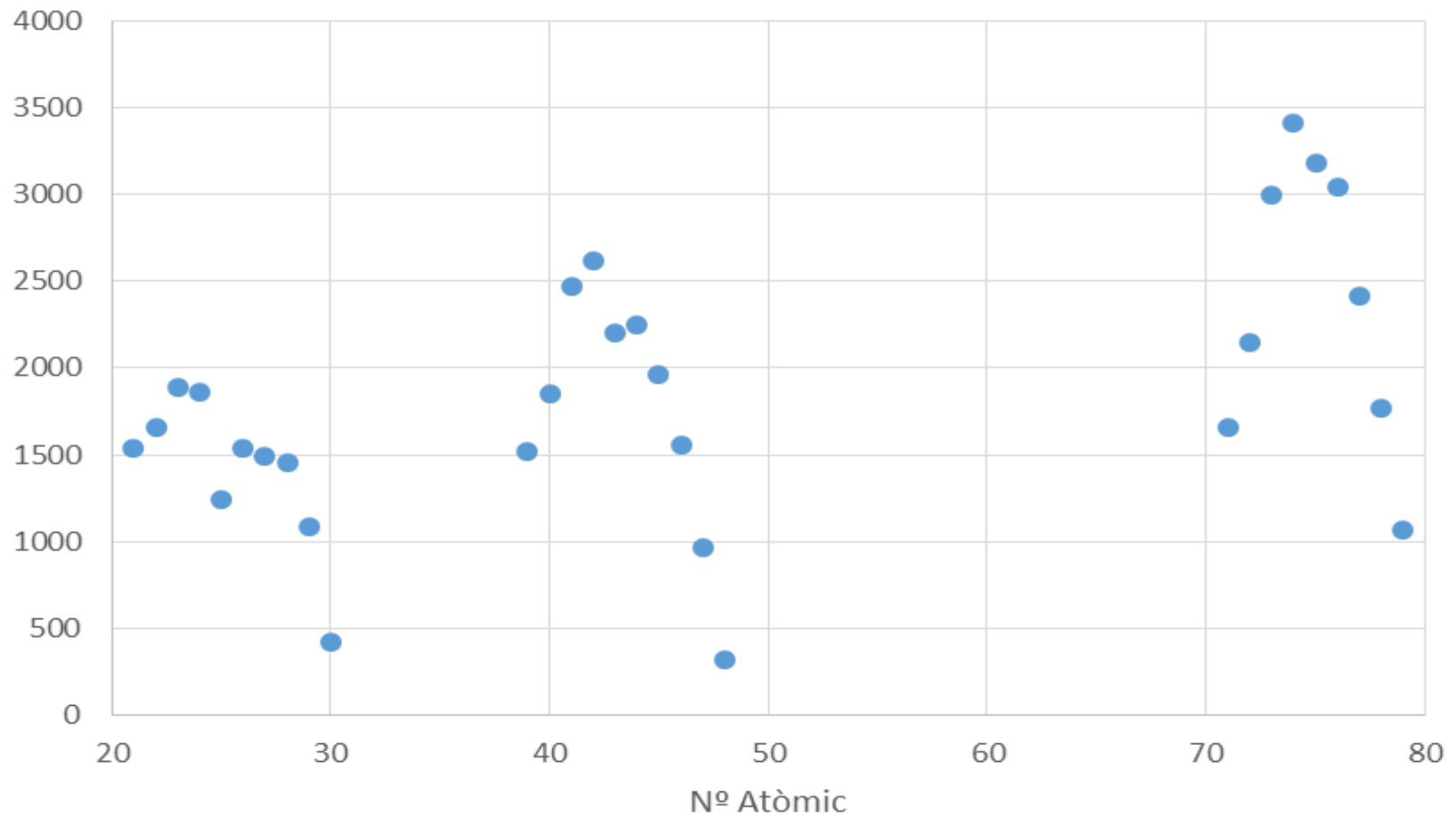
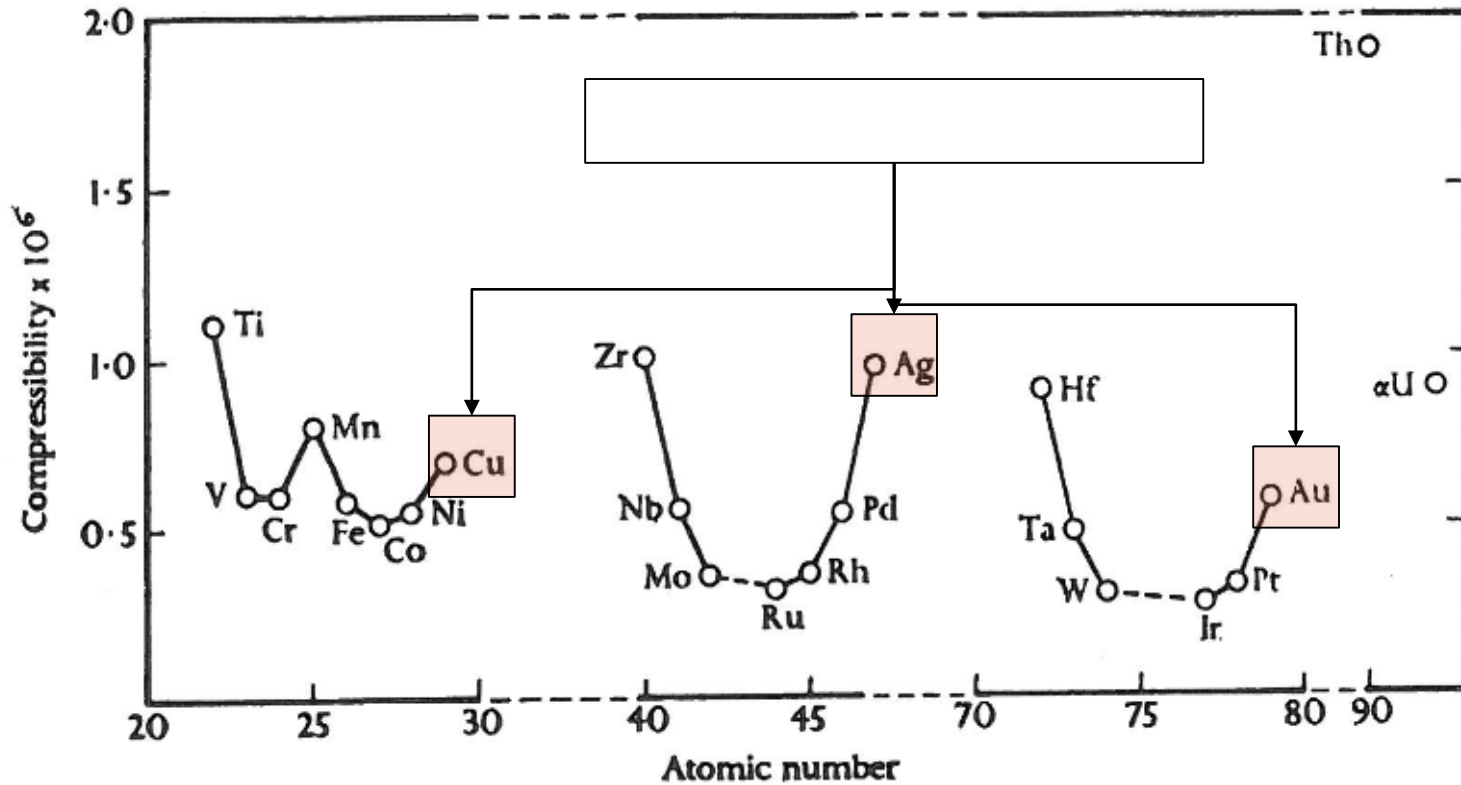


Figure 8-2 Binding energies of the transition elements. (From C. S. G. Phillips and R. J. P. Williams, *Inorganic Chemistry*, The Clarendon Press, Oxford 1965)

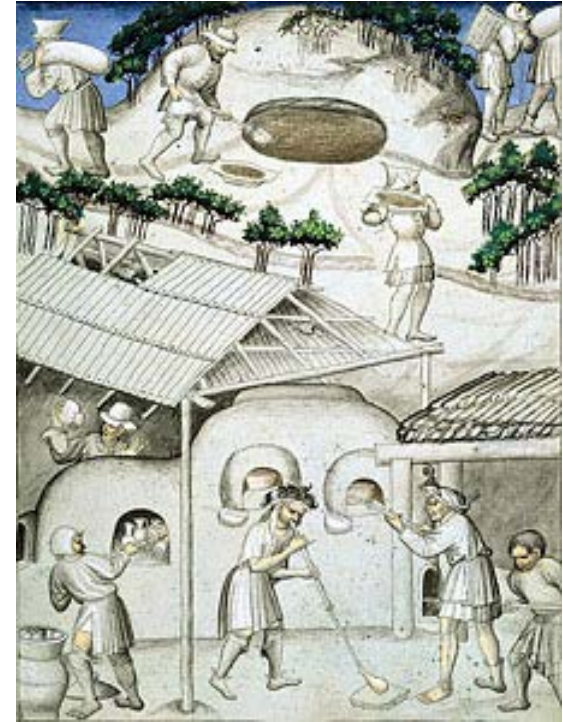
Temperatures de fusió

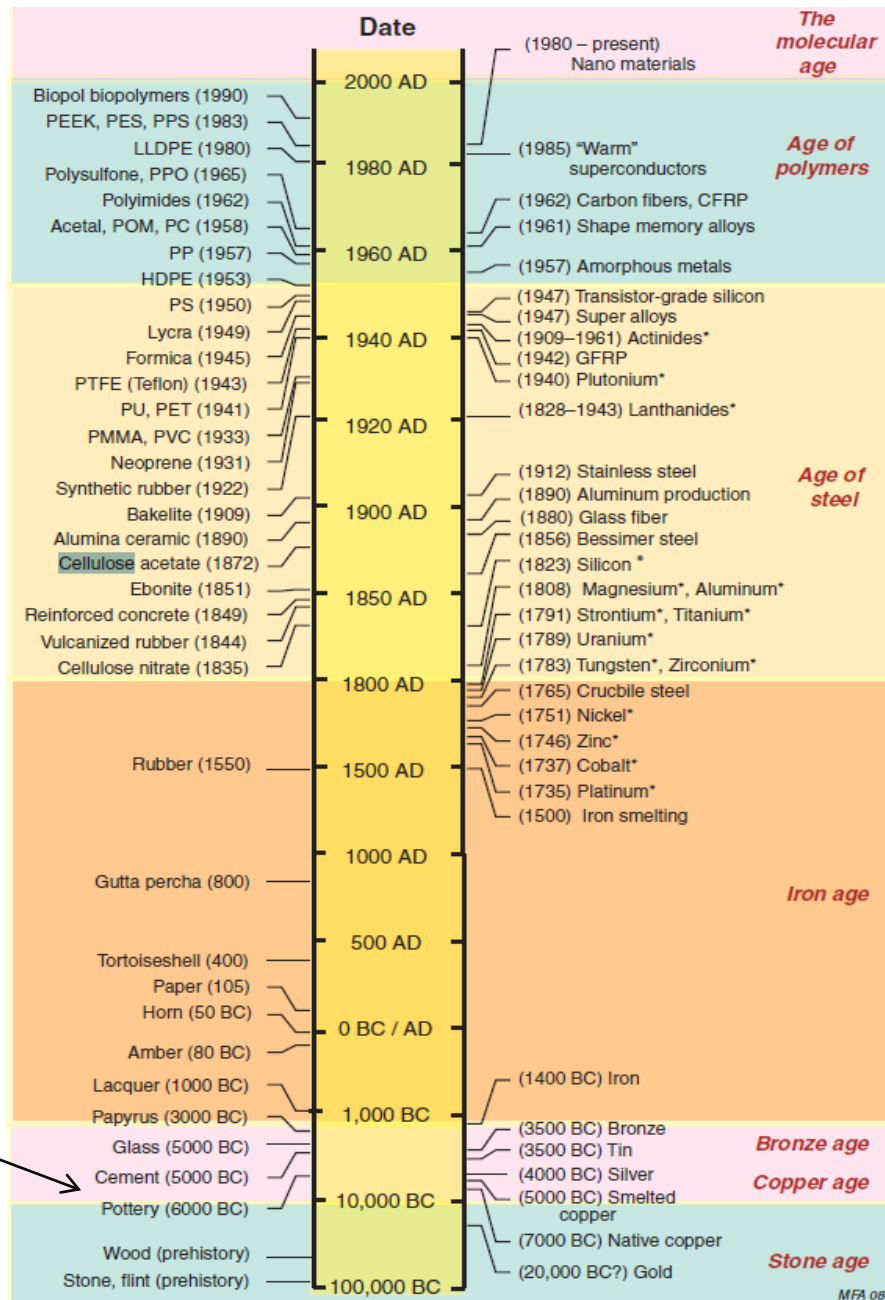


Compressibilitat i configuració electrònica



“Estructura” dels vidres

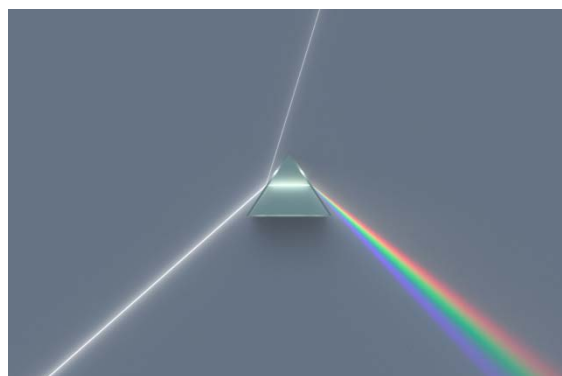




Glassware



Vidre òptic





Santiago Ramón y Cajal

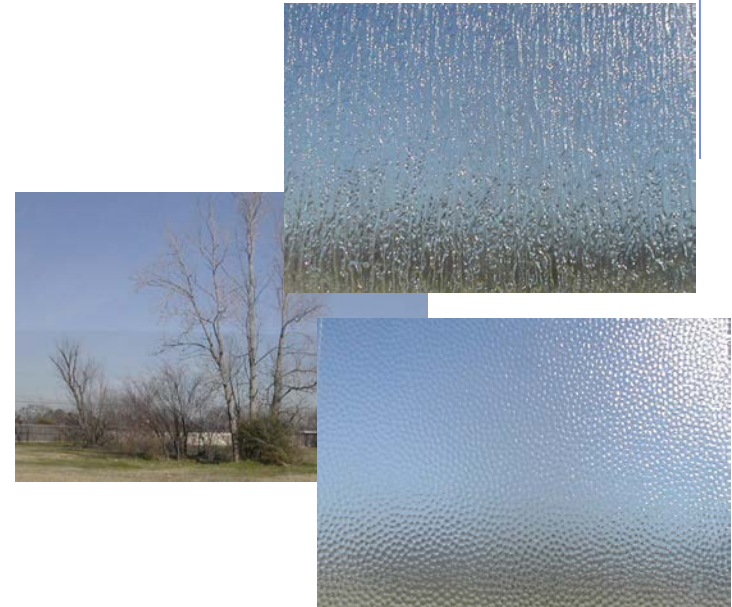
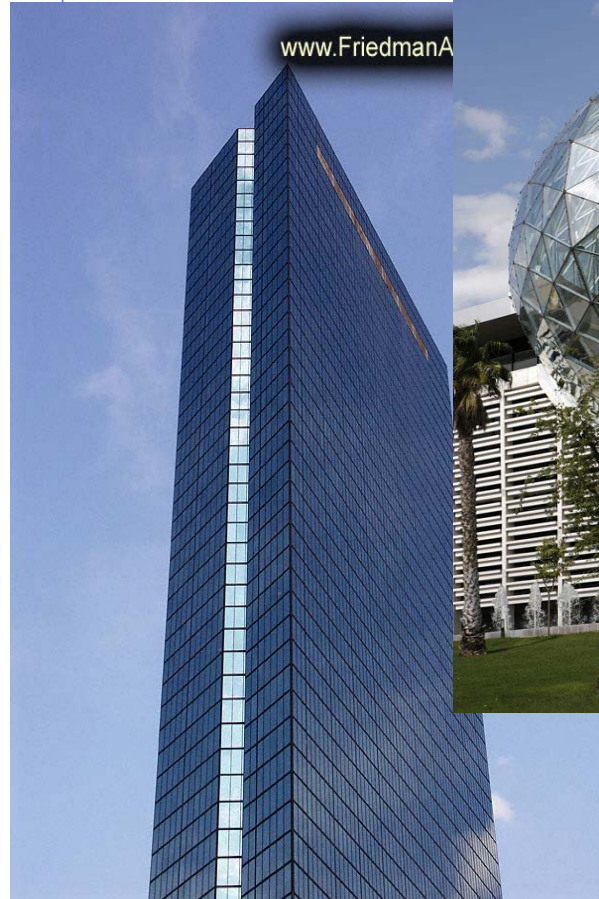


Galileo Galilei

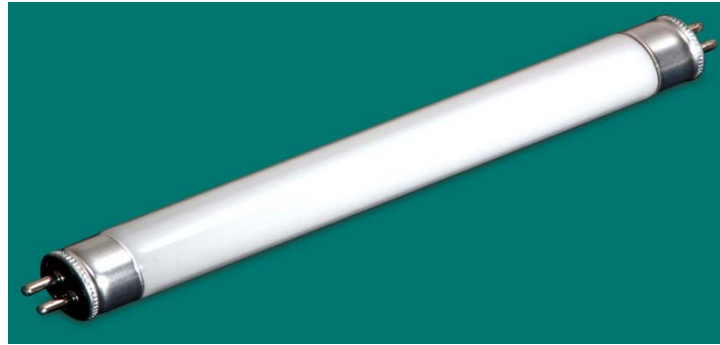


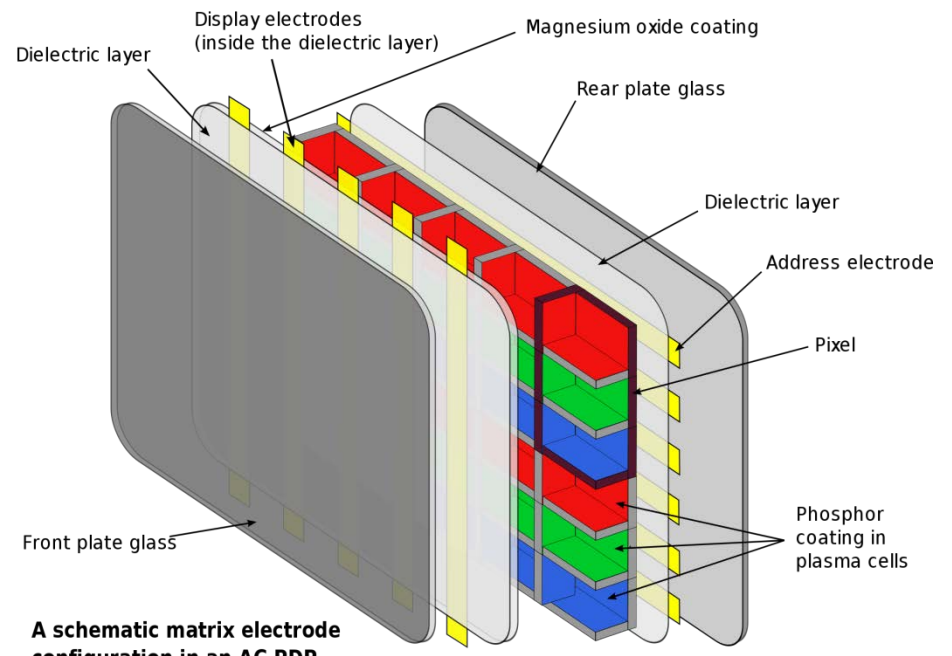
Antoine-Laurent de Lavoisier, amb la seua esposa, la científica [Marie-Anne Pierette Paulze](#),

El vidre com a material: aplicacions estructurals



Llums





A schematic matrix electrode configuration in an AC PDP

Transport

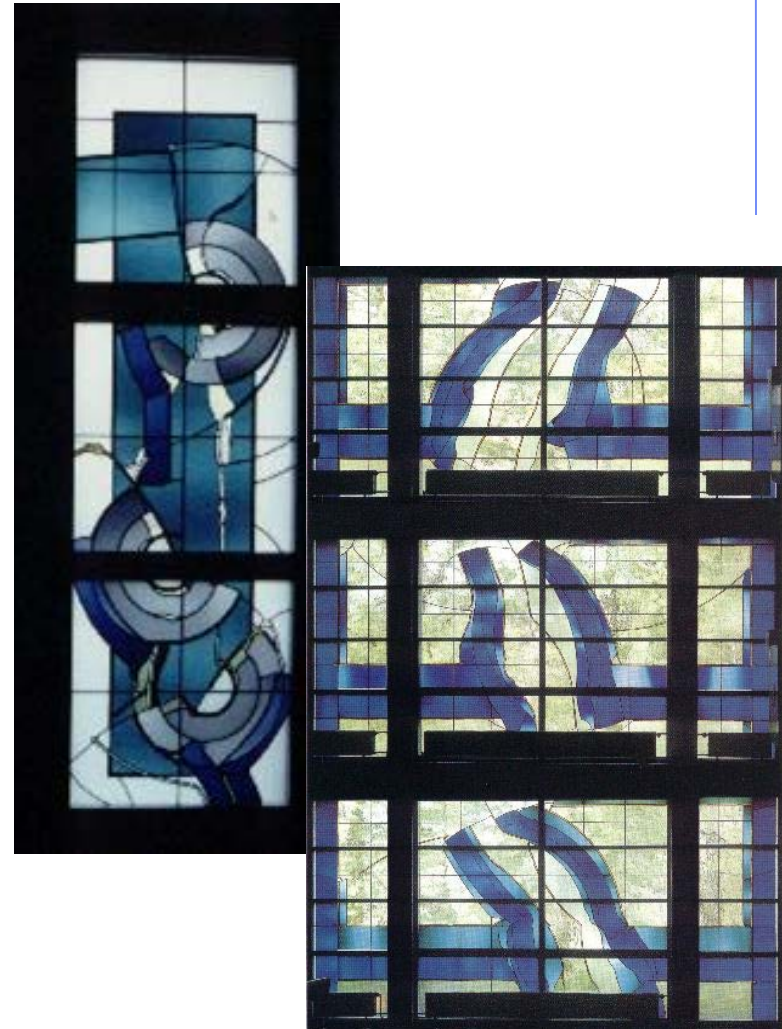




Sainte Chapelle



Chartes



Ludwig Schaffrath, 1993
<http://www.ludwigschaffrath.de>

Definition of glass

- ✓ Glass is an inorganic product of fusion which has cooled to a rigid condition without crystallizing. [Standard definition (ASTM; C162-52)]
- ✓ Alternative definition
- ✓ “uniform amorphous solid material, usually produced when a suitably viscous molten material cools very rapidly, thereby not giving enough time for a regular crystal lattice to form.”
- ✓ **Uniform & amorphous:** The characteristic disorder of amorphous arrangements results in ISOTROPIC properties.
- ✓ **Solid:** IN order to explain the cooling process, glasses are often defines as “frozen liquids”, but it is only a phenomenological definition.
- ✓ **MATERIAL: Glasses are not chemical compounds.** Their composition is not subjected to the Dalton laws.
- ✓ **Cools very rapidly:** Depends on the nature of the main component.
- ✓ **Problem:**
- ✓ There are glasses prepared by sol-gel chemical reactions (TEOS)

Natural occurring glasses

- There are few examples of natural glassy materials, especially compared to the abundance of minerals.
- Their presence is due mainly to the incidence of catastrophic events like the VOLCANIC ACTIVITY and METEORITE or LIGHTNING IMPACTS.

Natural glasses

- Volcanic glasses
- Tektites: Earth materials fused by meteorite impacts
- Fulgurites: lightning melts
- *“Trinitite glasses”*: Nuclear explosions

Volcanic glasses: Obsidian and pumice

These are the most important glasses of natural origin, by its abundance and uses

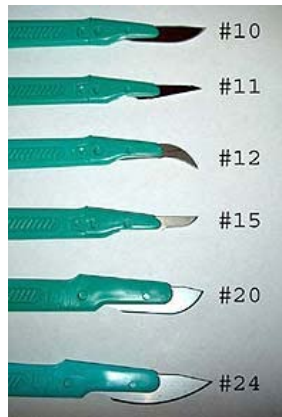


Oregón obsidian



Was used by Stone Age cultures, like flint, to produce sharp blades or arrowheads.

In modern medicine are used as scalpels for special surgery under RMN artificial vision

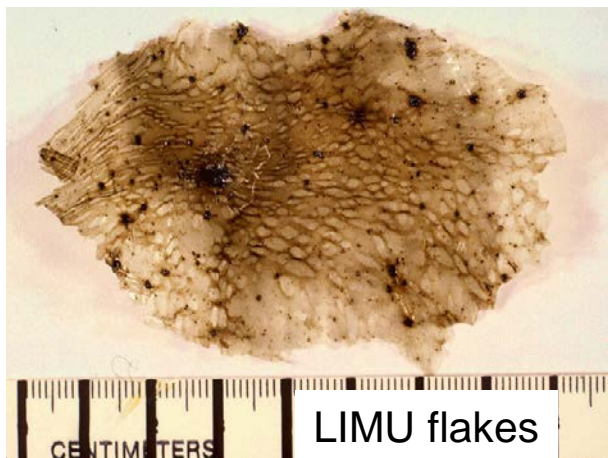
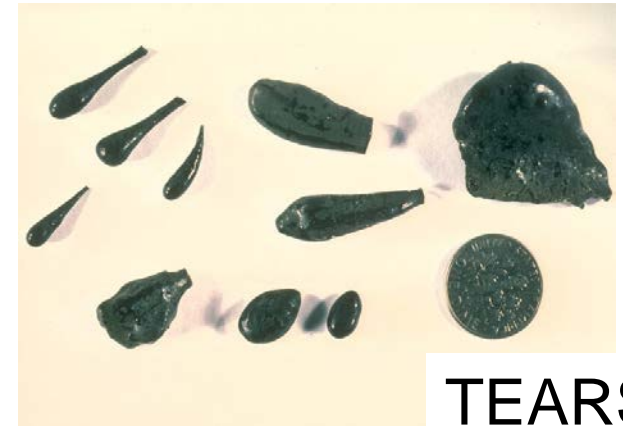


Teide pumice

Pumice is a highly microvesicular glass
Is used as additive for concrete since the Roman Empire times.
Other common use is as middle abrasive (toothpastes, exfoliants, polishing ...)

Other natural volcanic glasses

- * Apache tears, a kind of nodular obsidian.
- * Tachylite (also spelled tachylyte),
- * Sideromelane, a less common form tachylyte.
- * Palagonite, a basaltic glass.
- * Hyaloclastite.
- * Pele's hair, threads or fibers of volcanic glass.
- * Pele's tears, tear-like drops of volcanic glass.
- * Limu o Pele (Pele's seaweed).



Meteoritic glasses

Tektites: Energy from the impact melts terrestrial rock and ejects it into the upper reaches of the atmosphere. A few minutes later tektites rain down. The final morphologies are largely dependent on the distance from the source crater and the degree of terrestrial weathering/etching.



Libyan desert glass



Impactites: Glass formed in the impact crater of a meteorite.

Tektites

The composition of the tektites is closer to the earth surface composition than to the own meteorite one.

Some of them have “**Aerodynamic shapes**” probably due to the fact of their solidification occurs just after the ejection.

They are named after its localization:

- Moldavites (Czech Republic, green)
- Australites (Australia, dark, mostly black)
- Indochinites (South East Asia, dark, mostly black)
- Chinites (China, black)
- Bediasites (USA, Texas, black)
- Georgiaites (USA, Georgia, green)
- Ivorites (Ivory Coast, black)



AUSTRALITE



MOLDAVITE

Fulgurite

The name was coined in the 19th century - *fulgur* is Latin for "lightning".

Fulgurites form when lightning melts and fuses mineral grains in sand.

They can penetrate several meters.

Estimates of the energy required to create a fulgurite vary, but the temperature reached is thought to be about 4000 °C.



Trinitites

Glasse formed after the impact of an atomic bomb.

Trinity was the code name of the first atomic bomb test. This test was conducted by the United States Army on July 16, 1945 at a location of Socorro, New Mexico, at the White Sands Proving Ground, now the White Sands Missile Range.[8][9]

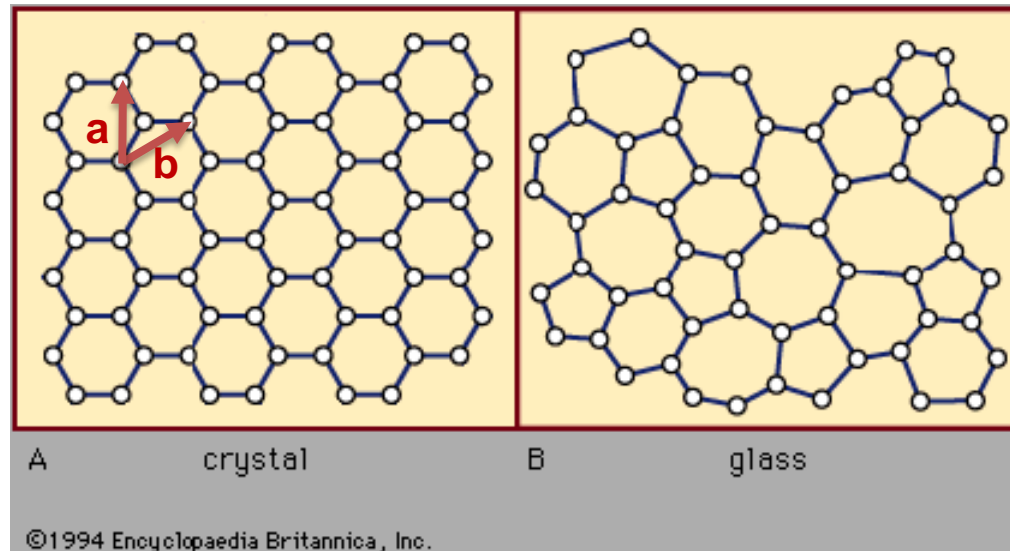
There are different Trinitite glasses (Green, black, red) due to the incorporation of cationic or metallic iron or copper. Notwithstanding, the most important common propertie is their high radioactivity.



Chemical nature of “man-made” glasses

Inorganic	Elements	Metallic: Au-Si, Pt-Pd, Cu-Au Non metallic: S, Se, Te
	OXIDES	SiO₂ , B ₂ O ₃ , P ₂ O ₅ , GeO ₂
	<u>Chalcogenides</u>	As ₂ S ₃ , GeSe ₂ , P ₂ S ₃
	Halides	BeF ₂ , PbCl ₂ , <u>AgI</u> , ZrF ₄ -BaF ₂
	<u>Oxi-halides</u>	NaF-BeF ₂ -Pb(PO ₃) ₂
	<u>Oxinitrides</u>	Si ₃ N ₄ -Al ₂ O ₃ -SiO ₂
	<u>Oxi-carbides</u>	MgO-Al ₂ O ₃ -SiO ₂ - <u>SiC</u>
	<u>Oxosalts</u>	HKSO ₄ , Na ₂ S ₂ O ₃ -5H ₂ O
Hybrid (organic-inorganic)	Silicones, <u>ormosil</u>	
Organic	Polymers, (CR-39)	

Adapted from: J.M. Fernandez Navarro, “El Vidrio”, CSIC 2003



L'estat sòlid es caracteritza per la presència d'intenses forces intermoleculares que impedeixen el moviment lliure de les molècules.

Atenent la seua estructura, poden existir sòlids **cristal·lins** (amb ordre a llarg abast) i **amorfs** (vidres) en els quals les unitats moleculars estan enllaçades sense ordre aparent.

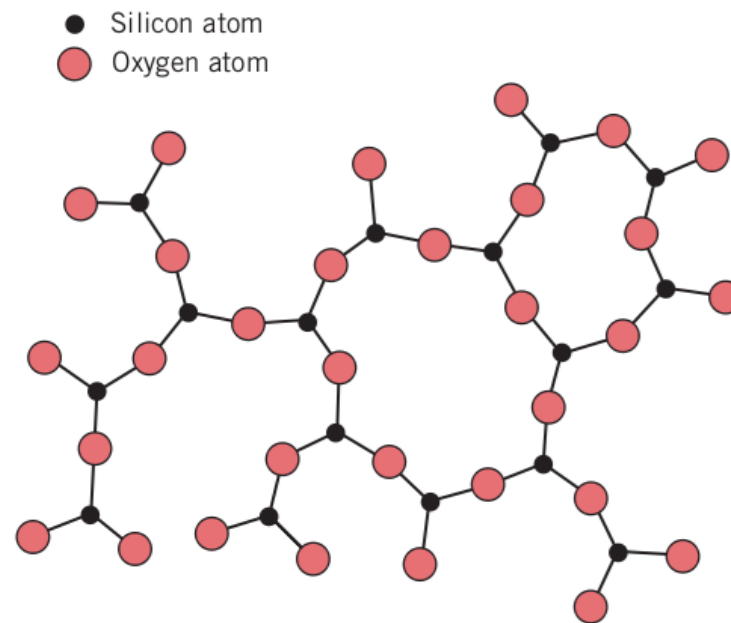
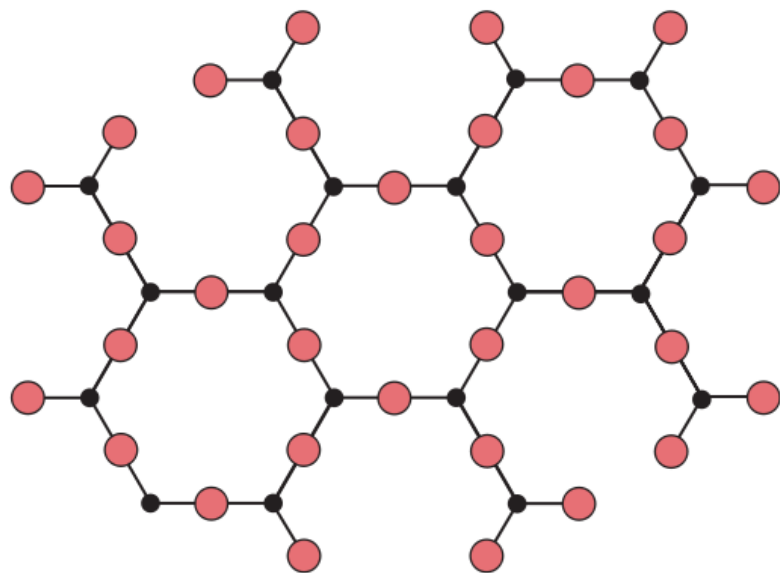
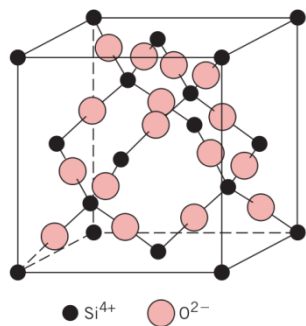
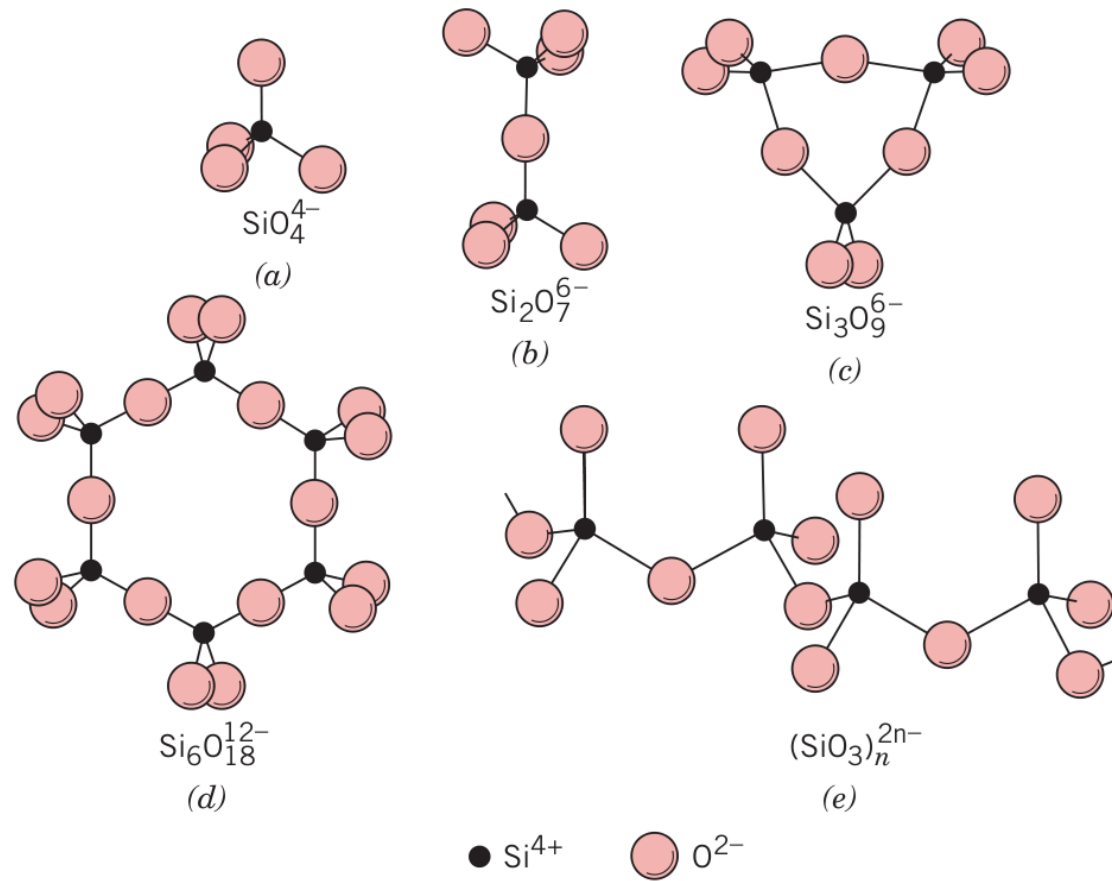
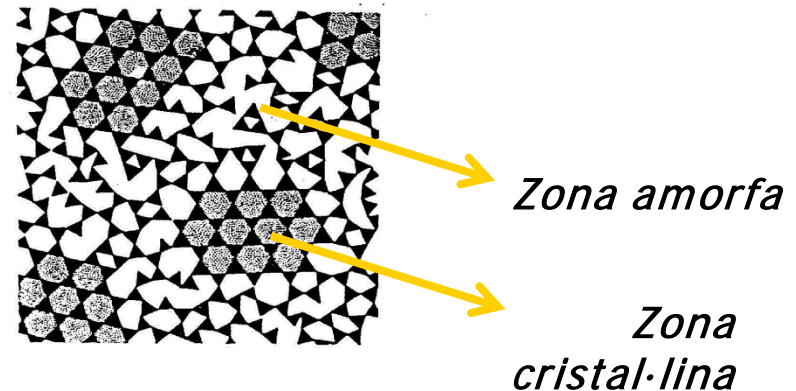
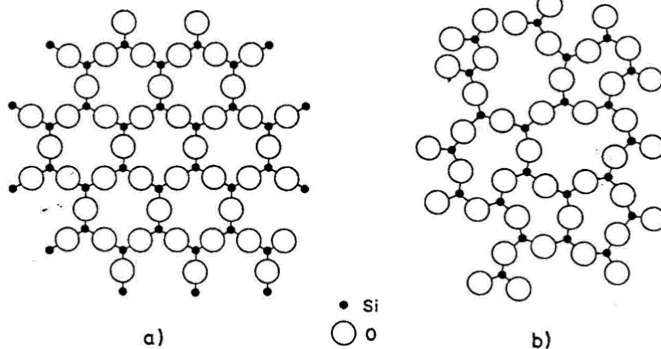


FIGURE 3.38 Two-dimensional schemes of the structure of (a) crystalline silicon dioxide and (b) noncrystalline silicon dioxide.

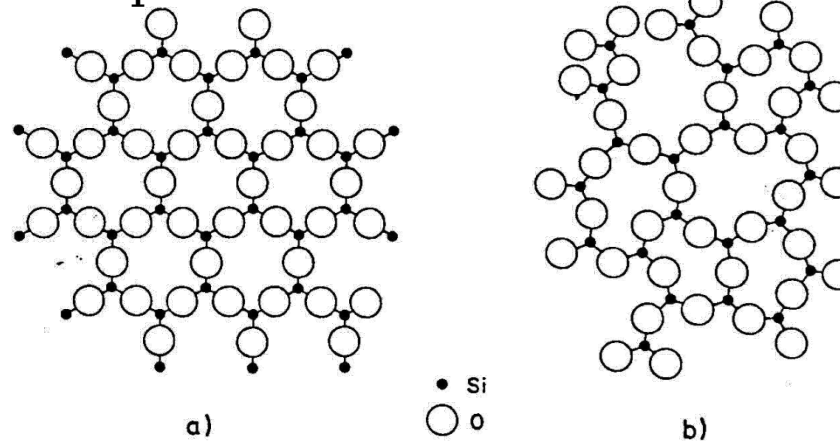
Connectivitat de tetraedres



- El fet que els vidres siguin materials amorfs no vol dir que NO tinguen estructura.
- L'estudi de l'estructura dels vidres està molt menys desenvolupat per la falta de tècniques instrumentals adequades i per la mateixa complexitat del problema.
- S'han desenvolupat diversos *models estructurals* per a poder abordar l'explicació de les propietats del vidre. Entre ells poden esmentar-se:
 - Model del reticle a l'atzar:
 - Hipòtesi dels cristall·lits



- La diferència fonamental entre una substància en estat cristal·lí i en estat vitri no radica en la forma dels seus poliedres de coordinació, sinó en la seua orientació relativa. En el cas de la sílice, aquestes unitats corresponen a grups tetraèdrics SiO_4 .
- L'asimetria en la distribució dels tetraedres en els vidres es manifesta en el seu caràcter isòtrop.
- L'absència d'una estructura perfectament definida origina una distribució desigual de l'energia reticular, la qual cosa explicaria l'absència d'una temperatura de fusió definida.



- Per a l'estudi dels vidres s'utilitzen tècniques de difracció semblants a les dels líquids.
- La intensitat d'una banda, deguda a la radiació difractada per un conjunt d'àtoms en totes direccions ve donada per l'eq. de Debye:

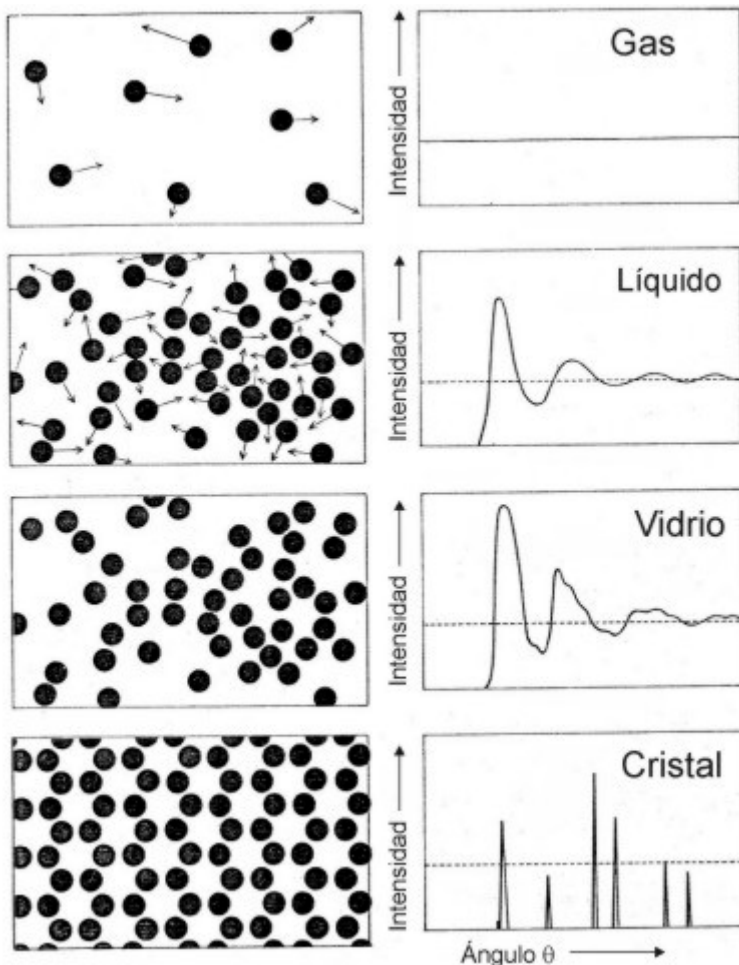
$$I = \sum_m \sum_n f_m f_n \frac{\text{sen}(sr_{mn})}{s \cdot r_{mn}} \quad s = \frac{4\pi \cdot \text{sen}(\theta)}{\lambda}$$

f_m , f_n són els factors de difusió dels àtoms m , n , i r_{mn} la distància entre ells.

Mitjançant dades estructurals de compostos similars (sílice cristal·lina, silicats...) pot establir-se un valor realista de r_{mn} i s'analitzen les corbes de distribució radial.

• Dispersió de raigs X

Els raigs X dispersats pels àtoms d'un material originen radiació en totes direccions. Quan les forces moleculars són importants (líquids, vidres...) es produeixen algunes interaccions "coherents" o constructives que determinen uns angles preferents de dispersió.



En el gas no hi ha efectes d'interaccions coherents.

El moviment tèrmic en el líquid suavitza i disminueix el perfil de dispersió present en el vidre.

És de notar com el fenomen de la dispersió reflecteix l'"ordre intern de la mostra", açò és les correlacions de posició entre els àtoms.

En el cristall, on les relacions de fase són fixes i repetitives, el perfil de dispersió es converteix en pics definits (difracció, llei de Bragg)

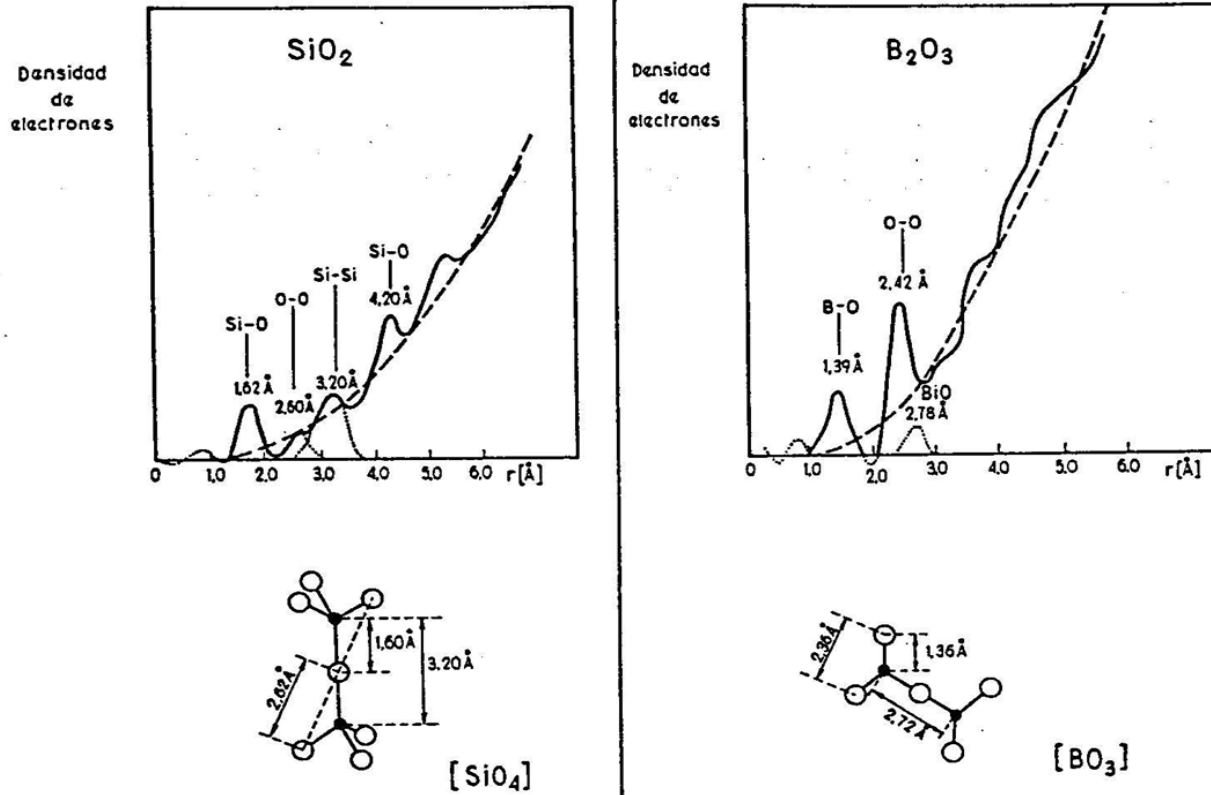
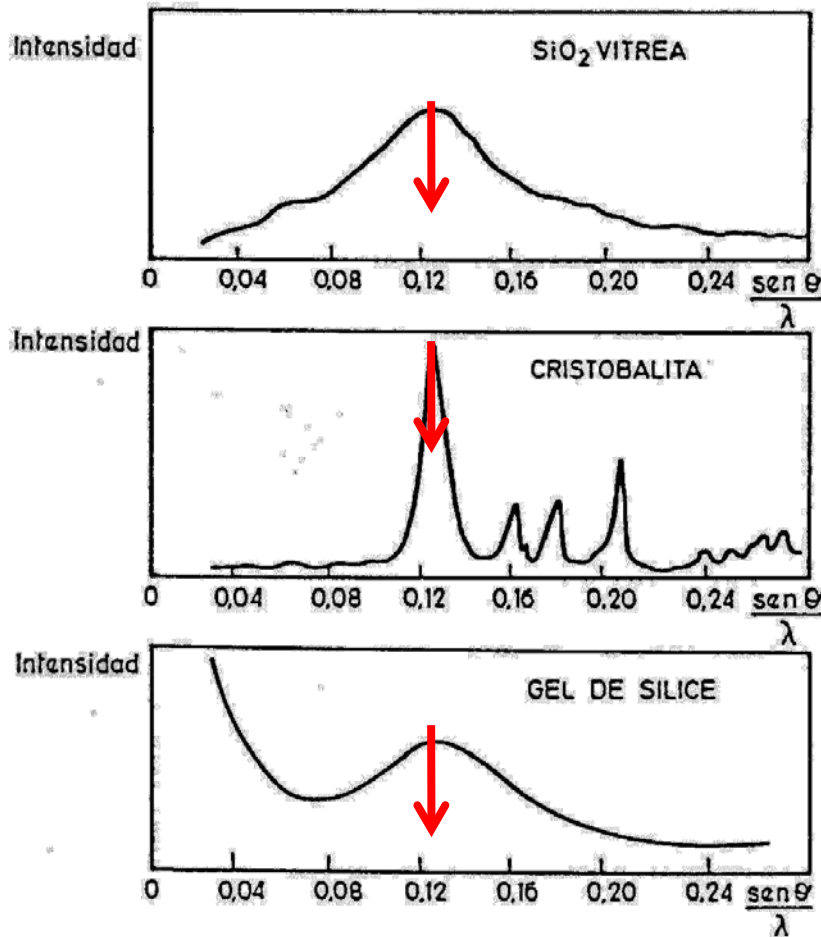
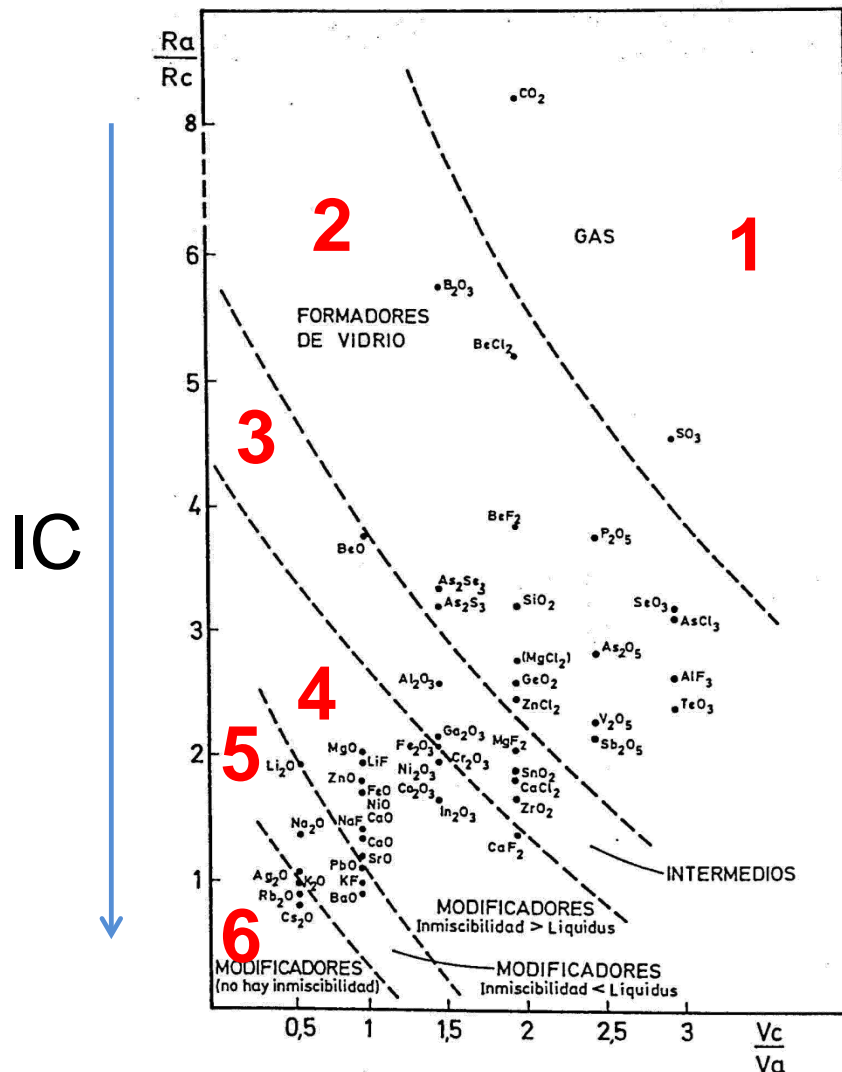


Fig. 42.—Curvas de distribución radial de la densidad electrónica obtenidas en un vidrio de SiO₂



- ✓ La posició del pic de la banda principal coincideix en els tres casos.
- ✓ L'absència d'una banda ampla a angles petits constitueix una prova que la sílice vítria no està formada per partícules discretes, al contrari del que succeeix amb el gel de sílice.
- ✓ Aquestes experiències van restar credibilitat a la hipòtesi dels cristallits i van revitalitzar les idees de Zachariasen del reticle a l'atzar.

Criteris per a la formació de vidres



$\frac{Ra}{Rc}$ = relació de radis anió/catió
 $\frac{Vc}{Va}$ = relació de "valències" catió/anió

- ✓ 1) Òxids gasosos.
- ✓ 2) Formadors de vidre: tenen índexs de coordinació baixos (3-4) (SiO_2 , B_2O_3 , V_2O_5 ...).
- ✓ 3) Compostos amb $IC = 4$ i es consideren com a amfòters.
- ✓ 4) Modificadors de menor IC (regió 4) donen **líquids** immiscibles.
- ✓ 5) Els modificadors que solament són immiscibles per sota del líquidus s'agrupen en la regió 5.
- ✓ 6) Modificadors totalment miscibles.

* Miscibilitat sempre referida als "formadors" de la regió 2.

Perquè un òxid A_mO_n forme vidres s'ha de complir que:

1. L'IC del catió siga petit (típicament ≤ 4).
2. L'oxigen ha de coordinar-se solament a dos cations "A".
3. Els poliedres de coordinació solament han de compartir vèrtexs entre si (ni arestes ni cares).
4. Cada poliedre de coordinació ha de compartir almenys tres vèrtexs amb els seus veïns.

Les tres primeres "regles" afavoreixen la lliure orientació relativa dels poliedres, mentre que l'última permet que el reticle desordenat s'estenga en tres dimensions.

Els òxids amb estequiometria A_2O i AO no compleixen les regles; per tant, no són formadors de vidres.

Regles de Zachariasen

Sílice: SiO_2

Regles de Pauling.

Considerem Si^{4+} i O^{2-} .

$$\frac{r(\text{Si}^{4+})}{r(\text{O}^{2-})} = \frac{0,40}{1,40} = 0,29$$

Coordinació tetraèdrica:

Satisfà la regla 1 de Zachariasen.

$$\frac{\text{carga}(\text{Si}^{4+})}{\text{IC}(\text{Si}^{4+})} = \frac{4}{4} = \frac{\text{carga}(\text{O}^{2-})}{\text{IC}(\text{O}^{2-})}$$

$$\text{IC}(\text{O}^{2-}) = 2$$

Satisfà la
2^a regla de Zachariasen

Forma vidres.

MgO

Regles de Pauling.

Considerem Mg^{2+} i O^{2-} .

$$\frac{r(\text{Mg}^{2+})}{r(\text{O}^{2-})} = \frac{0,72}{1,40} = 0,51$$

Coordinació octaèdrica:

Viola la regla 1 de Zachariasen.

$$\frac{\text{carga}(\text{Mg}^{2+})}{\text{IC}(\text{Mg}^{2+})} = \frac{2}{6} = \frac{\text{carga}(\text{O}^{2-})}{\text{IC}(\text{O}^{2-})}$$

$$\text{IC}(\text{O}^{2-}) = 6$$

Viola la 2^a regla de Zachariasen

No forma vidres.

Alúmina: Al_2O_3
Regles de Pauling
Considerem Al^{3+} i O^{2-}

$$\frac{r(\text{Al}^{3+})}{r(\text{O}^{2-})} = \frac{0,53}{1,40} = 0,38$$

Límit coordinació
tetraèdrica/octaèdrica

En l'alúmina l'IC és 6.

$$\frac{\text{carga}(\text{Al}^{3+})}{\text{IC}(\text{Al}^{3+})} = \frac{3}{6} = \frac{\text{carga}(\text{O}^{2-})}{\text{IC}(\text{O}^{2-})}$$

$$\text{IC}(\text{O}^{2-}) = 4$$

viola la 2^a regla de Zachariasen

No forma vidres

Aluminosilicats
Regles de Pauling
Considerem Al^{3+} i O^{2-}

$$\frac{r(\text{Al}^{3+})}{r(\text{O}^{2-})} = \frac{0,53}{1,40} = 0,38$$

Límit coordinació
tetraèdrica/octaèdrica

En els aluminosilicats l'IC és 4.

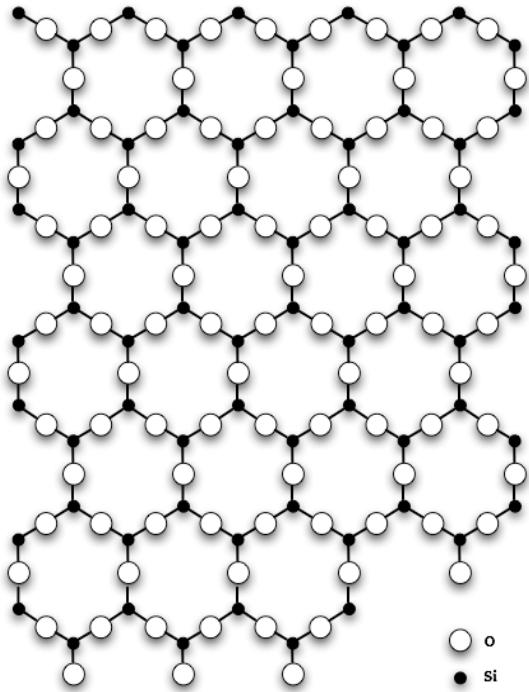
$$\frac{\text{carga}(\text{Al}^{3+})}{\text{IC}(\text{Al}^{3+})} = \frac{3}{4} = \frac{\text{carga}(\text{O}^{2-})}{\text{IC}(\text{O}^{2-})}$$

$$\text{IC}(\text{O}^{2-}) = 8/3 = 2,6$$

viola la 2^a regla de Zachariasen

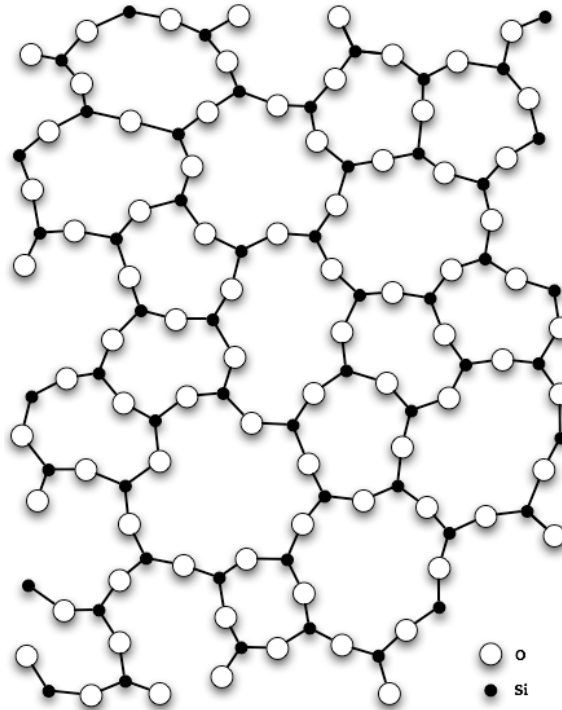
El Al no forma vidres per si mateix

Sílice vs. silicats/ rol dels modificadors

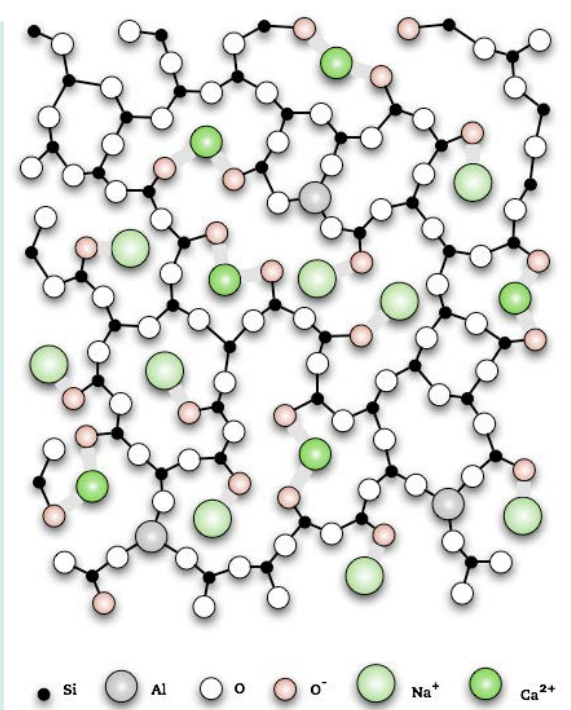


Sílice cristal·lina

p.f.: 1713 °C

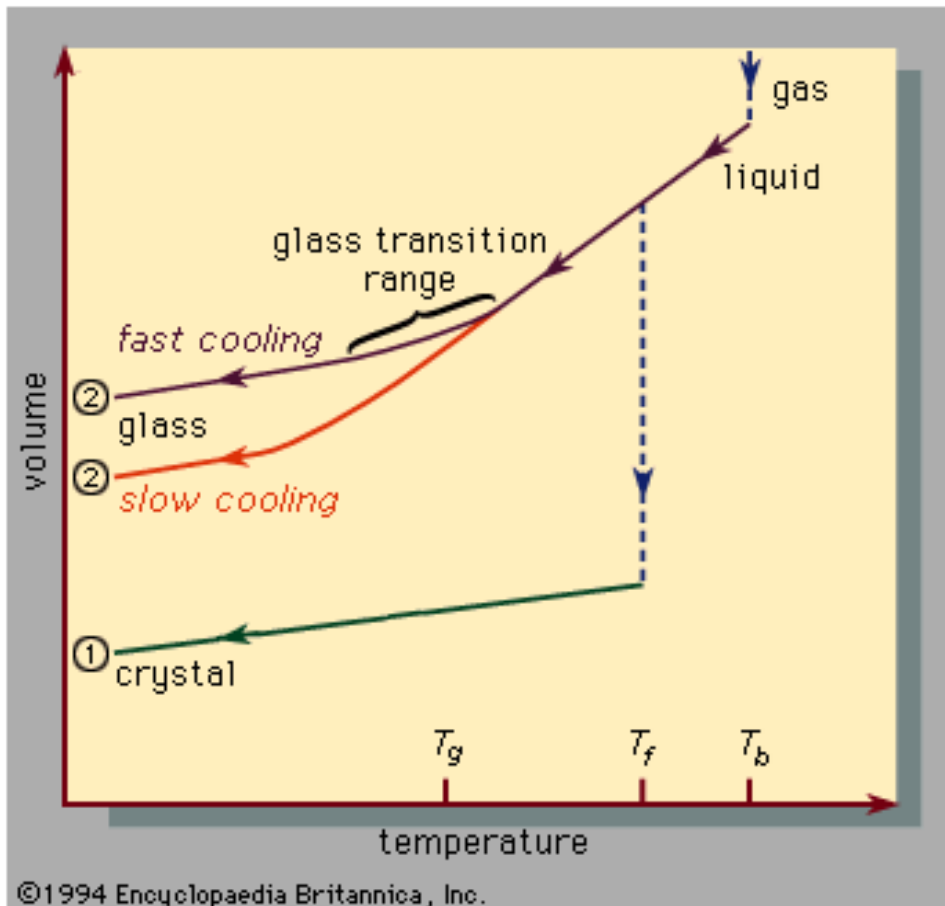


Sílice amorfa



Vidre silicat

Canvi de volum durant el procés de refredament.



Els **crystals** experimenten un canvi brusc de volum en passar de líquid a sòlid.

En els vidres el canvi de volum és gradual i depèn de la velocitat de refredament.

•Viscositat i capacitat de treball

Viscositat o resistència a fluir; físicament, s'interpreta per les forces de cohesió que tenen les molècules del fluid.

També es defineix com la resistència a la "cisalla".



<http://www.viscositystudio.com/process/>



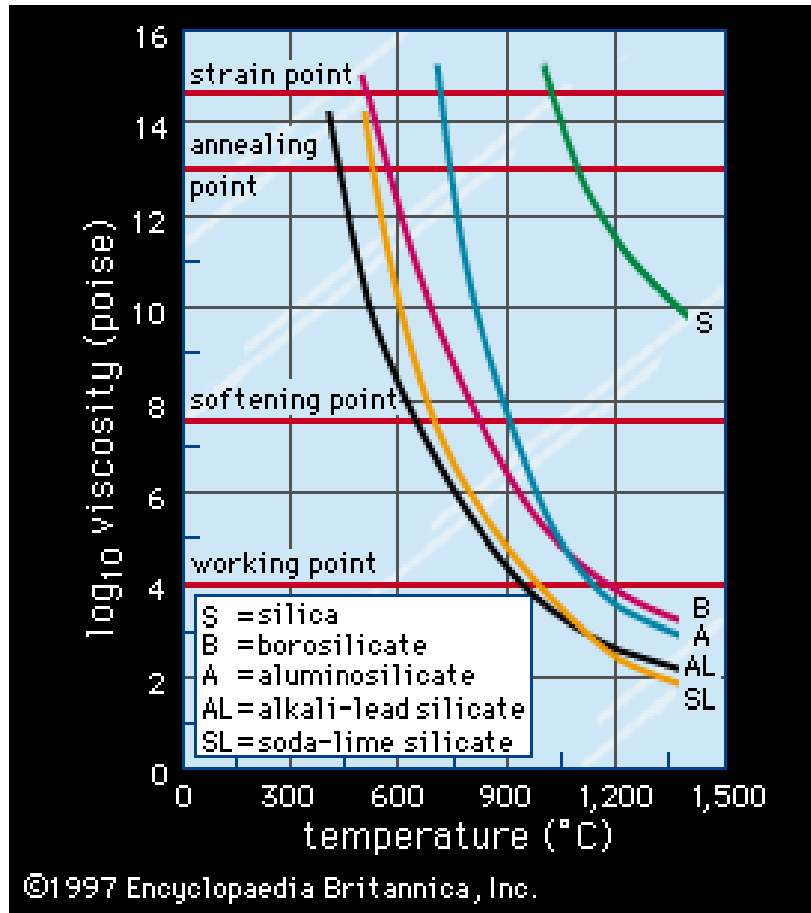
Orden de magnitud de la viscosidad η en algunos fluidos (T y p ambientes)

Fluido	η (Pa·s)
Vidrio	10^{40}
Vidrio fundido (500 °C)	10^{12}
Asfalto	10^8
Polímeros fundidos	10^3
Jarabe espeso	10^2
Miel	10^1
Glicerina	10^0
Aceite de oliva	10^{-1}
Aceite ligero	10^{-2}
Agua	10^{-3}
Aire	10^{-5}



$$1 \text{ poise (P)} \equiv 1 \text{g} \cdot (\text{s} \cdot \text{cm})^{-1} \equiv 1 \text{ dina} \cdot \text{s} \cdot \text{cm}^{-2} \equiv 0,1 \text{ Pa} \cdot \text{s}$$

Viscositat vs. temperatura



El comportament “tèrmic” dels vidres es representa mitjançant la variació de la viscositat amb la temperatura.

Es defineixen quatre “punts”.

Punt de tensió:

Temperatura per davall de la qual la fractura ocorre abans que la deformació plàstica.

Punt de recuit:

Temperatura a la qual pot calfar-se un vidre per a alliberar tensions internes.

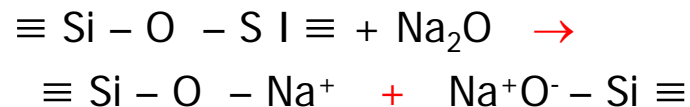
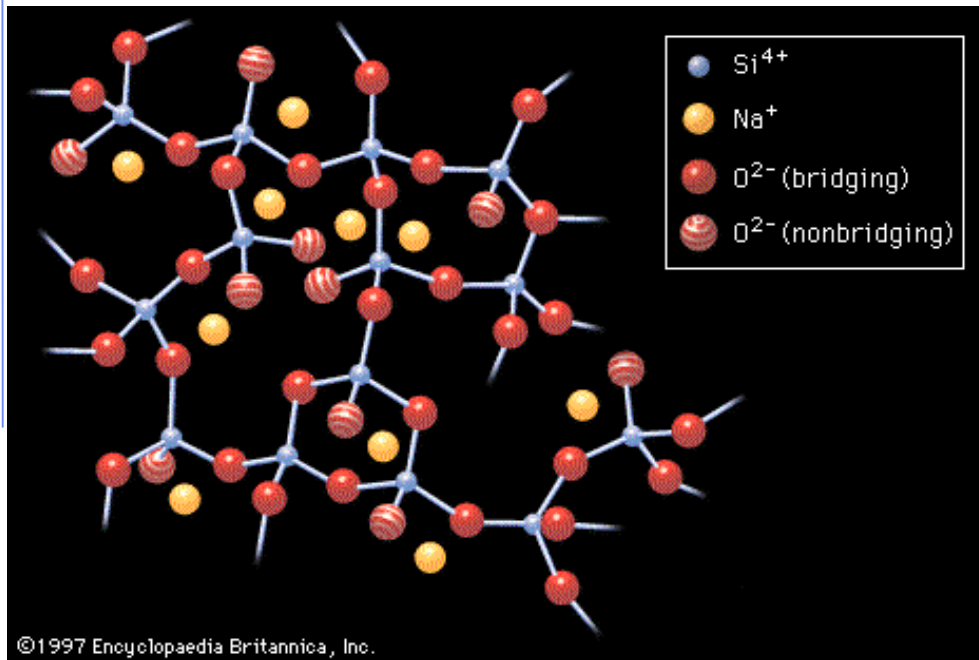
Punt d’ablaniment:

Temperatura per davall de la qual no es produeixen alteracions de forma importants.

Punt de treball:

Temperatura per sobre de la qual el vidre és bastant fluid per a deformar-lo amb facilitat.

La sílice pura no pot treballar-se per sota de 2000 °C, mentre que els vidres sòdico-càlcics es treballen a partir de 650 °C₄₉₃

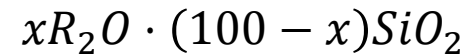


- Constitueixen la família de vidres més important per la seua producció industrial.
- El reticle de tetraedres SiO_4 forma un entramat molt estable, la qual cosa justifica la baixa expansió tèrmica del quarz.
- Per a reduir el seu punt de fusió i la seua viscositat s'empren modificadors (Na^+ , Ca^{2+}) que indueixen el trencament parcial de la xarxa i la debiliten.

Vidres de silicats alcalins- MODEL Q_n

La mescla d'òxids alcalins redueix la connectivitat dels tetraedres de Si.

Nomenclatura Q_n: la “n” denota la connectivitat dels tetraedres.



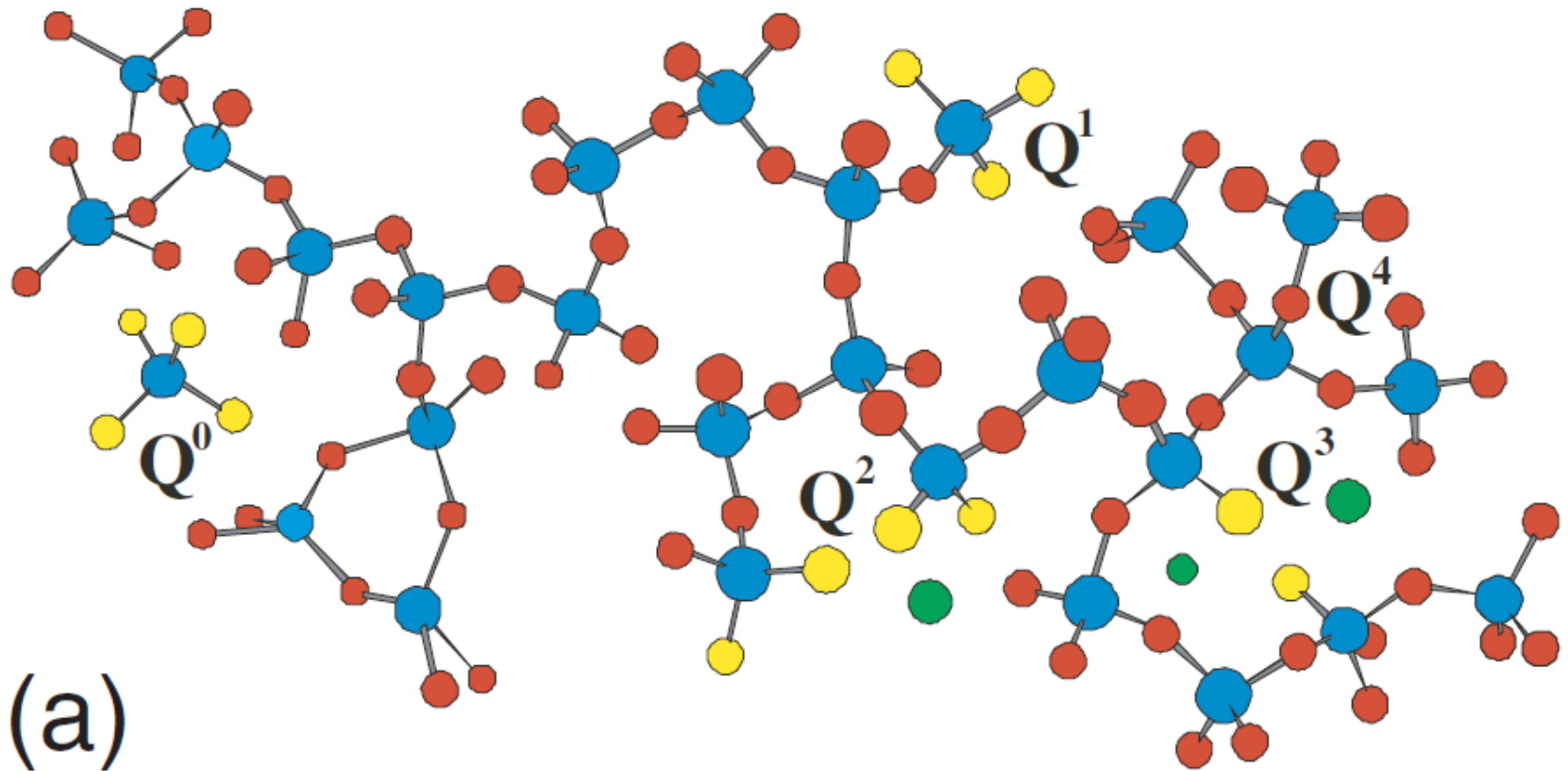
Els vidres de silicat alcalí es formulen com a

La connectivitat dels tetraedres és funció de x.

Table 5.3 *Characteristics of Q_n units*

<i>Characteristic</i>	<i>Q₄</i>	<i>Q₃</i>	<i>Q₂</i>	<i>Q₁</i>	<i>Q₀</i>
BO per tetrahedron	4	3	2	1	0
NBO per tetrahedron	0	1	2	3	4
Oxygens per tetrahedron	2.0	2.5	3.0	3.5	4.0
Bridges per tetrahedron	4	3	2	1	0

Vidres de silicats alcalins: Entorns Q_n del Si



Imatge reproduïda de: "Raman identification of glassy silicates used in ceramics, glass and jewellery: a tentative differentiation guide". Philippe Colomban, Aure lie Tournie and Ludovic Bellot-Gurlet, J. Raman Spectrosc. 2006; 37: 841–852

[Ref.](#)

• Raman identification of glassy silicates

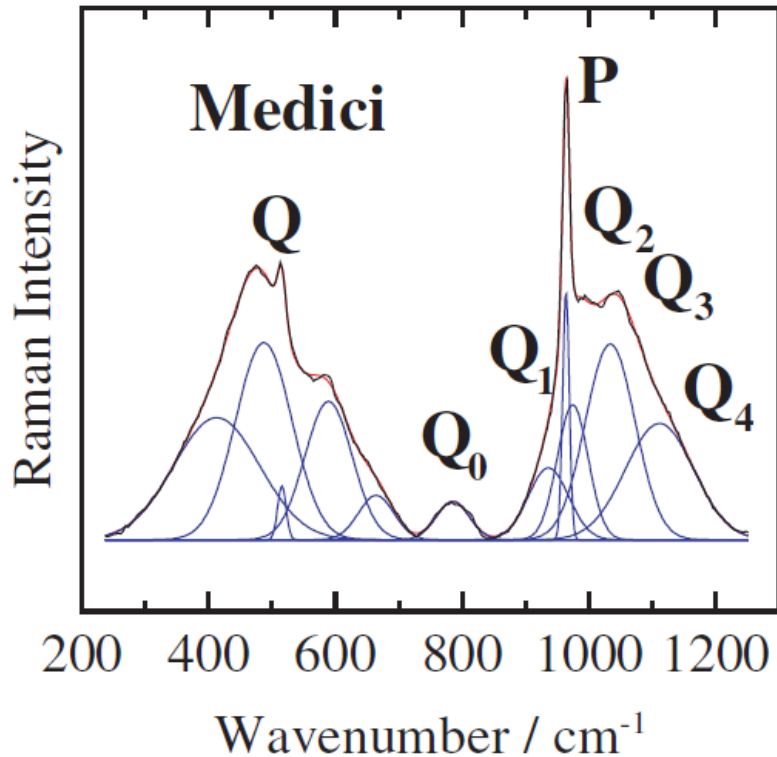


Figure 1. (a) Schematic diagram of the SiO₄ polymerised network of a glassy silicate; isolated (Q₀), connected with one (Q₁), two (Q₂), three (Q₃) and four (Q₄) Si–O–Si bridge tetrahedra are indicated. (b) Example of glaze spectrum after baseline subtraction. Note: in the case shown (Medici porcelain),^{3,6} additional narrow peaks due to α -quartz (Q) and calcium phosphate (P) crystalline phases are superimposed on the glaze Raman signature.

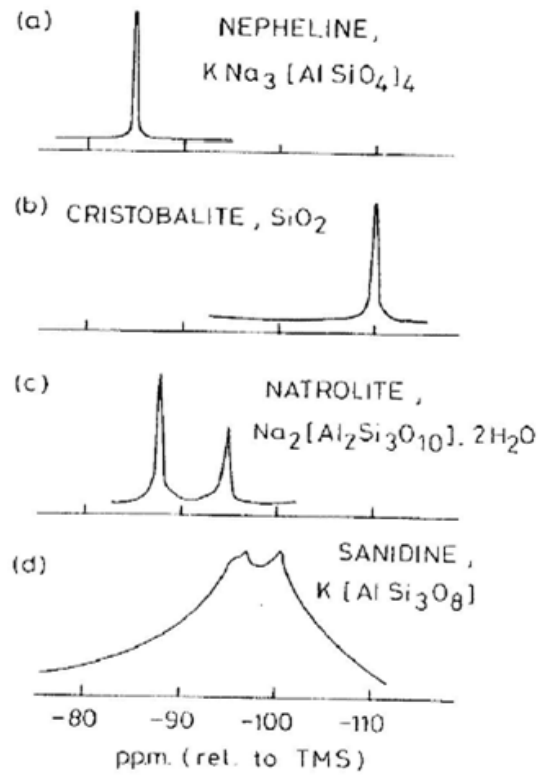
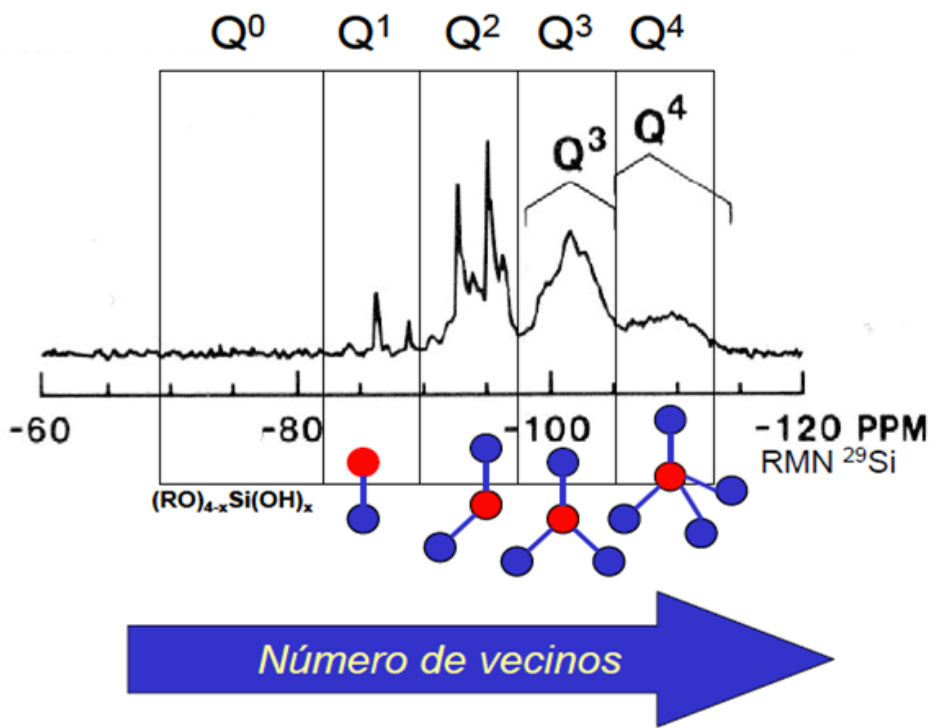
Els espectres RAMAN del vidre mostren dues grans bandes, una al voltant de 500, deguda als modes “bending” i l'altra al voltant de 1000 cm⁻¹ deguda als modes “stretching” dels tetraedres SiO₄. Aquesta darrera banda creix significativament quan el NBO augmenta. Per tant, la relació d'àrees A500/A1000 pot donar una idea del grau de polimerització o la connectivitat. (2)

(1) Imatge reproduïda de: “Raman identification of glassy silicates used in ceramics, glass and jewellery: a tentative differentiation guide”. Philippe Colomban, Aure lie Tournie and Ludovic Bellot-Gurlet, J. Raman Spectrosc. 2006; 37: 841–852

(2) Philippe Colomban J. Non-Crystalline Solids 323 [1-3] (2003) 180-187.

RMN de ^{29}Si

- ^{29}Si

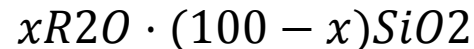


Connectivitat i model Q_n

Suposem que en la mateixa xarxa només existeixen simultàniament dos tipus de poliedre: (Q4-Q3) (Q3-Q2)...

Connectivitat d'una xarxa $xR2O \cdot (100 - x)SiO2$ amb poliedres Q4-Q3

· Si la composició d'un vidre de silicat alcalí s'expressa com a:



El nombre total d'oxígens que resulta és:

$$Nre. O = x + (100 - x) \cdot 2$$

$$Q_3 + Q_4 = \text{Nombr de Si total} = 100 - x$$

$$Nre. O_{Total} = [100 - x - Q_3] \cdot 2 + Q_3 \cdot 2,5$$

· Amb la qual cosa obtenim:

$$Q_3 = 2x ; Q_4 = 100 - 3x$$

La fracció de tetraedres Q3 serà doncs:

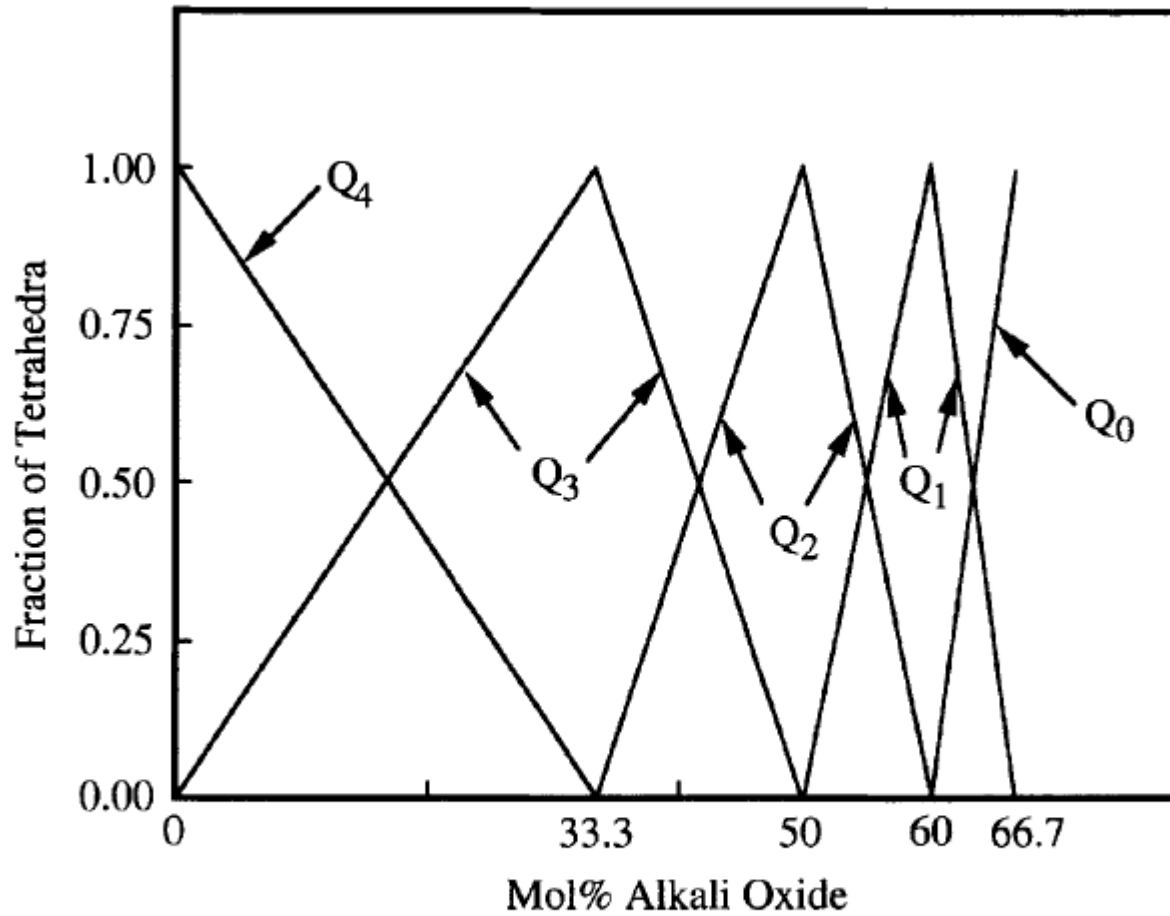
$$f_3 = \frac{Q_3}{Q_3 + Q_4} = \frac{2x}{100 - x}$$

La **connectivitat** de la xarxa es defineix com a:

$$Connectivitat = \frac{nre. de ponts}{nre. total de tetraedres} = \frac{(100-3x) \cdot 4 + 2x \cdot 3}{100-x} = \frac{400 - 6x}{100 - x}$$

• Fracció de tetraedres Q_n en funció de x

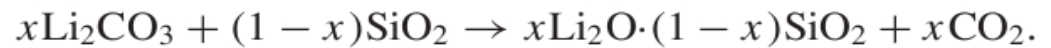
<i>SYSTEM</i>	<i>COMPOSITION REGION</i> (mol% R_2O)	<i>EQUATIONS</i>	<i>FRACTIONAL EQUATIONS</i>	
Alkali Silicate	0–33.3	$Q_4 = 100 - 3x$ $Q_3 = 2x$	$f_3 = \frac{2x}{100 - x}$	$f_3 = \frac{Q_3}{Q_3 + Q_4}$
	33.3–50.0	$Q_3 = 200 - 4x$ $Q_2 = 3x - 100$	$f_2 = \frac{3x - 100}{100 - x}$	$f_2 = \frac{Q_2}{Q_2 + Q_3}$
	50.0–60.0	$Q_2 = 300 - 5x$ $Q_1 = 4x - 200$	$f_1 = \frac{4x - 200}{100 - x}$	$f_1 = \frac{Q_1}{Q_1 + Q_2}$
	60.0–66.7	$Q_1 = 400 - 6x$ $Q_0 = 5x - 300$	$f_0 = \frac{5x - 300}{100 - x}$	$f_0 = \frac{Q_0}{Q_0 + Q_1}$



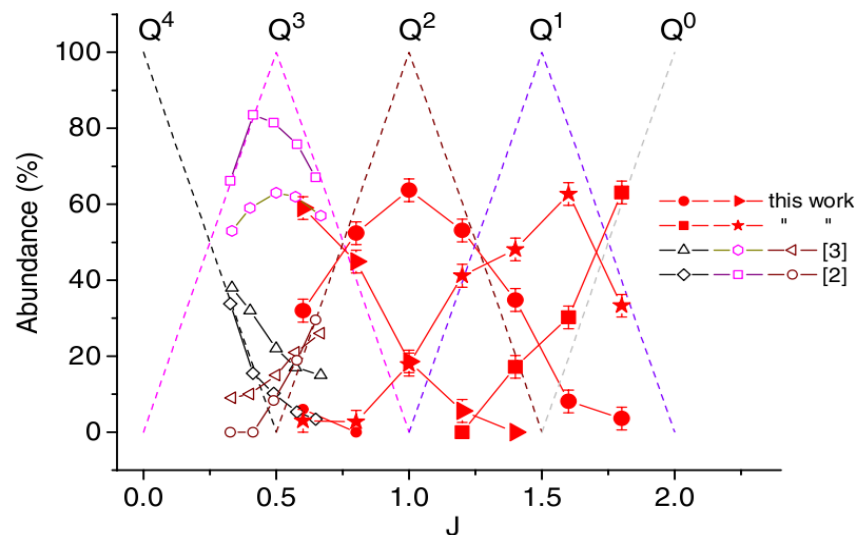
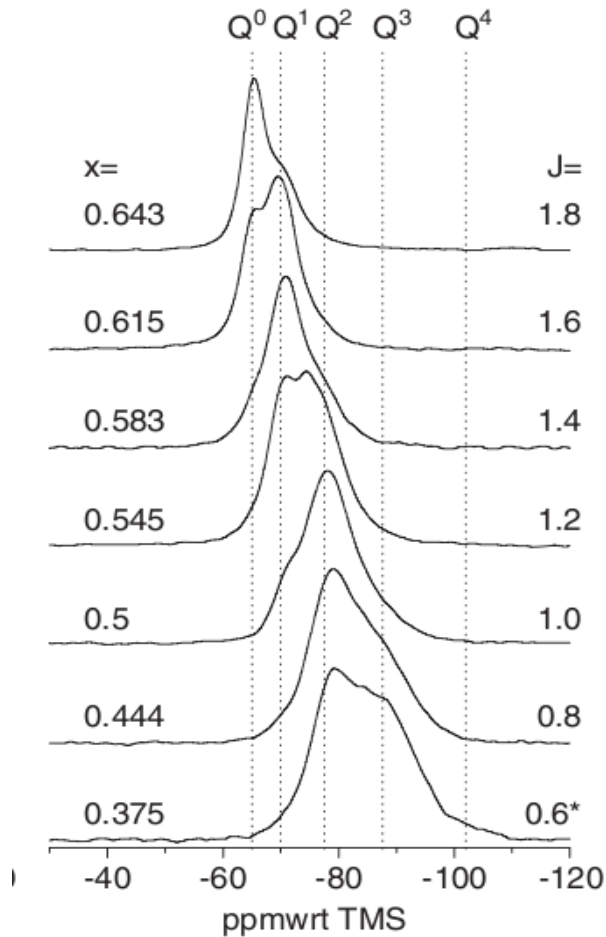
5.3 Effect of alkali oxide concentration on the relative theoretical concentrations of Q_n units in alkali silicate glasses

Determinació experimental

Espectres de MAS RMN del nucli ^{29}Si per a una sèrie de vidres silicat de composició $x\text{Li}_2\text{O}(1-x)\text{SiO}_2$



$$J = \frac{x}{(1 - x)}$$



Determinació de Q_n per RMN i RAMAN

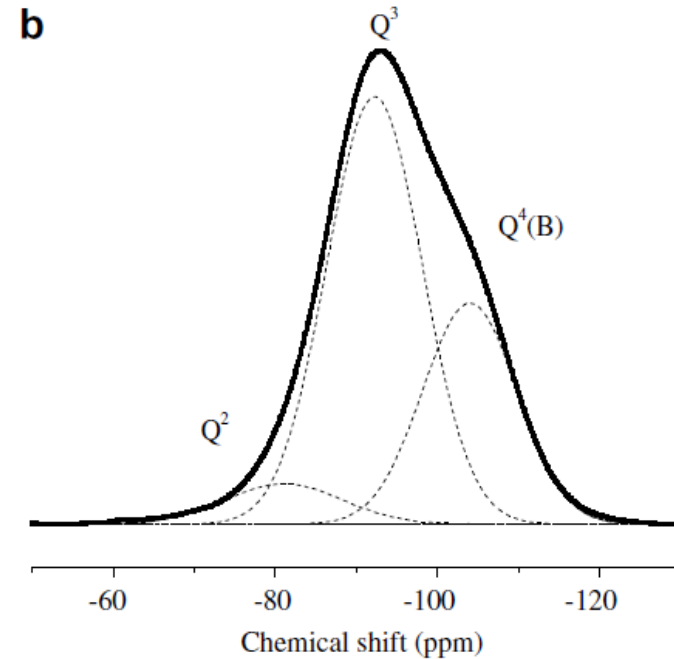
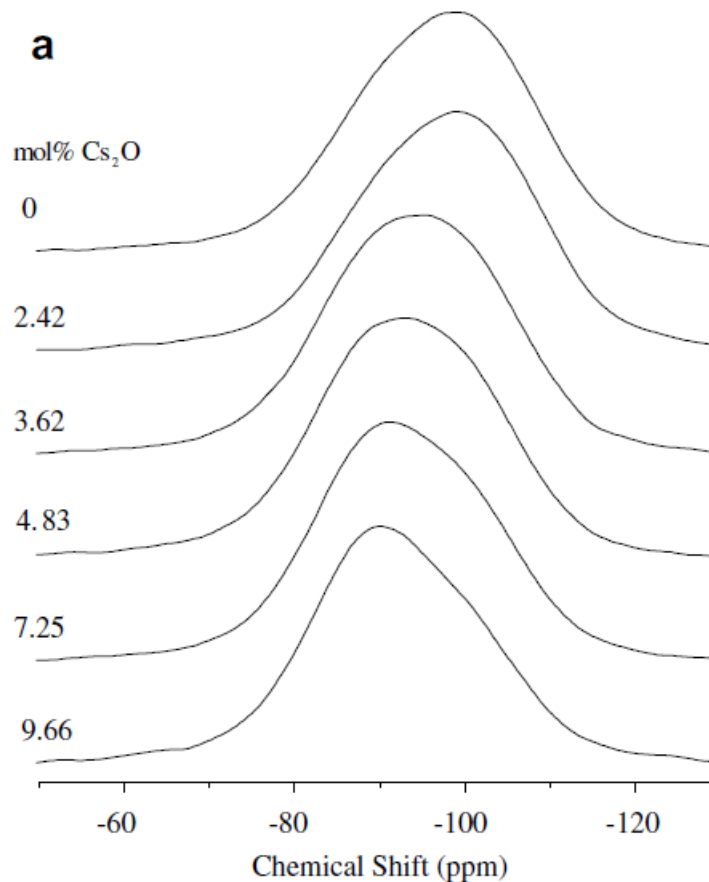
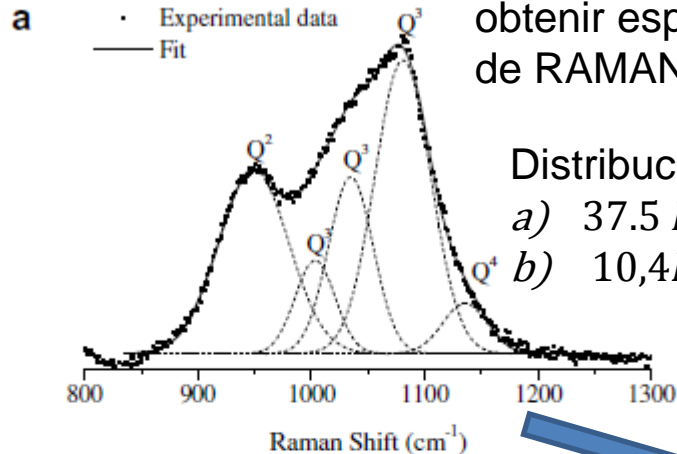


Fig. 2. (a) Typical ^{29}Si MAS NMR spectrum (CsAlMW system); (b) typical peak fit for an alkali borosilicate glass ^{29}Si MAS NMR spectrum (9.66 mol% Cs_2O).

Quantitative measurement of Q_3 species in silicate and borosilicate glasses using Raman spectroscopy
B.G. Parkinson, D. Holland, M.E. Smith, C. Larson, J. Doerr, M. Affatigato, S.A. Fellerb, A.P. Howes, C.R. Scales,
Journal of Non-Crystalline Solids 354 (2008) 1936–1942

Determinació de Q_n per RMN i RAMAN



En presència de cations paramagnètics (Fe(II)) no és possible obtenir espectres RMN. En el seu lloc es poden utilitzar les bandes de RAMAN amb una precisió semblant.

Distribució d'entorns Q_n del ^{29}Si en vidres de composició:

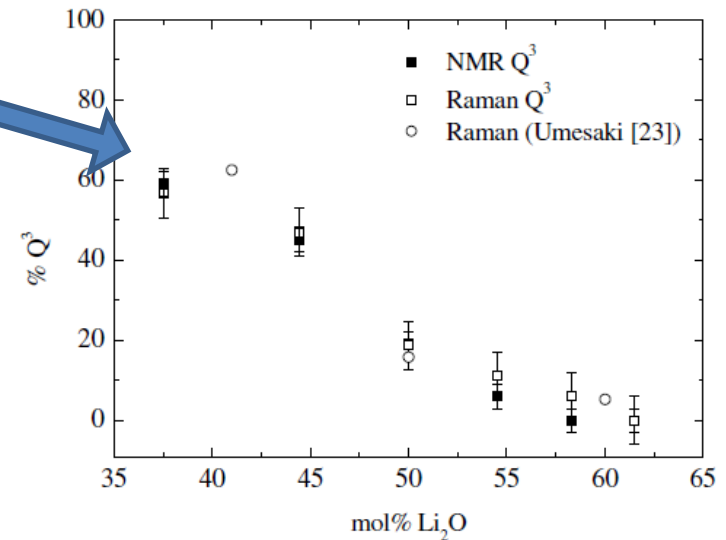
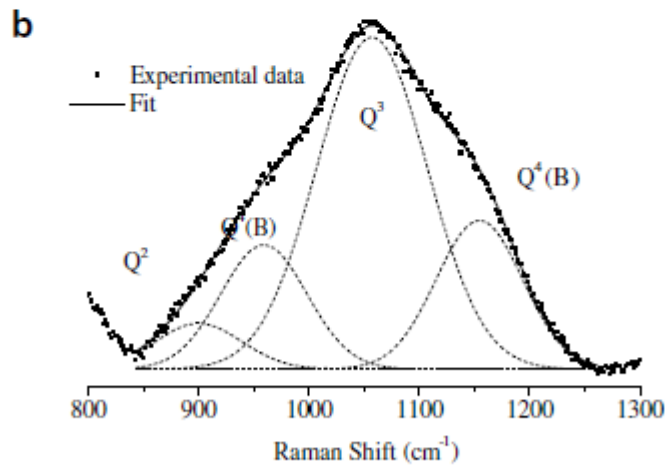
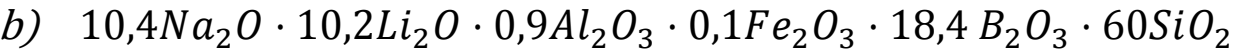
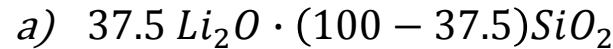
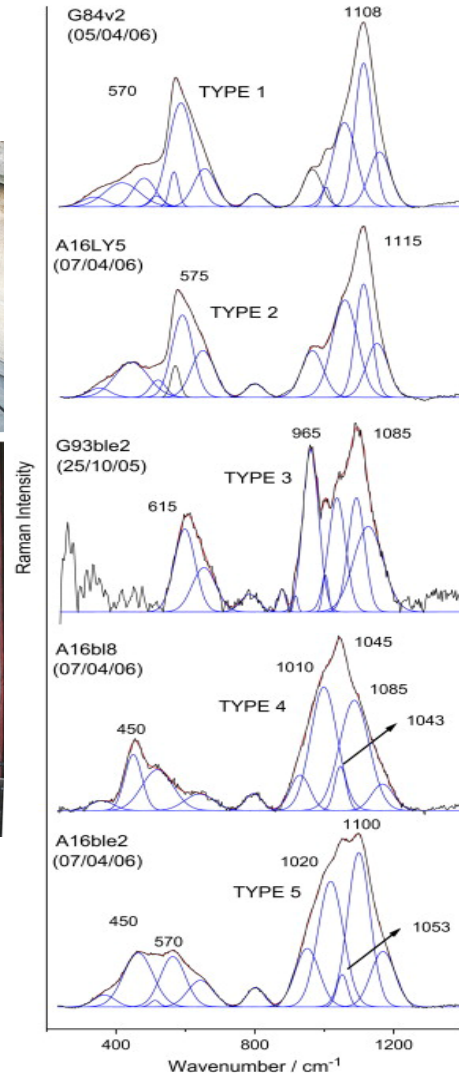


Fig. 4. Typical peak fit for the silicon Q^i region of the Raman spectra from: (a) the lithium silicate (37.5 mol%) glass, (b) the 0 mol% Cs_2O AIMW borosilicate glass.

Fig. 5. Resolved Q^3 fractions measured from ^{29}Si MAS NMR and Raman spectroscopy for the lithium silicate system.

Identificació Raman de vidres històrics



L'anàlisi d'espectres RAMAN proporciona informació sobre la "connectivitat" o grau de polimerització dels vidres.

Pot ser una tècnica d'IDENTIFICACIÓ de vidre de diferents èpoques.

És una tècnica NO DESTRUCTIVA i portàtil.

Identificació de vidres per anàlisi RAMAN

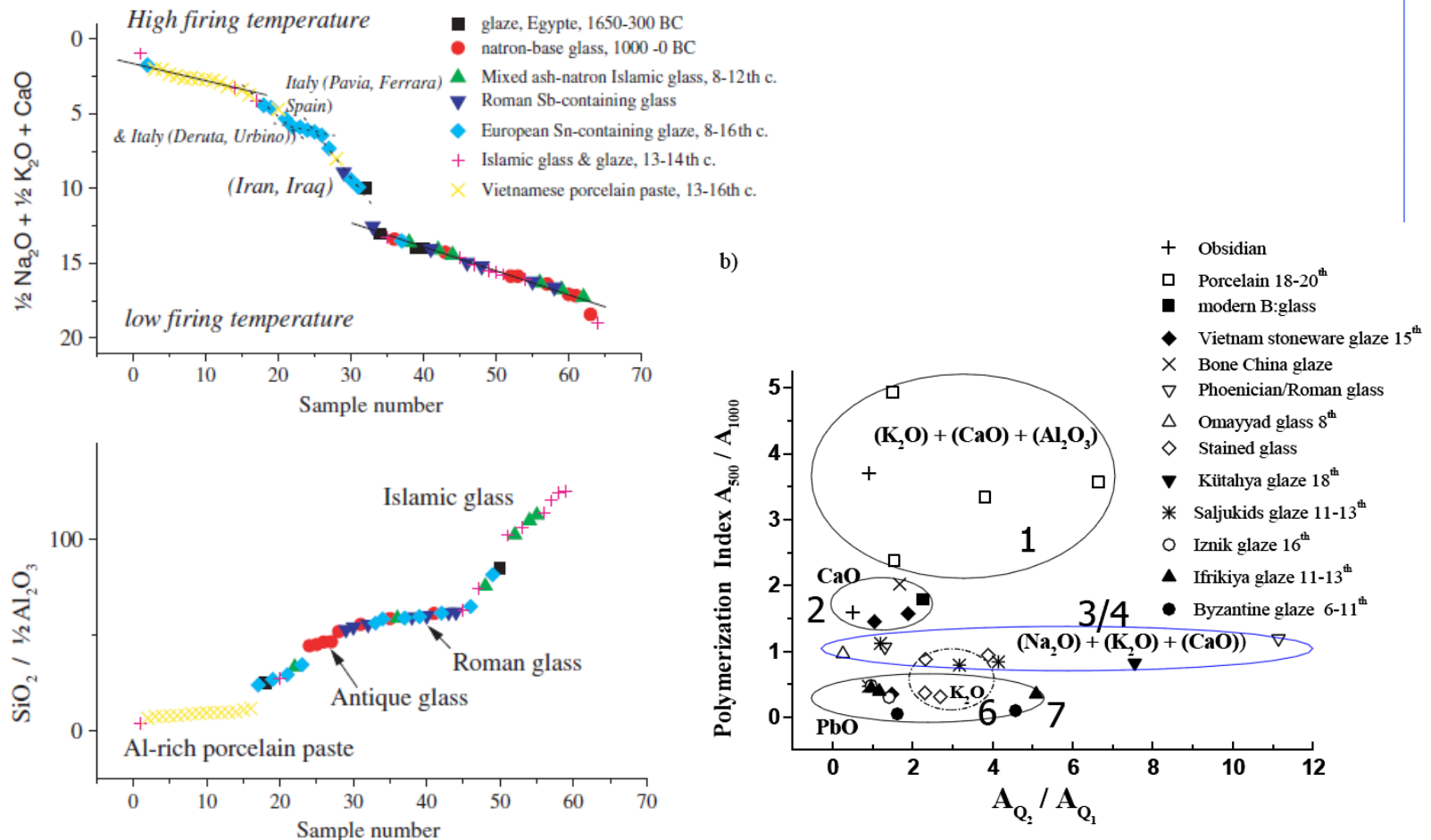
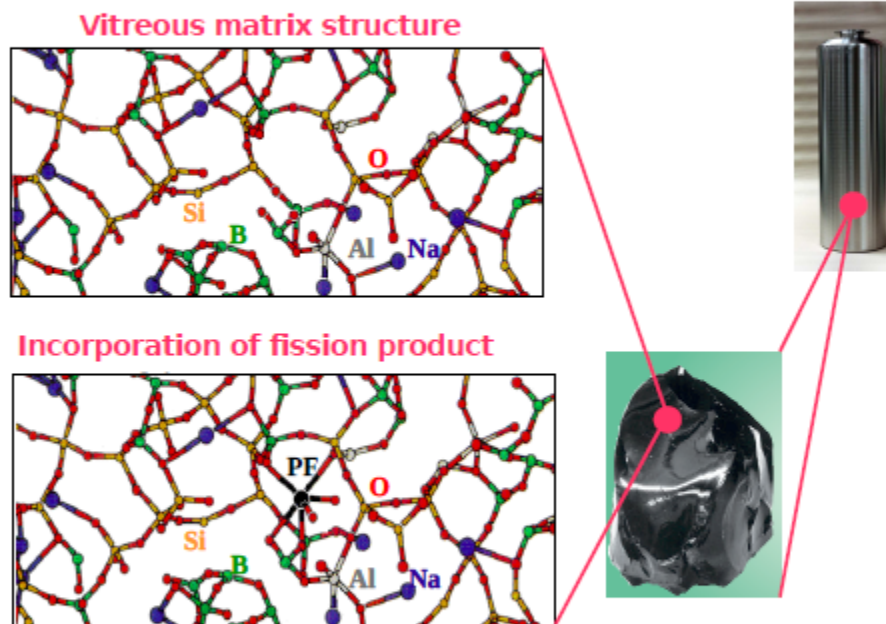


Figure 7. Plot of the compositional parameters for various glasses and glazes of different periods (after Refs 17–19,30,29,31–37): (a) $[0.5Al_2O_3/SiO_2]$ mole ratio and (b) $[0.5Na_2O + 0.5K_2O + CaO]/[0.5Al_2O_3/SiO_2]$ mole ratio.

NMR Structural studies

Probing the glass structure at the atomic scale



- Glass accommodates the elements present in the spent fuel
- FP atoms are an integral part of the glass



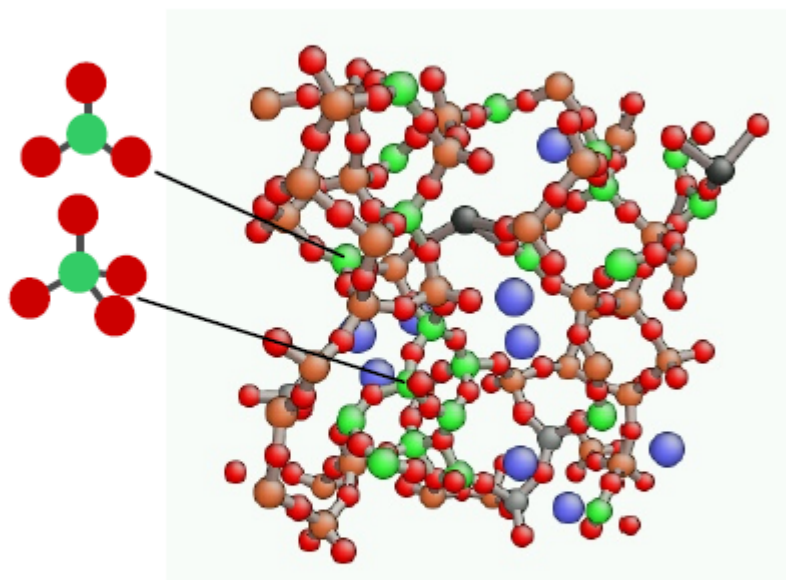
Thibault Charpentier

First Principles NMR of Glass - CECAM Tutorial 2009

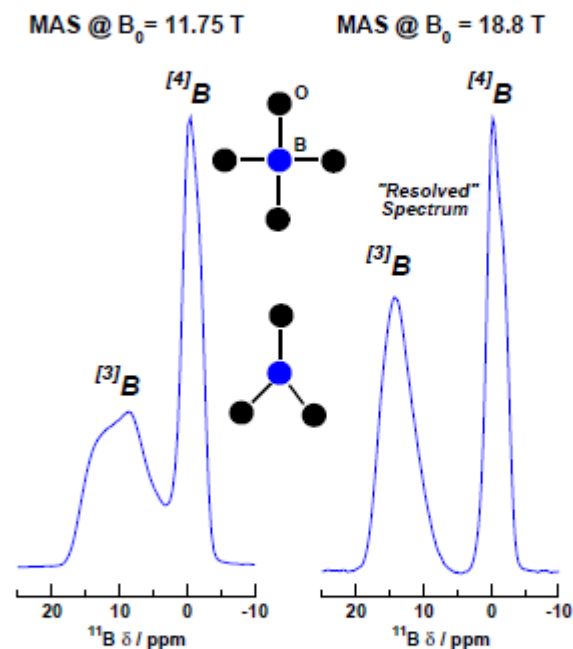
CEA / IRAMIS / SIS2M / LSDRM

Solid State Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy

Boron speciation in borosilicate glass



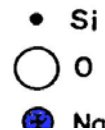
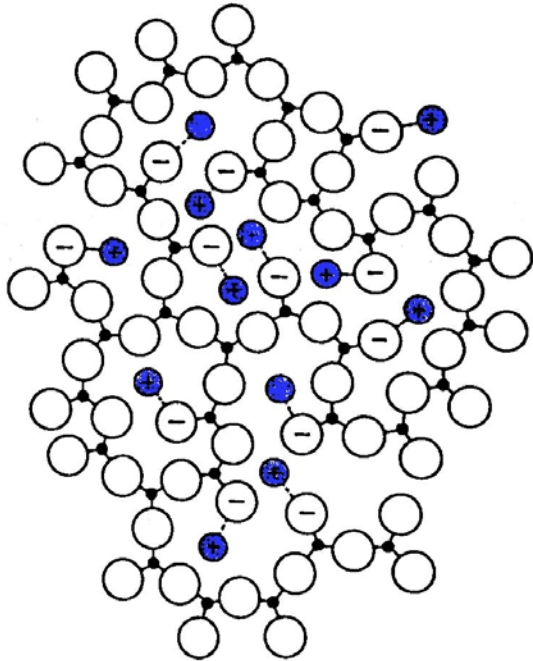
Identifying the structural units of the glass network



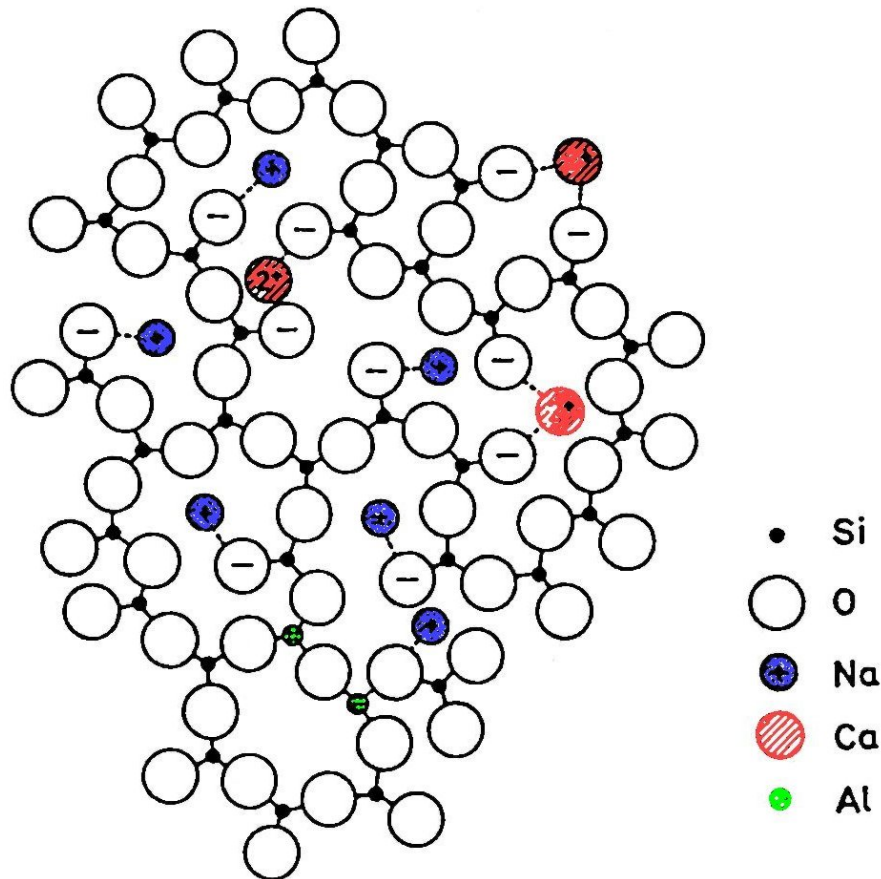
High Field MAS NMR:
Boron speciation resolved

cea

IRAMIS

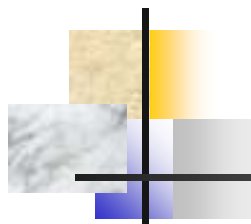


- Per cada ió Na^+ que entra en la xarxa es trenca un enllaç Si-O-Si per a incorporar un oxigen adicional que permeta neutralitzar les càrregues.
- Aquests oxígens addicionals constitueixen **punts de discontinuïtat reticular**.
- La xarxa es debilita i es redueix la temperatura de reblaniment.
- Es pot continuar afegint modificador fins a un cert límit en el qual es produeix la desvitrificació.



- L'addició de cations divalents afebleix menys el reticle perquè aquests actuen de pont entre dos àtoms d'oxigen.
- La incorporació d' Al_2O_3 millora la cohesió reticular fins i tot per a concentracions de modificador elevades.

La composició química del vidre determina en gran mesura les propietats mecàniques



	Egyptian 15th Cent. BC	Roman 1st Cent. AD	European 13th Cent. AD	Syrian 14th Cent. AD	Modern
Silica, SiO ₂	65-75	65-70	53	70	73
Soda, Na ₂ O	15-20	15-20	3	12	16
Potash, K ₂ O	2	0.5	17	2	0.5
Lime, CaO	5-10	8	12	10	5
Magnesia, MgO	4	0.5	7	3	3
Batch Materials	plant ash quartz	Natron Sand	wood ash sand/quartz	plant ash sand/quartz	synthetic components

Adapted from : Freestone I C (2005) The Provenance of Ancient Glass through Compositional Analysis. Materials Issues in Art and Archaeology. Vol 7, chapter OO8.1. Materials Research Society, Warrendale, PA.

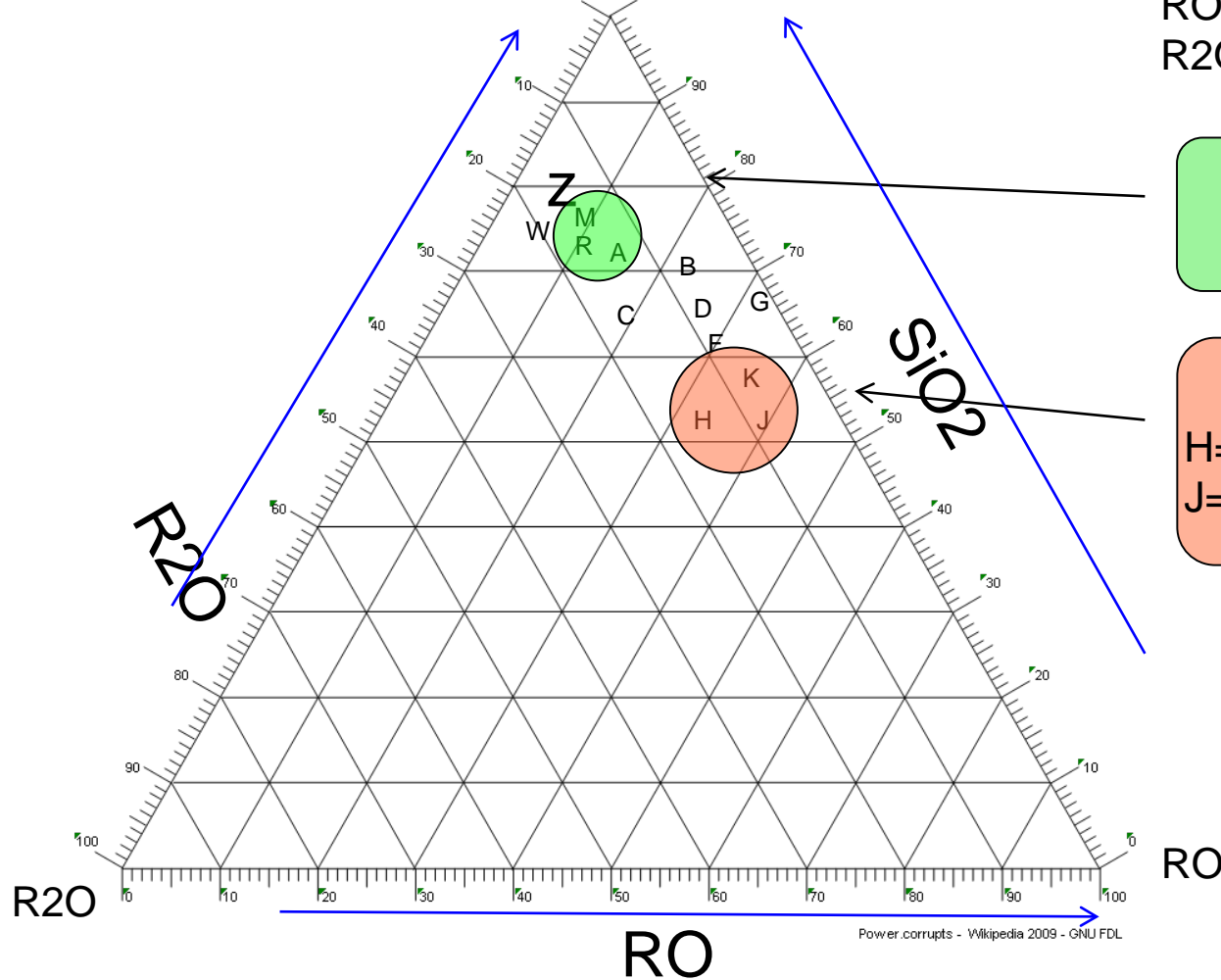


100% SiO₂

RO = CaO+MgO+MnO+PbO...
R2O= Na₂O +K₂O

A= Modern float glass
R= Roman Glass

Forest glasses
H= Badly decayed Austrian glass
J=Decayed glass from the Lady Cha



Power corrupts - Wikipedia 2009 - GNU FDL






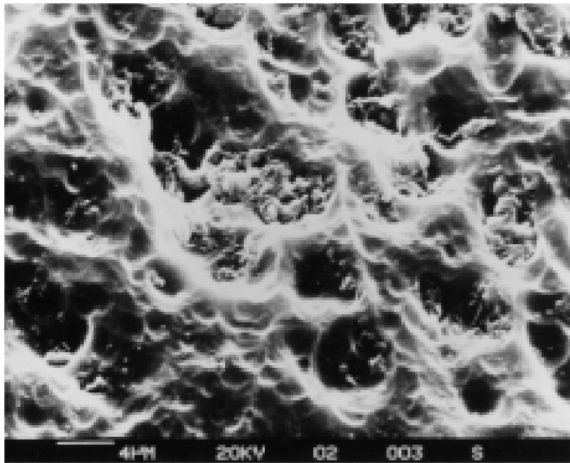
Potash-lime silica glass



Soda-lime silica glass



The ion exchange and matrix dissolution are heterogeneous reactions
The reaction rate is directly proportional to the actual area of the contact surface.



Surface of window glass.
From International Glass Review Issue 2, 2001



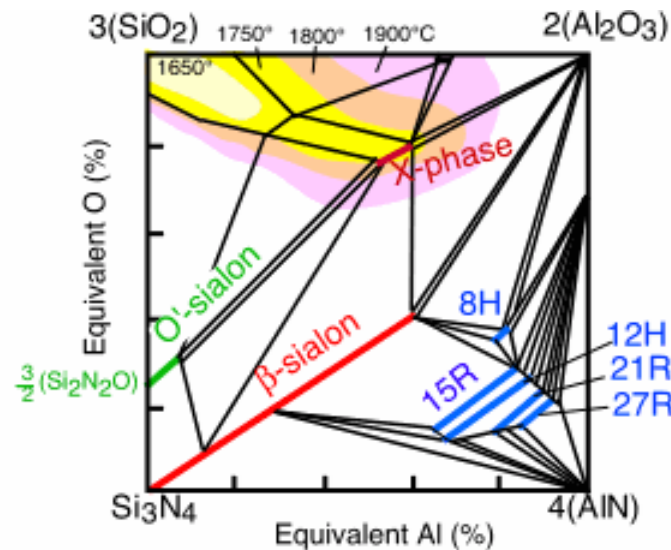
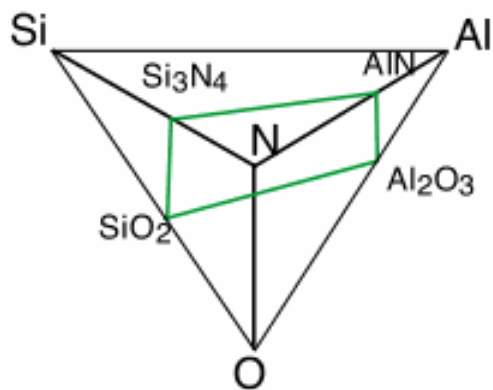
The corrosion increases the specific surface

Vidres d'oxinitrurs

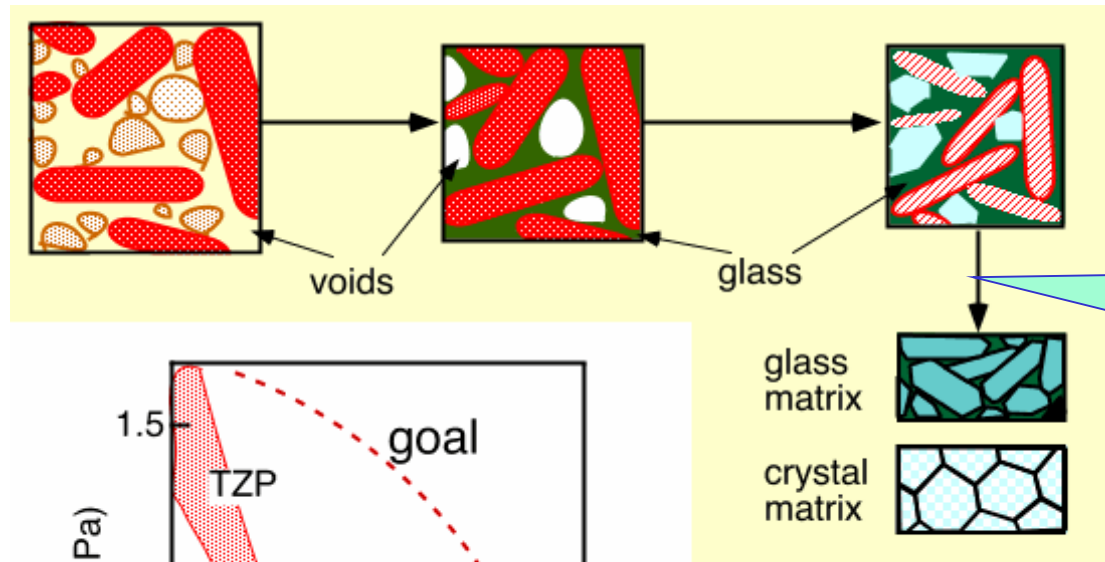
Els vidres d'oxinitrurs s'han desenvolupat recentment.

El seu interès radica en les seues propietats:

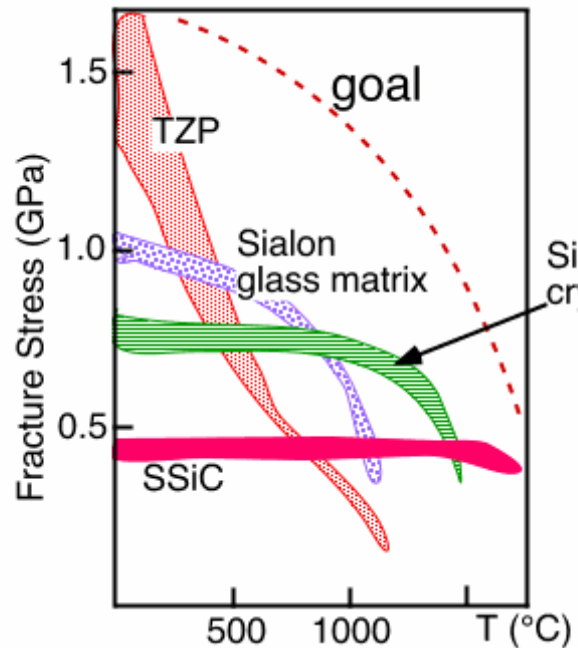
- Gran resistència mecànica (fonamentalment a alta temperatura).
- Elevada duresa.
- Baix coeficient de dilatació.



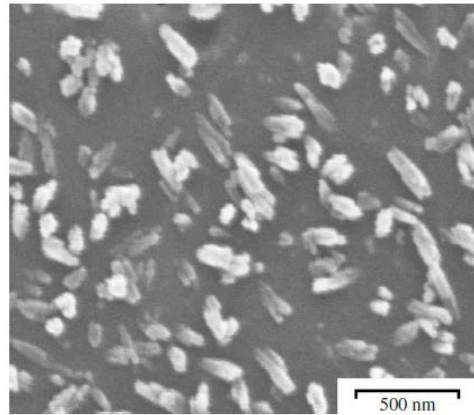
Vitrocéramiques de Si-Al-O-N



Microstructures típicas de les vitrocéramiques de Si-Al-O-N



Vitrocèramica



Vitrocèramica del sistema $\text{SiO}_2\text{--Li}_2\text{O--K}_2\text{O--ZnO--CaO--P}_2\text{O}_5\text{--F}^*$



En 1952, el Dr. S.D. Stookey, científic de l'empresa Corning va fer un descobriment accidental, però important a causa d'un mal funcionament del forn de reescalfament de vidre fotosensible amb el qual estava treballant.

El vidre es va tornar blanc per la cristallització induïda per l'excés de calor.

Enfadat, va tirar la mostra al contenidor de rebles de vidre, però no es va trencar en caure.

Ho va tornar a intentar de nou i prompte va veure que aquell tros de vidre tenia unes propietats mecàniques excepcionals.

Aquesta mostra de vidre fou la primera d'una nova família de materials: els materials vitrocèramics.



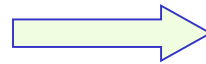
Control of nucleation in glass ceramics

Wolfram Höland, Volker Rheinberger and Marcel Schweiger

Phil. Trans. R. Soc. Lond. A 2003 **361**, 575-589
doi: 10.1098/rsta.2002.1152

Desvitrificació

Els vidres són materials metaestables



Poden evolucionar cap a la formació de cristalls (DESVITRIFICACIÓ)

En el procés de desvitrificació es distingeixen dues etapes cinètiques:

- **Nucleació**
 - **Homogènia**
 - **Heterogènia (nucleació sobre impureses)**
- **Creixement dels cristalls**

La desvitrificació és un procés espontani que va acompanyat d'una disminució en l'energia lliure del sistema.

Pot provocar-se artificialment introduint en la formulació del vidre impureses que servisquen com a germen de cristallització.

- Són materials de matriu vítria en els quals es fan créixer, de manera controlada, microcristalls de grandària controlada (10-1000 nm).
- Són materials resistents a xoc tèrmic que comparteixen les propietats dels vidres i la ceràmica (aplicacions d'alta temperatura).
- Es poden treballar per fusió (modela...) i posteriorment se sotmeten a un procés de desvitrificació controlada, freqüentment en presència d'agents nucleadors.

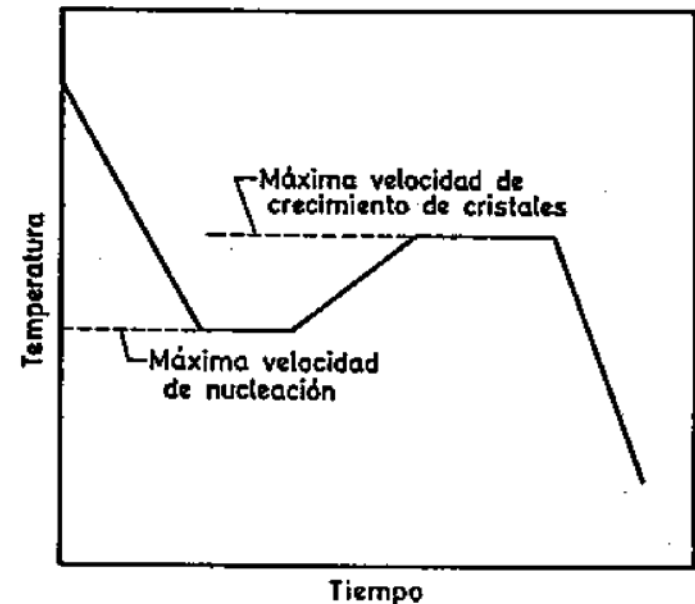
Nucleadors:

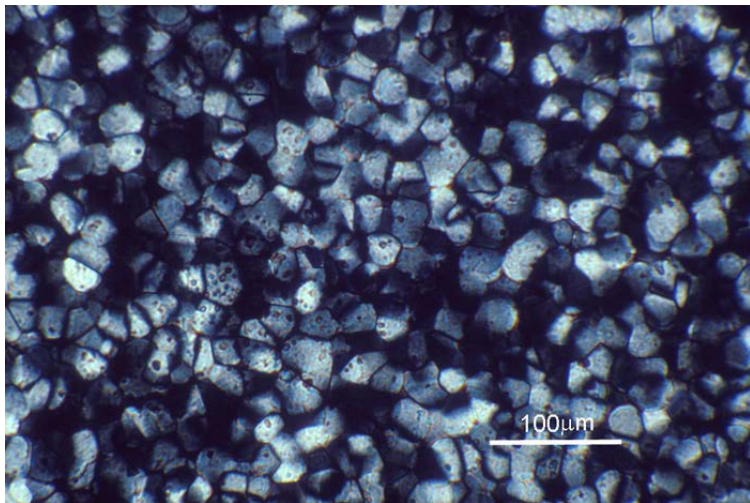
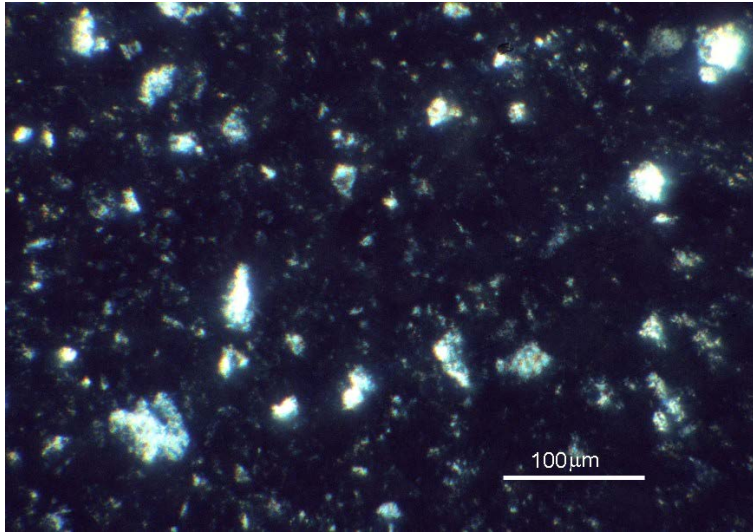
Molt solubles a alta temperatura i poc a temperatures intermèdies.

Paràmetres reticulars semblats per a afavorir el creixement (baixa tensió superficial)

Exemples: TiO₂, ZrO₂, P₂O₅

Agregats metàl·lics (Cu, Ag, Au)





Xoc tèrmic

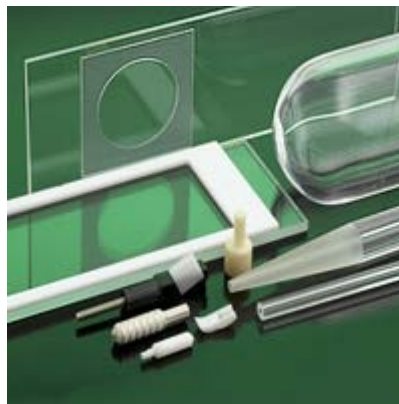


Temperatures de 1000 °C en el forn d'assajos tèrmics (a dalt), a continuació un refredament forçat amb un doll d'aigua a pressió procedent de la mànega dels bombers durant el "Hose Stream Test" (a baix):

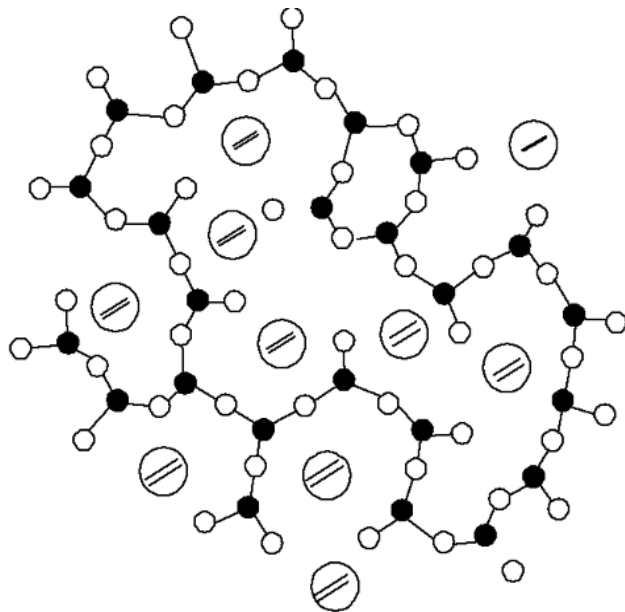


Pyran® Platinum resisteix i proporciona protecció enfront del foc directe, el fum i els gasos calents. Foto: SCHOTT

http://www.schott.com/magazine/spanish/sol209/sol209_09_pyran.html



Vidres d'aluminosilicat

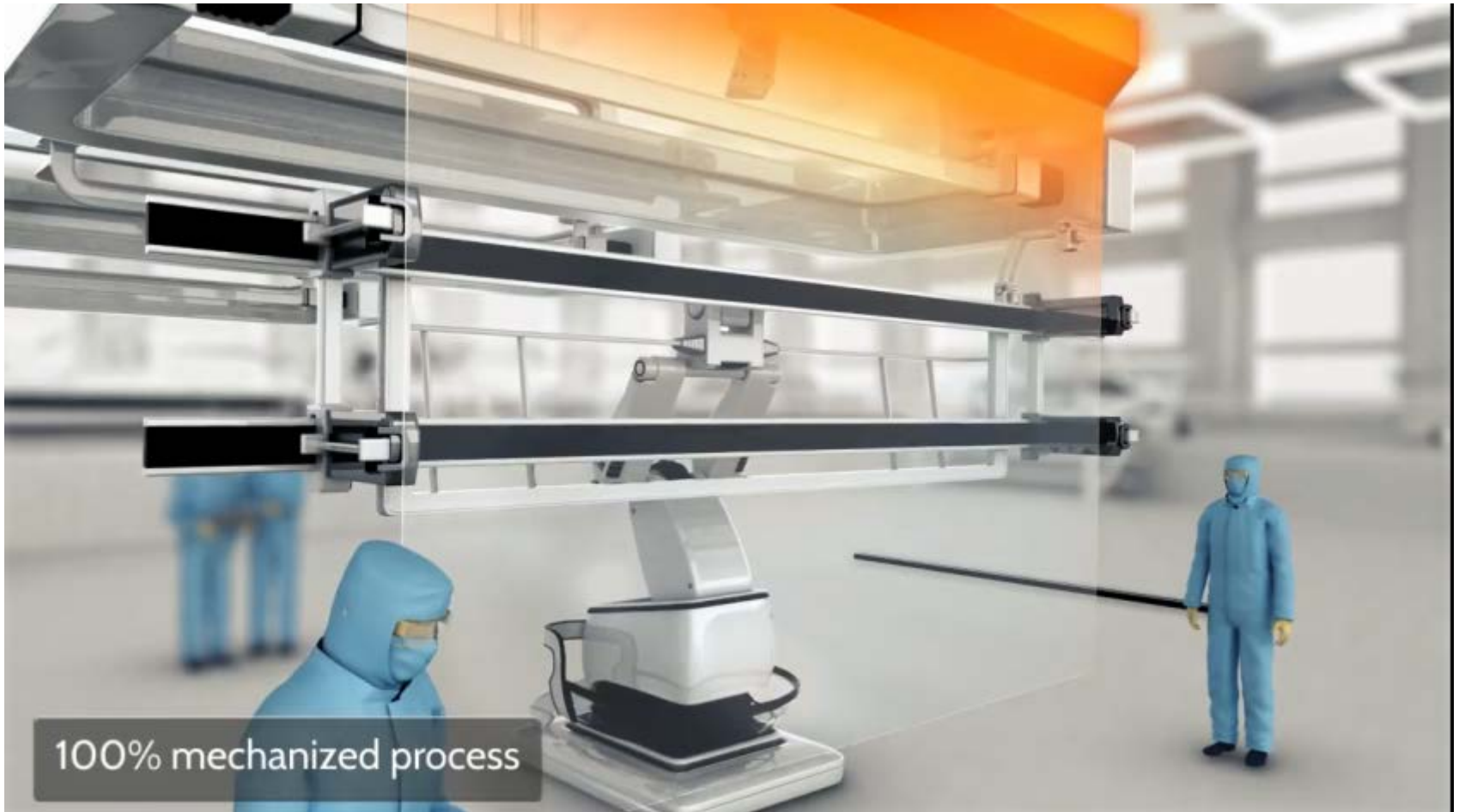


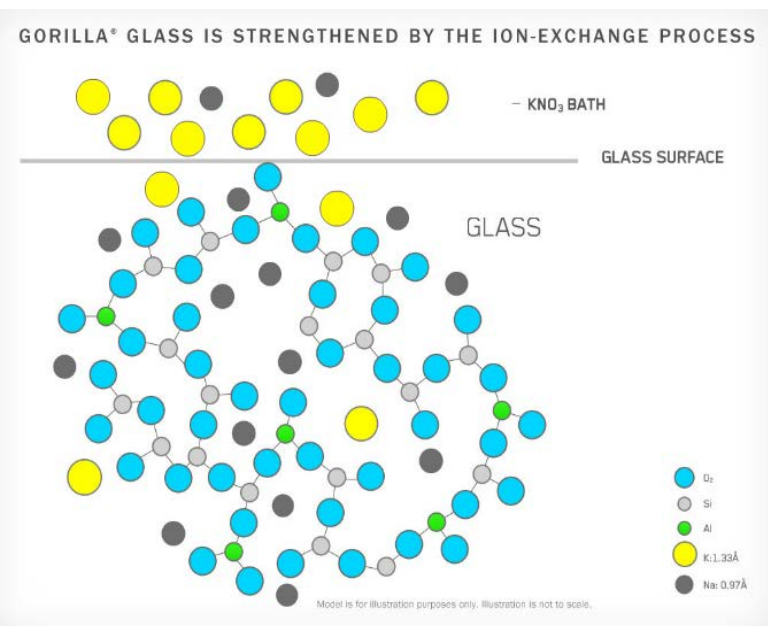
Key

⊘: M ●: Si (or) Al ○: O₂







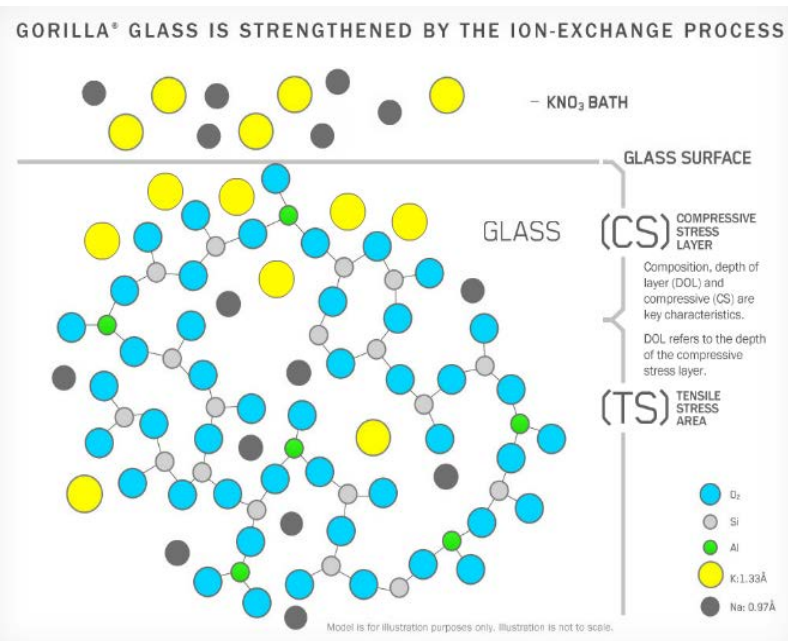


El vidre aluminosilicat sòdic se submergeix en un bany de KNO₃ fos a 430 °C.

Una part dels ions Na⁺ (0,97 Å) del vidre migren al bany i són reemplaçats per ions K⁺ (1,33 Å).

El radi iònic més gran del K genera una zona superficial que està sotmesa a compressió i, per tant, és més dura que la resta del vidre.

La combinació d'una capa interna en tensió i una externa en compressió confereix al vidre unes propietats mecàniques extraordinàries.



Si aquestes tensions són molt grans, es produeix un trencament catastròfic.

Vegeu el vídeo de la “Gota de Gota del Príncipe Rupert o lágrima holandesa”:

<http://youtu.be/xe-f4gokRBs>

<http://www.corninggorillaglass.com/literature>

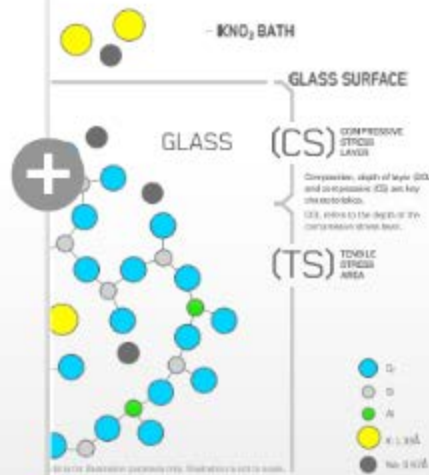
STEP 1

The proprietary fusion forming process delivers a product with superior surface quality in a scalable process that provides a reliable supply of thin glass.



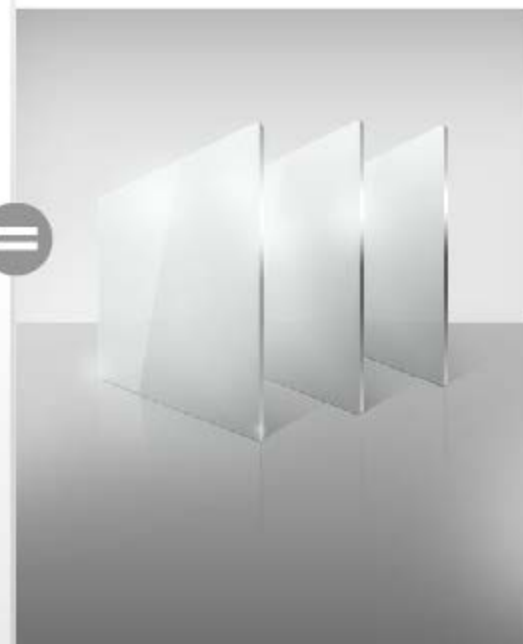
STEP 2

The glass is a unique composition optimized for chemical tempering — also known as chemical strengthening.



STEP 3

The result is **Corning® Gorilla® Glass** — thin, lightweight, and durable.



Corning® Gorilla™ Glass

Technical Materials



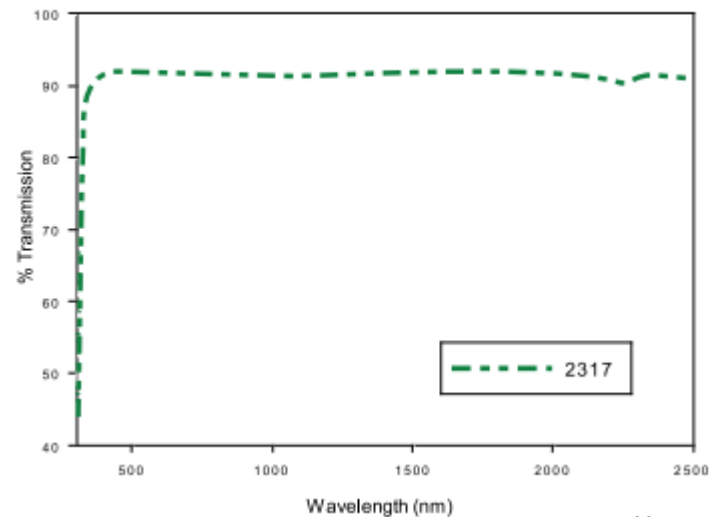
Properties

Density	2.45 g/cm ³
Young's Modulus	73.3 GPa
Poisson's Ratio	0.21
Shear Modulus	30.1 GPa
Vickers Hardness (200g load)	
Un-strengthened	622 kgf/mm ²
Strengthened	701 kgf/mm ²
Fracture Toughness MPa m ^{1/2}	0.7

Thermal

Coefficient of Expansion (0-300°C)	91 x 10 ⁻⁷ /°C
------------------------------------	---------------------------

Optical Transmission



•Altres productes

Physical Property	Units	Single Crystal	Glass					Sintered Ceramics	
		Sapphire	Gorilla Glass™ (Corning)	Xensation™ (Schott)	Dragontrail™ (AGC)	Soda Lime Glass	Fused Silica	ALON™	Spinel
Density	g/cm ³	3.97 ¹	2.42 ³	2.48 ⁴	2.48 ⁹	2.50 ⁹	2.2 ¹⁷	3.69 ¹⁰	3.58 ⁷
Young's Elastic Modulus	GPa	345 ¹	71.5 ³	74 ⁴	74 ⁹	73 ⁹	73 ¹⁷	323 ¹⁰	276 ⁷
Mean Flexure Strength	MPa	895 ¹	—	—	—	40 ⁵	50 ³²	379 ¹⁰	170 ⁷
Shear Modulus	GPa	145 ¹	29.6 ³	30 ⁴	30 ⁹	30 ⁹	31 ¹⁷	130 ¹⁰	130 ¹⁶
Fracture Toughness	MPa√m	2.3 ²	0.68 ³	—	—	0.7-0.8 ⁶	0.66 ¹⁸	2.0 ¹⁰	1.5 ⁷
Knoop Hardness	GPa	18.6 ³	6.17 ³	6.26 ⁴	6.95 ⁹	6.03 ⁹	4.9 ¹⁹	13.8 ⁸	12.1 ⁸
Vickers Hardness	kg/mm ²	2200 ¹¹	649 ³	681 ⁴	673 ⁹	580 ¹⁴	1000 ²⁰	16.2 ²¹	1650 ⁷
Dielectric Constant	k'	9.39 ¹	7.23 ³	6.7 ¹³	—	7.75 ¹⁴	3.82 ¹⁷	9.2 ¹⁰	8.2 ¹⁵
Refractive Index	η	1.76 ¹²	1.51 ³	1.52 ¹³	1.51 ⁹	1.52 ⁹	1.45 ¹⁹	1.78 ¹⁰	1.72 ⁷

1) www.roditi.com/SingleCrystal/Sapphire/Properties.html

2) ntrs.nasa.gov/archive/nasa/casi.ntrs.nasa.gov/20060008702_2006006319.pdf

3) www.corninggorillaglass.com/sites/all/files/GG2%20P%20Sheet%20Rev%20b_050912.pdf

4) www.schott.com/xensation/english/download/data_sheet_xensation_cover_ag_web_row.pdf

5) www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/22561646

6) Materials Science and Engineering: An Introduction, 3rd Edition, John Wiley & Sons, Inc. New York

7) www.surmet.com/pdfs/Spinel%20Data%20Sheet.pdf

8) www.dtic.mil/cgi-bin/GetTRDoc?AD=ADA454880

9) dragontrail.agc.com/catalog/AGC_Dragontrail_en.pdf

10) www.surmet.com/docs/Product_sheet_ALON.pdf

11) www.longines.com/documents/technical-information/ceramic-en.pdf

12) hypertextbook.com/facts/2007/GaryChang.shtml

13) www.schott.com/xensation/english/download/touch-web-row.pdf

14) www.valleydesign.com/sodalime.htm

15) minerals.gps.caltech.edu/manuscripts/1991/dielectric_spinel/index.html

16) www.surmet.com/technology/spinel/index.php

17) accuratus.com/fused.html

18) nano.tm.agilent.com/nano_data_sheets/ANn-FracTough_5990-8170.PQ.pdf

19) www.sciner.com/Opticsland/FS.htm

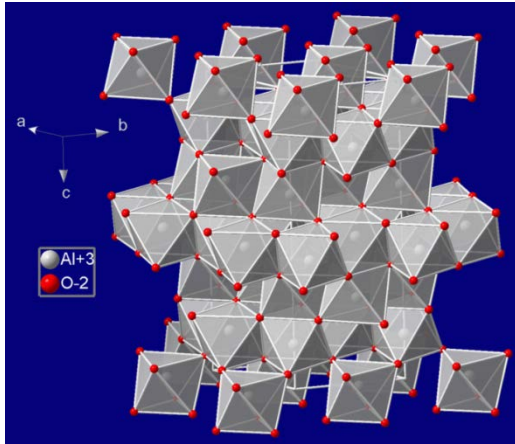
20) www.mt-berlin.com/frames_cryst/descriptions/quartz%20.htm

21) www.arlarmy.mil/arlreports/2006/ARL-TR-3852.pdf

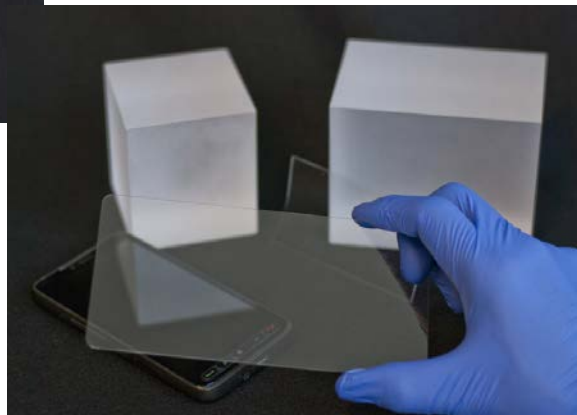
- Sapphíre "glass" (Al_2O_3)

No és un vidre, és un monocristall de Al_2O_3 .

Els colors són deguts a la presència d'impureses de Cr.

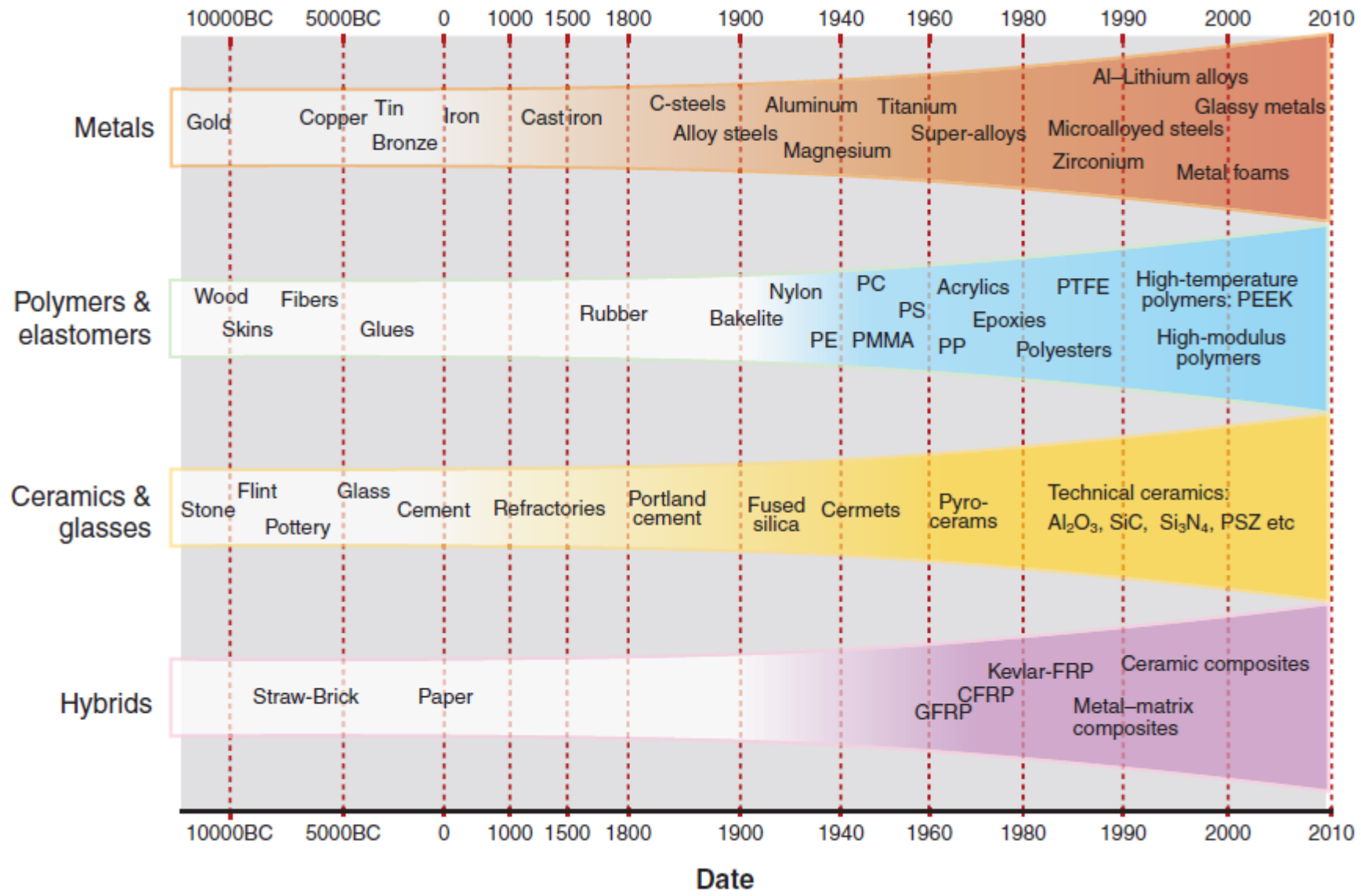


El procés de fabricació consumeix molta més energia (p. f. 2044 °C) i després cal tallar els blocs i polir.





Estructura dels polímers



Polímer-plàstic

Polímer: És una substància d'alt pes molecular l'estructura del qual està formada essencialment per **repetició d'unitats derivades realment o conceptualment de molècules de baix pes molecular.** (IUPAC)

Plàstic: és el material que es fabrica amb polímers.

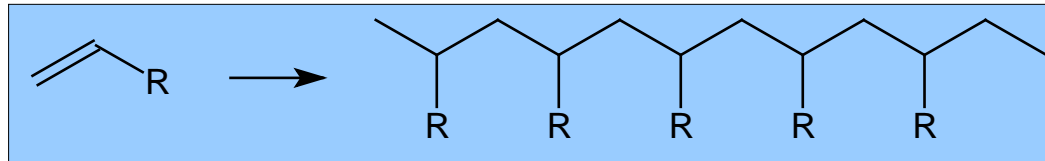


Tipus de reaccions de POLIMERITZACIÓ

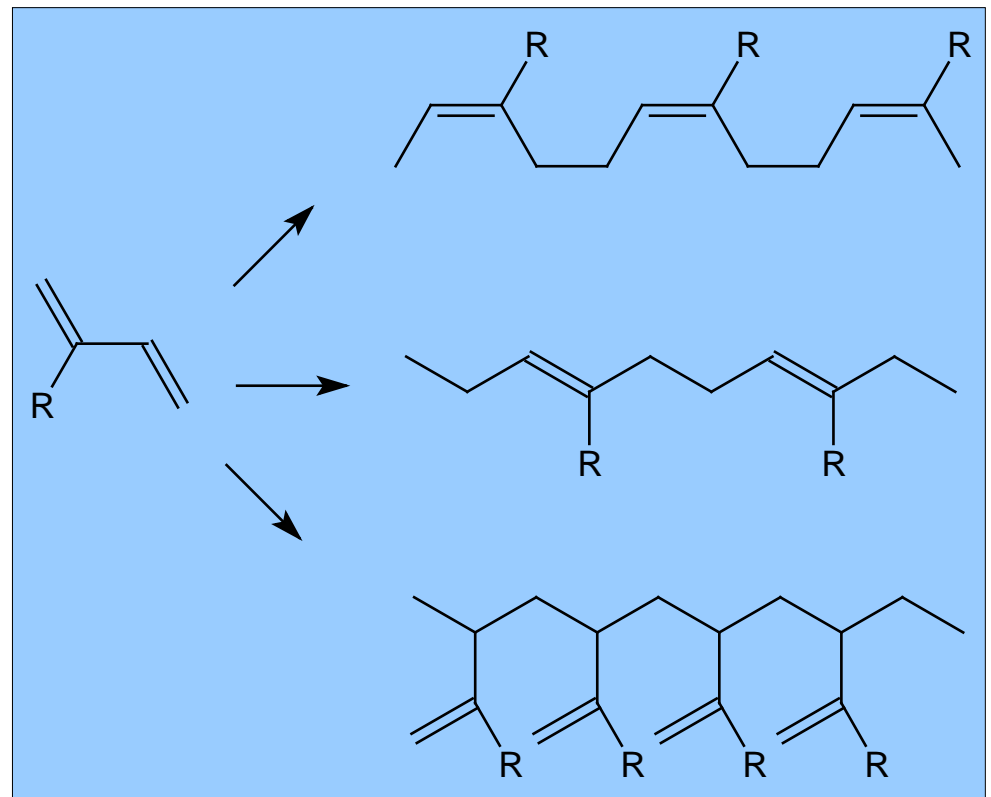
- Polimerització d'addició
 - Polimerització d'olefines
 - Catalitzadors heterogenis (Ziegler)
 - Catalitzadors homogenis (metal·locens)
- Policondensació
- Polimerització per obertura d'anell

Polimerització per addició

Poliolefines (polietilè, polipropilè, poliestirè, PVC)



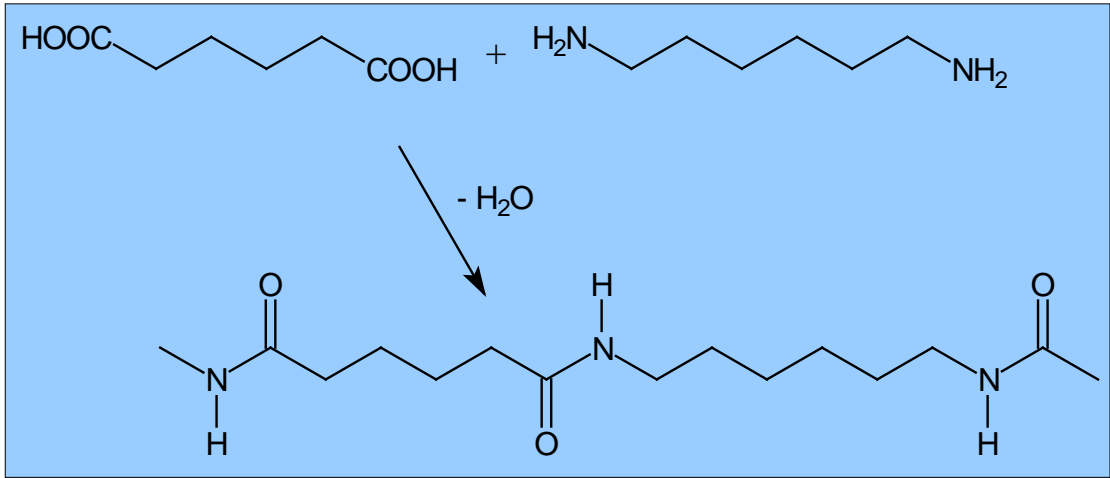
Poli-diens (butadiè, isoprè, cloroprè)



Niló-66

1,6 hexanodioic

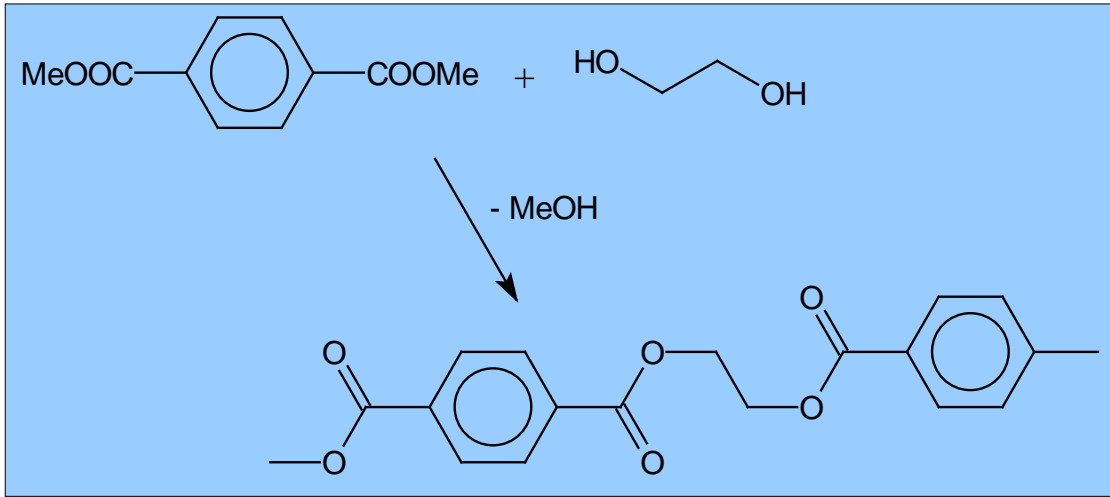
1,6 hexametilendiamina



Polièster

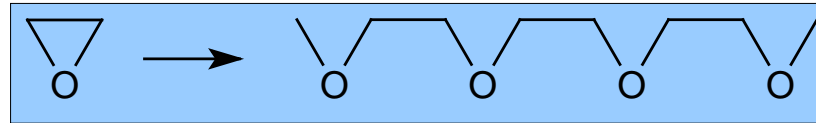
Dimetil terftalat

butanodiol

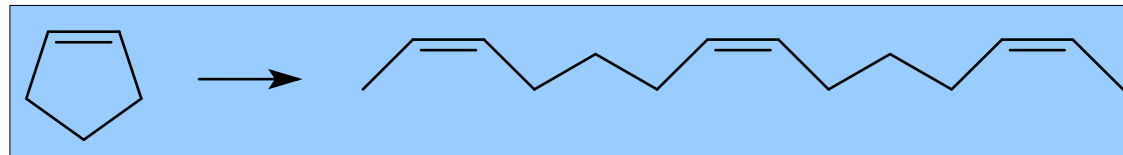


- Polimerització per obertura d'anell

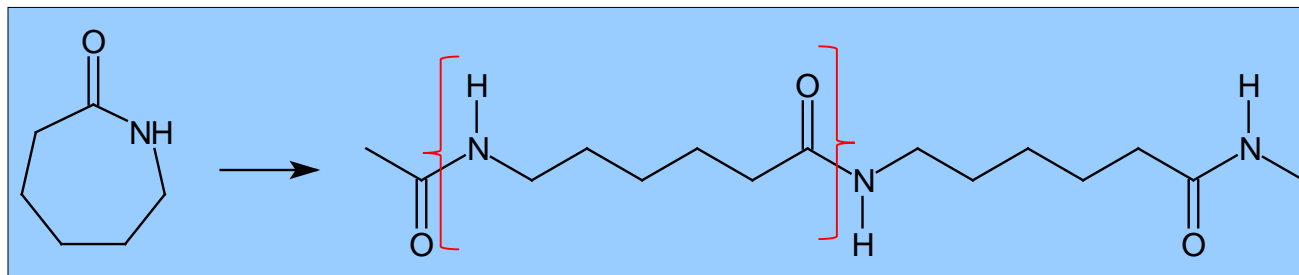
Òxid de polietilè / Polietilenglicol



Ciclopentè / Policiclopentè



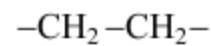
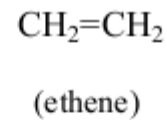
Niló-6 a partir de Caprolactama*



* És una amida cíclica de l'àcid caproic.

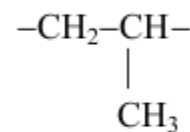
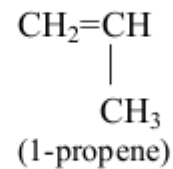
Polímers d'addició (I)

Polyethylene



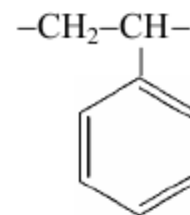
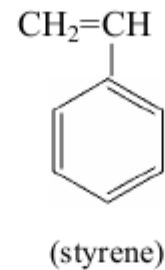
Most common polymer. Used in bags, wire insulation, and squeeze bottles

Polypropylene



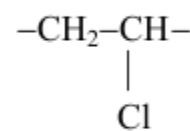
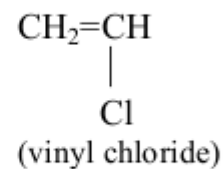
Fibers, indoor-outdoor carpets, bottles

Polystyrene



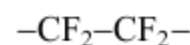
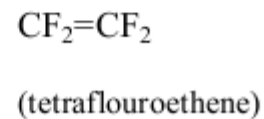
Styrofoam, molded objects such as tableware (forks, knives and spoons), trays, videocassette cases.

Poly(vinyl chloride)
(PVC)



Clear food wrap, bottles, floor covering, synthetic leather, water and drain pipe

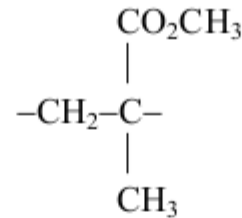
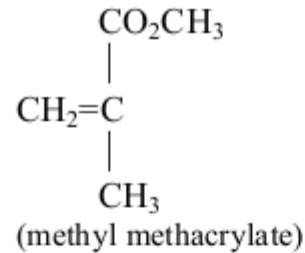
Polytetrafluoroethylene
(Teflon)



Nonstick surfaces, plumbing tape, chemical resistant containers and films

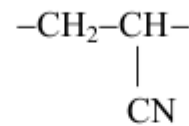
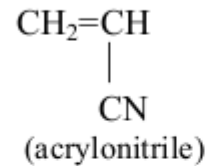
Polímers d'addició (II)

Poly(methyl methacrylate)
(Lucite, Plexiglas)



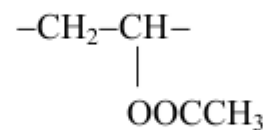
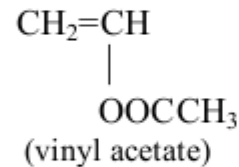
Glass replacement, paints, and household products

Polyacrylonitrile
(Acrilan, Orlon, Creslan)



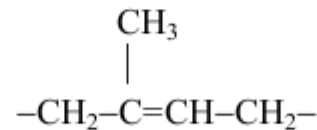
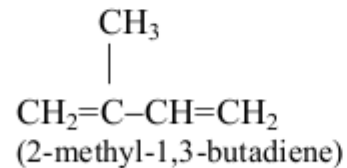
Fibers used in knit shirts, sweaters, blankets, and carpets

Poly(vinyl acetate)
(PVA)



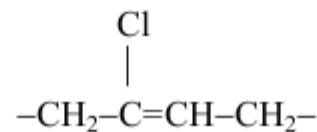
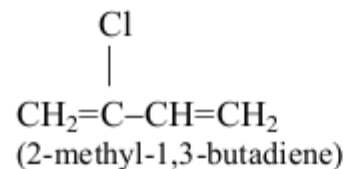
Adhesives (Elmer's glue), paints, textile coatings, and chewing gum

Natural rubber



Rubber bands, gloves, tires, conveyor belts, and household materials

Polychloroprene
(neoprene rubber)



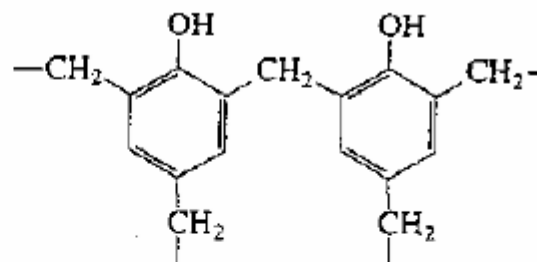
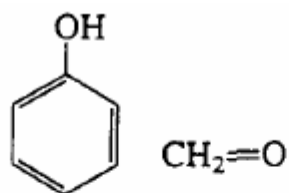
Oil and gasoline resistant rubber

Polímers de condensació

Polymer name	Monomers	Polymer	Use
Polyamides (nylon)	$\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{O} \\ \parallel \quad \parallel \\ \text{HO}(\text{CH}_2)_n\text{COH} \\ \text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_n\text{NH}_2 \end{array}$	$-\text{C}(\text{CH}_2)_n\text{C}-\text{NH}(\text{CH}_2)_n\text{NH}-$	Fibers, molded objects
Polyesters (Dacron, Mylar, Fortrel)	$\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{O} \\ \parallel \quad \parallel \\ \text{HO}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{COH} \\ \text{HO}(\text{CH}_2)_n\text{OH} \end{array}$	$-\text{C}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{C}-\text{O}(\text{CH}_2)_n\text{O}-$	Linear polyesters, fibers, recording tape
Polyesters (Glyptal resin)	$\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{O} \\ \parallel \quad \parallel \\ \text{C} \quad \text{C} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{O} \quad \text{O} \\ \text{HOCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OH} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C}_6\text{H}_4 \quad \text{C} \\ \parallel \quad \parallel \\ \text{O} \quad \text{O} \\ \text{COCH}_2\text{CH}(\text{O})\text{CH}_2\text{O}- \end{array}$	Cross-linked polyester, paints
Polyesters (Casting resin)	$\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{O} \\ \parallel \quad \parallel \\ \text{HO}(\text{C}=\text{C})\text{COH} \\ \text{HO}(\text{CH}_2)_n\text{OH} \end{array}$	$-\text{C}(\text{C}=\text{C})\text{C}-\text{O}(\text{CH}_2)_n\text{O}-$	Cross-linked with styrene and benzoyl peroxide, fiberglass boat resin, casting resin

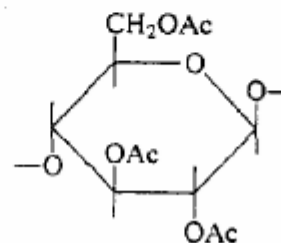
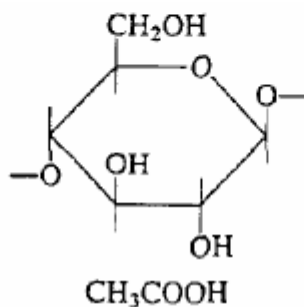
•Altres

Phenol-formaldehyde
(Bakelite)



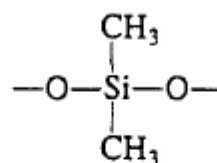
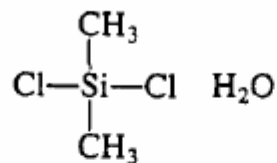
Mixed with fillers,
molded electrical cases,
adhesives, laminates,
varnishes

Cellulose acetate
(cellulose is a polymer of
glucose)



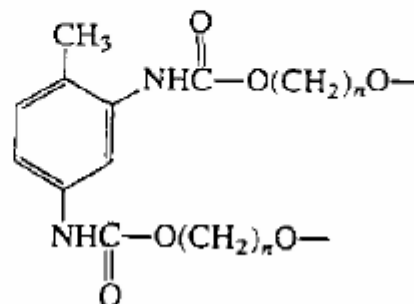
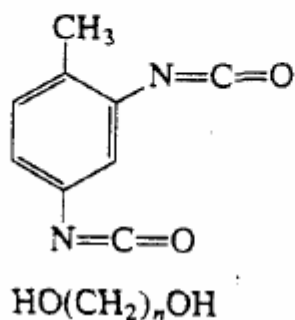
Photographic film

Silicones



Water-repellent coatings,
temperature-resistant
fluids and rubber

Polyurethanes

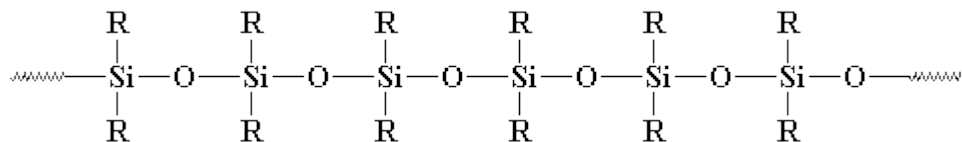


Foams, rigid and
flexible, fibers

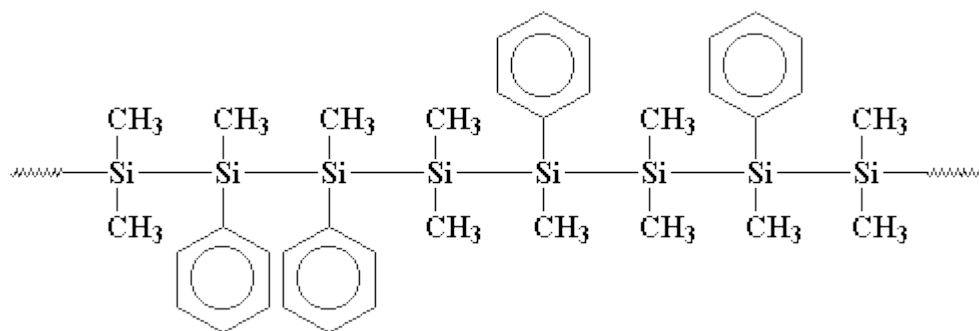
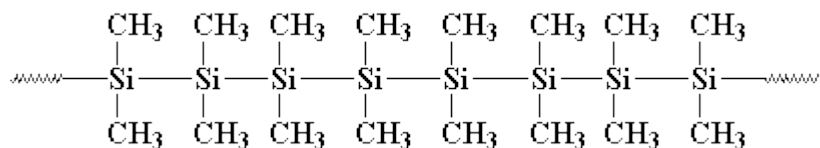
• Polímers inorgànics

Malgrat que la gran (immensa) majoria dels polímers coneguts són de matriu orgànica, també tenen importància pràctica alguns polímers inorgànics com:

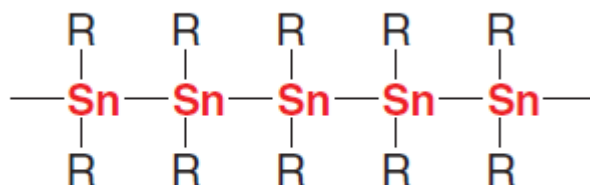
Silicones (o polisiloxans):



Polisilans:



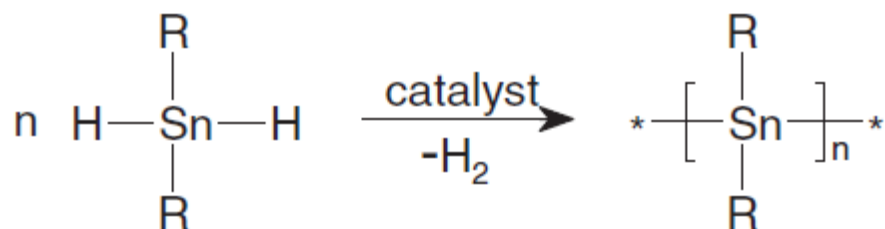
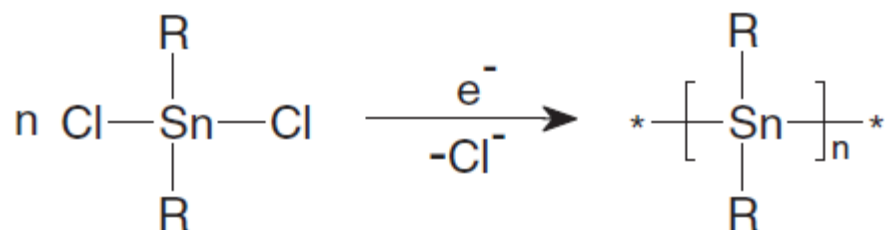
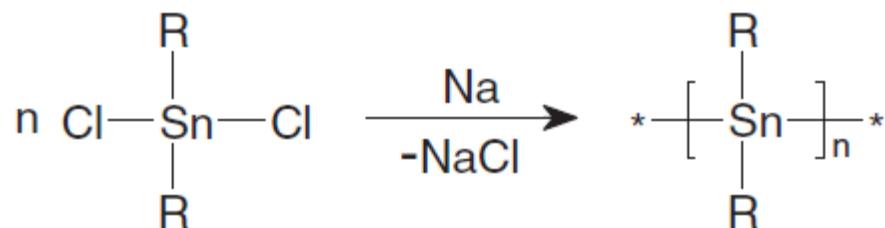
•Poliestannans



■ *Figure 1.* Chemical structure of polystannanes.

Els mètodes de síntesis emprats consisteixen en:

- Reacció amb sodi metàl·lic en dissolvents orgànics o amoníac líquid.
- Reducció electroquímica.
- Deshidrogenació catalítica.



■ *Figure 3.* Basic methods of synthesis of polystannanes.

PES MOLECULAR

La determinació del “pes molecular” d'un polímer és una mesura estadística de la longitud de les cadenes.

Es poden definir diversos tipus de mitjanes

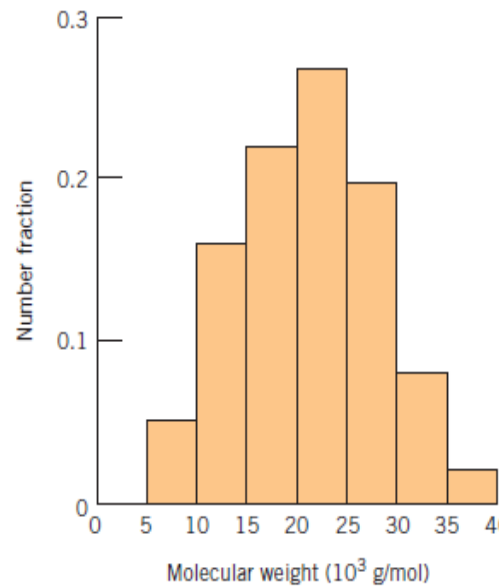
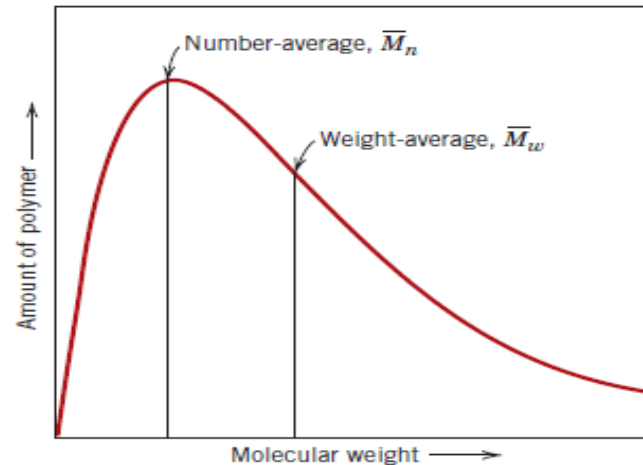
Mitjana numèrica $\bar{M}_n = \sum x_i M_i$

Mitjana màssica $\bar{M}_w = \sum \omega_i M_i$

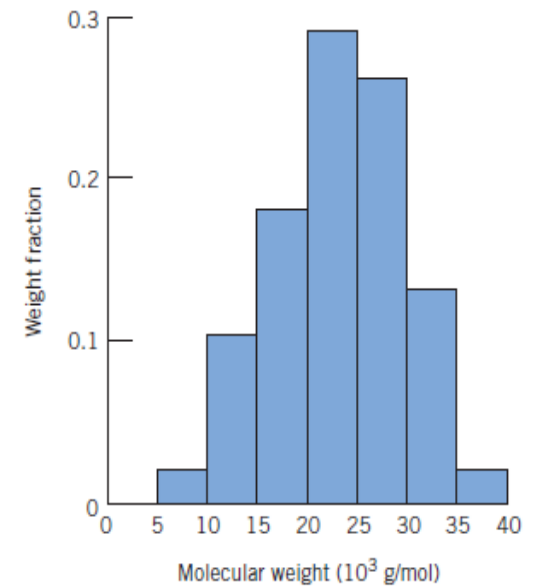
χ_i i ω_i són les fraccions en nombre o en pes del total de cadenes compreses en un interval de massa centrat en M_i

Grau de polimerització $DP = \frac{\bar{M}_n}{m}$

m = pes de la unitat de repetició

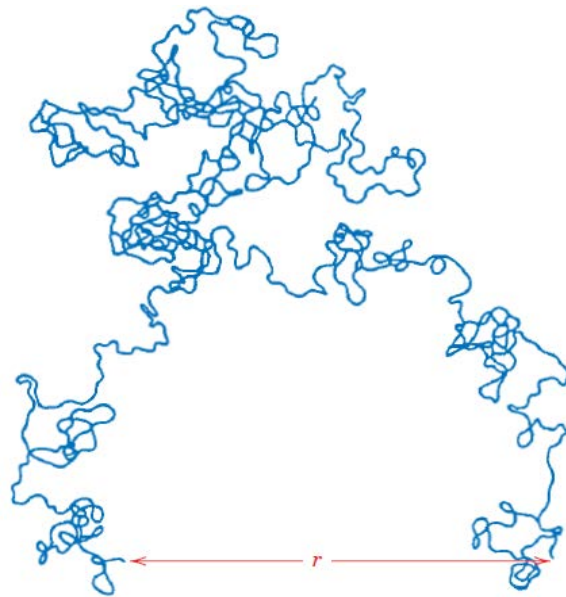
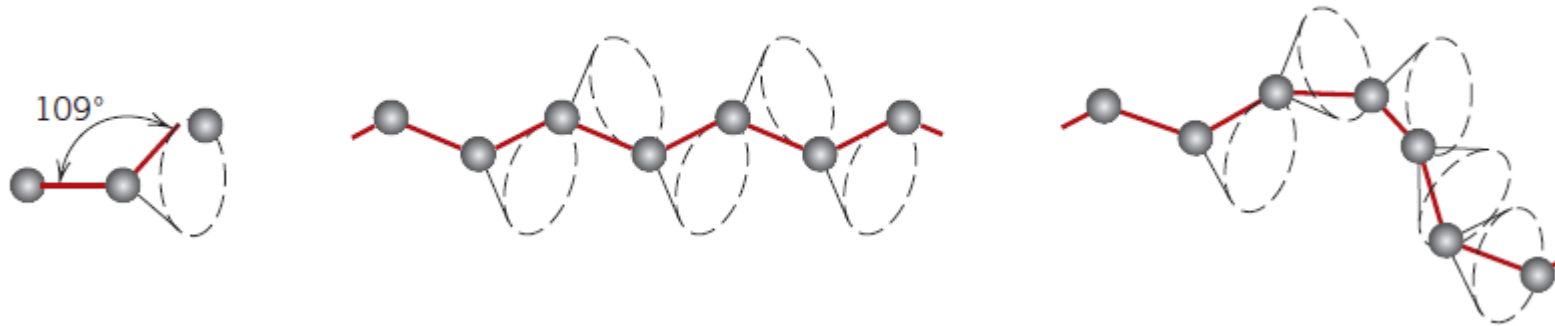


(a)



(b)

Estructura de les cadenes



Cadena de poli-olefina

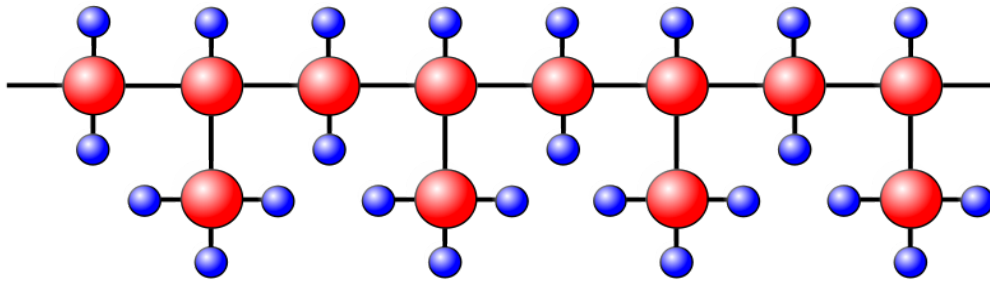
En una poliolefina, la disposició dels àtoms de C pot variar per la rotació al voltant de l'enllaç C-C.

Mantenint l'angle C-C-C en el seu valor teòric de 109° (híbrid sp^3) el tercer àtom pot ocupar qualsevol posició de la base del con de revolució.

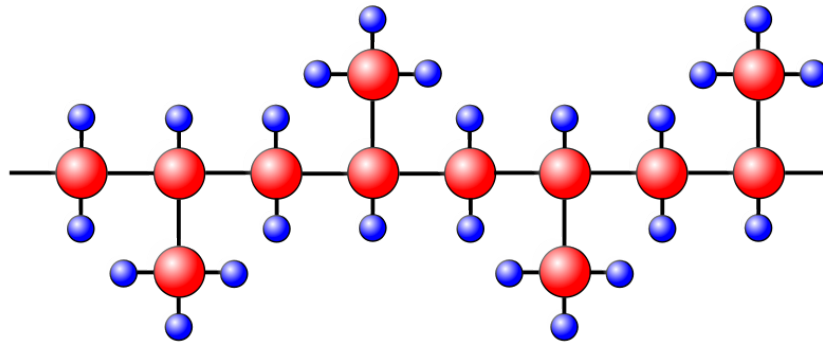
Els substituents voluminosos (PS, PMMA...) redueixen les possibilitats de rotació.

Aquests graus de llibertat es limiten en el cas de dobles enllaços C=C.

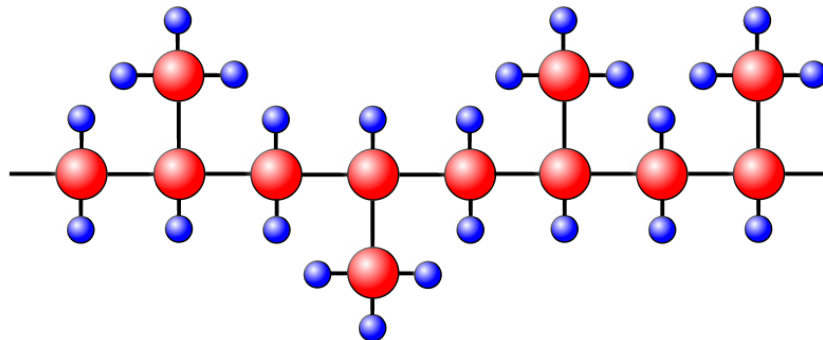
En el cas de les cadenes de poliolefines, la disposició dels substituents en “cis” o en “trans” es denomina “tacticitat” i es poden donar tres situacions:



ISOTÀCTIC

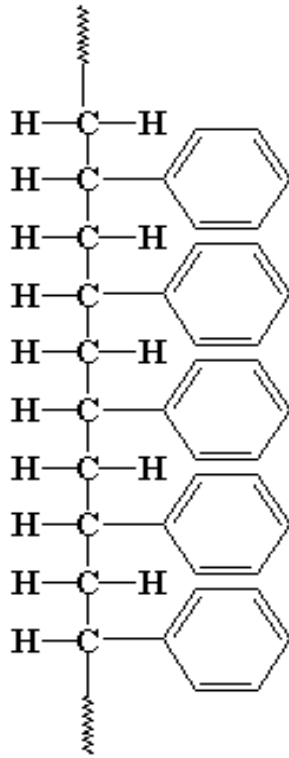


SINDIOTÀCTIC



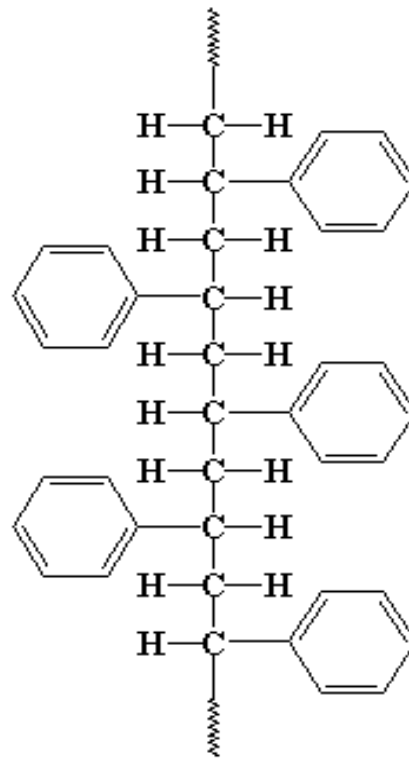
ATÀCTIC

Tacticitat del poliestirè



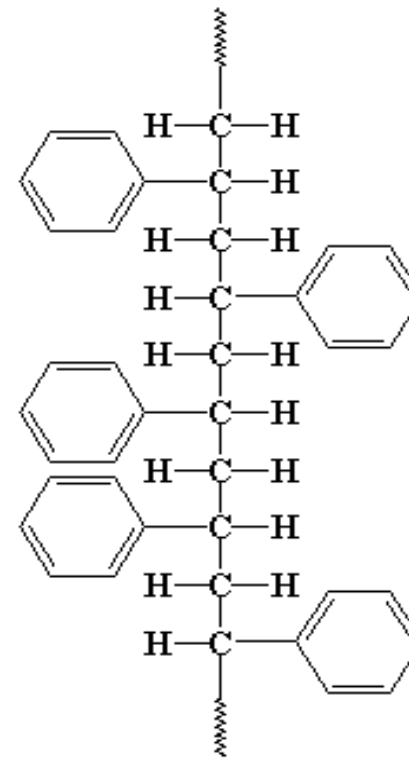
a.

ISOTÀCTIC



b.

SINDIOTÀCTIC



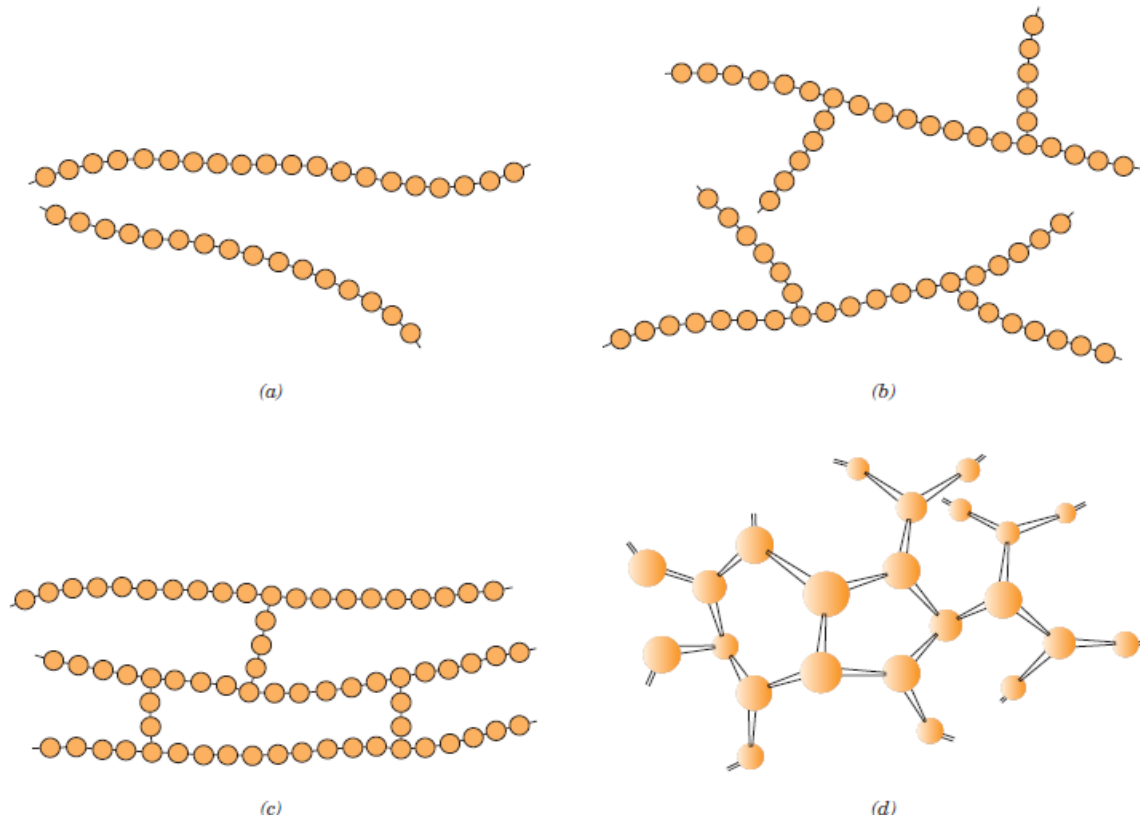
c.

ATÀCTIC

Polímers lineals o ramificats

Les **cadenaes de monòmers** poden organitzar-se de diferents maneres, afectant les propietats del plàstic.

Aquesta disposició dels monòmers pot ser: **lineal, ramificada o reticular.**



Termoplàstics i termoestables

Els plàstics basats en polímers lineals tenen una estructura basada en la presència de dos tipus d'enllaç:

- **Primaris:** enllaços covalents intra-cadena.
- **Secundaris:** interaccions febles de tipus VdW.

Els plàstics basats en cadenes reticulades tenen una estructura basada majoritàriament en enllaços covalents “primaris”.

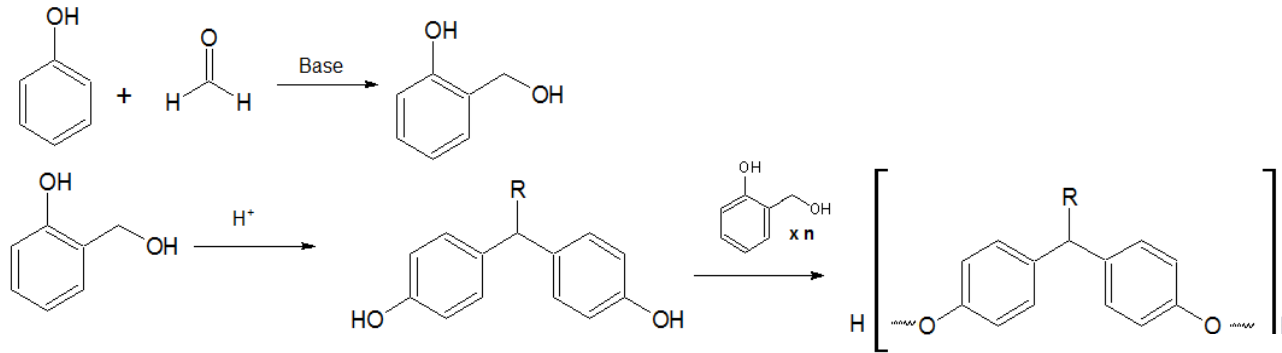
EFFECTE DE LA TEMPERATURA: El comportament tèrmic de tots dos materials és radicalment diferent i es distingeix entre dos tipus de materials:

TERMOPLÀSTICS: Macromolècules lineals. La seua viscositat varia de manera reversible amb la temperatura pel debilitament d'enllaços secundaris. En calfar-los es tornen líquids i en refredar-los se solidifiquen de nou. Són fàcilment reciclables.
Exemples: polietilè, poliestirè, polipropilè, PET...

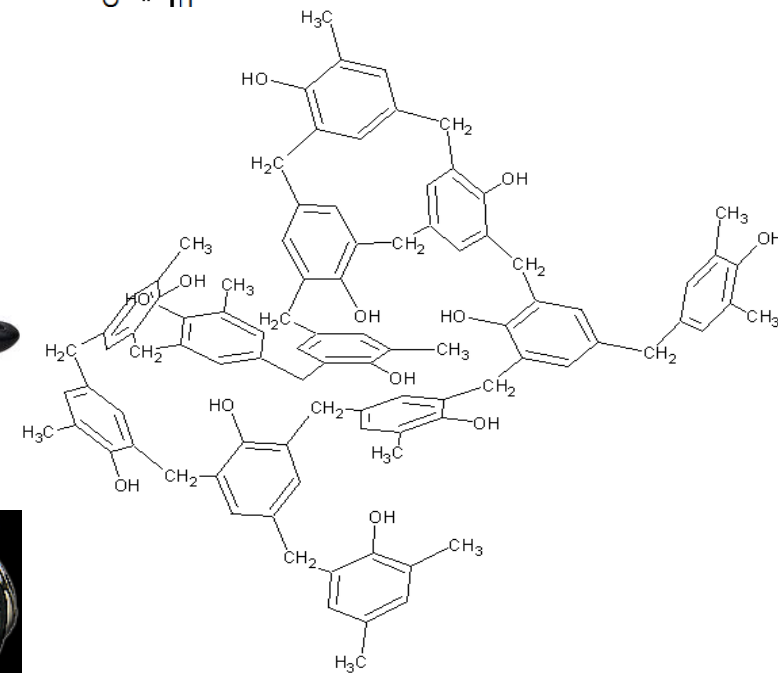
PLÀSTICS TERMOSTABLES: No s'ablaneixen amb la temperatura. A altes temperatures les cadenes de polímer es trenquen (descomponen) de manera irreversible.
Exemples: fenoplasts, polièsters, resines epoxi, cautxú vulcanitzat, poliimides, resines de melamina, policianurats.

Baquelita

La baquelita és un fenoplast conegut des de 1907. Químicament es pot descriure com una resina fenol-formaldehid.

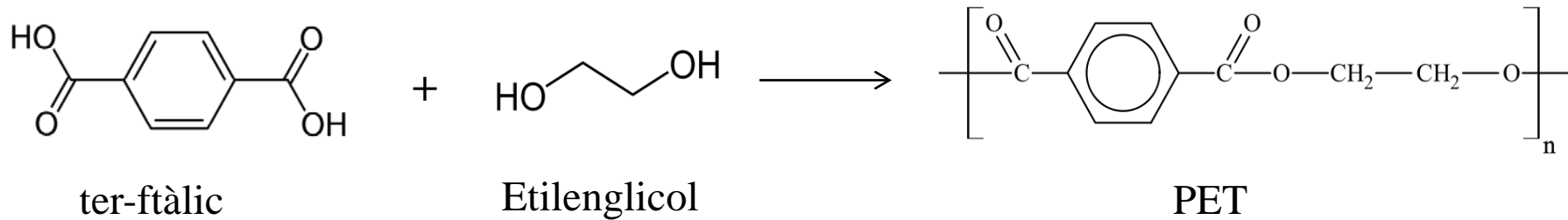


Les ramificacions de la baquelita donen lloc a un material **termostable**, fàcil de modelar i bon aïllant elèctric i tèrmic.



* Resina fenòlica

El poli(tereftalat d'etilè) (PET) és un polímer lineal que forma **termoplàstics**. S'obté per reacció de l'àcid tereftàlic amb diols (etanodiol).



Propietats:

- Transparent (si es refreda ràpid per a evitar la cristal·lització).
- Alta resistència al desgast i la corrosió.
- Molt fàcil de modelar per diferents processos.
- Bona resistència química i tèrmica.
- Molt bona **barrera a CO₂**, acceptable barrera a O₂ i humitat.
- Reciclable.
- Apte per a ús alimentari.



COPOLIMERS

Un copolímer és una macromolècula formada a partir de dos o més tipus de monòmer.

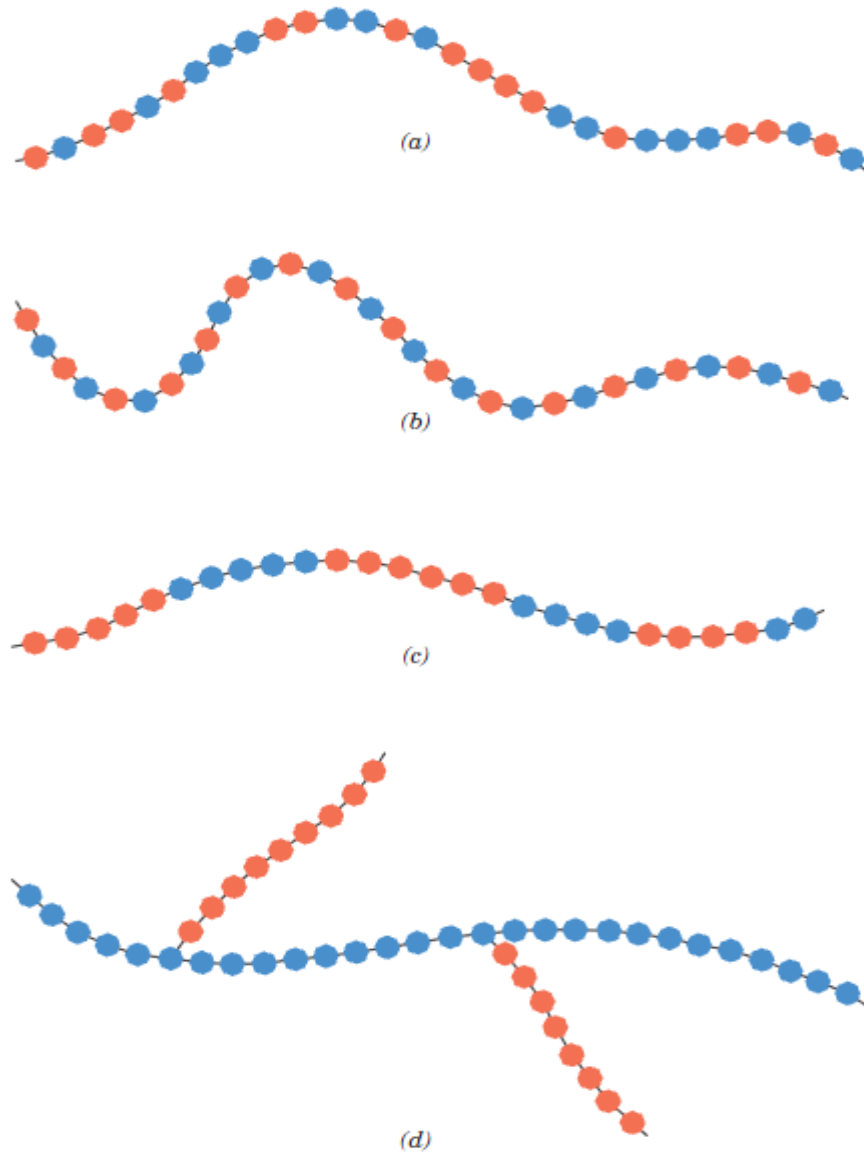


Figure 14.9 Schematic representations of (a) random, (b) alternating, (c) block, and (d) graft copolymers. The two different repeat unit types are designated by blue and red circles.

Exemple de copolimer

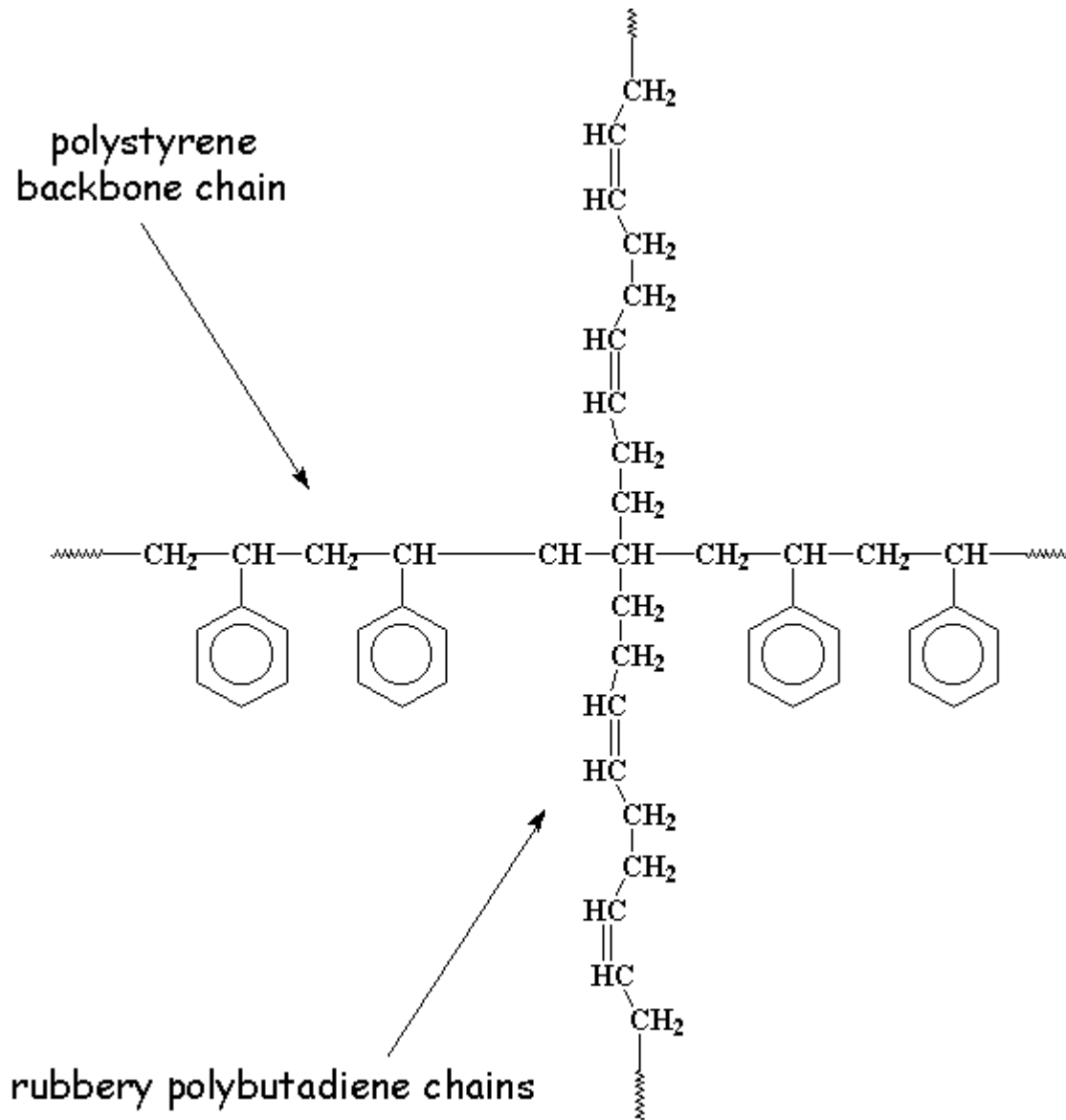




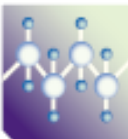

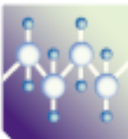
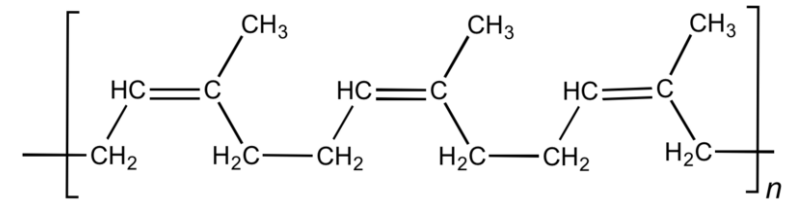
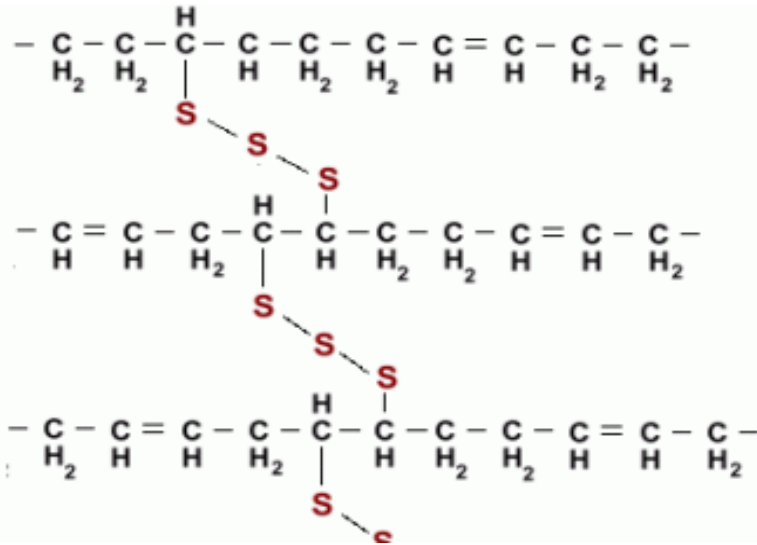


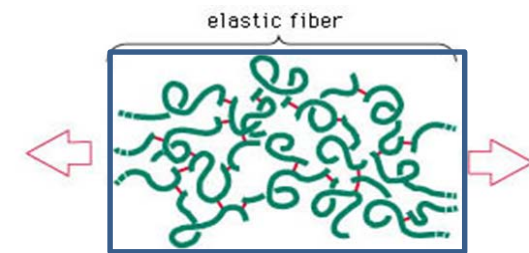
Table 14.5 Chemical Repeat Units That Are Employed in Copolymer Rubbers

<i>Repeat Unit Name</i>	<i>Repeat Unit Structure</i>	<i>Repeat Unit Name</i>	<i>Repeat Unit Structure</i>
 Acrylonitrile	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \\ -\text{C}-\text{C}- \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{C}\equiv\text{N} \end{array}$	 Isoprene	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{CH}_3 \quad \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \quad \quad \\ -\text{C}-\text{C}=\text{C}-\text{C}- \\ \quad \quad \quad \\ \text{H} \quad \quad \quad \text{H} \end{array}$
 Styrene	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \\ -\text{C}-\text{C}- \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	 Isobutylene	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{CH}_3 \\ \quad \\ -\text{C}-\text{C}- \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{CH}_3 \end{array}$
 Butadiene	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \quad \quad \\ -\text{C}-\text{C}=\text{C}-\text{C}- \\ \quad \quad \quad \\ \text{H} \quad \quad \quad \text{H} \end{array}$	 Dimethylsiloxane	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{Si}-\text{O}- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$
 Chloroprene	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{Cl} \quad \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \quad \quad \\ -\text{C}-\text{C}=\text{C}-\text{C}- \\ \quad \quad \quad \\ \text{H} \quad \quad \quad \text{H} \end{array}$		

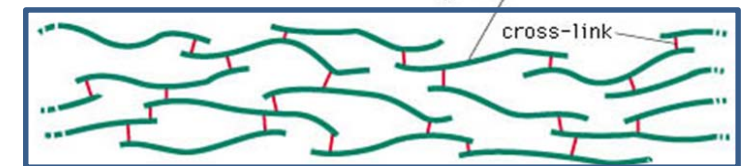
elastòmers



Poli-isoprè* (làtex natural)

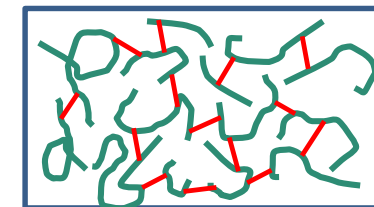


Tensionar



(B)

Relaxar



Cautxú: Polímer termoplàstic (p. ex. polibutadiè)

Vulcanització: Generació de ponts heteroatòmics (sofre) per escalfament del cautxú amb sofre, mitjançant **reaccions d'addició al doble enllaç** de dues cadenes contigües.

Augmenta la resistència a la tracció i restringeix el moviment molecular per entrecreuament de les molècules.

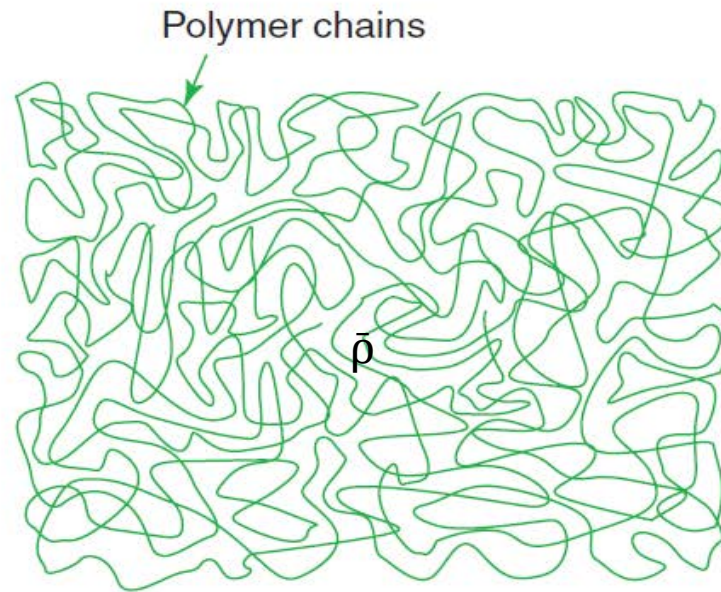
Es trenquen alguns enllaços dobles i es formen enllaços entrecreuats amb àtoms de sofre.

Les cadenes d'elastòmer es deformen per extensió i recuperen la seua forma en cessar l'esforç de tracció.

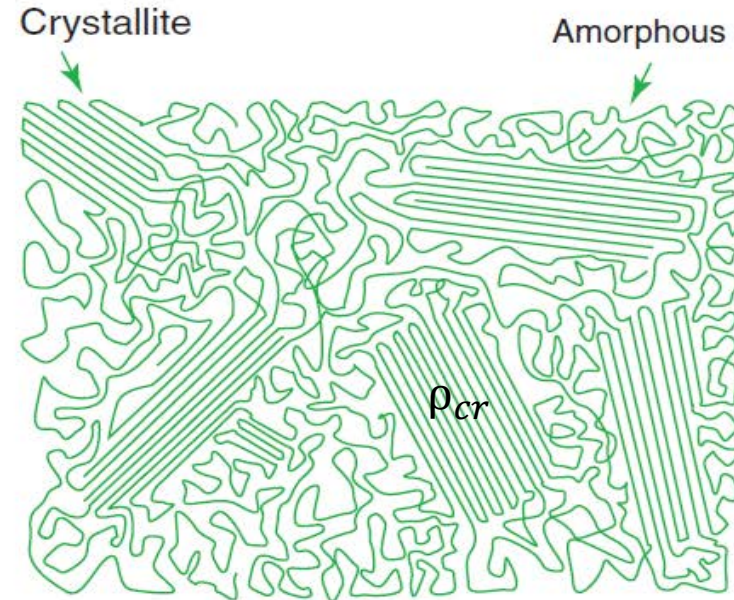
És una deformació PSEUDO-elàstica

*Isoprè: 2-metil 1,3 butadiè²⁵⁴

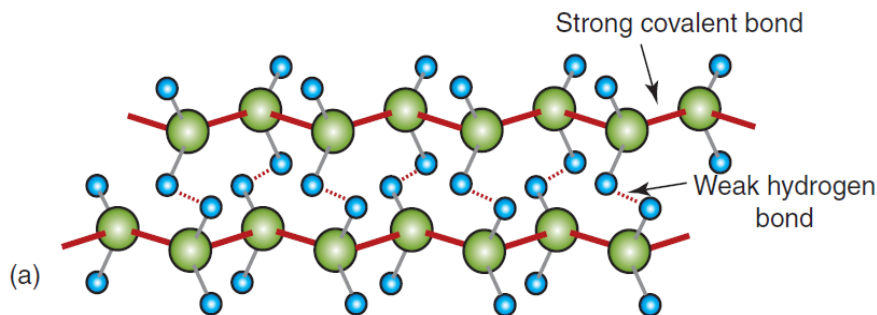
Estructura de polímers lineals



(a) Non-cross-linked



(b) Partly crystalline



Les interaccions dèbils (V d W) entre cadenes adjacents poden propiciar la formació de **dominis cristal·lins** en la massa del polímer.

La cristal·linitat d'alguns polímers (PE, PP) origina la dispersió de la llum (translúcids). Els polímers amorfs (policarbonat, PMMA, ...) són transparents. El grau de cristal·lització també afecta les propietats mecàniques (molts plàstics es tornen fràgils).

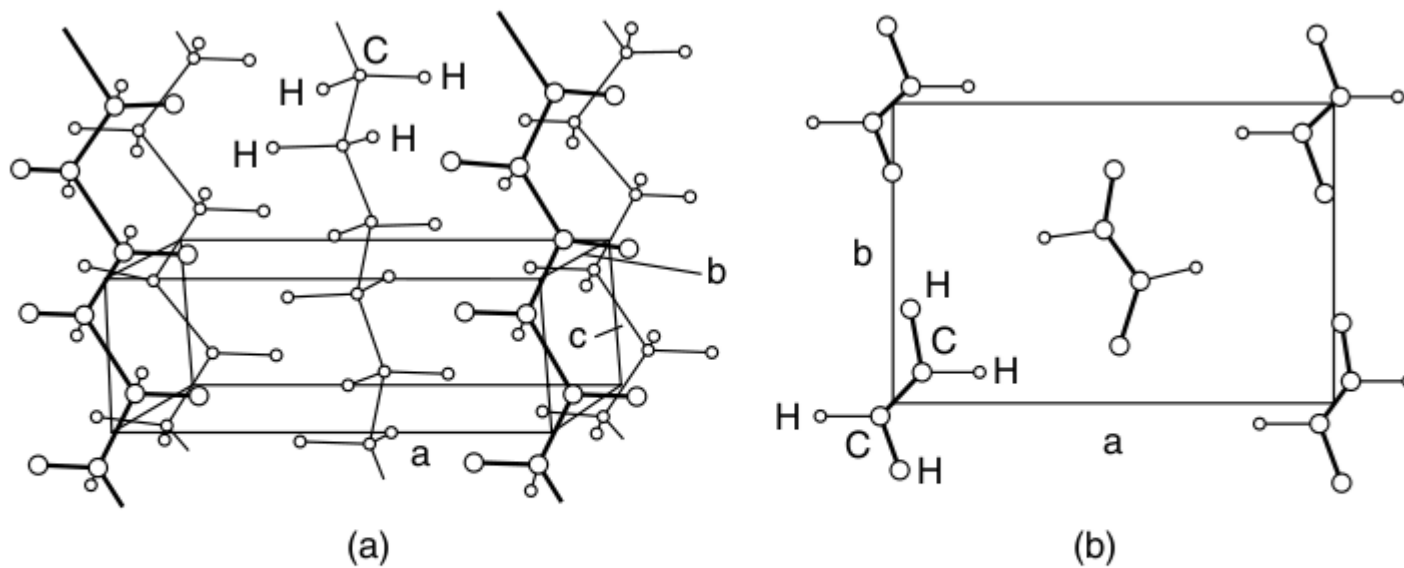
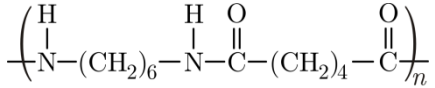
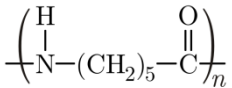


Figure 1.65 (a) Crystal structure of polyethylene unit cell shown in relation to chains. (b) View of unit cell perpendicular to chain axis. Reprinted, by permission, from Heimenz, P., *Polymer Chemistry: The Basic Concepts*, p. 236. Copyright © 1984 by Marcel Dekker, Inc.

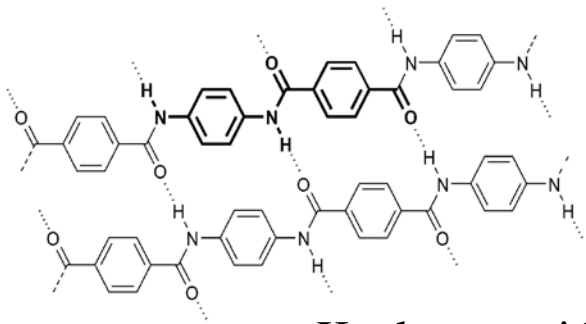
Compòsits (*composites*)



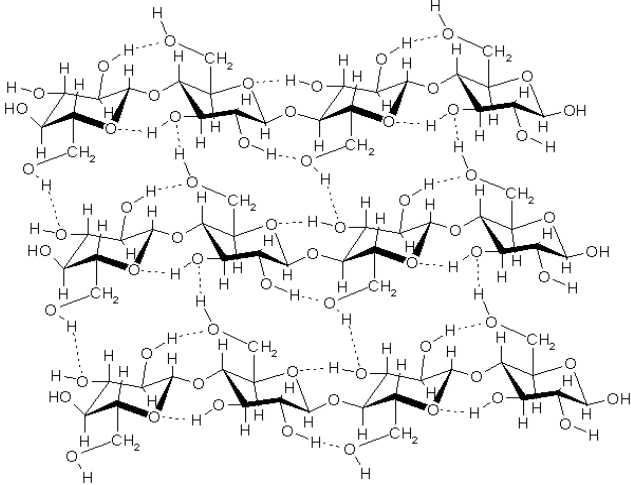
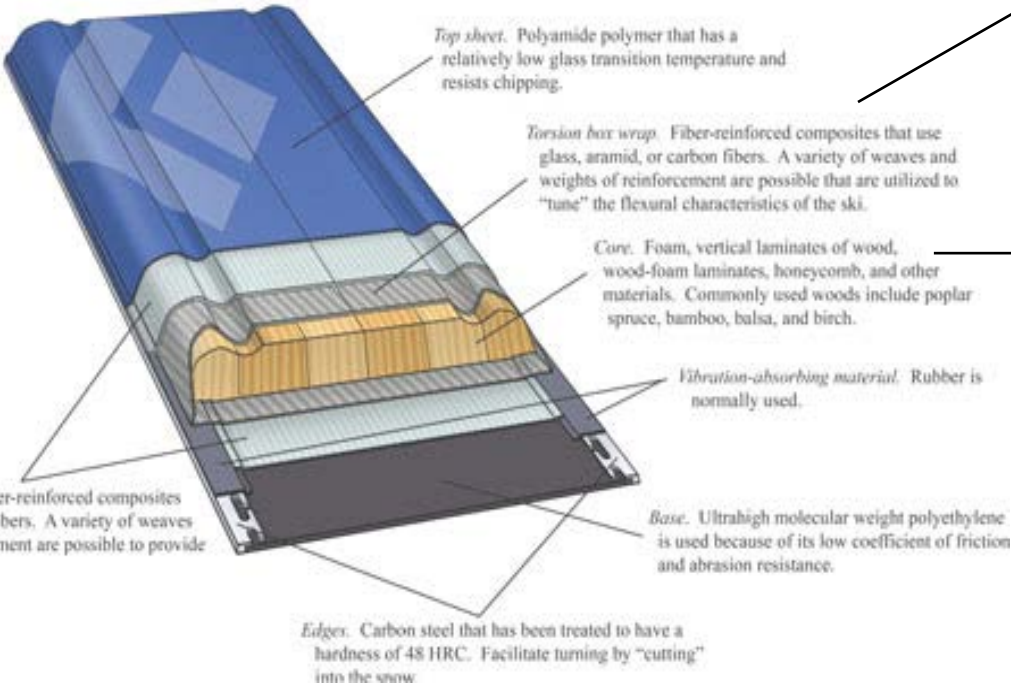
Nylon 66



Nylon 6



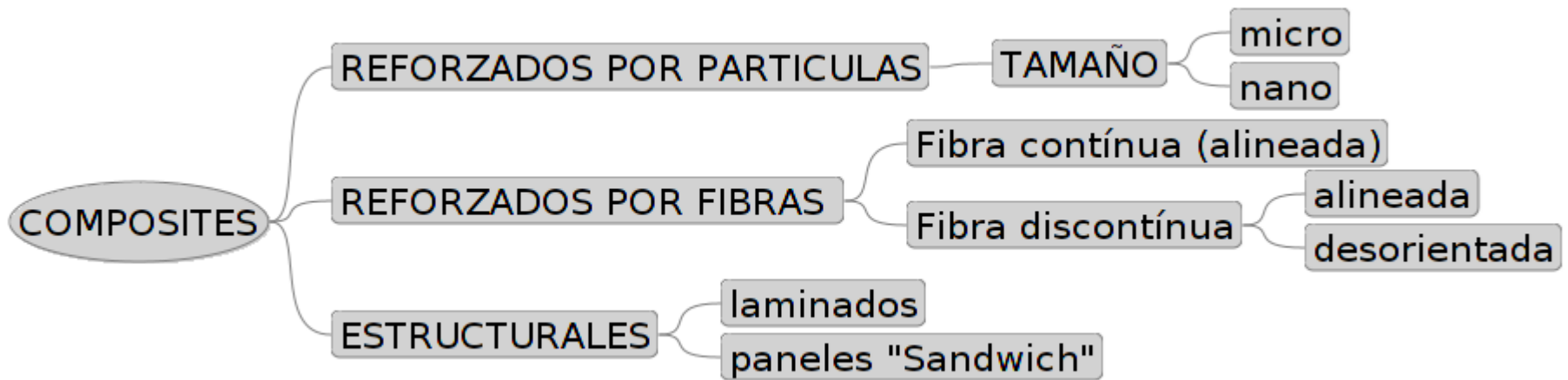
Kevlar-aramide

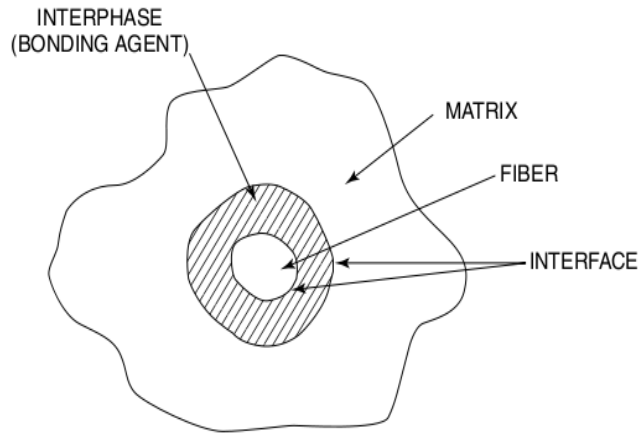


Celluloses

TIPUS DE COMPÒSITS

COMPOSITE: Material format per la combinació d'una matriu (generalment amorfa) i un reforç dispers

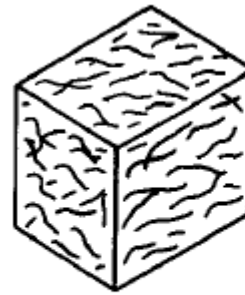




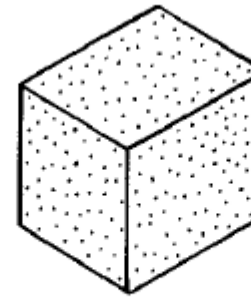
Interacció Matriu-Reforç:

En alguns casos aquesta interacció és millorada per la participació d'un adhesiu.

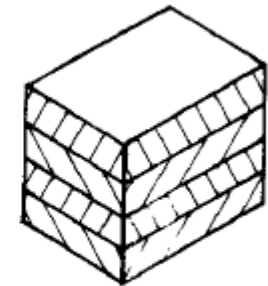
TIPUS DE REFORÇ



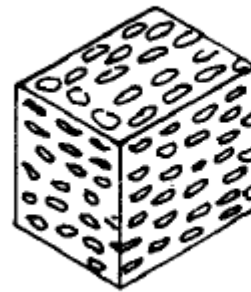
FIBER COMPOSITE



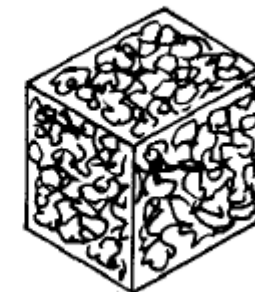
PARTICULATE COMPOSITE



LAMINAR COMPOSITE



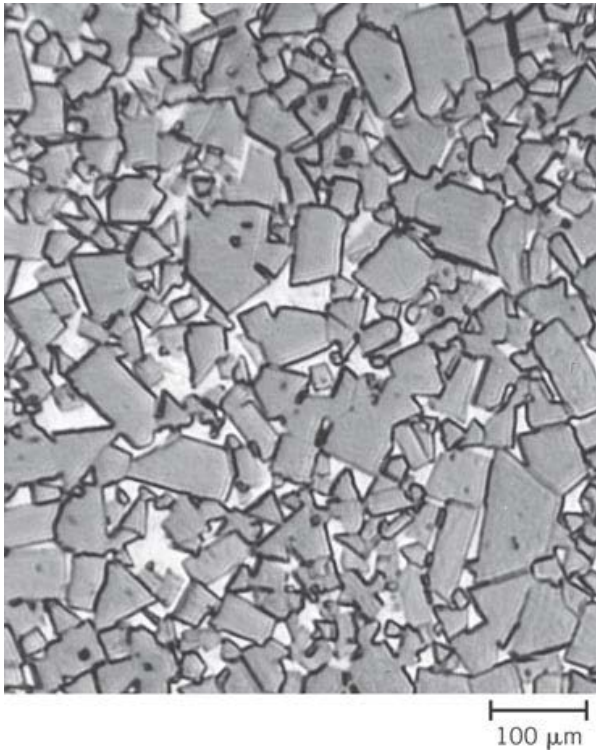
FLAKE COMPOSITE



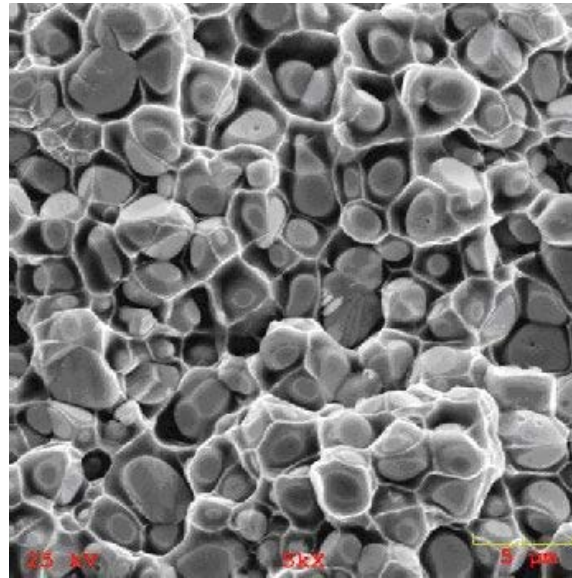
FILLED COMPOSITE

Compòsits reforçats per partícules

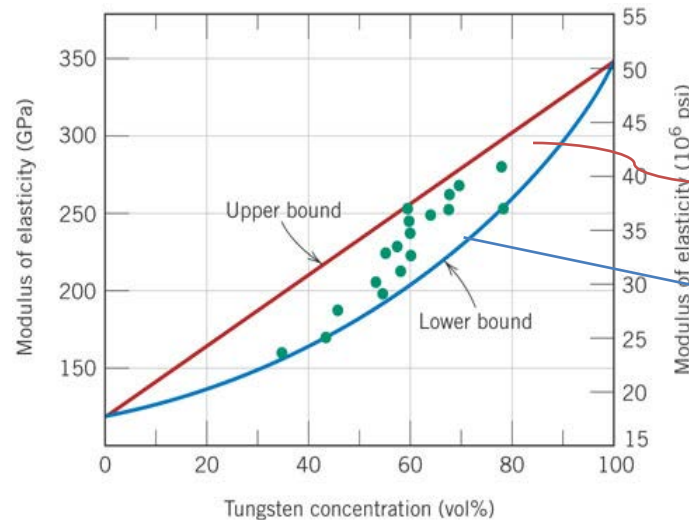
Compòsits Cu-W



Cermets: Compòsit metall-ceràmica
 Matriu: Co
 Reforç: WC



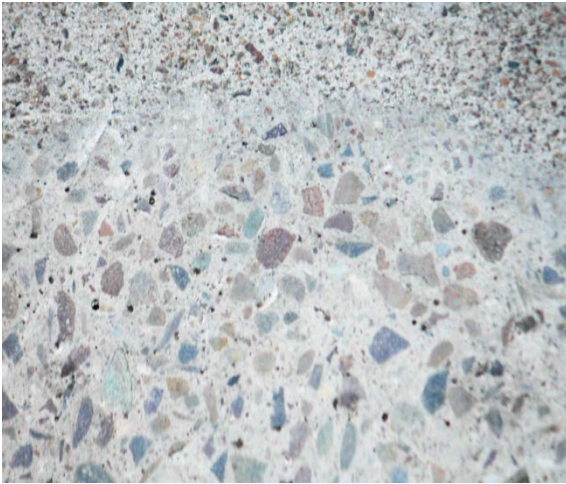
Combinen la conductivitat tèrmica del Cu amb les propietats mecàniques del W.



$$E_c(up) = E_m \cdot V_m + E_p \cdot V_p$$

$$E_c(low) = \frac{E_m \cdot E_p}{V_m \cdot E_p + V_p \cdot E_m}$$

FORMIGÓ



El formigó és el material de construcció més important.
Està compost per una mescla de “ciment portland”, arena i grava.

Les càrregues de grava milloren les propietats mecàniques i a més redueixen costos.

És important la proporció d'aigua



Poca: no hi ha adherència



Molta: Porositat

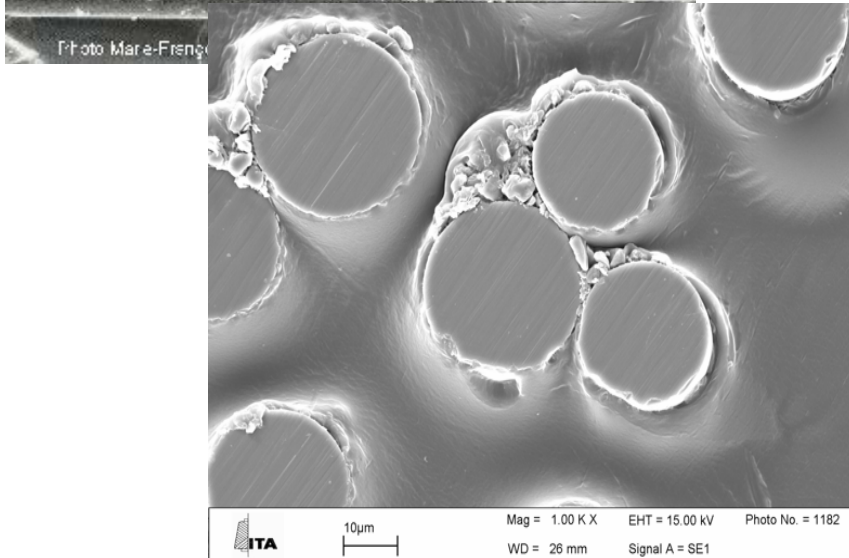
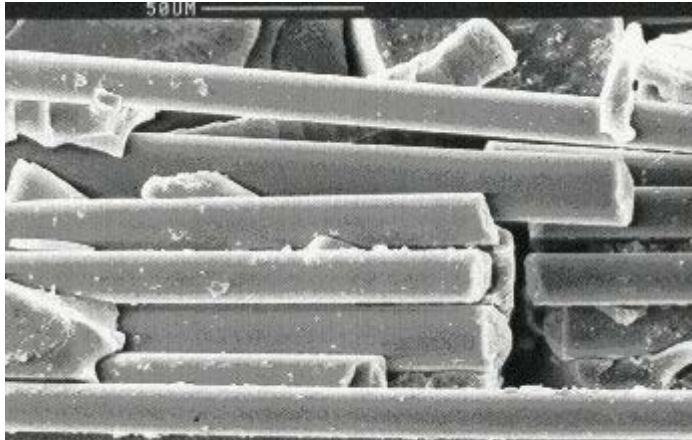


Formigó armat



Formigó pre-tensat

Compòsits reforçats per fibres



DISPOSICIÓ DE FIBRES EN COMPÒSITS

La disposició geomètrica i la longitud de les fibres es dissenyen d'acord amb les càrregues que ha de suportar el material.

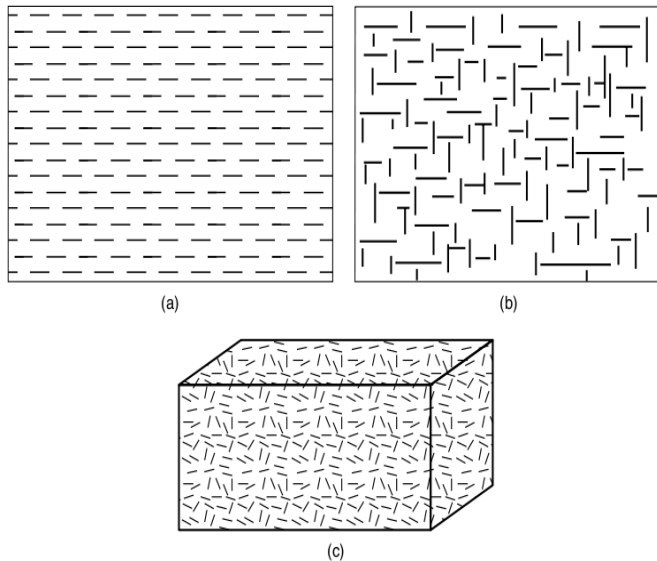
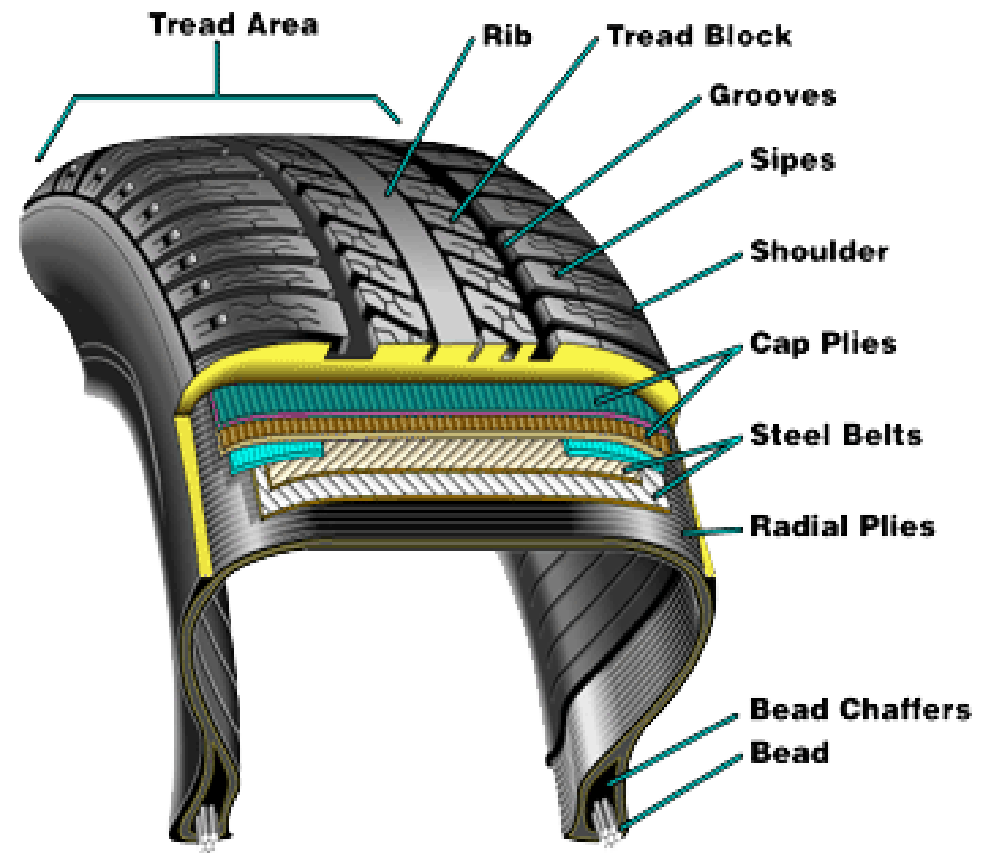


Figure 1.76 Types of fiber reinforcement orientation (a) one-dimensional, (b) two-dimensional, and (c) three-dimensional.



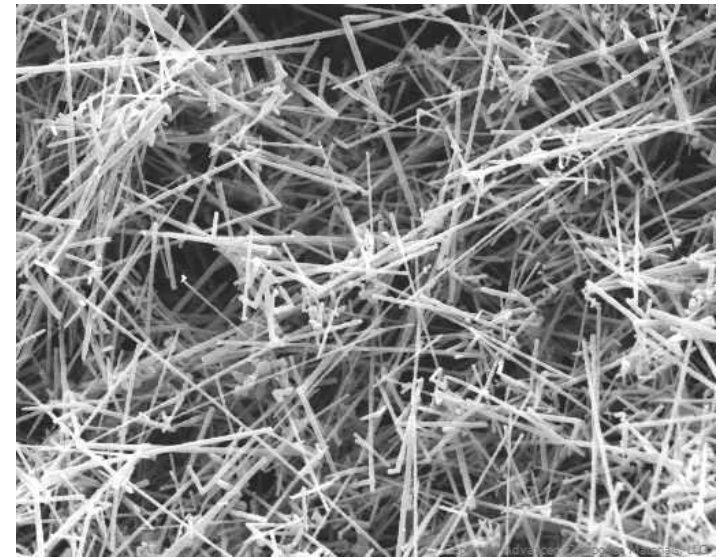
Diàmetre del reforç

Segons el diàmetre de la fibra es distingeixen:

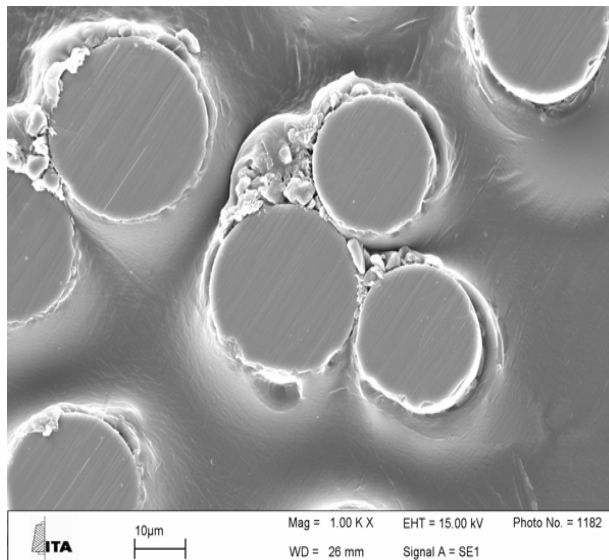
Whiskers: Monocristalls extremadament fins.

Fibres: Diàmetre de l'ordre d'unes poques micres, gran longitud.

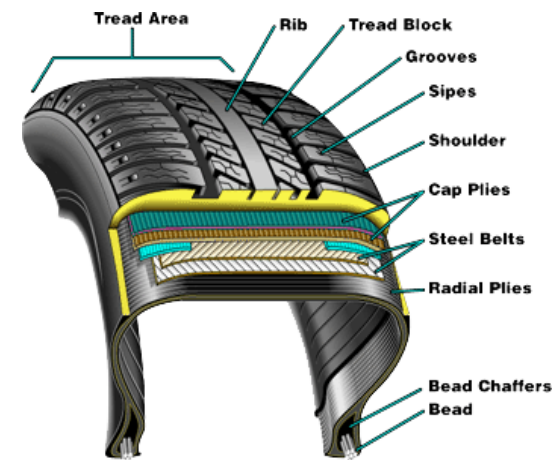
Fils: Diàmetre relativament gruixut. Generalment metàl·lics.



Whiskers de SiC



Fibres de $\approx 20 \mu\text{m}$



Compòsit reforçat per fils d'acer ²⁶⁴

COMPÒSITS DE FIBRA DE CARBONI

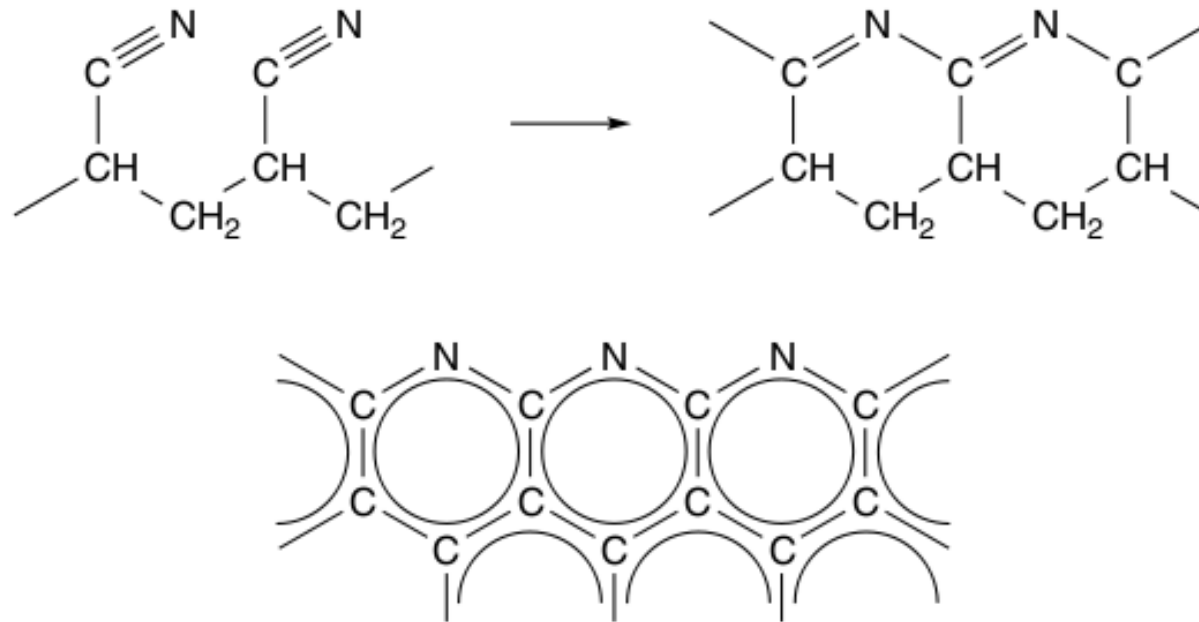
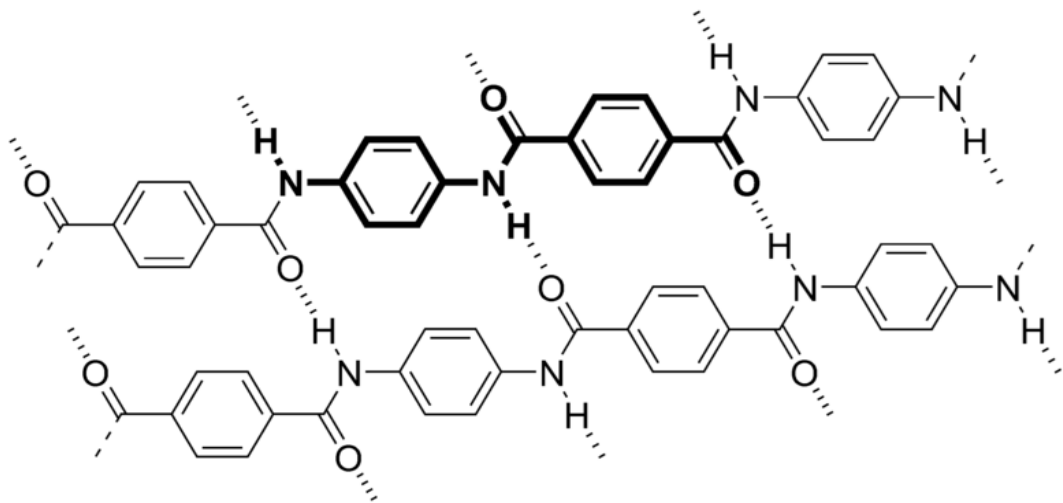
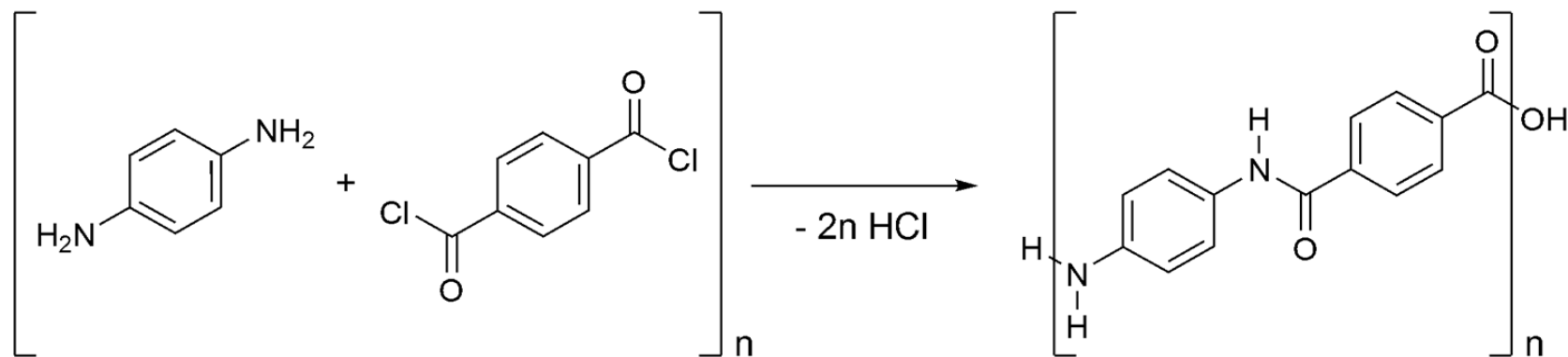


Figure 1.77 Pyrolysis of polyacrylonitrile (PAN) to form carbon fibers.

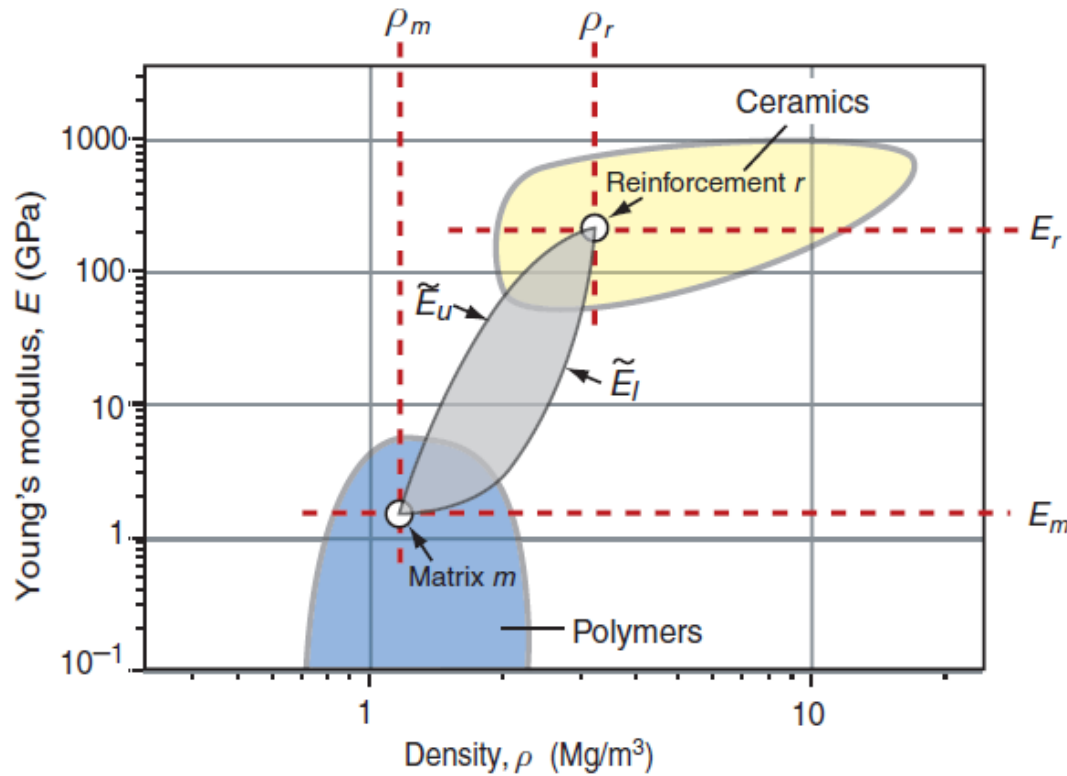
Poliàmida sintetitzada a partir de p-fenilendiamina i el diclorur de l'àcid tereftàlic.



Interacció forta entre cadenes per **ponts d'hidrogen:**

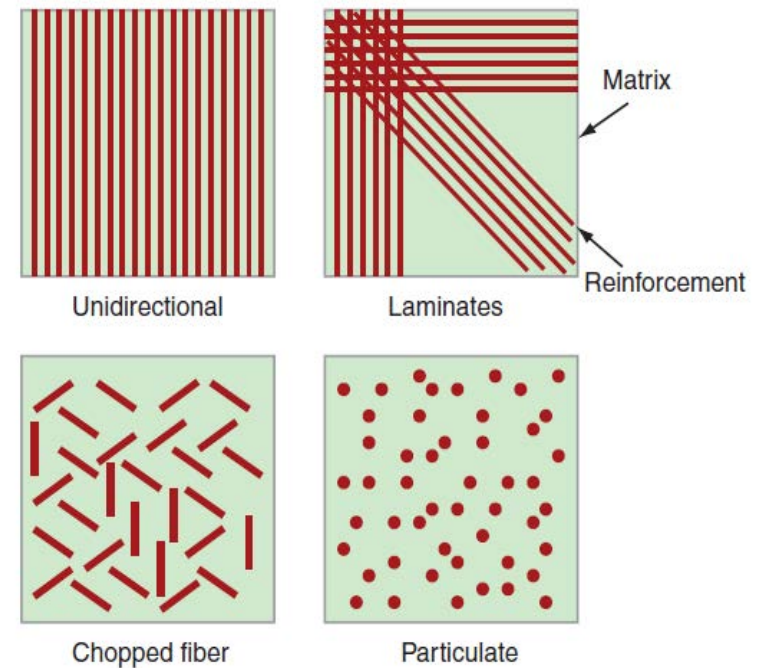
Les macromolècules “s’empaqueten” de manera molt eficient formant fibres de **gran resistència mecànica.**

Propietats mecàniques



Els compòsits tenen unes propietats mecàniques intermèdies entre les de la matriu (polímer) i les del reforç.

La densitat és un paràmetre de disseny important.



Les propietats mecàniques depenen en gran mesura de la geometria del reforç.

Modificació de propietats mecàniques del polipropilè

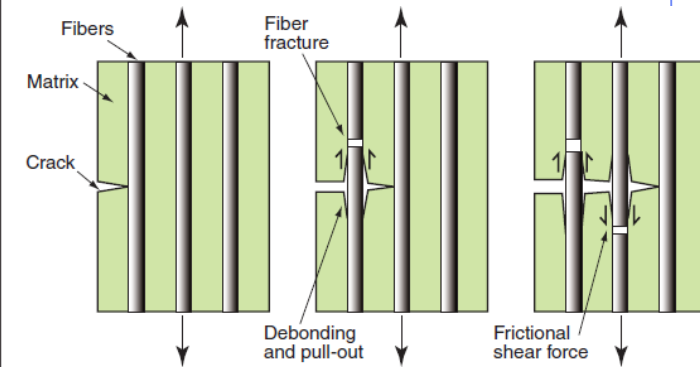
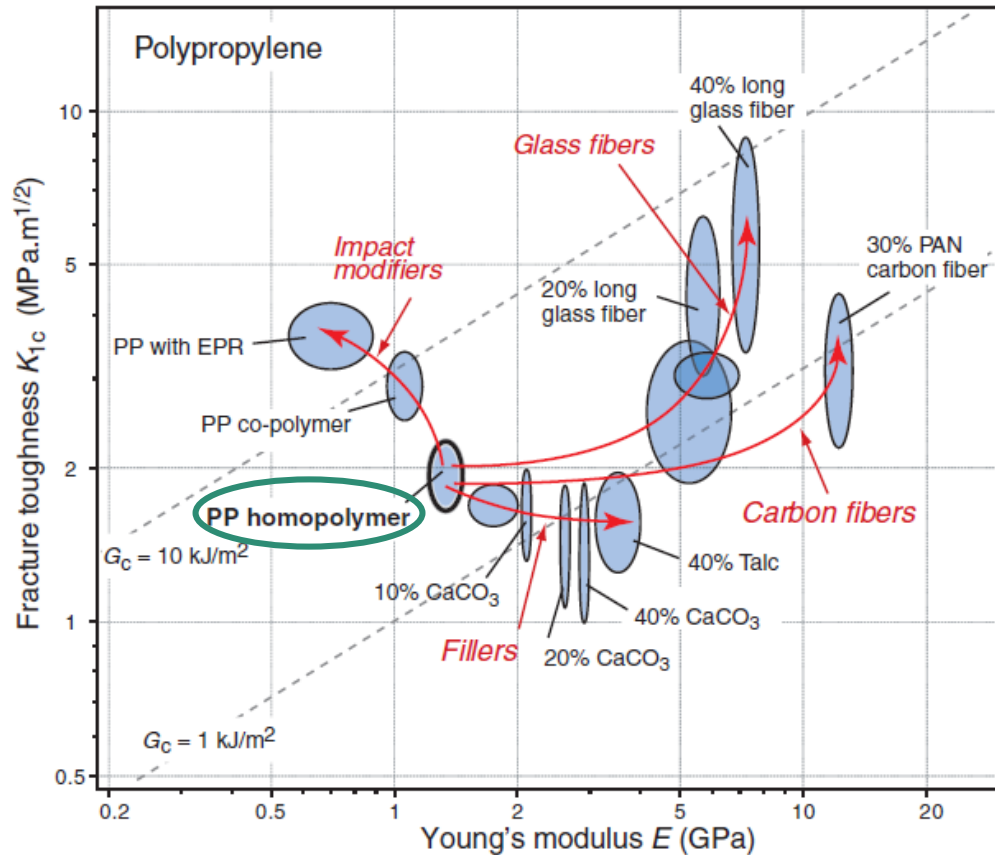
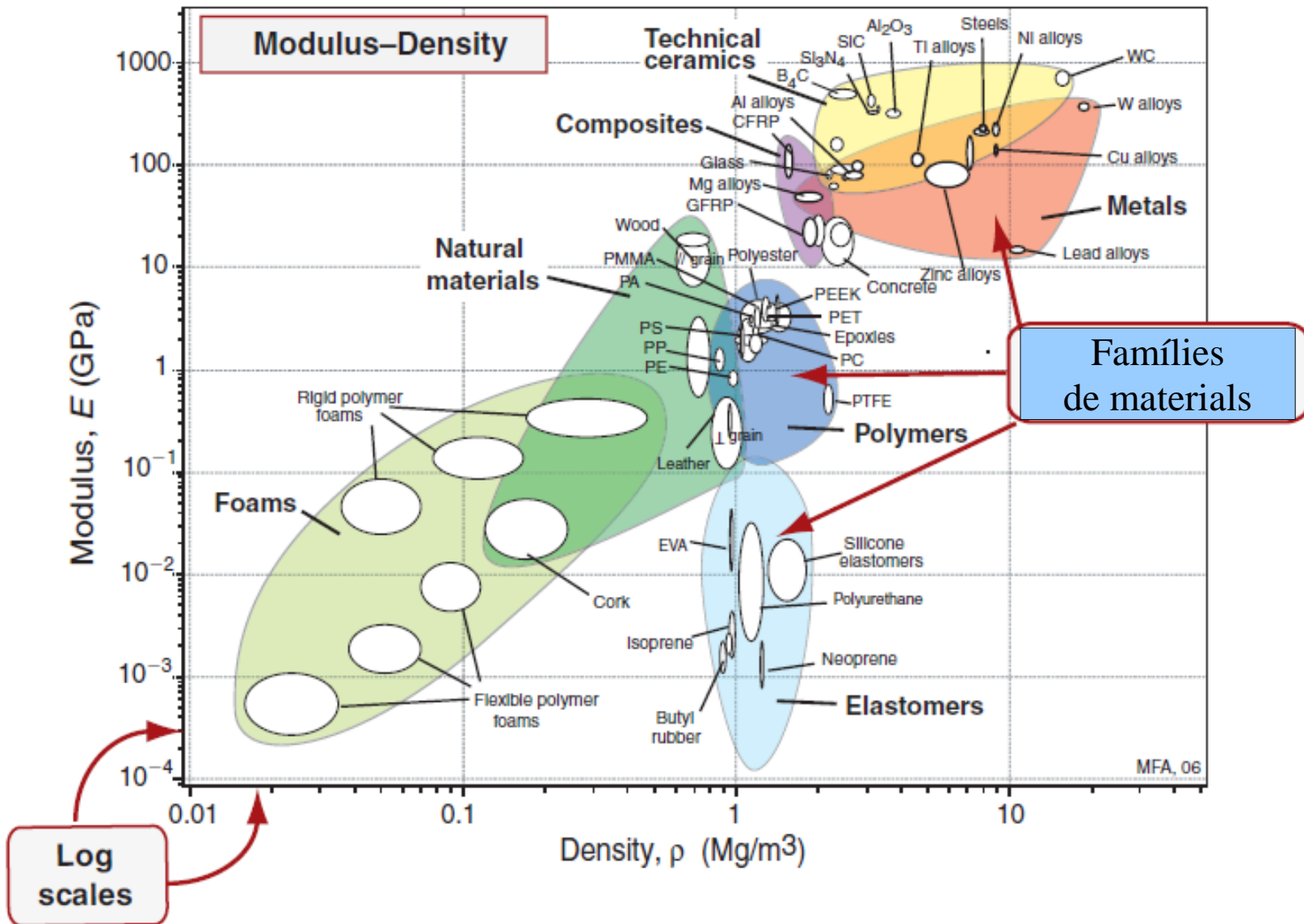
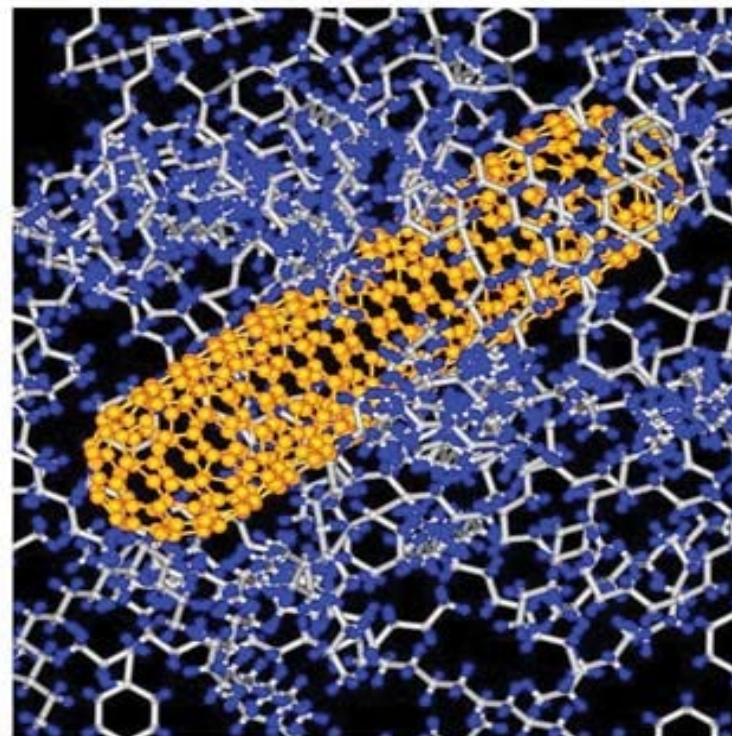
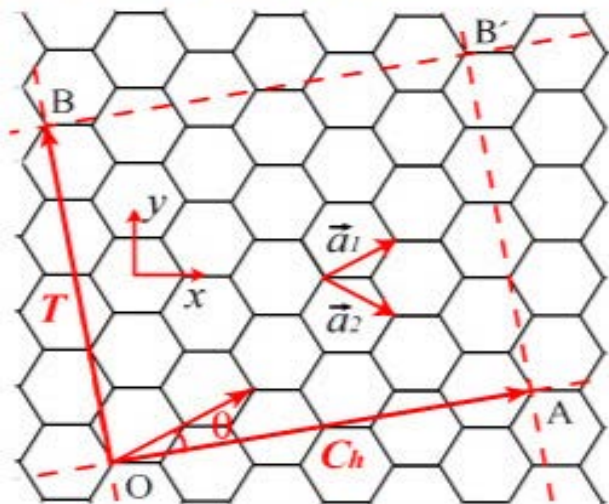
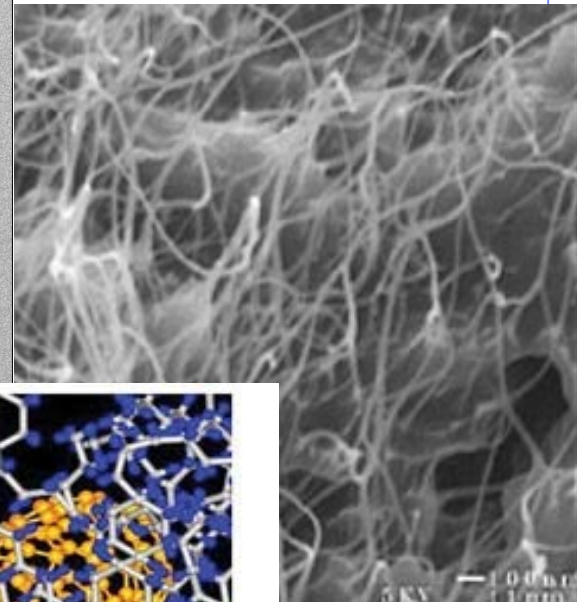
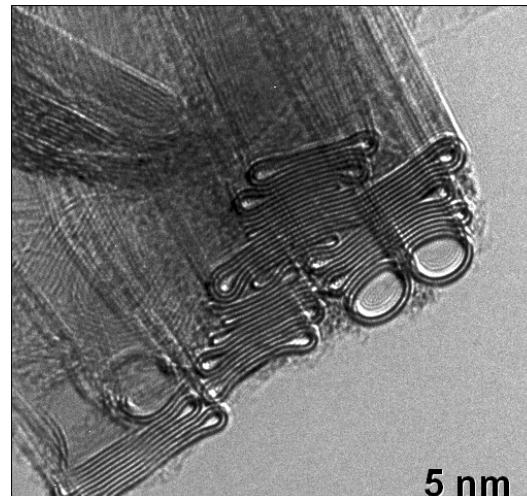
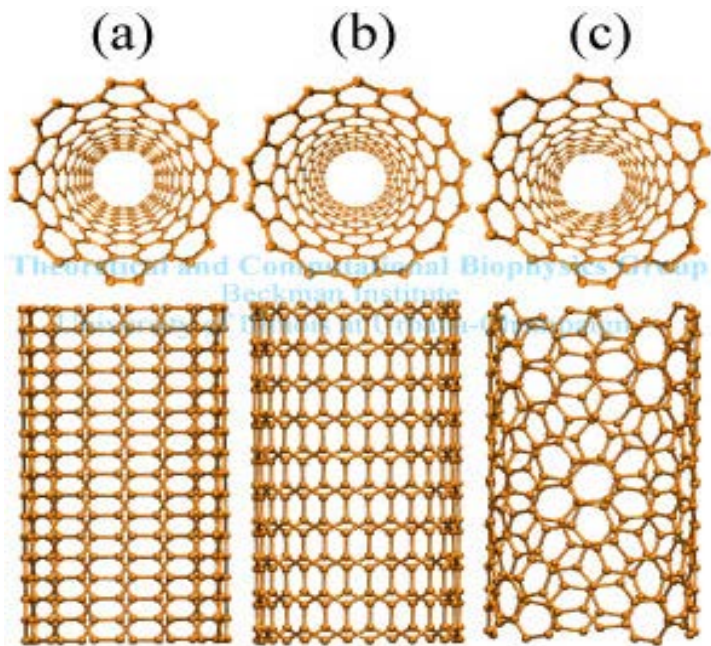


Figura 8.16 La resistència i la tenacitat de polipropilè es veu modificada per la presència de càrregues, modificadors d'impacte i fibres.

Mapes de relació de propietats: mòdul elàstic-densitat



Nanotubs



Defectes en sòlids

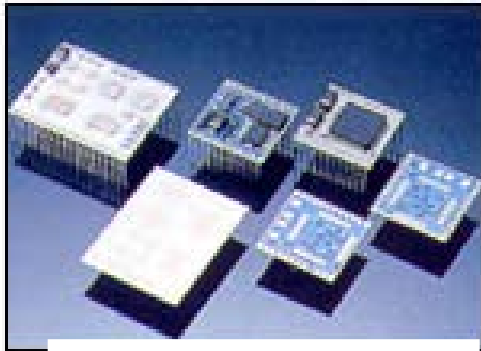
“Els sòlids són com les persones. Són els seus **defectes** els que els fan interessants.”

Exemples de “defectes”:

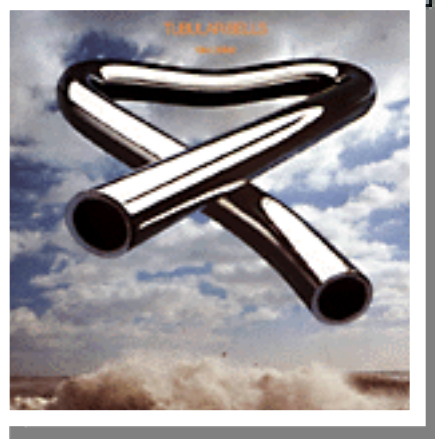


Pedres precioses: La coloració dels diamants es deu a impureses de bor en quantitats de ppm.

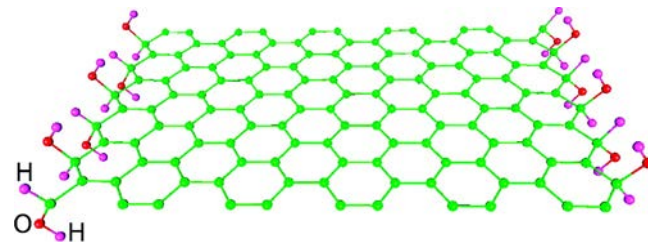
Semiconductors: El “dopatge”, que els torna funcionals, consisteix en la introducció controlada d'impureses.



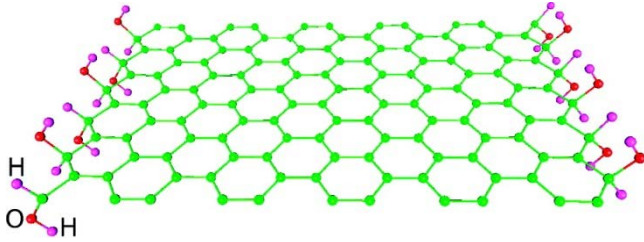
Metalls: Les propietats mecàniques es veuen seriosament afectades (acers al carboni, acers especials crom-vanadi).



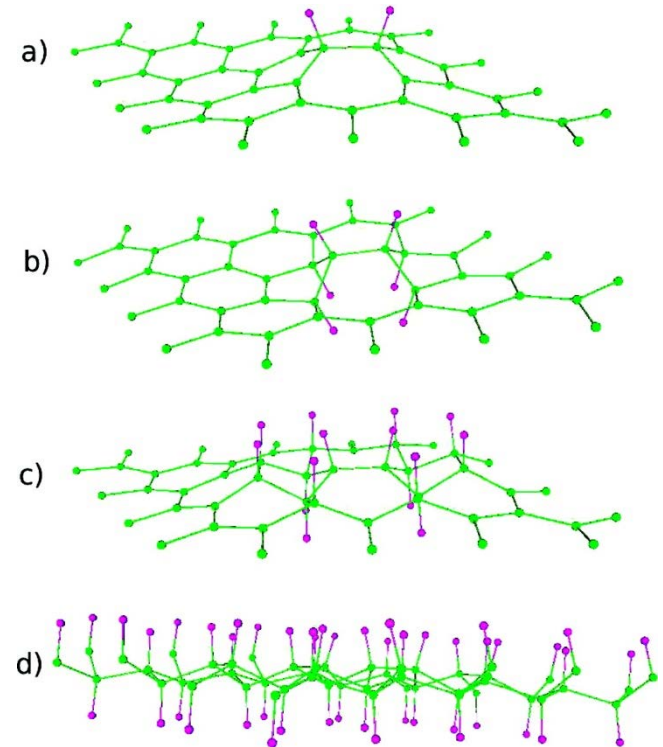
Altres: Grafè.



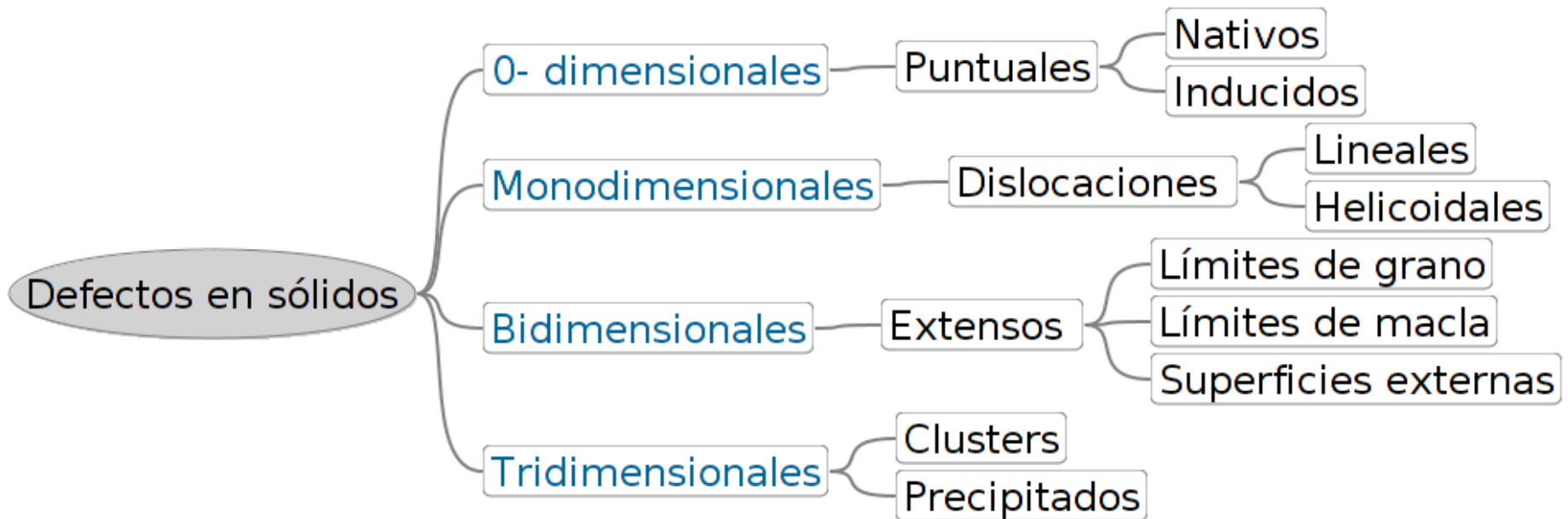
Grafè



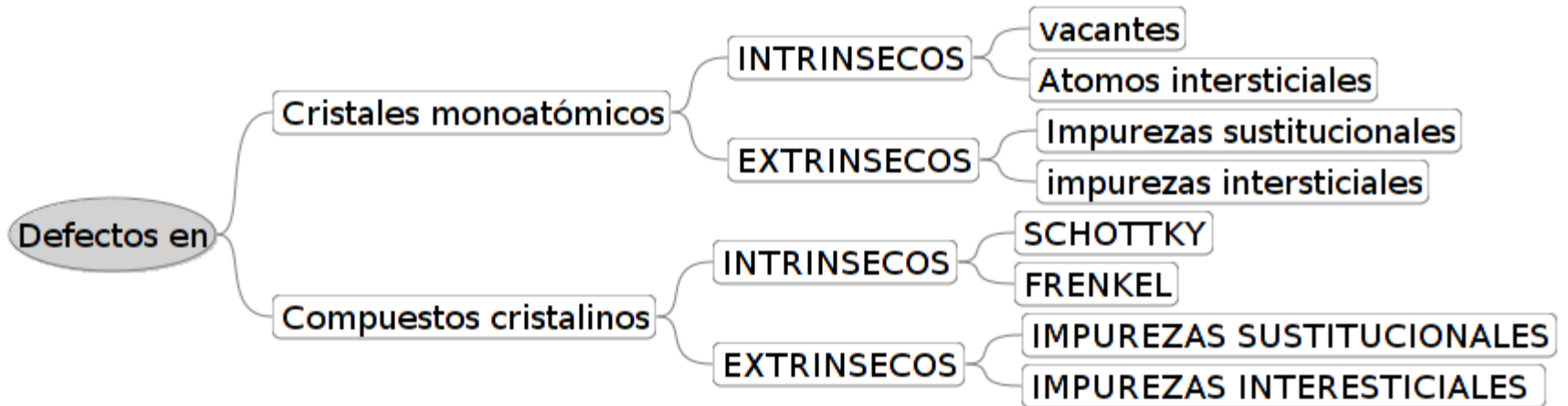
“**Defects** change essentially not only the electronic properties but also the chemical properties of graphene, being centers of its chemical activity. Their functionalization is a way to modify the electronic and crystal structure of graphene, which **may be important for graphene-based nanoelectronics.**”



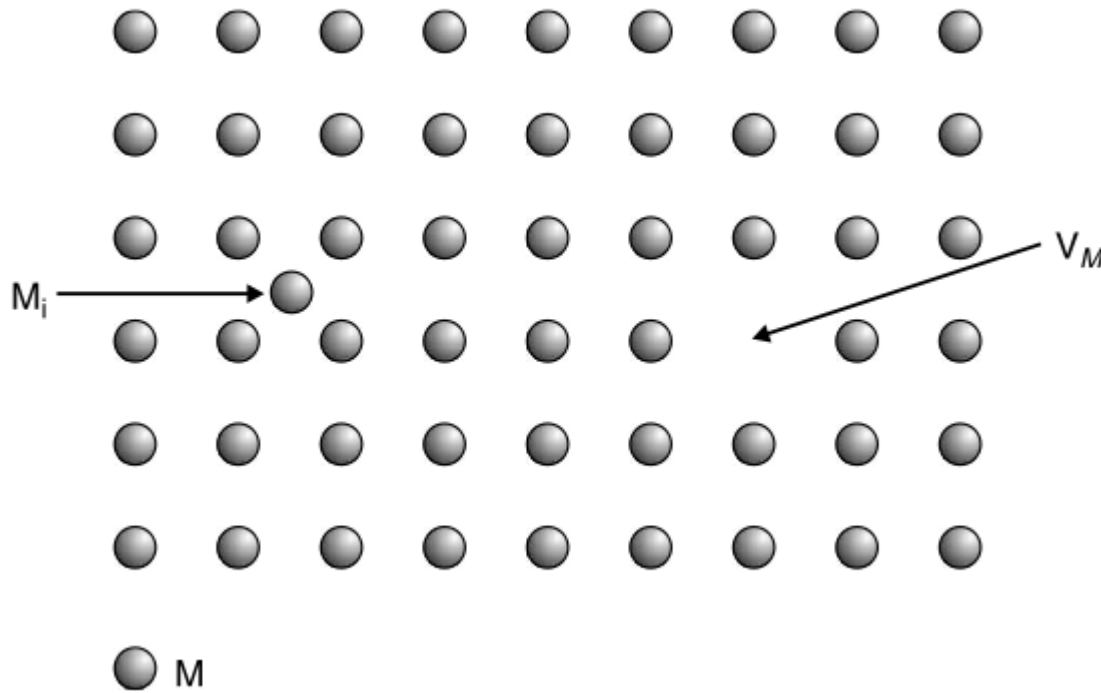
Classificació dels defectes



Defectos puntuales



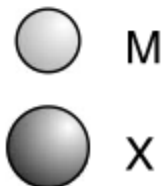
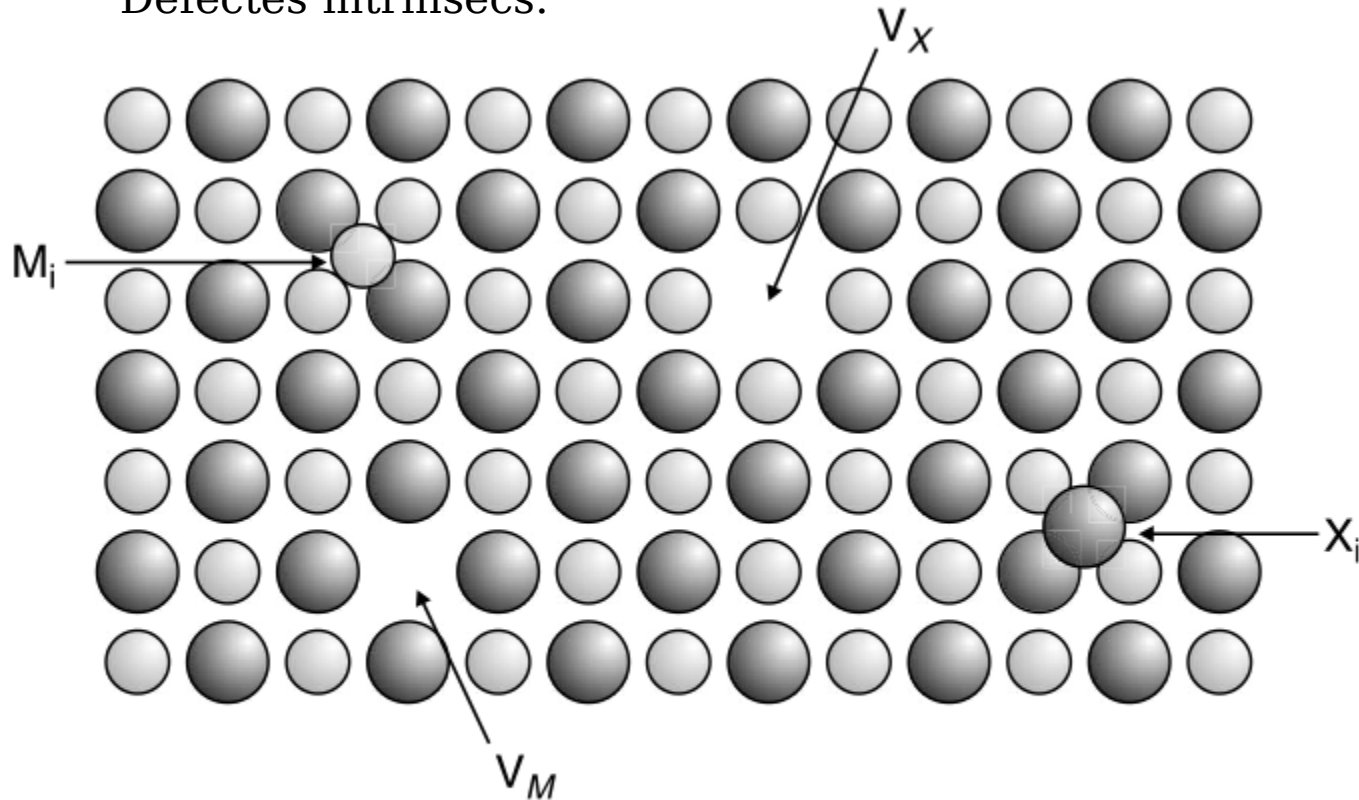
Vacants i àtoms intersticials en un sòlid monoatòmic



Estan presents fins i tot en els cristalls més perfectes.
La població de defectes està en equilibri termodinàmic.

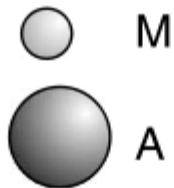
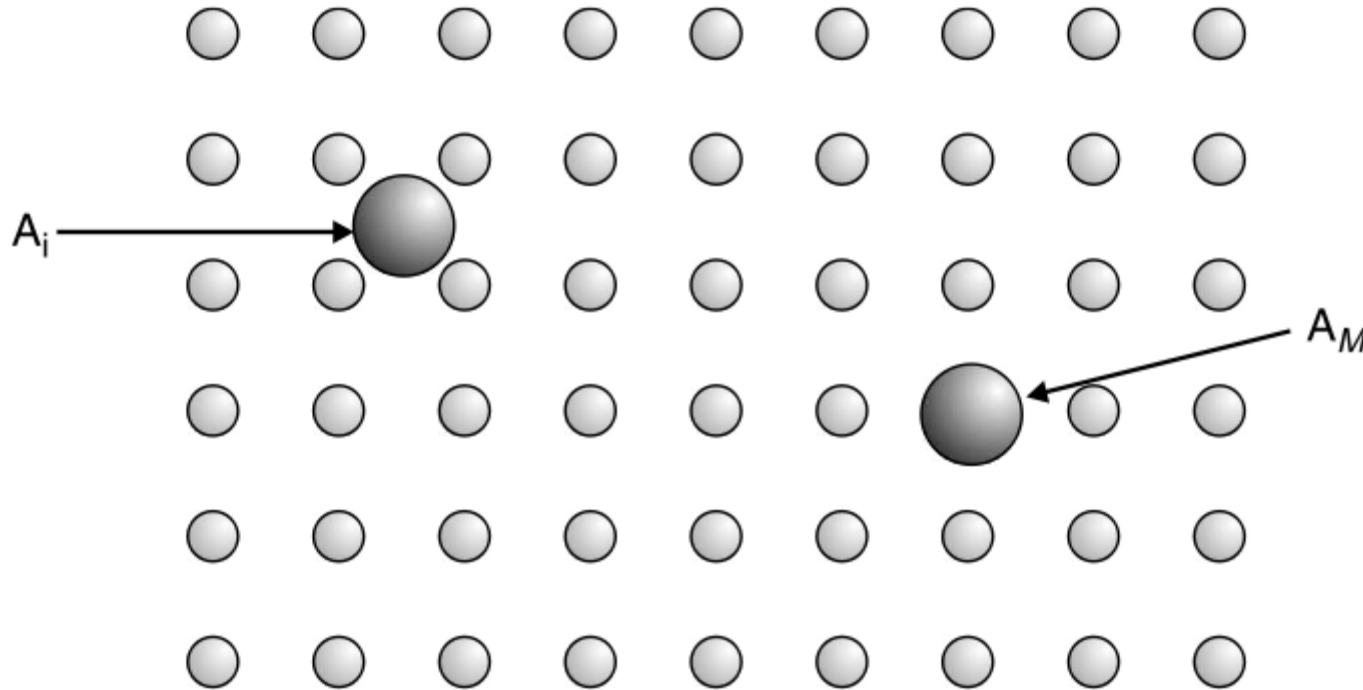
Vacants i àtoms intersticials en un compost MX

Defectes intrínsecs:



La població d'aquest tipus de defectes està determinada termodinàmicament.

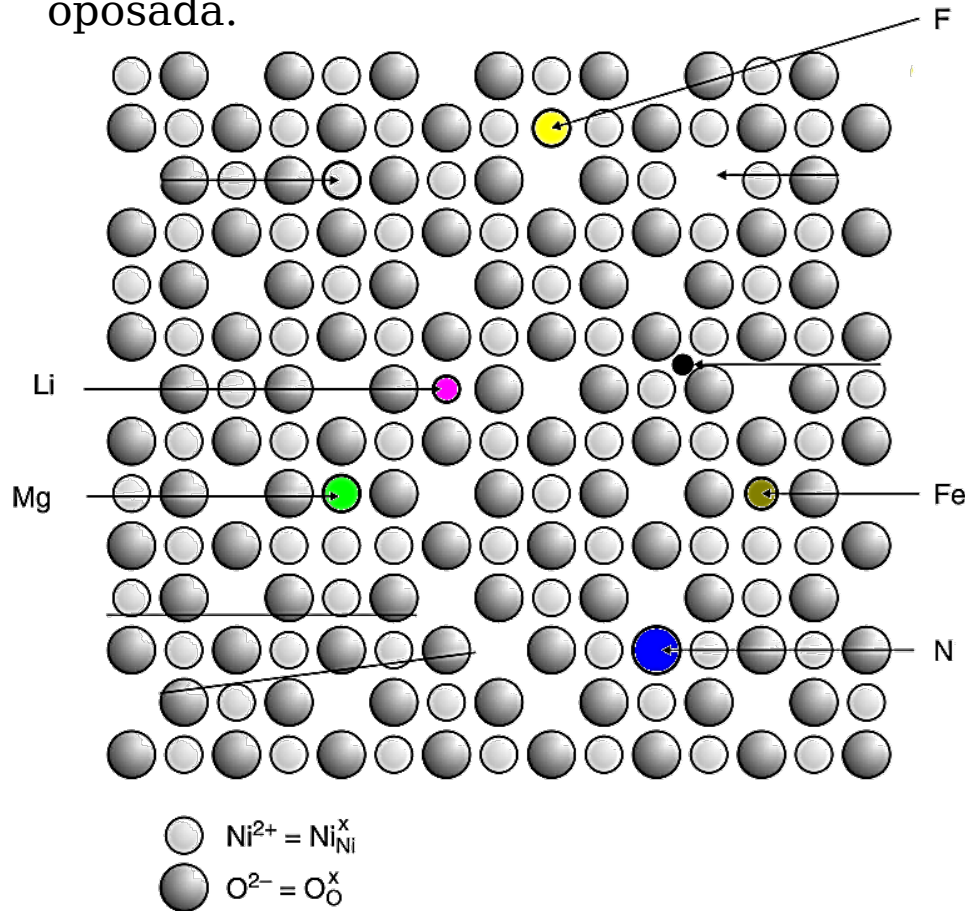
Dopants en sòlids monoatòmics



Cap material conegut és 100% pur.
Els àtoms “estrany” al cristall es denominen impureses si la seua presència és accidental o dopants si s'han introduït deliberadament.

Càrrega elèctrica de les impureses

Les impureses poden aportar càrrega elèctrica, però el cristall ha de compensar-la amb la generació d'altres defectes de càrrega formal oposada.



En una xarxa de NiO poden incorporar-se impureses “aliovalents”:

F^- , N^{3-}
 Fe^{3+} , Li^+

La càrrega efectiva d'aquestes impureses depèn de la seua ubicació en la xarxa.

Un ió F^- en el lloc d'un O^{2-} representa una càrrega efectiva positiva.

Un catió Li^+ en el lloc d'un Ni^{2+} suposa una càrrega efectiva negativa.

Càrrega efectiva dels defectes

La “càrrega efectiva” d'un defecte (q_e) és la diferència entre la càrrega nominal del defecte (z_d) i la càrrega associada a la posició que ocupa (z_s).

$$q_e = z_d - z_s$$

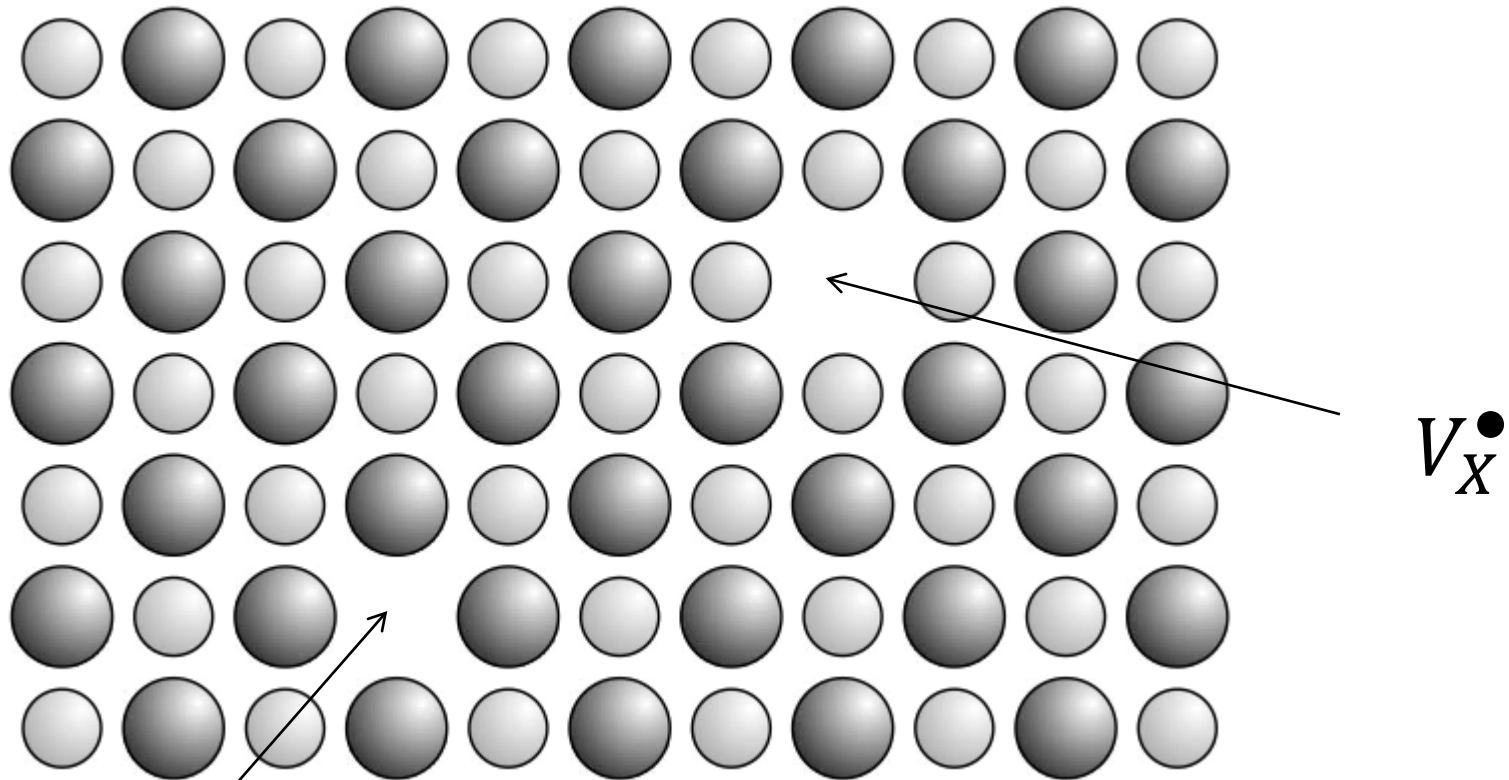
No s'ha de confondre amb la càrrega real els ions.

En lloc de signes +/- s'utilitza el **signe ' per a les negatives i el punt • per a les positives.**

Defecte	Càrrega efectiva	Símbol
Buit electrònic	$q_e = (0) - (-1) = 1$	h^\bullet
Electró atrapats en un forat	$q_e = (-1) - (0) = -1$	e'
Calci en una posició de sodi	$q_e = (2) - (1) = 1$	Ca^\bullet_{Na}
Fluor en posició d'oxigen	$q_e = (-1) - (-2) = 1$	F^\bullet_O
Liti en posició de Ni^{2+}	$q_e = (1) - (2) = -1$	Li'_{Ni}

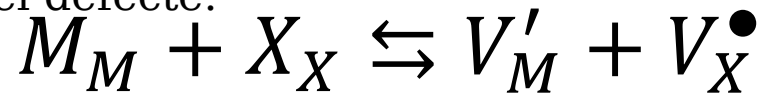
Defectes Shottcky

Un defecte Shottcky és la combinació de dues vacants: $V_M V_X$



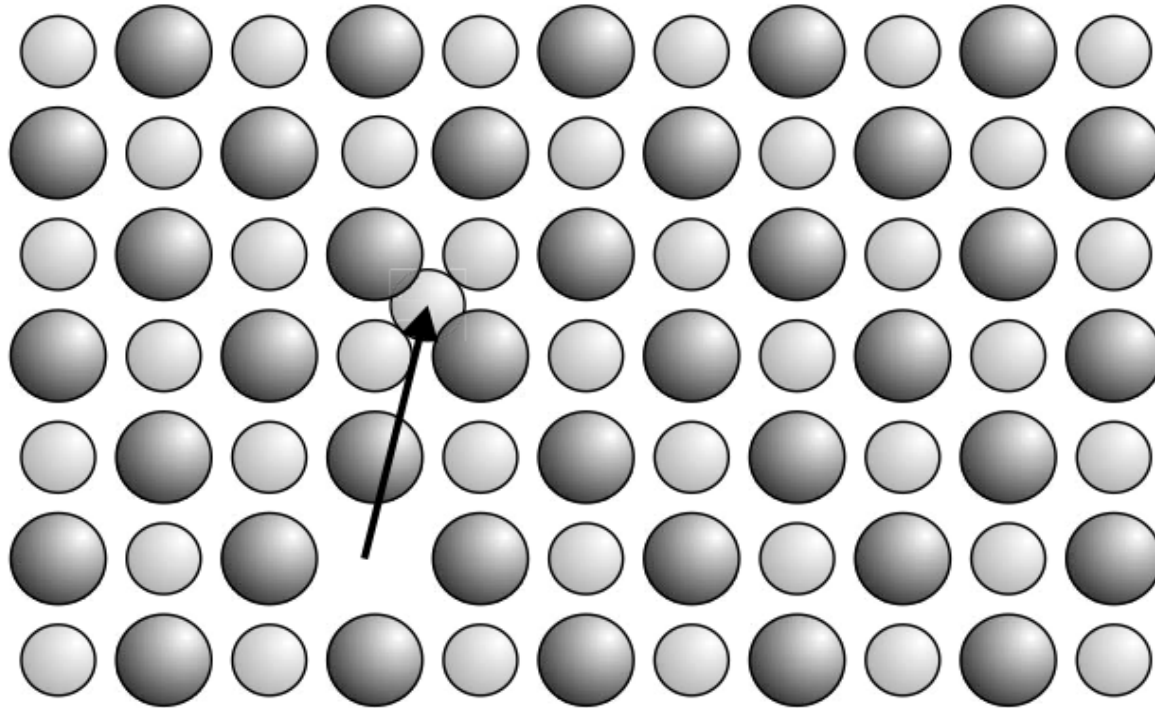
V'_M

Suposant un sòlid iònic MX, amb M^{+1} i X^{-1} la "reacció" de formació del defecte:

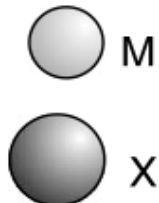


Defecte de Frenkel

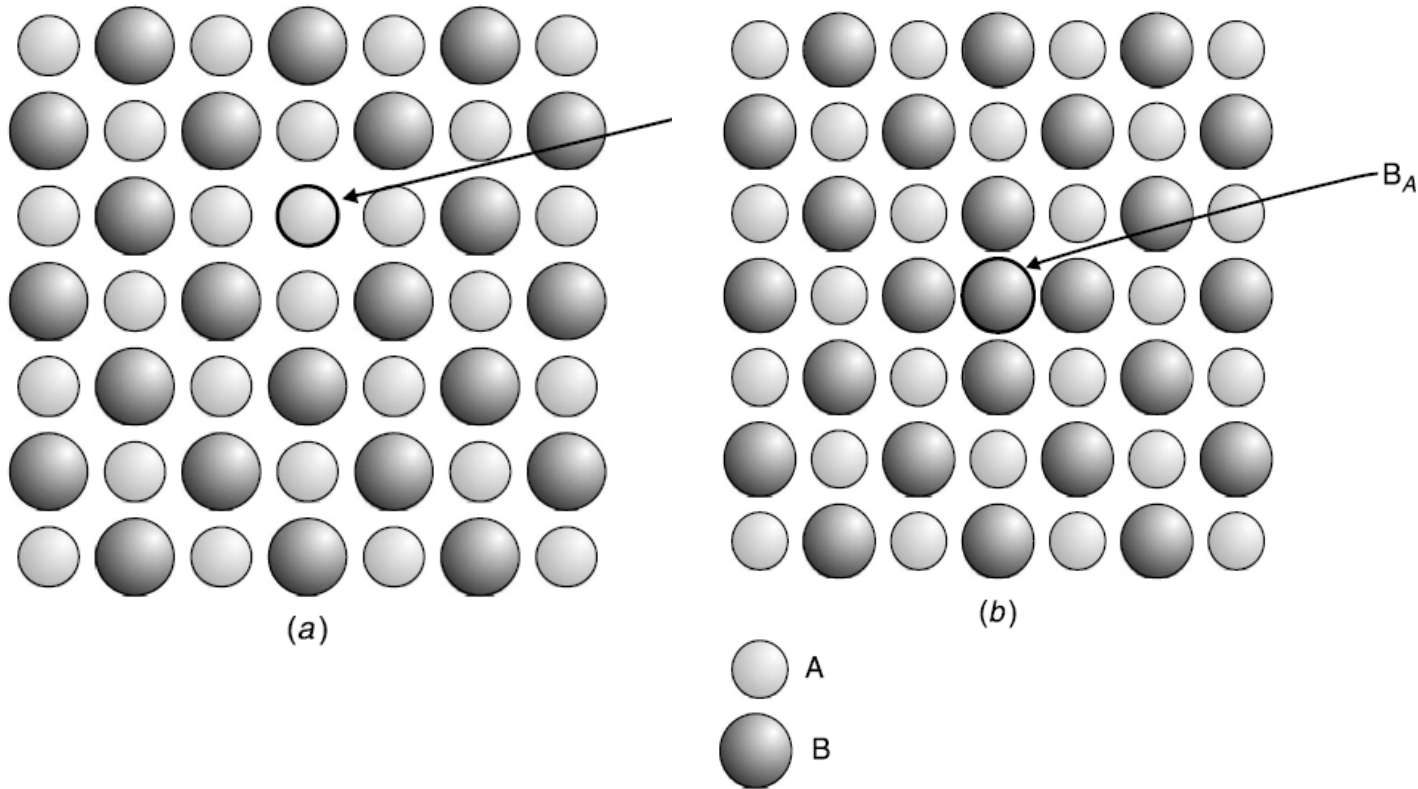
Desplaçament d'un catió a una posició intersticial: $V_M M_i$



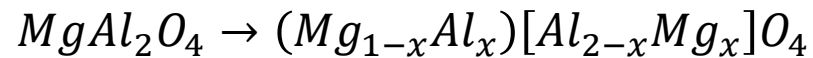
(b)



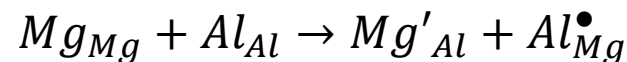
Defectes “antisite”



Notació
estequiomètrica



Notació Kröger-Vink



Notació de Kröger-Vink

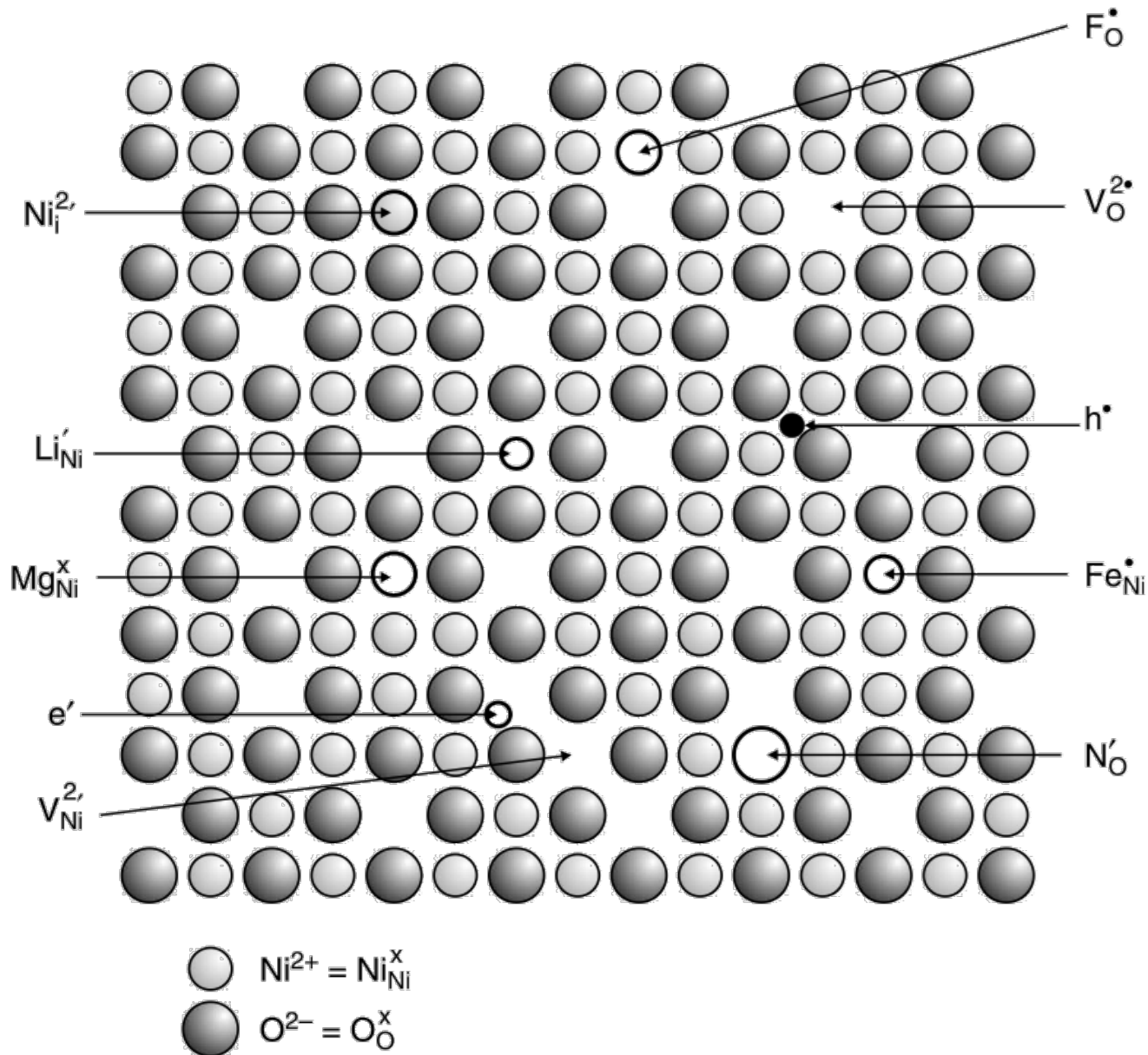
TABLE 1.2 Kröger–Vink Notation for Defects in Crystals^a

Defect Type	Notation	Defect Type	Notation
Metal vacancy at metal (M) site	V_M	Nonmetal vacancy at nonmetal (Y) site	V_Y
Impurity metal (A) at metal (M) site	A_M	Impurity non-metal (Z) at nonmetal site	Z_Y
Interstitial metal (M)	M_i	Interstitial nonmetal (Y)	Y_i
Neutral metal (M) vacancy	V_M^x	Neutral nonmetal (Y) vacancy	V_Y^x
Metal (M) vacancy with negative effective charge	V_M'	Nonmetal (Y) vacancy with positive effective charge	V_Y^\bullet
Interstitial metal (M) with positive effective charge	M_i^\bullet	Interstitial nonmetal (X) with negative effective charge	X_i'
Interstitial metal (M) with n positive effective charges	$M_i^{n\bullet}$	Interstitial nonmetal (Y) with n negative effective charges	$Y_i^{n'}$
Free electron ^b	e'	Free hole ^b	h^\bullet
Associated defects (vacancy pair)	$(V_M V_Y)$	Associated defects with positive effective charge	$(V_M V_Y)^\bullet$

^aThe definitive definitions of this nomenclature and further examples are to be found in the *IUPAC Red Book on the Nomenclature of Inorganic Chemistry*, Chapter I.6.

^bThe concentrations of these defects are frequently designated by n and p respectively.

Exemples de defectes de substitució



Estequiometria de defectes puntuals

La formació de defectes en els sòlids és una reacció química.

L'estequiometria d'aquestes “espècies” segueix unes regles molt semblants a les habituals.

1.- El nombre de posicions catióniques i anióniques ha de mantenir-se en la proporció correcta:

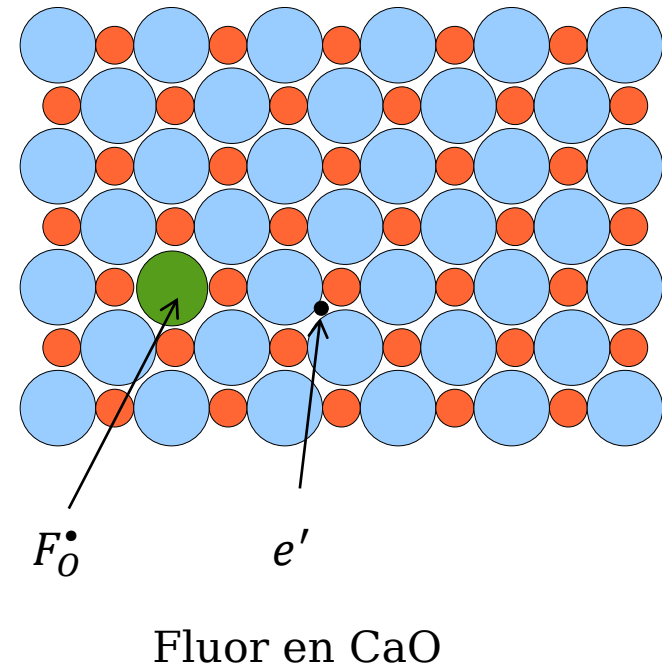
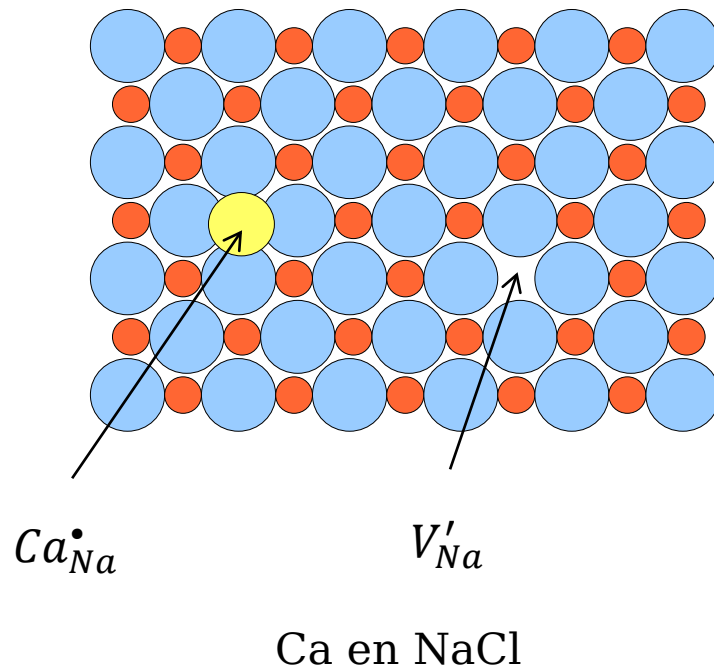
- Els àtoms intersticials no ocupen posicions reticulars, per la qual cosa no es tenen en compte en el càlcul de posicions.
- Les vacants compten com una posició atòmica ordinària.

2.- Les equacions han de complir el balanç de masses.

3.- Les equacions han de complir el balanç de càrregues (el cristall resultant ha de mantenir-se elèctricament neutre).

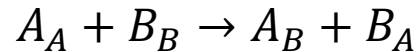
Mecanismes de compensació de càrrega

- Compensació iònica: Generació de vacants o àtoms intersticials (exemple: substitució de Ca^{2+} per Na^+ en NaCl).
- Compensació electrònica: introducció d'electrons o buits (impureses donants o acceptores).

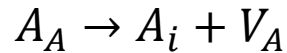


Formalisme de la notació de Krogër-Vink

Defectes “antisite”

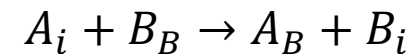


Defecte



Frenkel

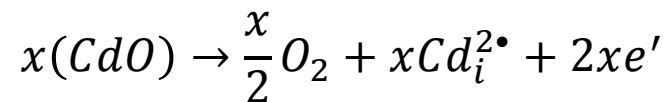
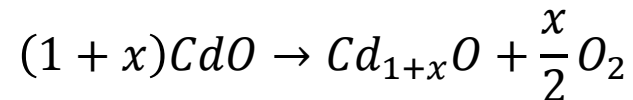
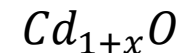
Intercanvi d'un àtom intersticial per un d'estructural



Eliminació d'una vacant



Formació d'un òxid enriquit en metall (eixida d'àtoms de O):



Com que s'elimina un àtom d'oxigen, per a mantenir constant la proporció de posicions aniòniques i catiòniques, un àtom de Cd ha de passar a una posició intersticial (Norma 1).

L'eixida d'un àtom d'oxigen (neutre) implica l'existència de dos electrons lliures (Norma 3). Aquesta descripció és correcta, ja que el $Cd_{1+x}O$ és un semiconductor tipus n.

NiO - 1979 Sasaki S. Fuji
 F m - 3 m
 a=4,178Å
 b=4,178Å
 c=4,178Å
 α=90,0°
 β=90,0°
 γ=90,0°



ICSD

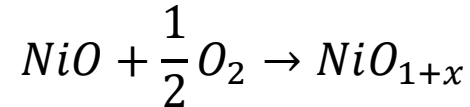
jmol

1+x

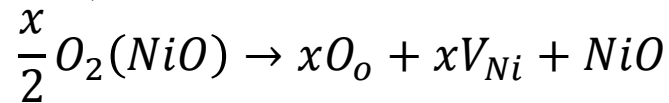
El NiO és en realitat un òxid no estequiomètric NiO_{1+x} , que actua com a semiconductor de tipus p i s'utilitza en dispositius fotovoltaics i sensors de gas.

com a:

Formalment la reacció química es podria escriure com:

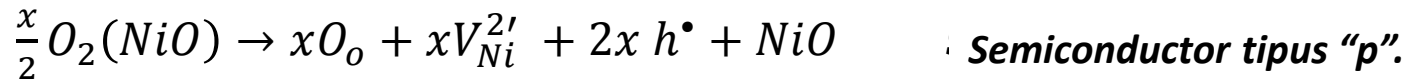


Aplicant les regles de la notació Kröger-Vink per cada àtom d'O que s'introdueix cal introduir també una vacant de Ni (Norma1):



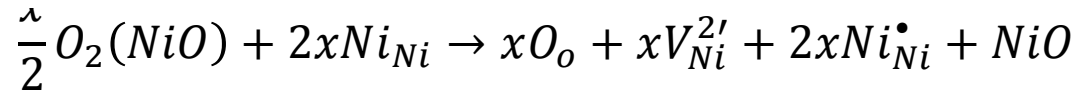
Com les vacants de Ni tenen una càrrega efectiva negativa hem de compensar la càrrega (Norma 2) i açò es pot plantejar de dues formes alternatives:

1.- Introducció de buits d'electrons



2.- Oxidació de Ni^{2+} a Ni^{3+} .

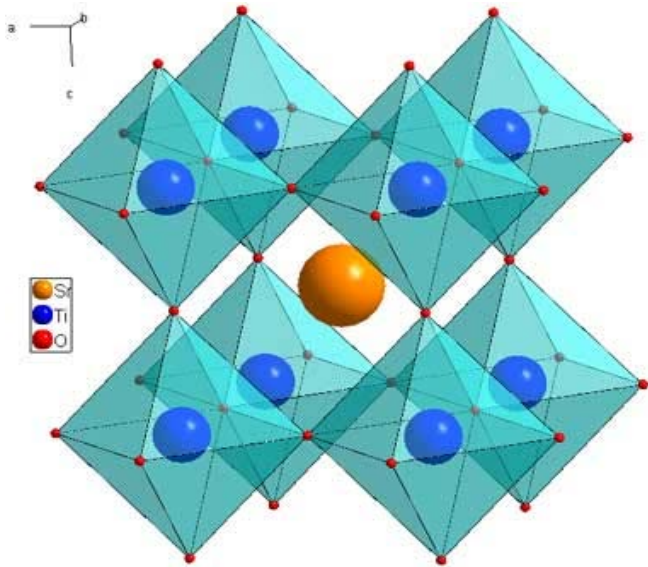
En aquest cas per cada oxigen que s'elimine s'hauran d'oxidar dos àtoms de Ni: s de Ni:



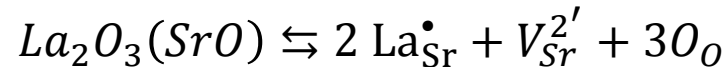
Substitucions catióniques en la perowskita

Òxids ternaris tipus perowskita. Fórmula general ABO_3 .

Podem descriure la perowskita $SrTiO_3$ com dues “subxarxes” $SrO \cdot TiO_2$.

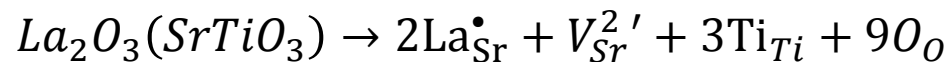


En aquesta estructura es pot substituir La per Sr. La introducció de 2 àtoms de La ha d'anar acompanyada per 3O i perquè es mantinga el nombre de llocs és necessari que es produísca una vacant.



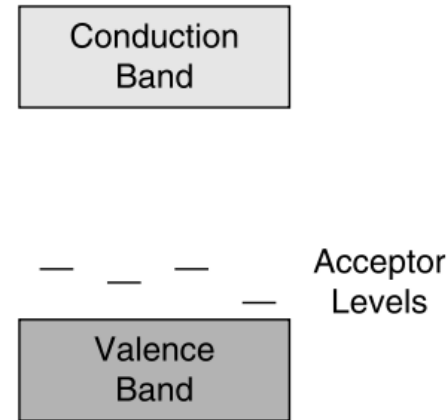
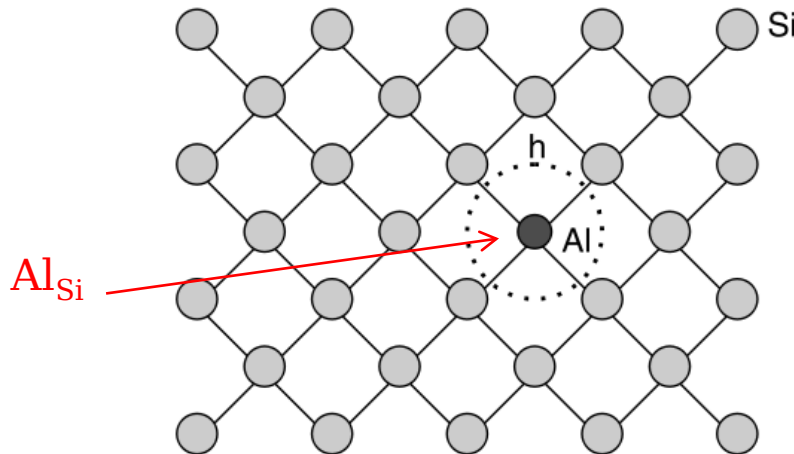
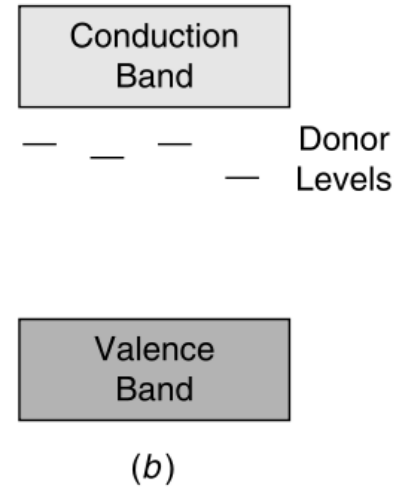
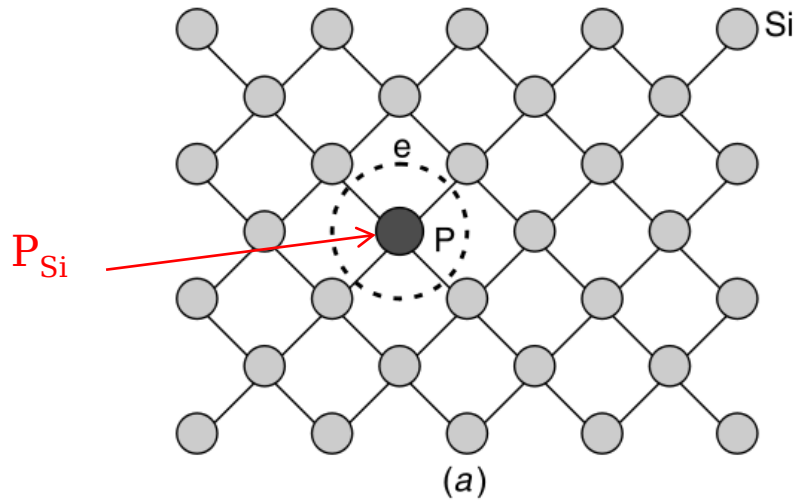
La “subxarxa” de TiO_2 no intervé en la reacció i per tant es pot ometre.

Si volem representar la xarxa completa, tenim que considerar que hem introduït 3 posicions catióniques $2 La_{Sr}^{\bullet} + V_{Sr}^{2'}$ i per tant tenim que introduir 3 àtoms de Ti i els seus O corresponents (dos per cada Ti, que sumats als 3 anteriors faran un total de 9).

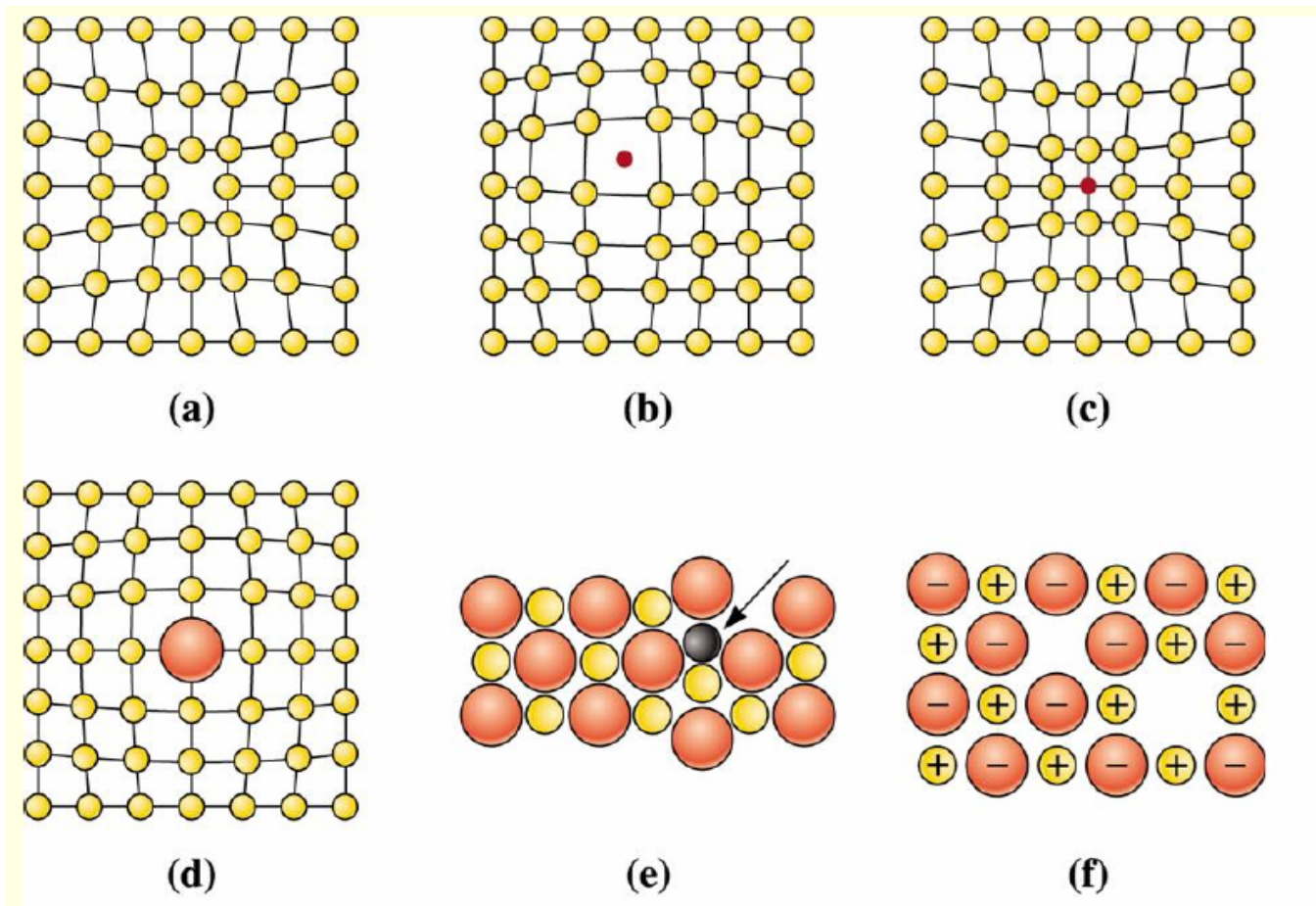


TEXT CORREGIT!!: Si volem representar la xarxa completa, hem de considerar que hem introduït 3 posicions catióniques i per tant hem d'introduir 3 àtoms de Ti i els seus ²⁹⁰O corresponents (dos per cada Ti, que sumats als 3 anteriors fan un total de 9)

Impureses donadores i acceptores en Si



Efectes estructurals dels defectes



a) vacant, b) àtom intersticial, c, d) impuresa substitucional, e) Frenkel, f) Shottky

Tots els defectes puntuals impliquen la **distorsió local** del reticle cristal·lí:
Es generen punts de **concentració d'energia reticular**.

Substitucions, regles de Hume Rothery

Les regles de Hume-Rothery representen un conjunt de condicions que han de complir les **solucions sòlides metàl·liques**, perquè tinga lloc la miscibilitat total entre les diferents components.

Regles de Hume-Rothery:

1. La diferència entre els radis atòmics ha de ser inferior al 15 per 100.
2. L'electronegativitat ha de ser similar.
3. Els dos metalls han de posseir la mateixa estructura cristal·lina.
4. La valència amb la qual actuen ha de ser la mateixa.

Si no es compleix una o més de les regles de Hume-Rothery, només és possible obtenir solubilitat parcial.

Amb alguna restricció es poden “extrapolar” a la formació de dissolucions sòlides en compostos iònics.

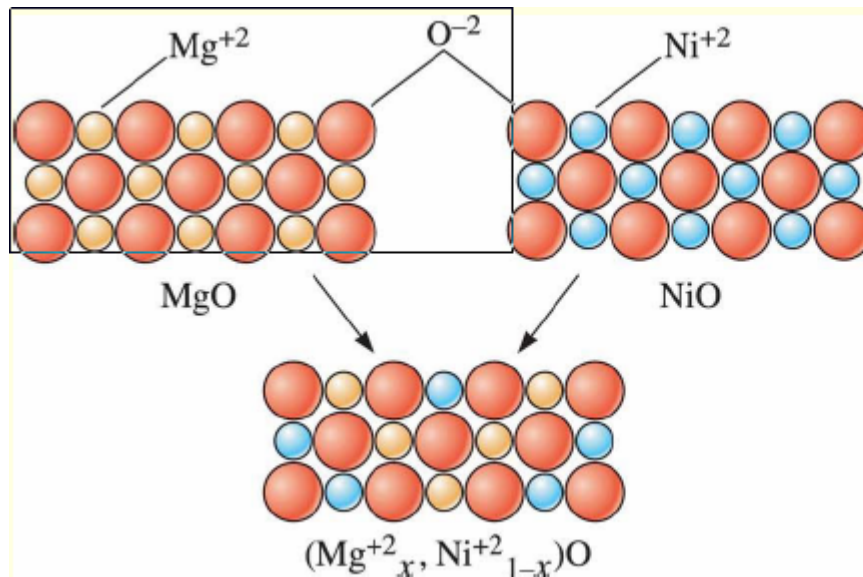


Figure 10-6

MgO and NiO have similar crystal structures, ionic radii, and valences; thus the two ceramic materials can form solid solutions.

Cel·la unitat i llei de Vegard

Els defectes puntuals i les substitucions en una xarxa cristal·lina canvien la grandària de la cel·la unitat.

El cas més ben estudiat és el de les dissolucions sòlides:

Si tenim dues fases cúbiques (A1 i A2) de paràmetres a_1 i a_2 , la dissolució sòlida $A1_{1-x}A2_x$ té un paràmetre de cel·la donat per la llei de proporcionalitat "Llei de Vegard".

$$a_{SS} = (1 - x)a_1 + a_2x$$

Table 1
Sodalite compositions and lattice parameters

Sodalite formula	a (Å)
$Li_8(Al_6Si_6O_{24})Cl_2$	8.447
$Li_{4.4}Na_{3.6}(Al_6Si_6O_{24})Cl_2$	8.658
$Li_{3.85}Na_{4.15}(Al_6Si_6O_{24})Cl_2$	8.7101
$Li_{1.40}Na_{6.60}(Al_6Si_6O_{24})Cl_2$	8.812
$Li_1Na_7(Al_6Si_6O_{24})Cl_2$	8.8303
$Na_8(Al_6Si_6O_{24})Cl_2$	8.878
$Na_{7.25}K_{0.75}(Al_6Si_6O_{24})Cl_2$	8.905
$Na_{5.5}K_{2.5}(Al_6Si_6O_{24})Cl_2$	8.982
$Na_{4.2}K_{3.8}(Al_6Si_6O_{24})Cl_2$	9.0606
$Na_{3.7}K_{4.3}(Al_6Si_6O_{24})Cl_2$	9.086
$Na_{3.3}K_{4.7}(Al_6Si_6O_{24})Cl_2$	9.103
$Na_{2.2}K_{5.8}(Al_6Si_6O_{24})Cl_2$	9.169
$Na_{0.4}K_{7.6}(Al_6Si_6O_{24})Cl_2$	9.253



M.J. Lambregts, S. Frank/Talanta 62 (2004) 627-630

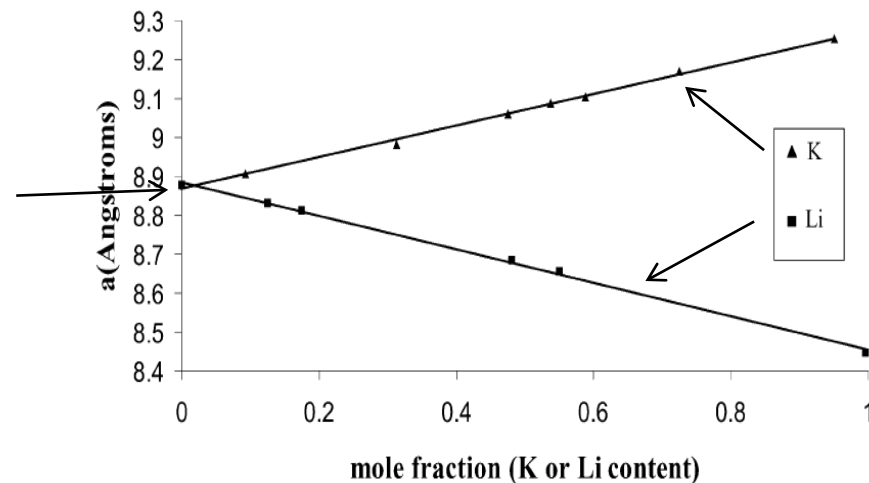
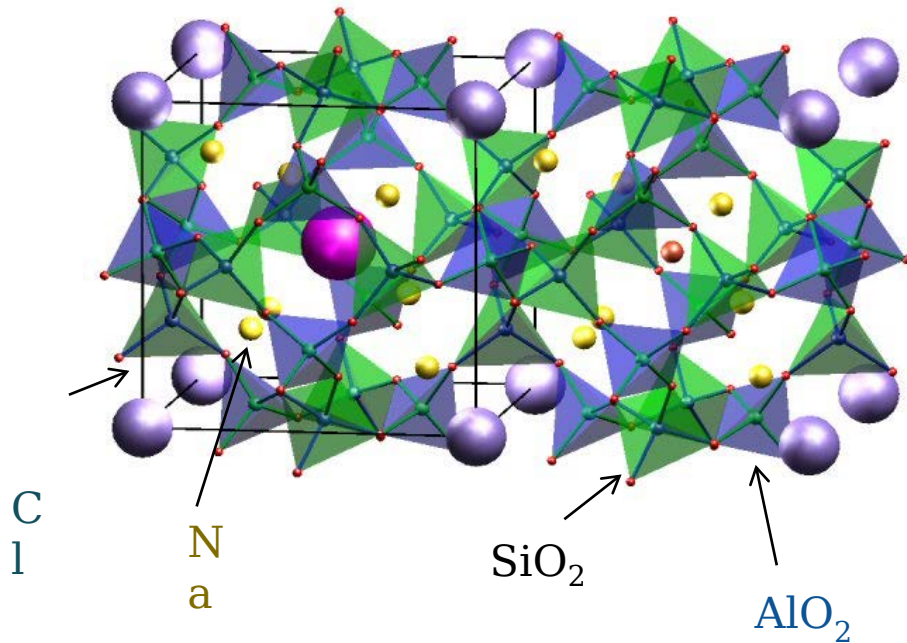


Fig. 1. Mole fraction of K or Li vs. lattice parameter for Na/KCl sodalites and Na/LiCl sodalites.

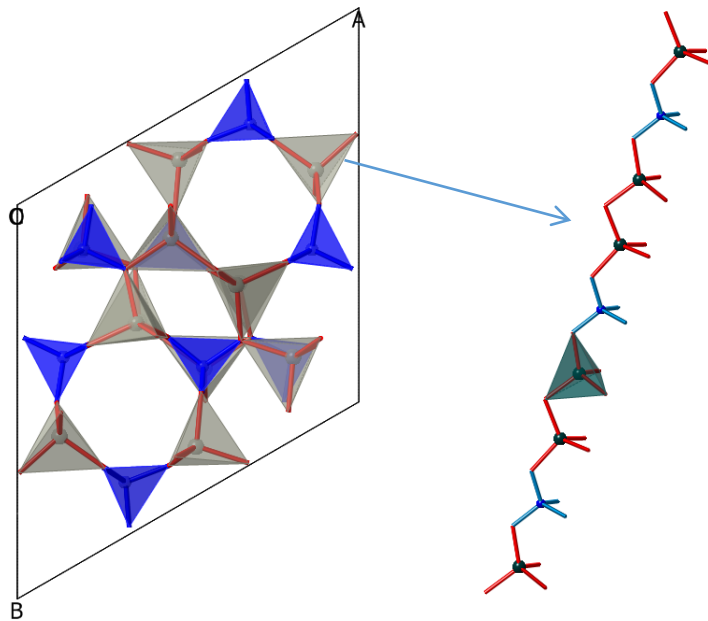
Estructura d'una sodalita



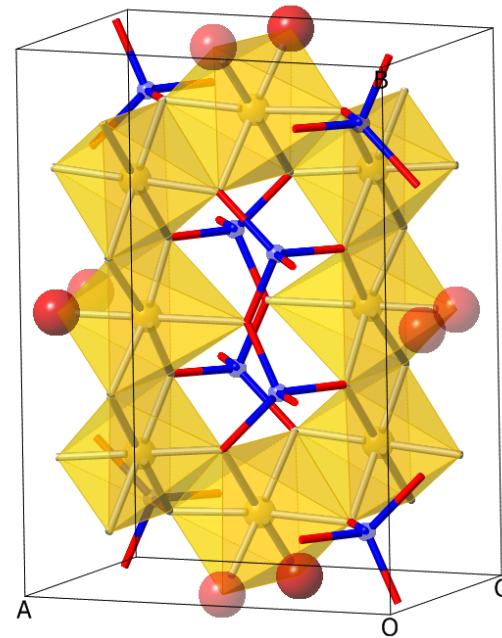
La família de les sodalites és la base de nombrosos pigments comercials. Les dissolucions sòlides "Na:Li, K" o "Cl:Br, I" són font d'una extensa gamma de coloracions.



Dissolució sòlida parcial



ZnSiO4_20093.cmf $Zn_2(SiO_4)$



ICSD 6311.cmf

$Mg_2(SiO_4)$

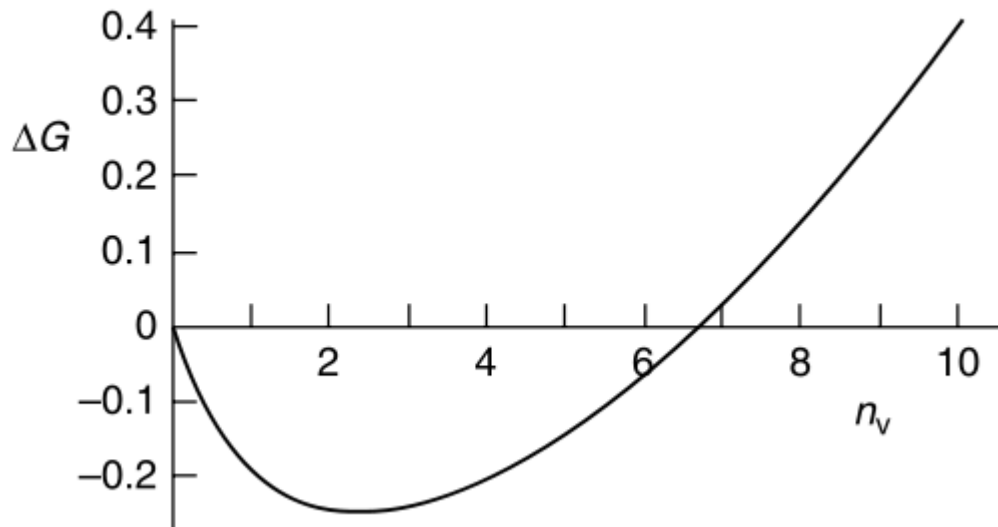
- En la majoria dels casos la dissolució sòlida no és completa, a causa de les diferències de grandària/carrega o estructura dels dos components.
- Per exemple, Zn_2SiO_4 (Zn tetraèdric) i Mg_2SiO_4 (Mg octaèdric) tenen estructures molt diferents i es poden donar dues dissolucions sòlides. No obstant això, els seus radis catiónics són molt similars (74 i 72 pm resp.)
- Mg_2SiO_4 dopat amb Zn: $Mg_{2-x}Zn_xSiO_4$ amb la mateixa estructura que el Mg_2SiO_4 . ($x \ll 1$)
- Zn_2SiO_4 dopat amb Mg per a donar $Zn_{2-x}Mg_xSiO_4$ (per a $x \ll 1$)

Població de defectes d'un cristall

La formació de defectes també està governada per la termodinàmica:
L'entalpia de formació del defecte es veu compensada pel terme entròpic

$$\Delta G_V = \Delta H_V - T\Delta S_V$$

Les vacants estan en equilibri tèrmic.



Si el nombre de vacants és massa elevat, la destrucció del cristall no es pot compensar per l'augment d'entropia.

Calculant els valors de S per termodinàmica estadística ($S = k \ln W$):

$$n_V = (N - n_V)e^{-\Delta H_V/kT}$$

Considerant que $N \gg n_V$

$$n_V \approx (N)e^{-\Delta H_V/kT}$$

$W =$ formes diferents de combinar
 n defectes en N posicions

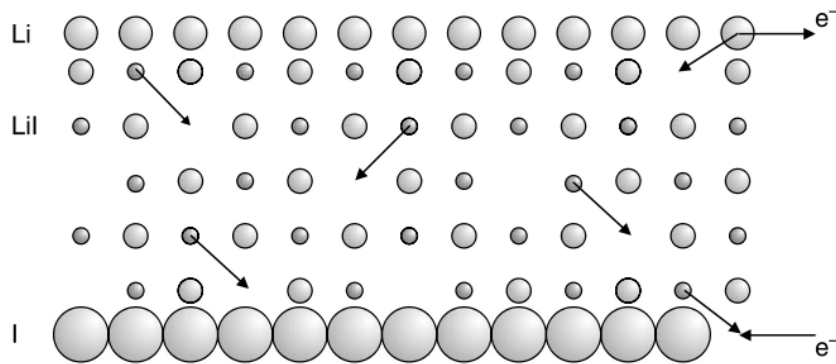
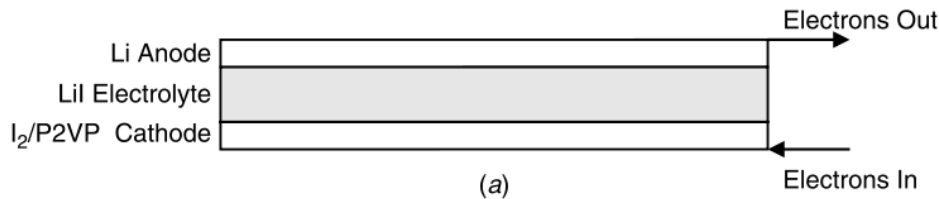
TABLE 2.1 Formation Enthalpy of Schottky Defects in Some Alkali Halide Compounds of Formula MX^a

Compound	$\Delta H_S/\text{kJ mol}^{-1}$	$\Delta h_S/\text{eV}$
LiF	225.2	2.33
LiCl	204.1	2.12
LiBr	173.4	1.80
LiI	102.4	1.06
NaF	233.1	2.42
NaCl	225.8	2.34
NaBr	203.0	2.10
NaI	140.9	1.46
KF	262.0	2.72
KCl	244.5	2.53
KBr	224.6	2.33
KI	153.0	1.59

^aAll compounds have the sodium chloride structure.

ΔH_S disminueix en disminuir la relació r_m/r_x

Bateria de Liti

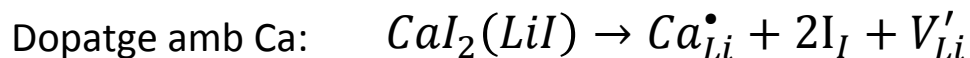


L'ànode és Li metàl·lic i el càtode és un polímer de I i "poli - 2 vinil piridina"

L'electròlit és LiI i la mobilitat dels ions depèn del nombre de vacants catióniques (defectes tipus Shottky en el cristall pur).



La conductivitat de l'electròlit en condicions estàndard és massa baixa, per la qual cosa, per a augmentar el nombre de vacants catióniques es dopa amb Ca.



Paper fotogràfic

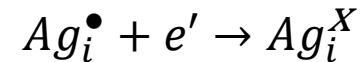
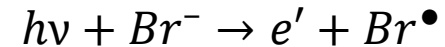
Emulsió (microcristalls de AgBr)

Base de nitrocel·lulosa

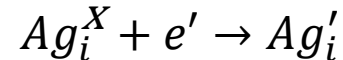
Procés de formació de la imatge

Interacció d'un fotó

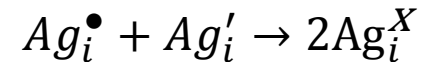
L'electró alliberat interacciona amb Ag_i .



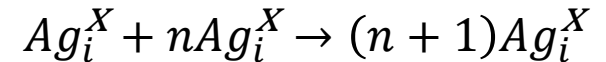
Un segon fotó pot generar Ag_i^\bullet .



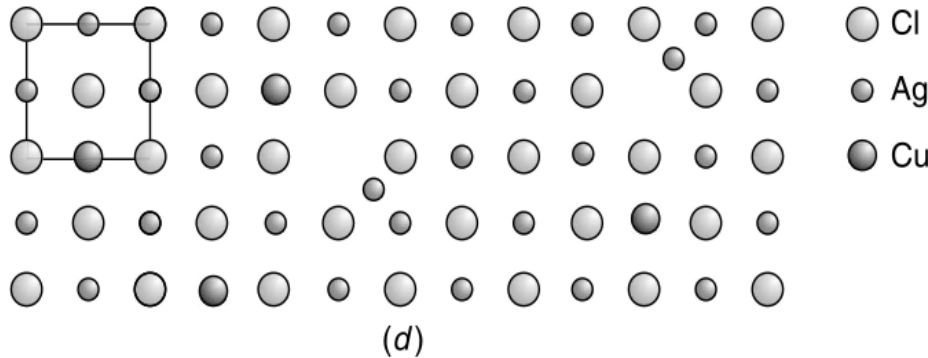
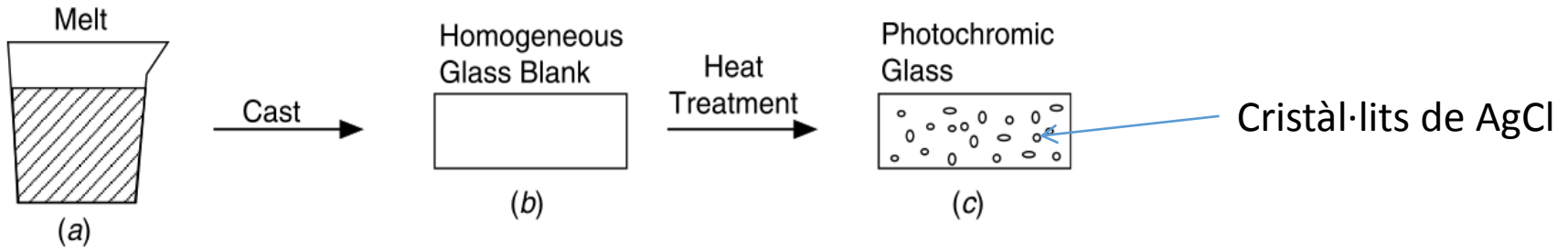
Associació d'àtoms de Ag per a formar un clúster.



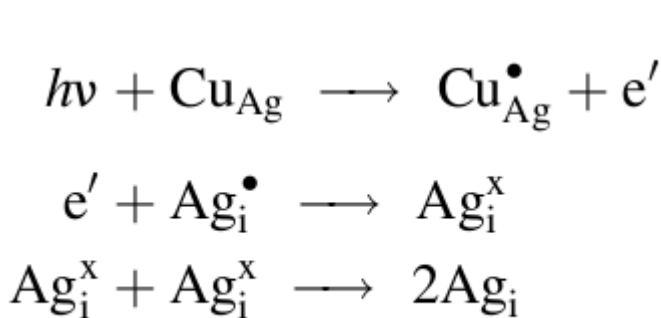
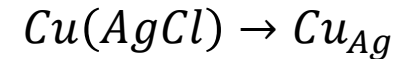
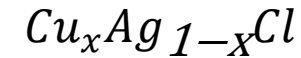
Associació d'àtoms de Ag: creixement del clúster.



Vidre fotocromàtic



S'incorpora Cu(I) com a impuresa als cristàl·lits de AgCl



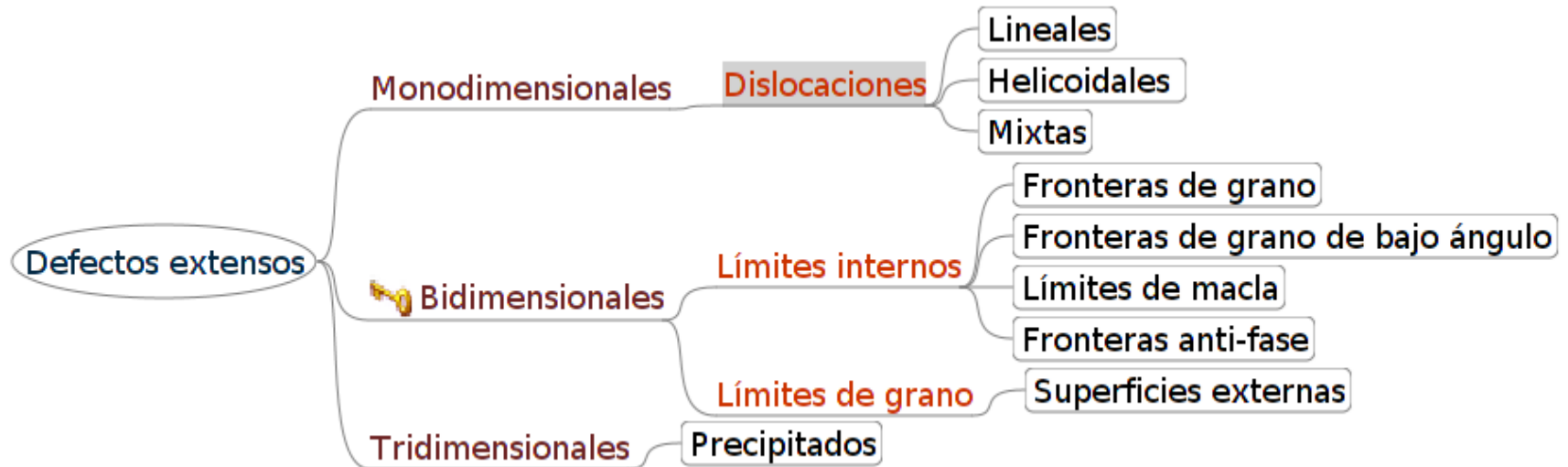
El procés continua fins a la formació d'un clúster de Ag que absorbeix la llum.

El procés és dinàmic (els clústers es creen i es destrueixen contínuament).

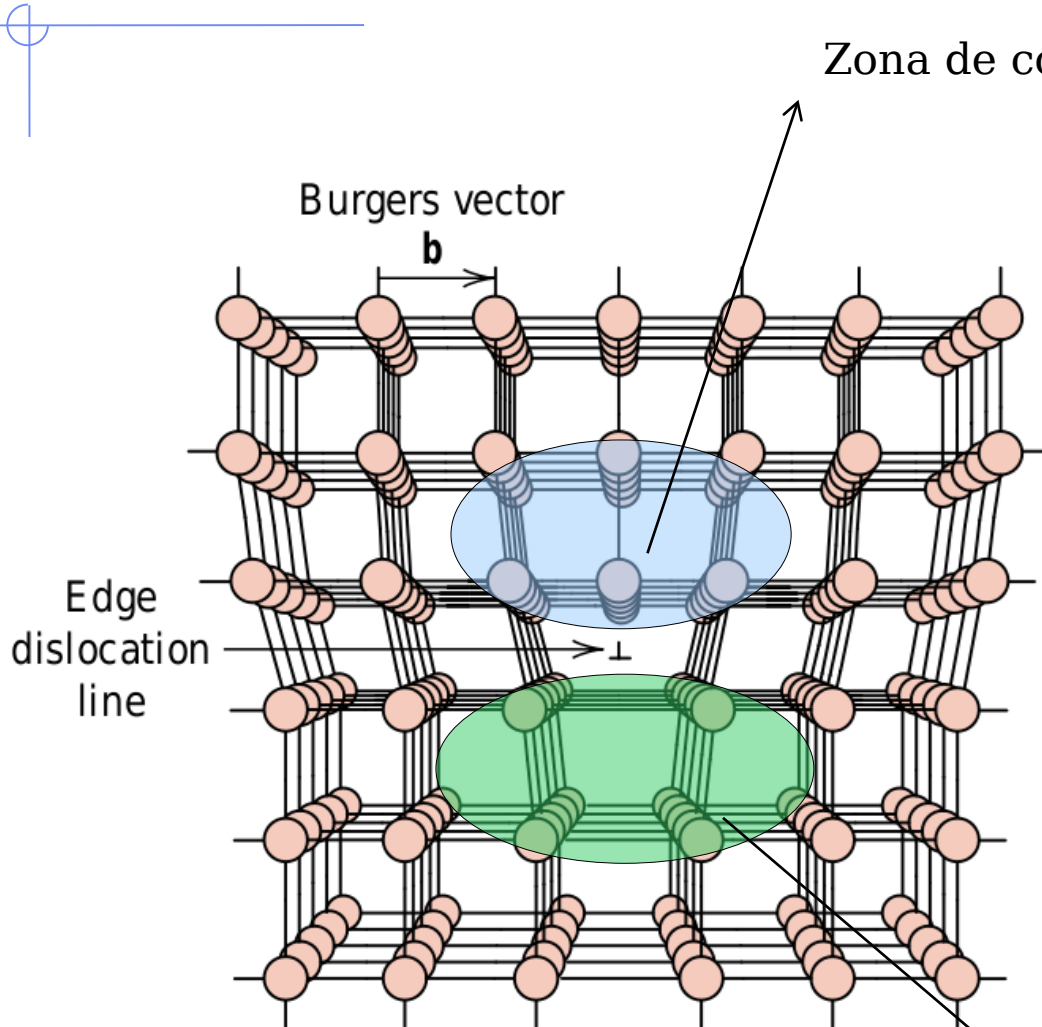
En absència de llum es "blanqueja" el vidre.

+/- $h\nu$

• Dislocacions i defectes extensos



Dislocacions



Una dislocació lineal és un defecte d'apilament de plans reticulars.

Les dislocacions lineals són zones d'alta energia (reactivitat elevada).

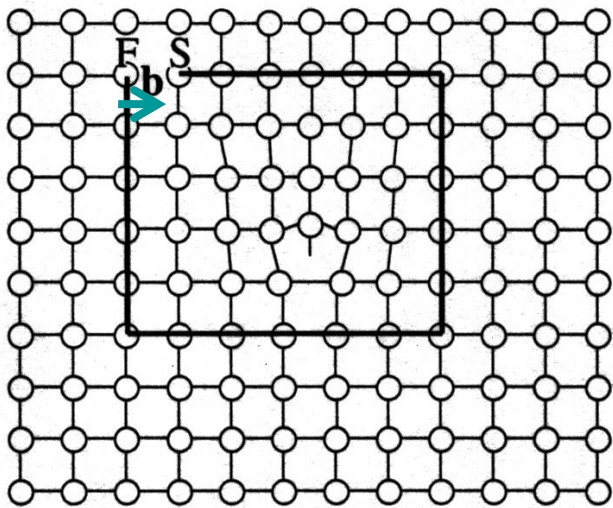
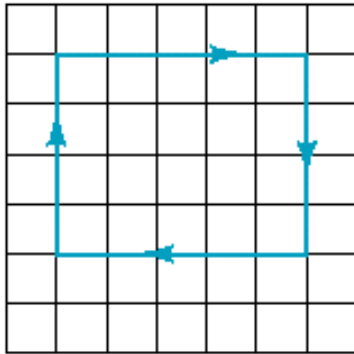
Modifiquen les propietats mecàniques (ductilitat).

Les dislocacions lineals acaben a la frontera de gra o en una altra dislocació.

Es caracteritzen mitjançant el vector de Buerger.

Zona d'expansió

Definició del vector de Burgers

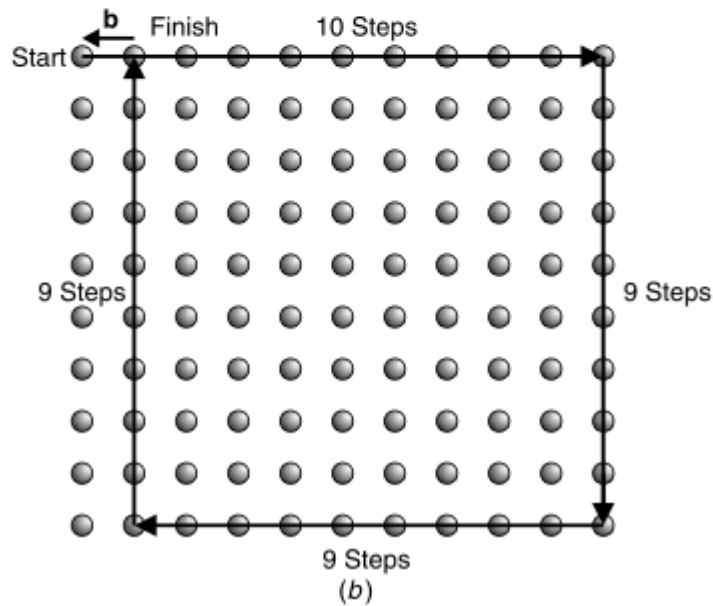
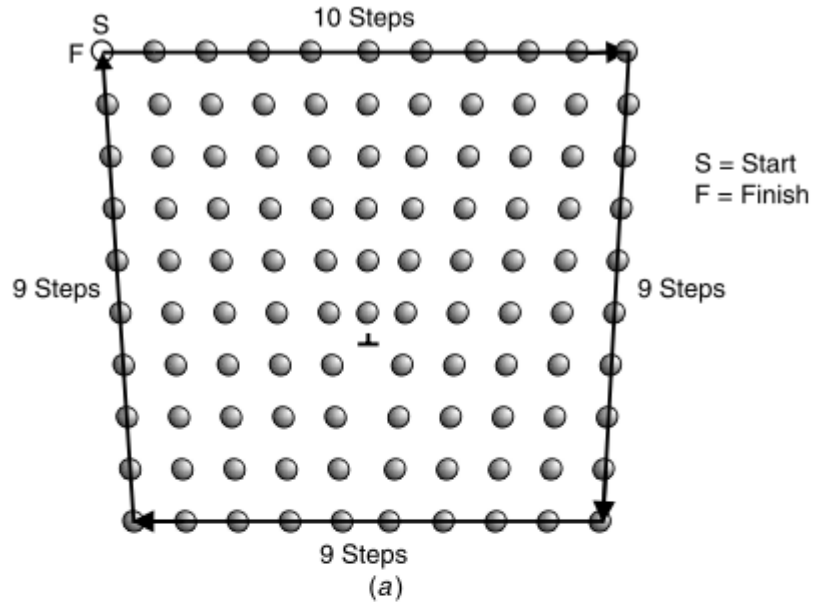


Quan es recorre un camí tancat al voltant d'una dislocació, la diferència entre el punt final "F" i el punt de partida "S" defineix la magnitud del vector Burgers.

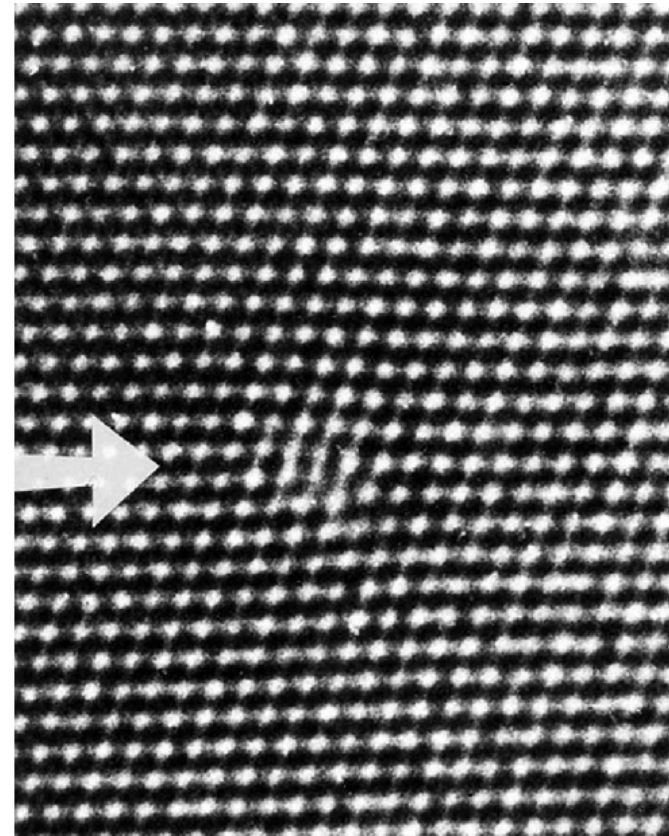
El vector Burgers és sempre perpendicular al semiplà de la dislocació lineal.

En els metalls, el vector Burgers està dirigit en la direcció de màxim empaquetament.

Vector de Burgers



Imatge d'una dislocació lineal en un cristall de CdTe.



Moviment de dislocacions i deformacions plàstiques

La resposta a una tensió de cisalla és el moviment del pla de dislocació.

El nombre d'àtoms implicats és relativament petit.

El desplaçament de dislocacions requereix **molta menys energia** que la deformació de cristalls perfectes.

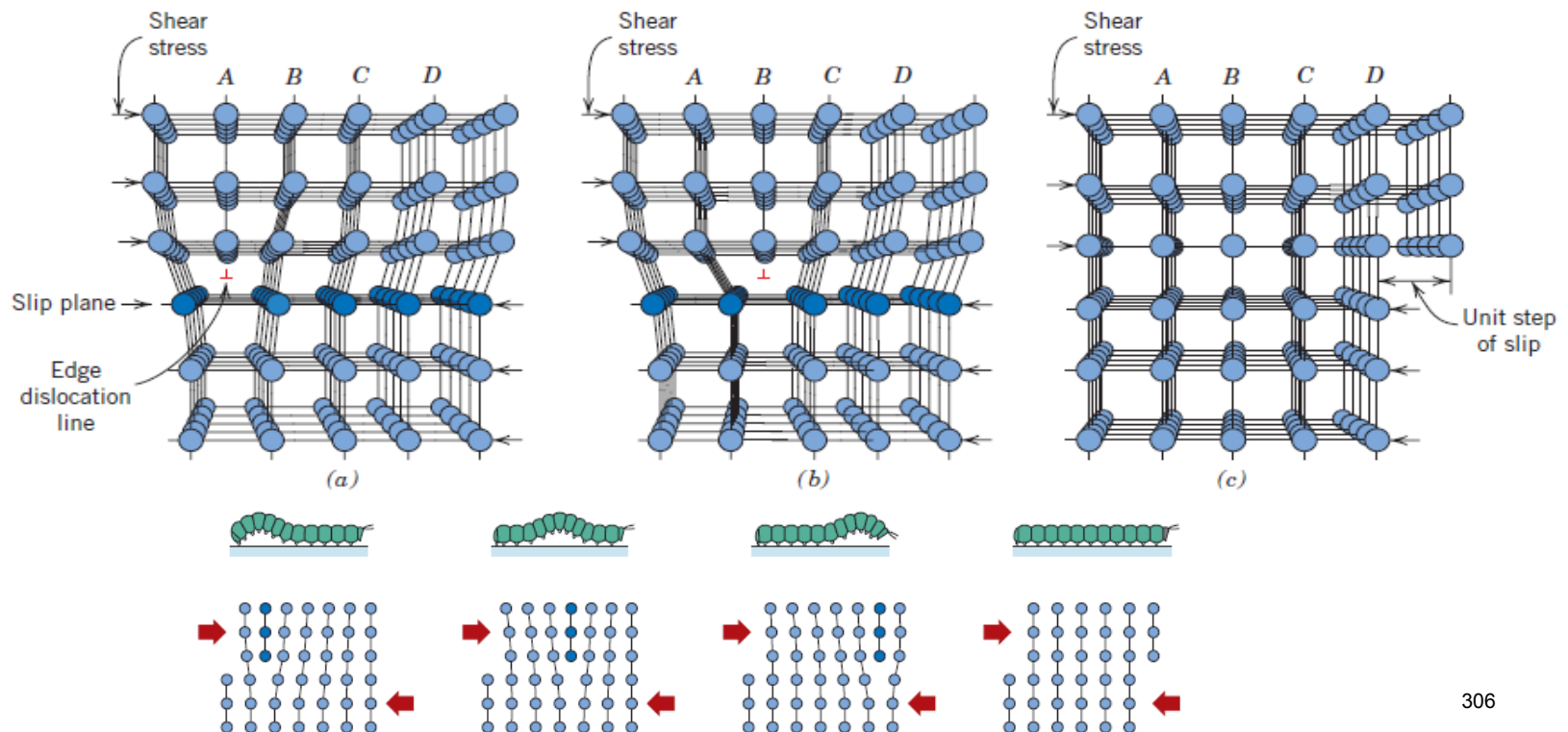
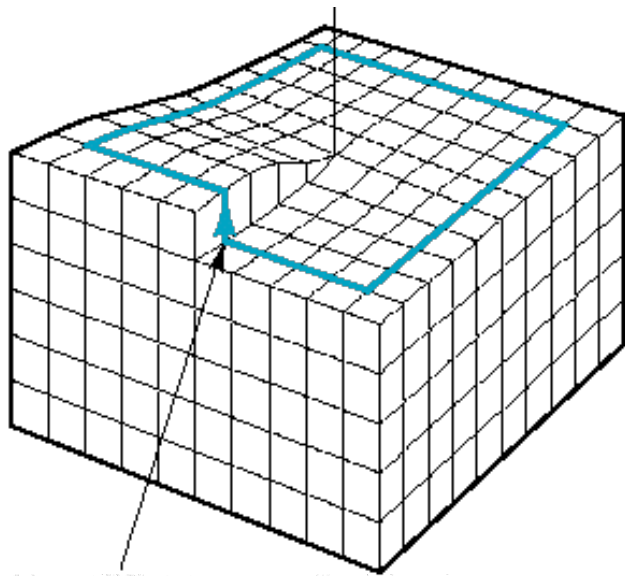


Figure 7.3 Representation of the analogy between caterpillar and dislocation motion.

Defectes lineals o dislocacions (cont.)



Dislocació helicoidal:

Apareix en aplicar un esforç de cisalla

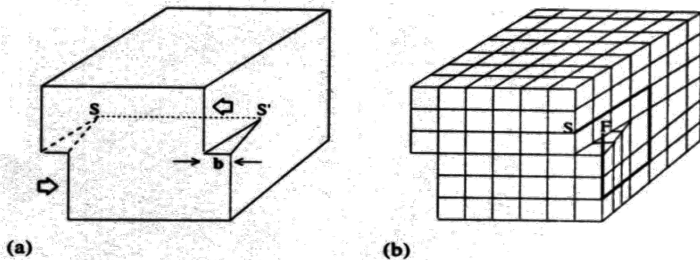
Una part de la cara superior del cristall es desplaça una unitat atòmica respecte de la resta.

L'adjectiu helicoidal deriva de l'espiral que els plans atòmics tracen al voltant de la línia de dislocació

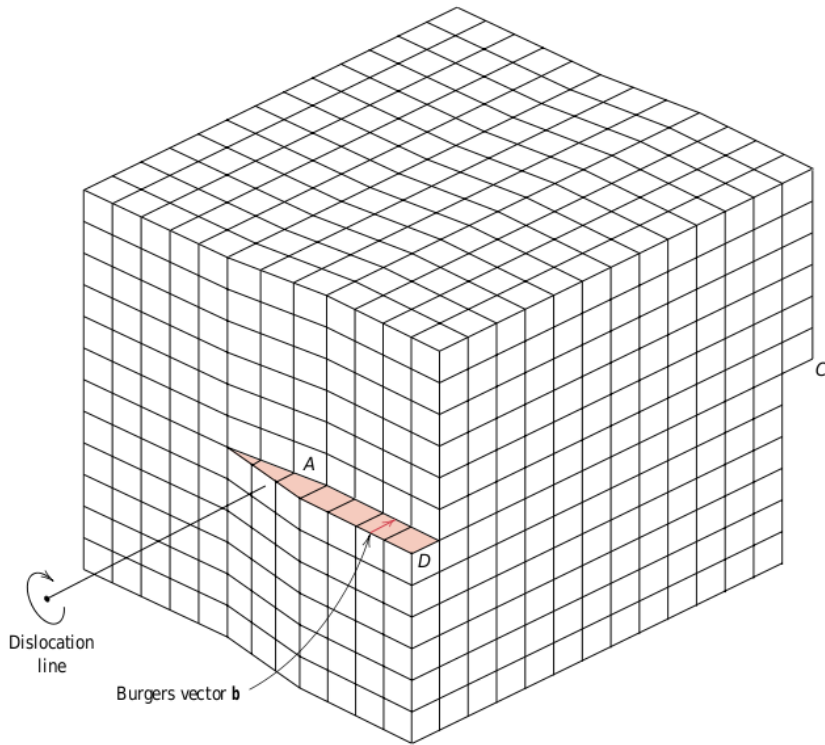
La magnitud i la direcció de la dislocació també es representa mitjançant el vector Burgers \vec{b} (Figura a)

El vector de Burgers i la línia de dislocació són paral·lels.

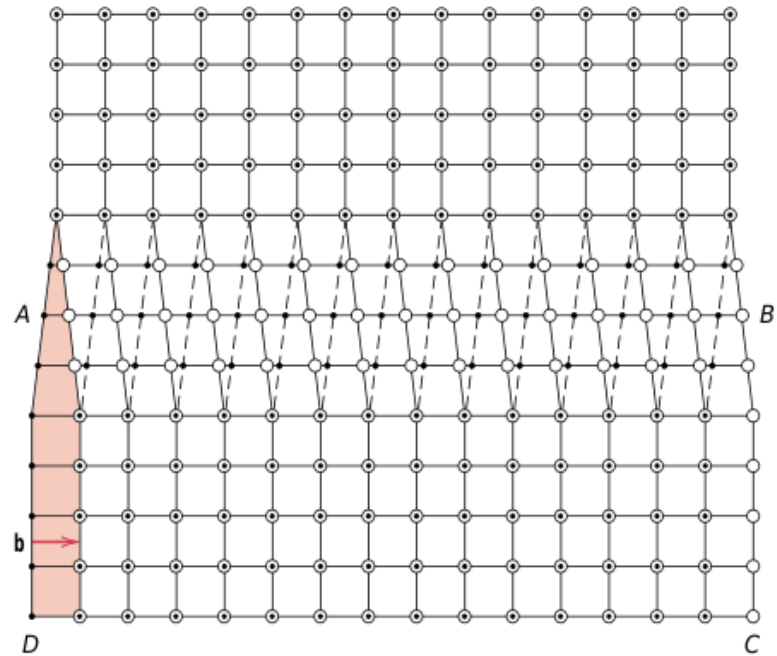
Vector Burgers



Dislocació helicoidal

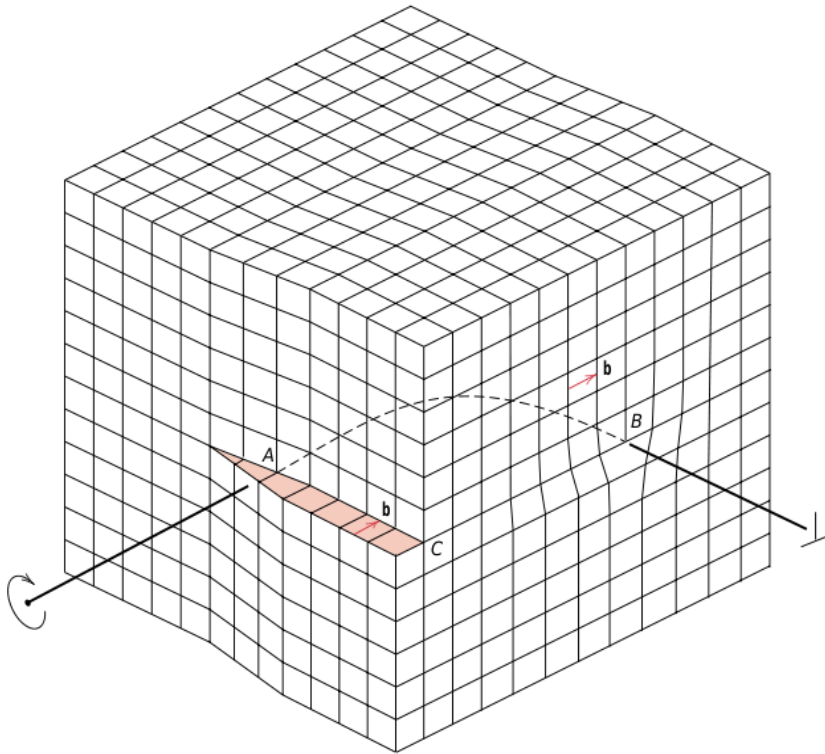


Vista lateral

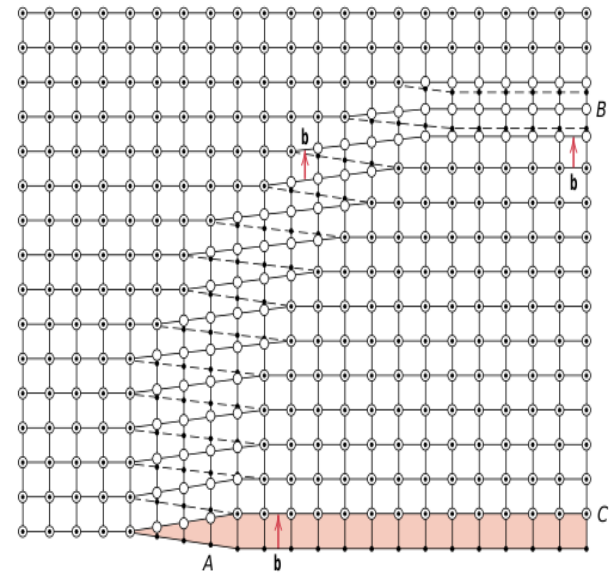


Vista superior

Dislocació mixta

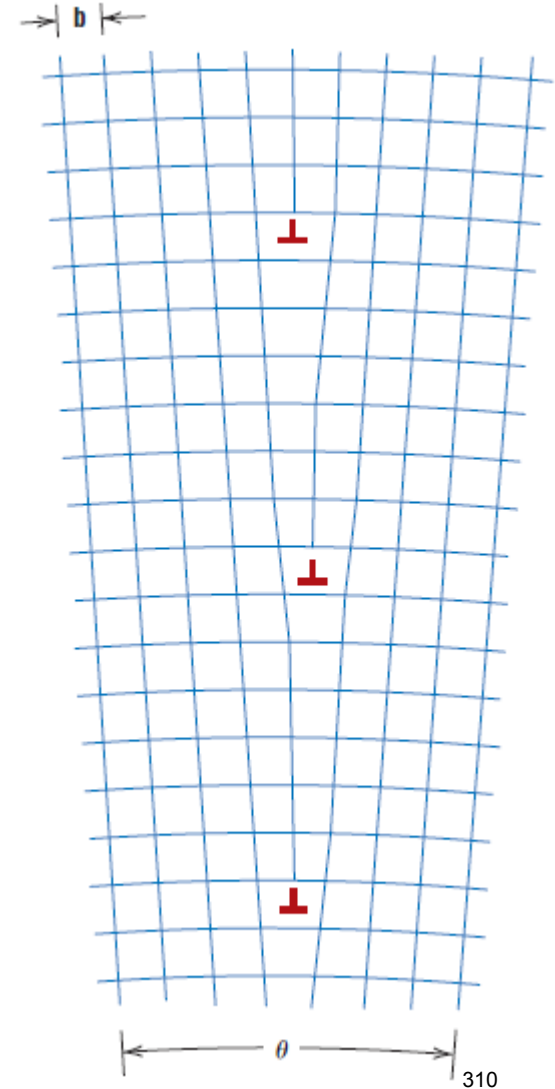
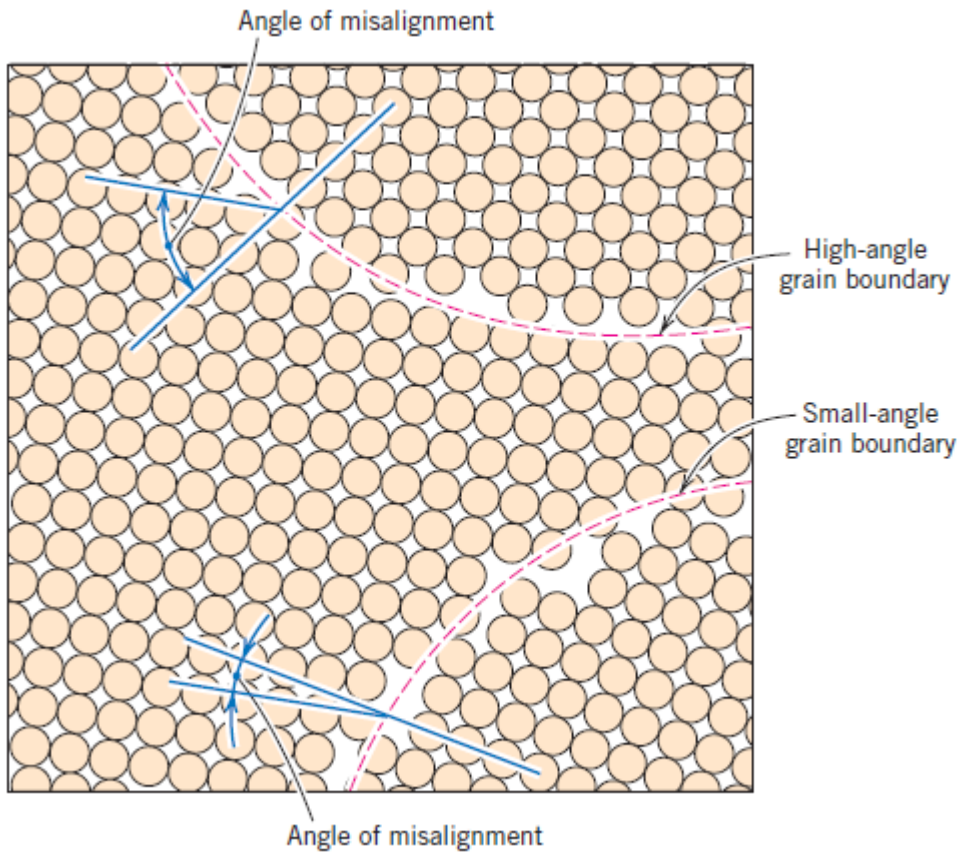


Vista lateral

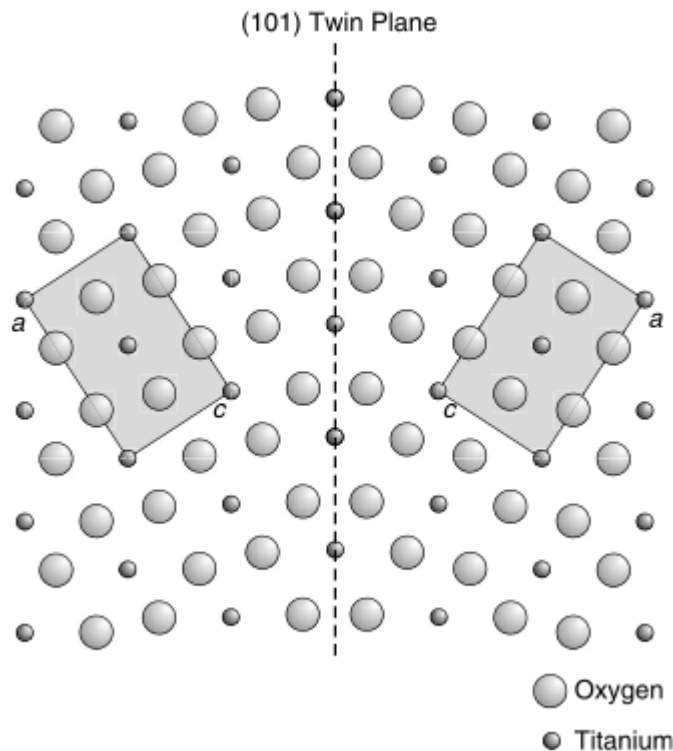


Vista superior

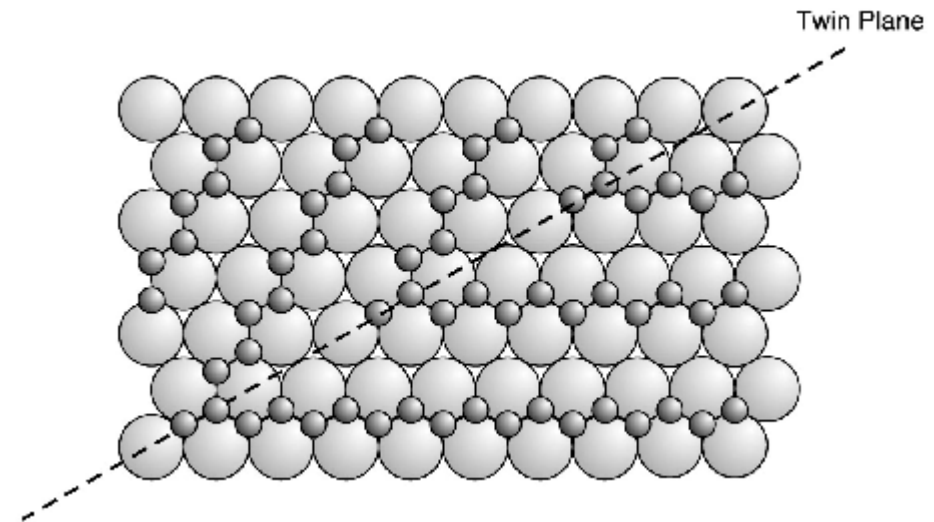
Fronteres internes - límits de gra



Les macles són intercreixements de cristalls **relacionats per elements de simetria**.

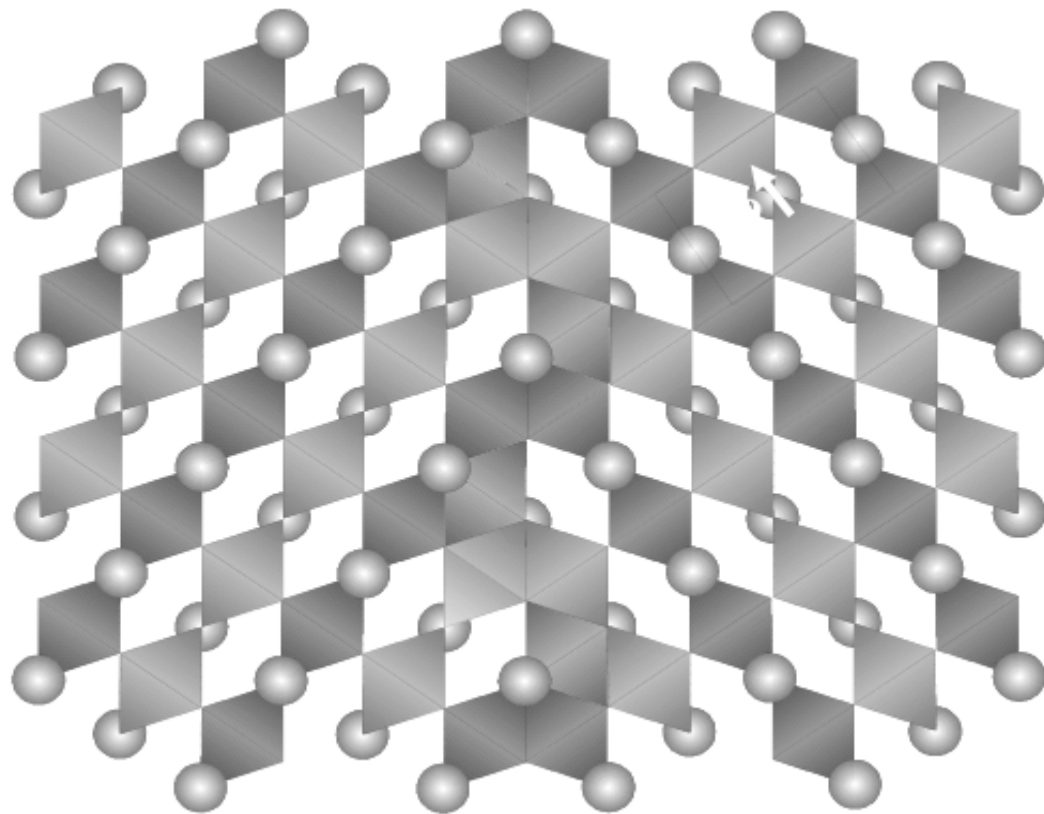


Macla en un cristall de rútil (TiO_2) generada pel pla (101).

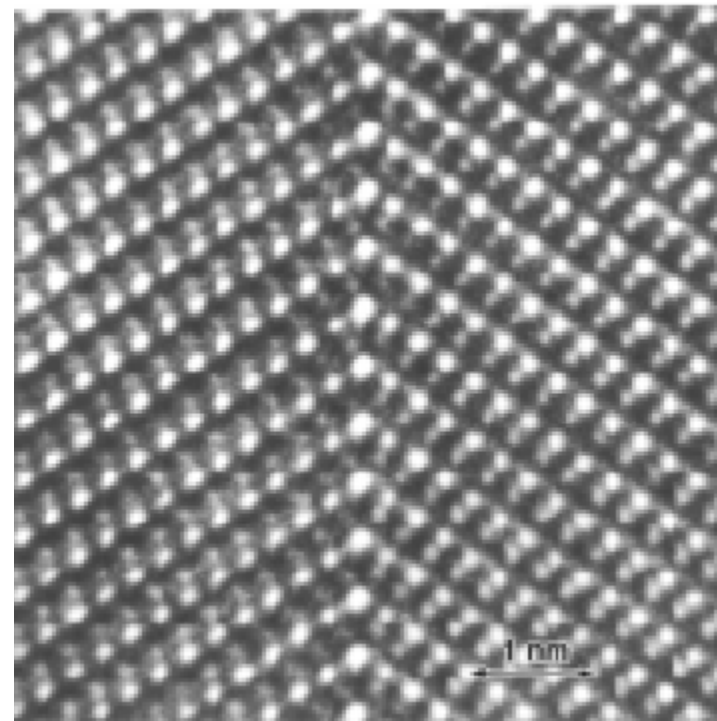


Macla del subreticle catiónic d'un cristall hipotètic.

Macles del pla (111) del BaTiO₃ vists en la direcció [110]



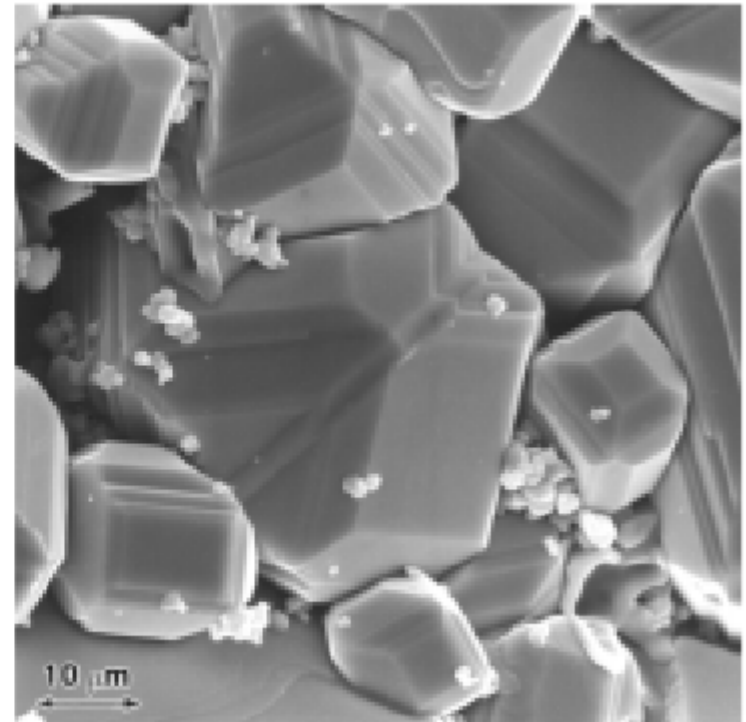
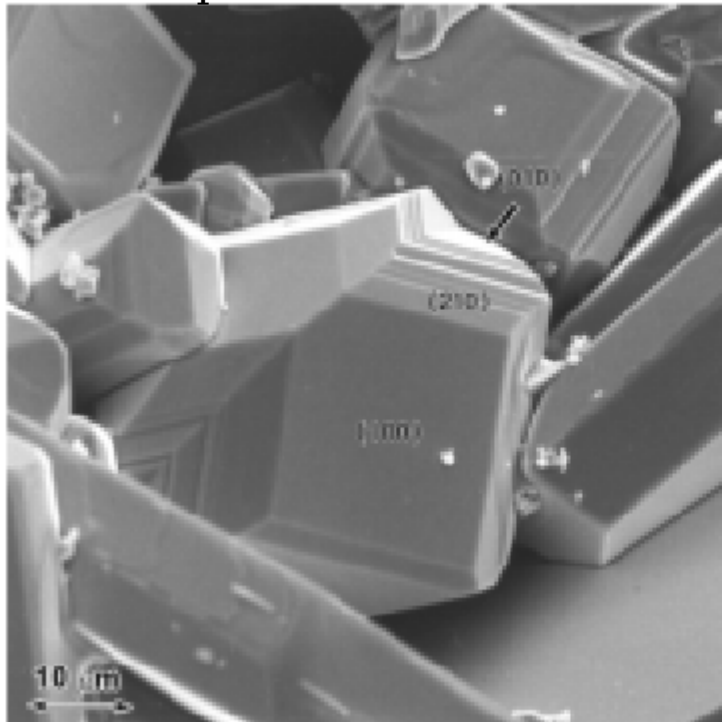
Simulació



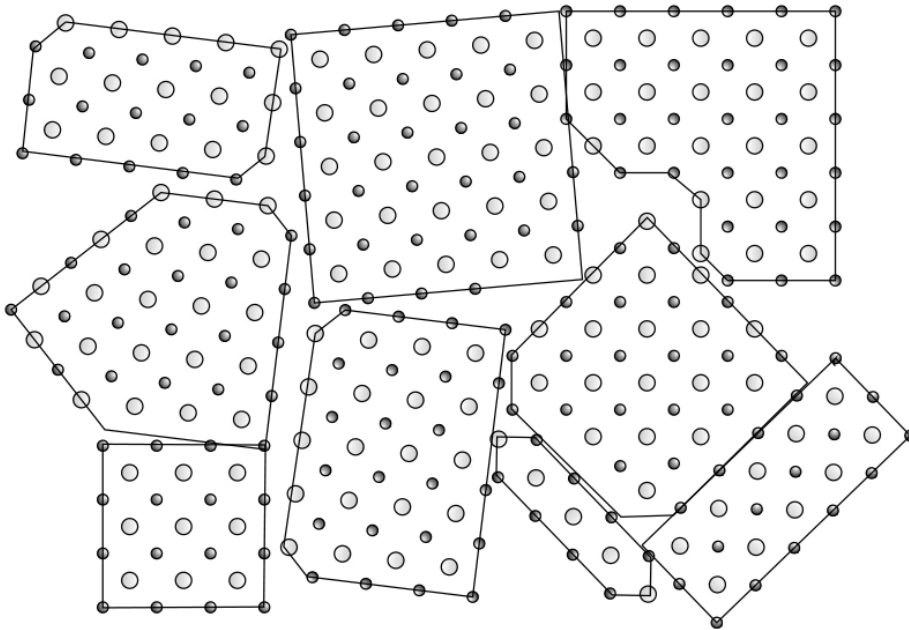
Imatge real

Imatges de SEM de macles de BaTiO₃

La presència de macles en el BaTiO₃ modifica les propietats dielèctriques del material.



Superfícies externes i fronteres de gra



Esquema d'un sòlid policristal·lí.

- La majoria dels sòlids es presenten com a sòlids POLICRISTAL·LINS.
- Les propietats mecàniques depenen de la “microestructura”.
- Els límits de gra **impedeixen el moviment de dislocacions** i redueixen la ductilitat en els metalls.
- Les unions entre grans **són sempre més dèbils** que el mateix cristall.
- Els límits de gra **són zones d'acumulació d'impureses**.

Superfícies externes

Les superfícies externes determinen les propietats químiques dels sòlids.

Diferents superfícies d'un sòlid poden presentar "composicions químiques" diferents.

Ex.: Cristall de NaCl

La superfície (001) i equivalents són heteroatòmiques (a).

Els plans paral·lels a (111) són monoatòmics (Na o Cl) (b i c).

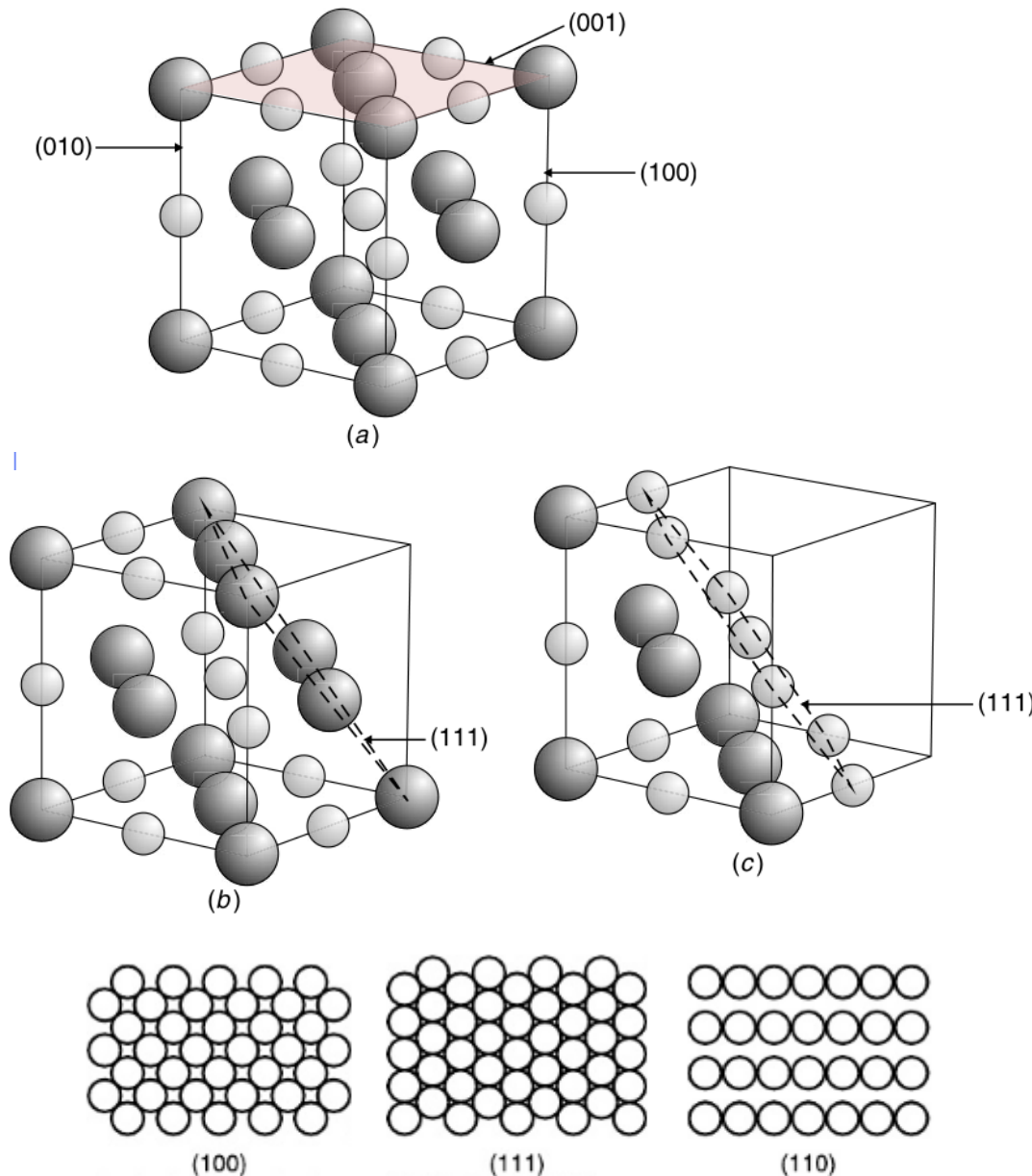
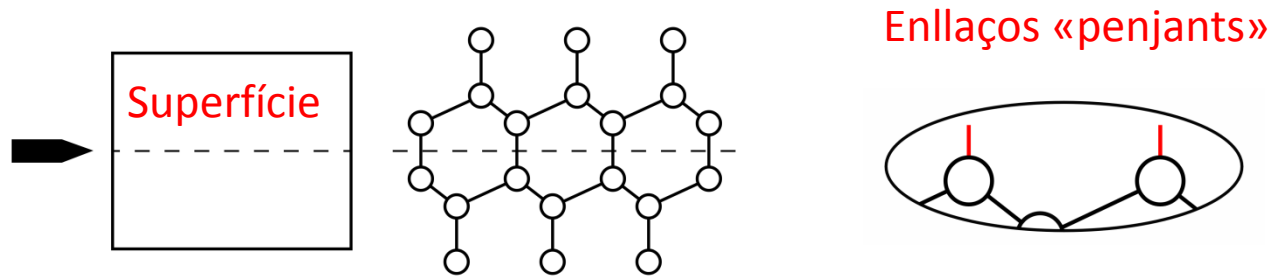


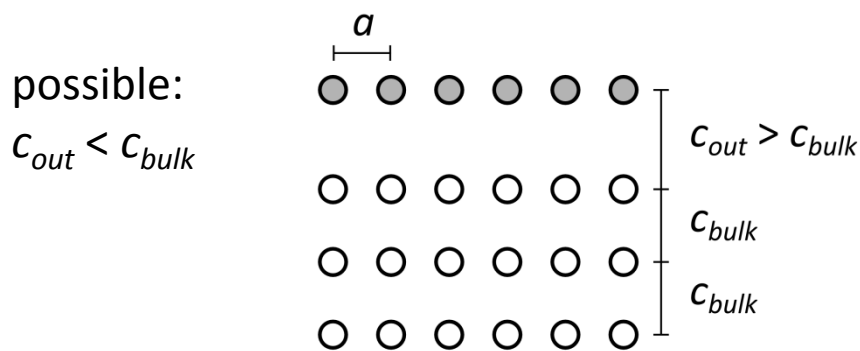
Figure 4.7 Top down views of the (100), (111), and (110) surfaces of fcc metals. Only atoms in the top layer are shown.

L'estructura de les superfícies

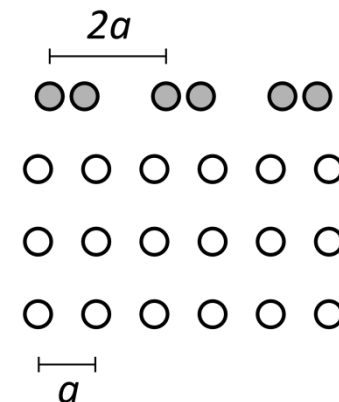
- Superfícies i enllaç



- Disminució de l'energia per reorganització



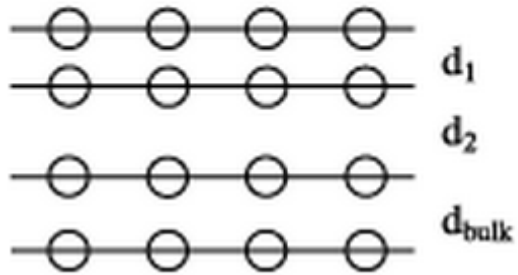
relaxació: Canvi en la distància \perp



reconstrucció: disminució de la distància per formació de «dímers».

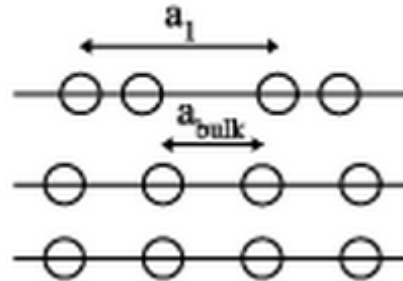
Reconstrucció superficial del Si

side view

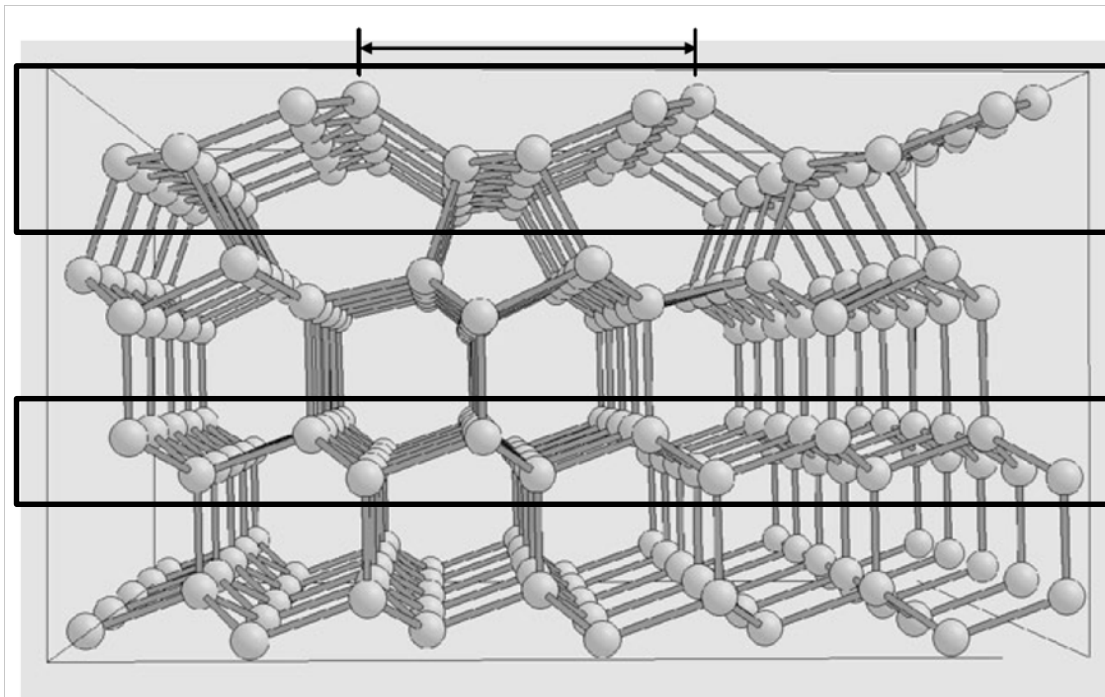


Compressió

side view



Dimerització



← Superfície real reconstruïda

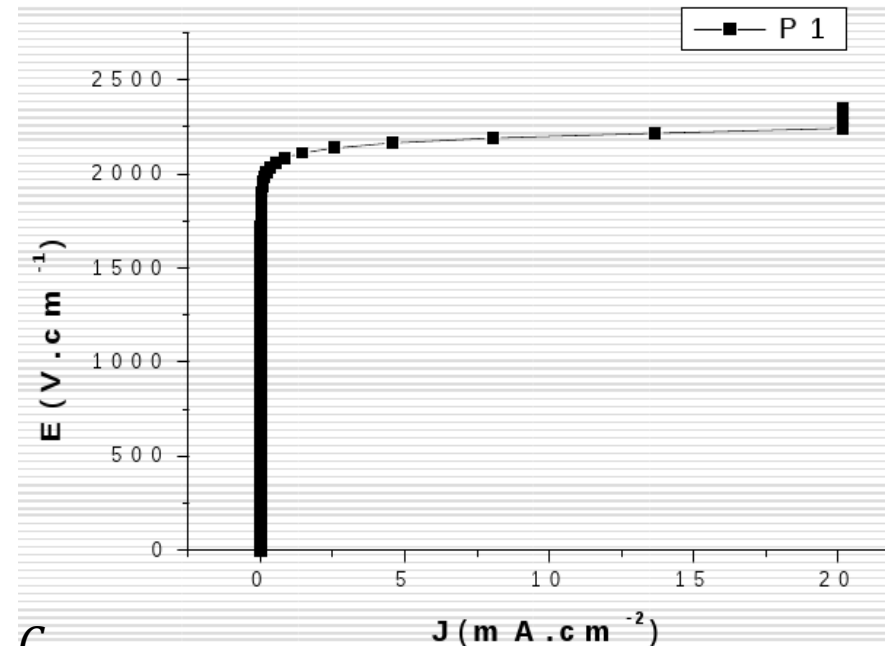
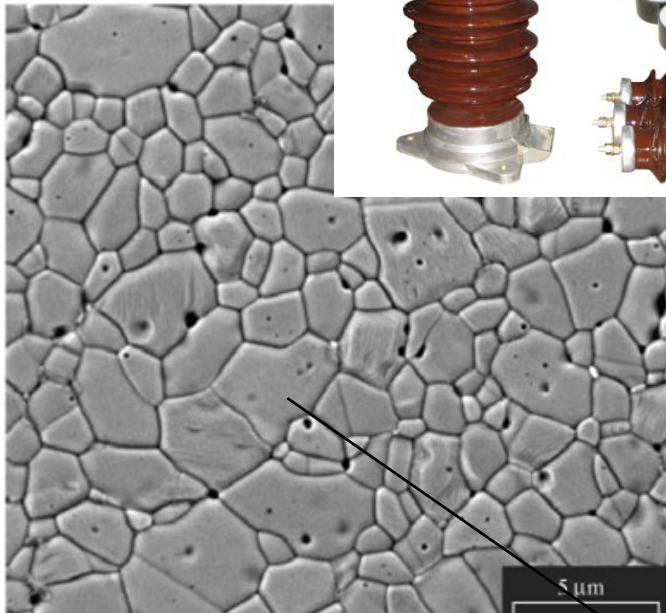
← Superfície ideal

Varistor de ZnO-Bi2O3

Composició

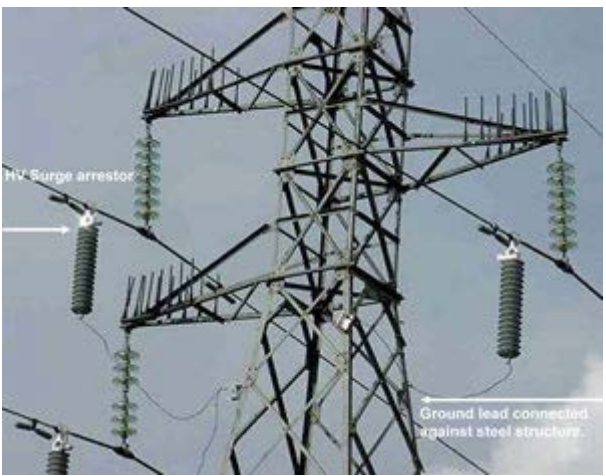
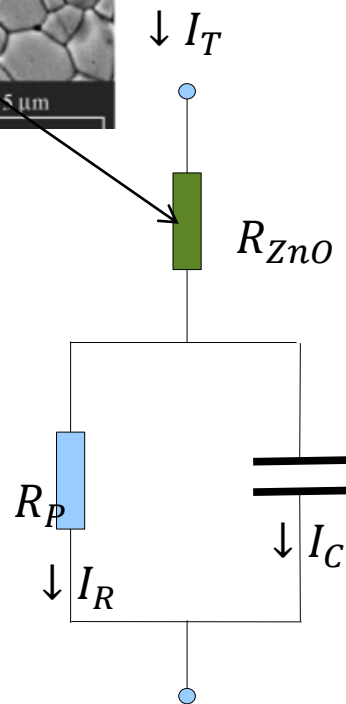


ZnO: Co té un comportament de semiconductor. Les impureses de Bi₂O₃-Sb₂O₃ són aïllants i s'acumulen a les interfícies dels grans de ZnO.



Comportament no lineal

Circuit elèctric equivalent a cada una de les juntes de gra.



Conductors iònics: β -ALÚMINA

Na Al₁₁ O₁₇ - 1992 Zhu N.-J

P 63/m m c

a=5,602Å

b=5,602Å

c=22,626Å

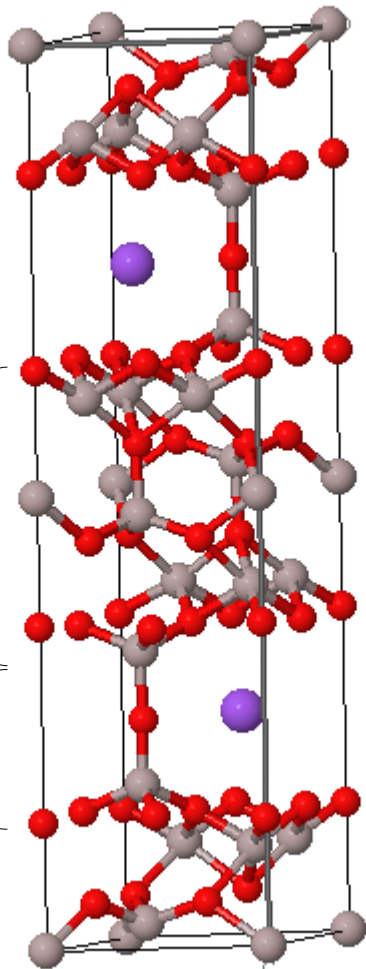
$\alpha=90,0^\circ$

$\beta=90,0^\circ$

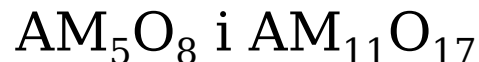
$\gamma=120,0^\circ$

Bloc
espinel·la

Capa de
conducció



La β -alúmina és en realitat un compost d'estequiometria variable entre:



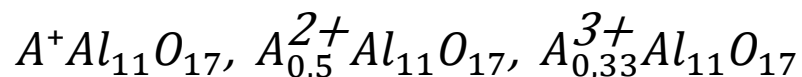
On M representa un catió trivalent i A un monovalent.

La cel·la unitat de NaAl₁₁O₁₇ és hexagonal.

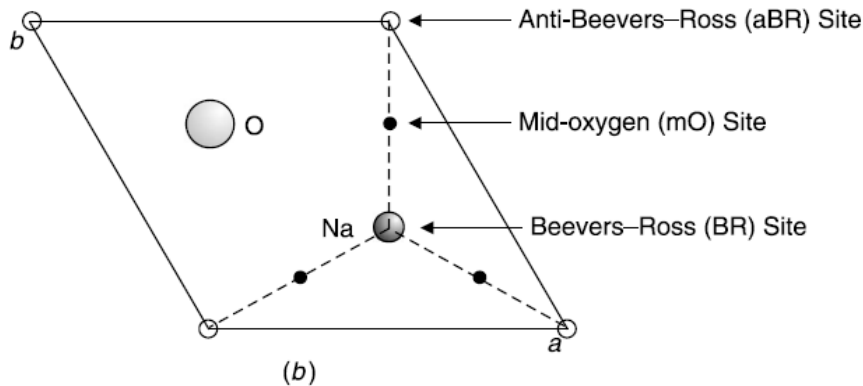
En la cel·la es distingeixen dos blocs:

- Capa o bloc d'espinel·la (MgAl₂O₄).
- Capa de conducció: enllaços dèbils.

La capa de conducció està formada per un àtom de Na i un de O que uneix dos tetraedres de Al.



Conductors iònics: β -ALÚMINA

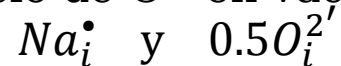


Posicions atòmiques en el pla de conducció.

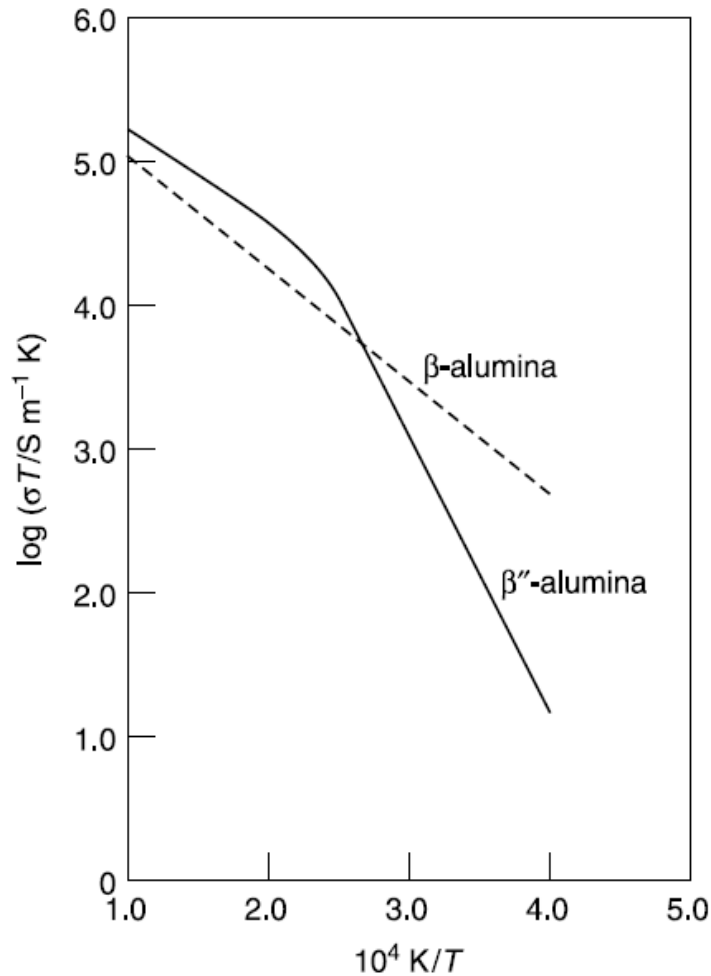
El Na ocupa la posició BR en l'estructura ideal, però també pot ocupar els altres llocs.

L'ocupació d'aquests llocs depèn de la temperatura. A altes temperatures l'ocupació dels llocs del pla de conducció és aleatòria.

Perquè l'estructura siga estable es necessita un excés de Na que es compensa amb la introducció de O^{2-} en vacants del pla Na_i .



Conductors iònics: β -ALÚMINA



Arrhenius plots of the ionic conductivity of β - and β'' -alumina.

Aquests materials són molt bons conductors iònics a alta temperatura (el sodi té una gran mobilitat).

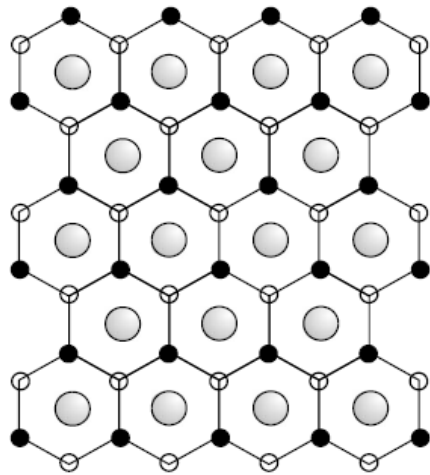
La conductivitat està governada per la mobilitat dels ions Na en el pla de conducció, que es veu afavorida per la presència de posicions intersticials molt accessibles.

El mecanisme de difusió té una energia d'activació molt baixa i a temperatura elevada és inapreciable.

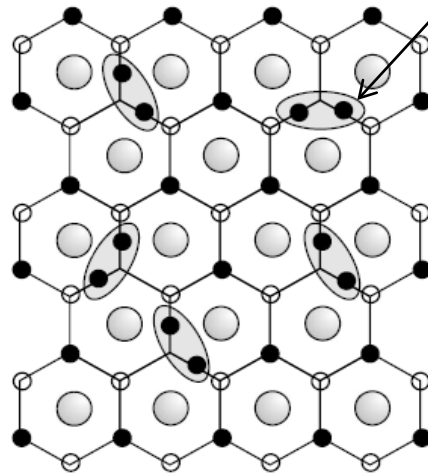
Té una conductivitat semblant a la d'una dissolució concentrada d'una sal de Na.

Conductors iònics: β -ALÚMINA

Mecanisme de difusió

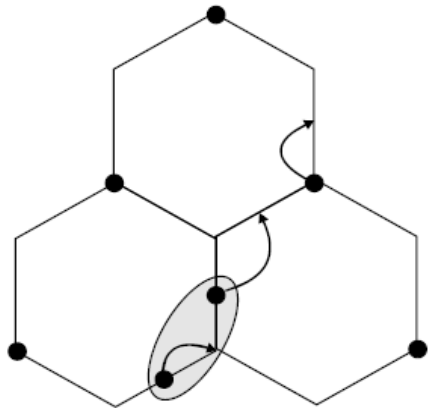


(a)

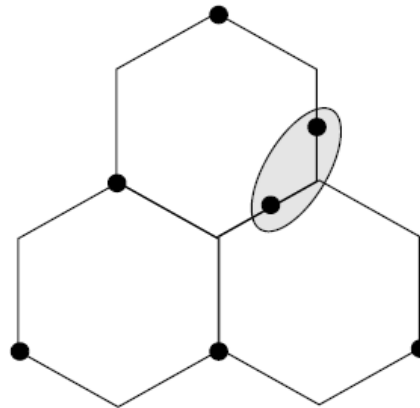


(b)

- Na_i^\bullet
- a) Estructura ideal.
 - b) Creació de defectes per àtoms de Na intersticials.
 - c) Mecanisme de difusió.
 - d) Posició final.



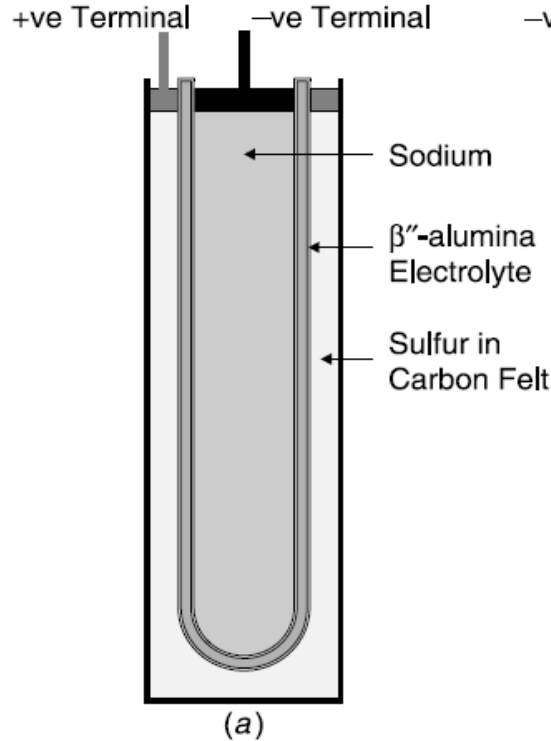
(c)



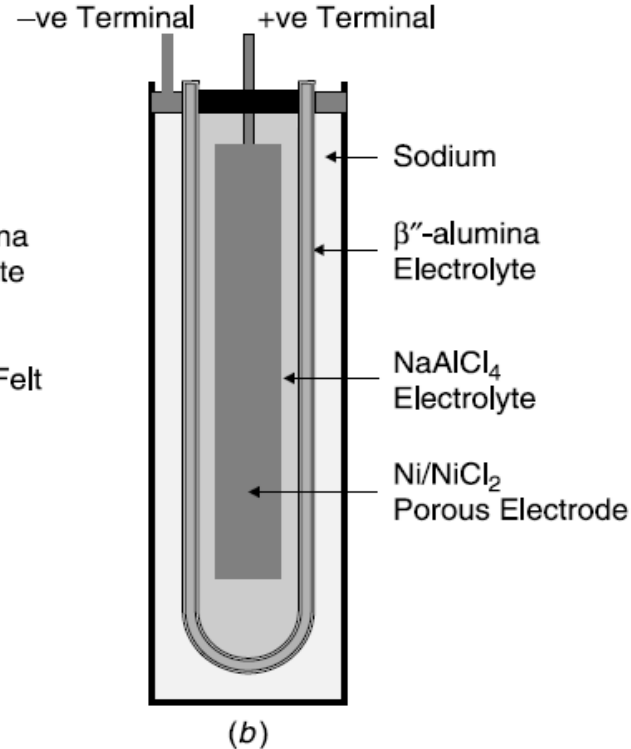
(d)

Bateries de β -ALÚMINA

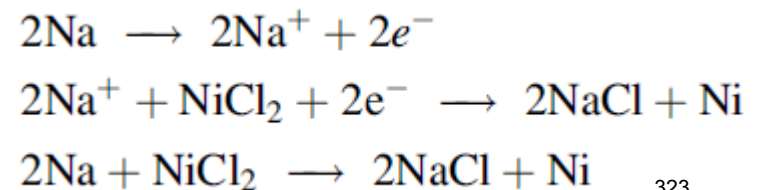
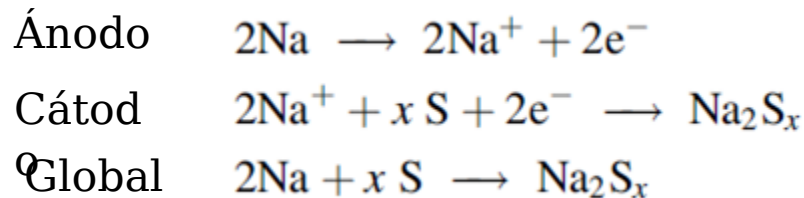
Bateria de sodi-polisulfur



Bateria de sodi clorur de níquel



Reaccions de descàrrega



Conductors iònics: piles de combustible

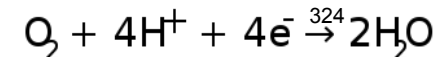
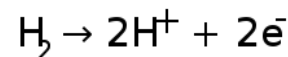
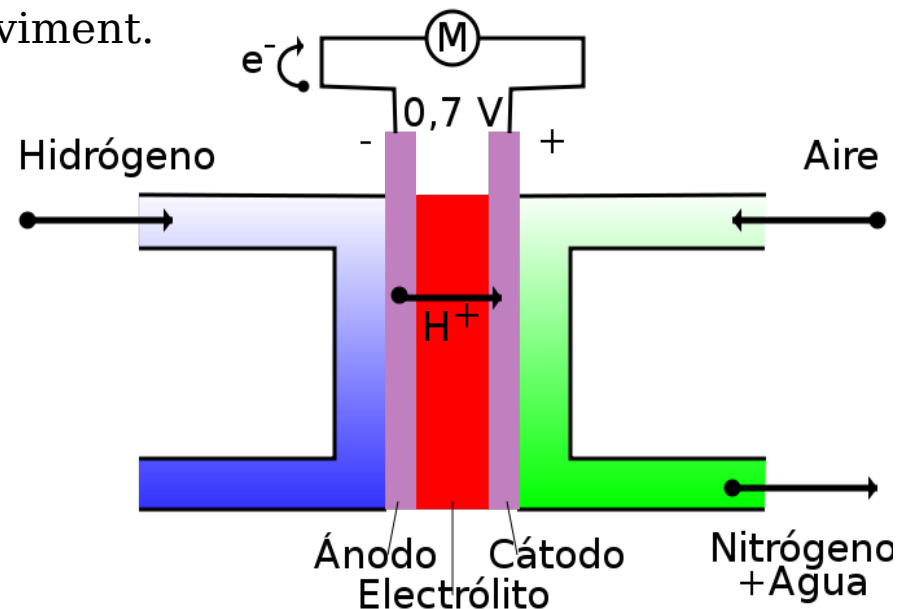
El principi de funcionament de la cèl·lula de combustible va ser descobert a Suïssa pel científic Christian Friedrich Chönbein en **1838** i publicat en l'edició de gener de **1839** del *Philosophical Magazine*.

Avantatges de la cel·la de combustible:

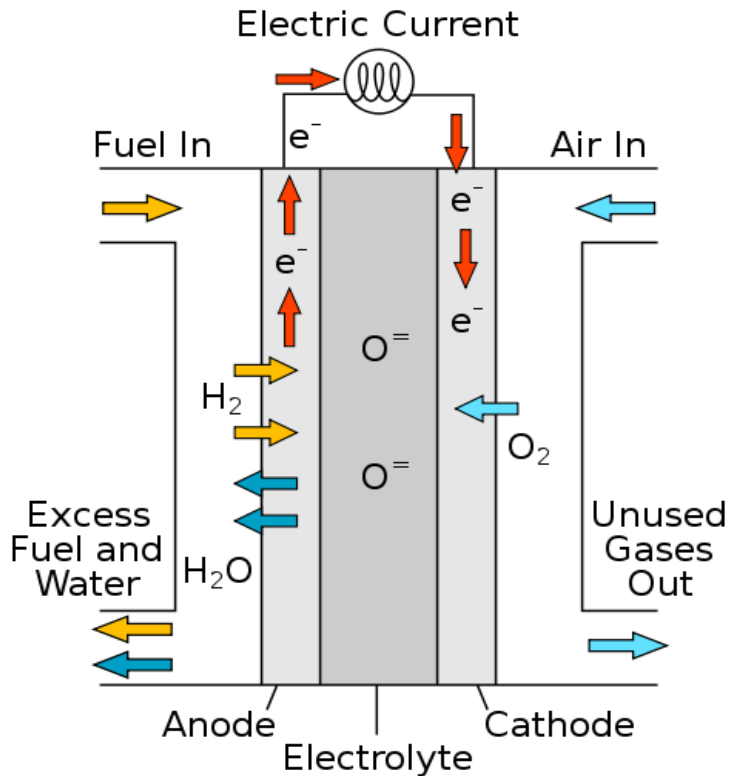
- El procés de redox proporciona energia elèctrica amb un rendiment molt elevat (> 50%).
- La seua operació és segura i fàcilment controlable.
- No existeixen parts mecàniques en moviment.



Membrana de protons



Pila de combustible d'estat sòlid

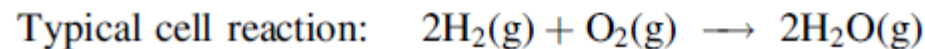
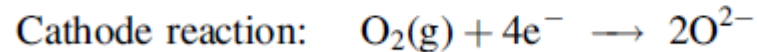
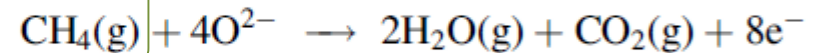


La cel·la d'estat sòlid pot operar amb diferents tipus de combustible.

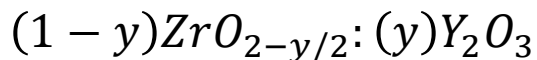
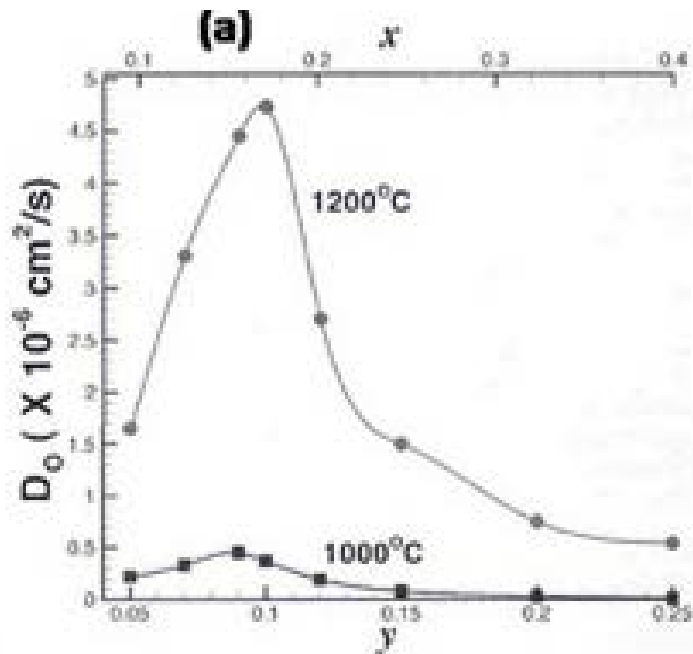
L'ió que es transporta és el O²⁻.

Diferents combustibles

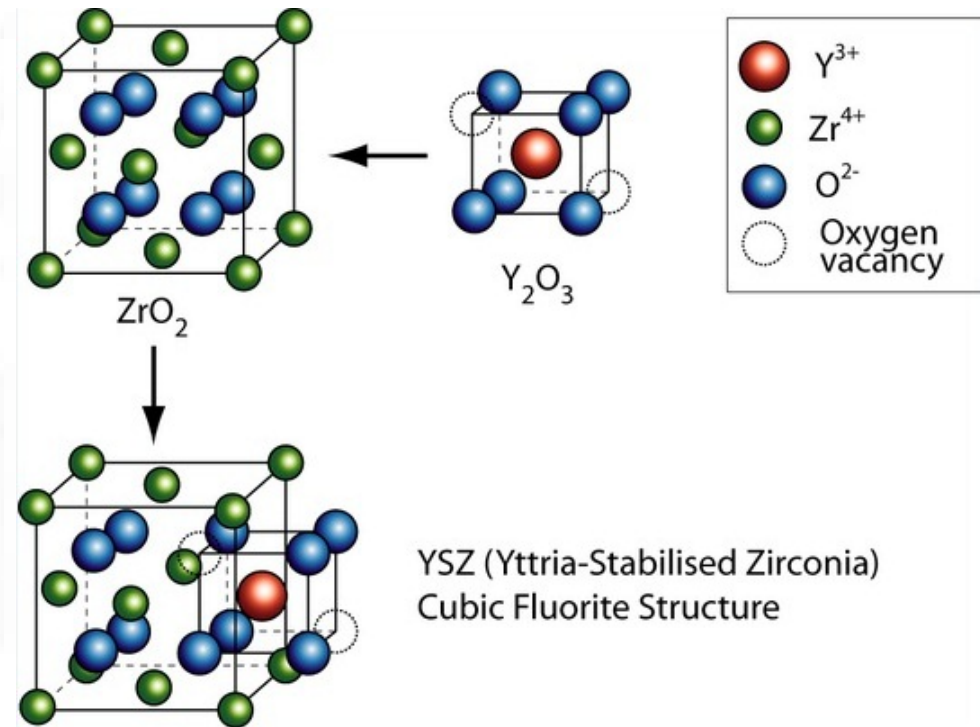
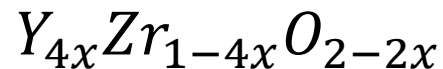
Anode reaction:



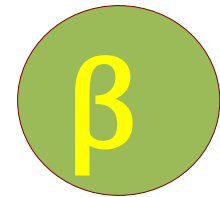
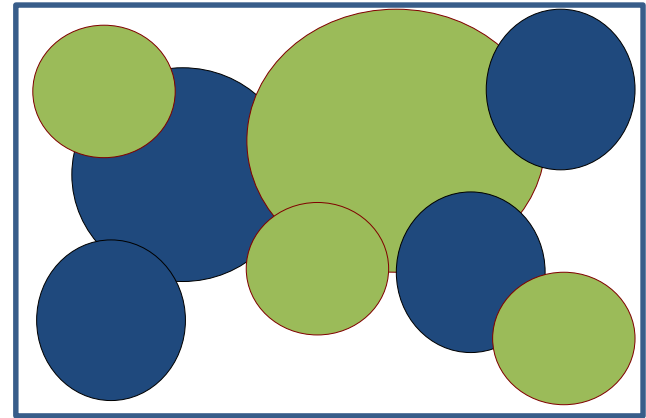
Estructura cúbica del $ZrO_2:Y$



Que també es pot expressar com a:



El defecte de càrrega formal del Y(III) respecte del Zr(IV) es compensa amb la introducció de vacants d'oxigen.



$\chi_{1\alpha}$

$\chi_{1\beta}$

$\chi_{2\alpha}$

$\chi_{2\beta}$

...

...

$\chi_{i-1\alpha}$

$\chi_{i-1\beta}$

328

Table 1.1. Chemical Composition of System $\text{MgCO}_3 = \text{MgO} + \text{CO}_2$

Phase	Composition of phase in terms of chemical constituents		
	MgCO_3 and MgO	MgO and CO_2	MgCO_3 and CO_2
MgCO_3	$\text{MgCO}_3 + 0 \text{ MgO}$	$\text{MgO} + \text{CO}_2$	$\text{MgCO}_3 + 0 \text{ CO}_2$
MgO	$0 \text{ MgCO}_3 + \text{MgO}$	$\text{MgO} + 0 \text{ CO}_2$	$\text{MgCO}_3 - \text{CO}_2$
CO_2	$\text{MgCO}_3 - \text{MgO}$	$0 \text{ MgO} + \text{CO}_2$	$0 \text{ MgCO}_3 + \text{CO}_2$

$$G = E + PV - TS$$

On G és l'Energia lliure de Gibbs, i E és l'energia interna del sistema.

L'equilibri heterogeni s'assoleix quan es donen simultàniament les condicions d'equilibri:

- equilibri tèrmic ($T = \text{constant}$)
- mecànic ($P = \text{constant}$)
- químic ($\mu = \text{constant}$)

$$L = \{\text{variables intensives del sistema}\} - \{\text{variables determinades per l'equilibri}\}$$

$$(\text{variables del sistema}) = \text{Composició de totes les fases} + P + T$$

Table 1.2. Phase-Composition Possibilities

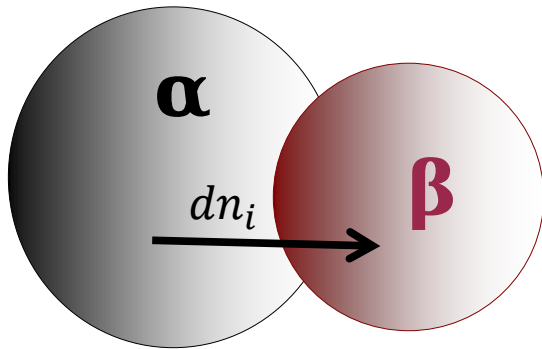
Components	Phases				
	α	β	γ	δ	θ
C_1	X_1^α	X_1^β	X_1^γ	X_1^δ	X_1^θ
C_2	X_2^α	X_2^β	X_2^γ	X_2^δ	X_2^θ
C_3	X_3^α	X_3^β	X_3^γ	X_3^δ	X_3^θ
C_j	X_j^α	X_j^β	X_j^γ	X_j^δ	X_j^θ

$$X_i = \frac{n_i}{n_1 + n_2 + \dots + n_j}$$

$$\sum X_i = 1$$

$$\text{Composició de totes les fases com a fracció molar} = F(C - 1)$$

$$(\text{variables del sistema}) = F(C - 1) + 2$$



$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{P, T, n_{j \neq i}}$$

$$\text{En l'equilibri: } \mu_i^\alpha = \mu_i^\beta = \dots = \mu_i^F$$

Una vegada determinat el potencial químic d'un component en una fase, queda determinada la composició d'aquest component en la resta de les fases.

Per cada component es fixen $F-1$ variables, és a dir, un total de

$$(F-1)C$$

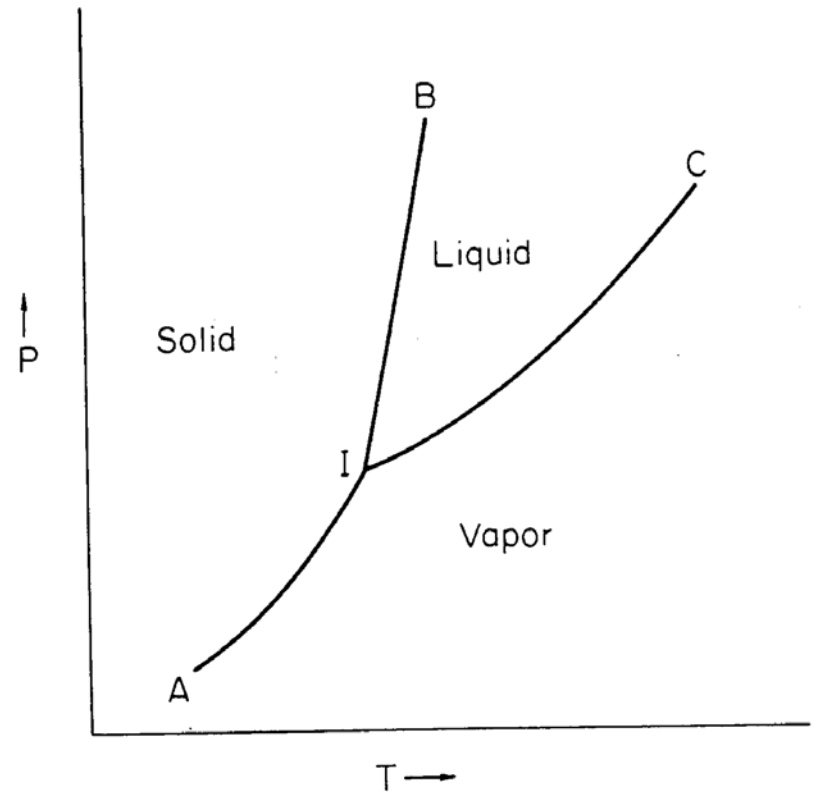
$L = (\text{variables del sistema}) - (\text{variables determinades per l'equilibri})$

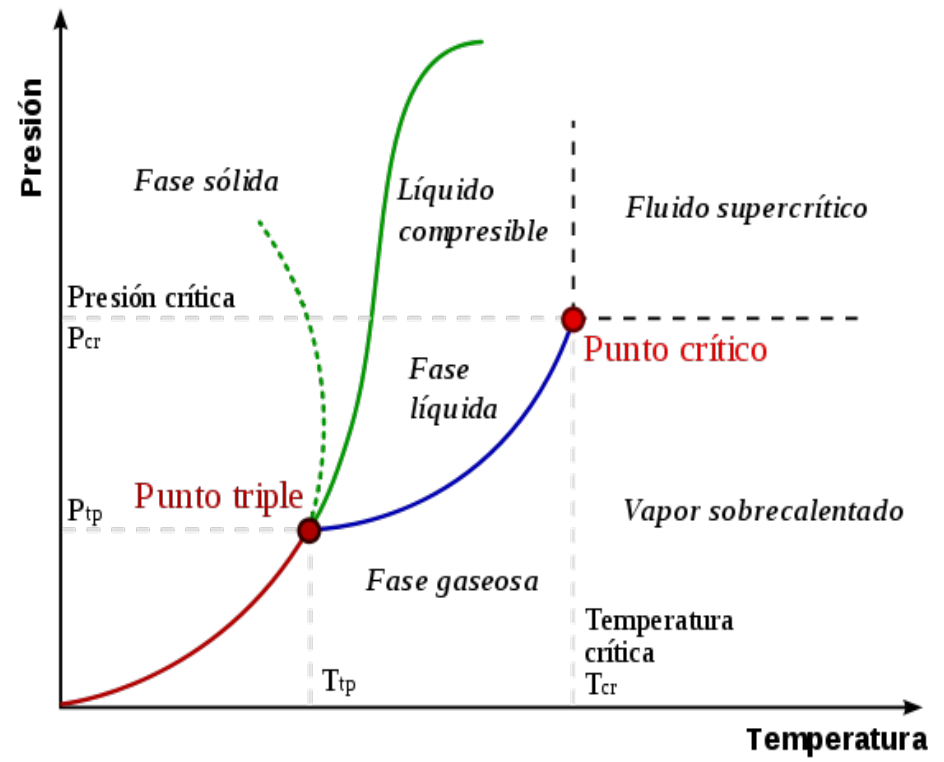
$$L = \{F(C - 1) + 2\} - \{(F - 1) \cdot C\}$$

$$F + L = C + 2$$

Nota: No confongueu la F de fases amb la F de *freedom* en anglès: $P + F = C + 2$

dP/dT = velocitat de canvi de la pressió
enfront de la temperatura (pendent de la
corba de transició de fase en el diagrama
P-T)

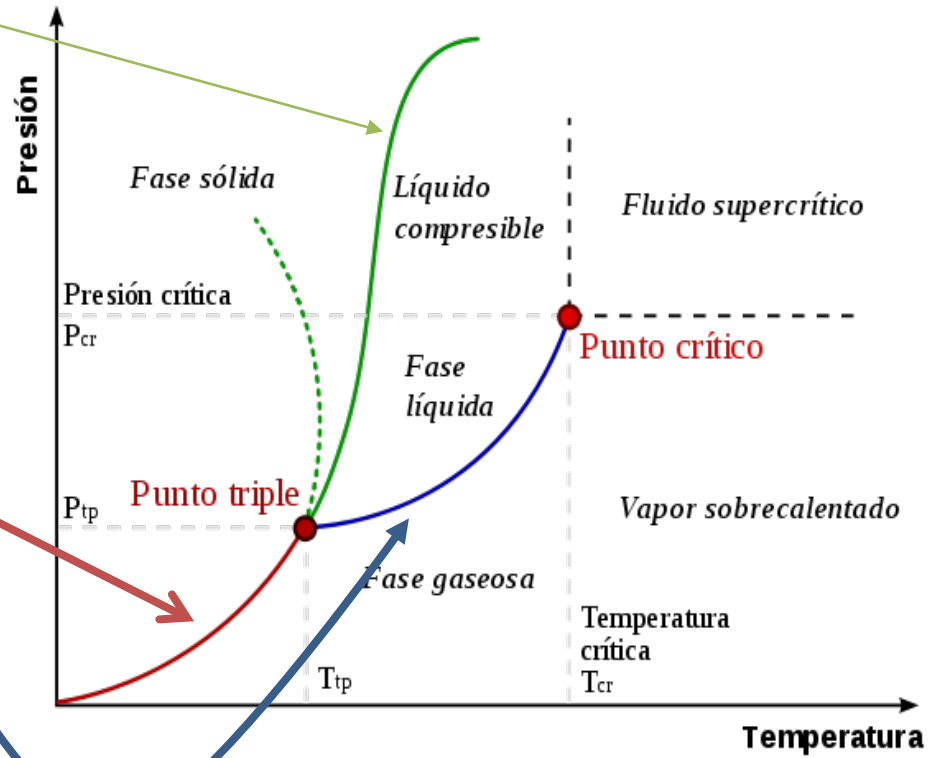


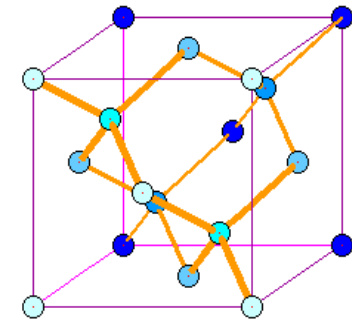
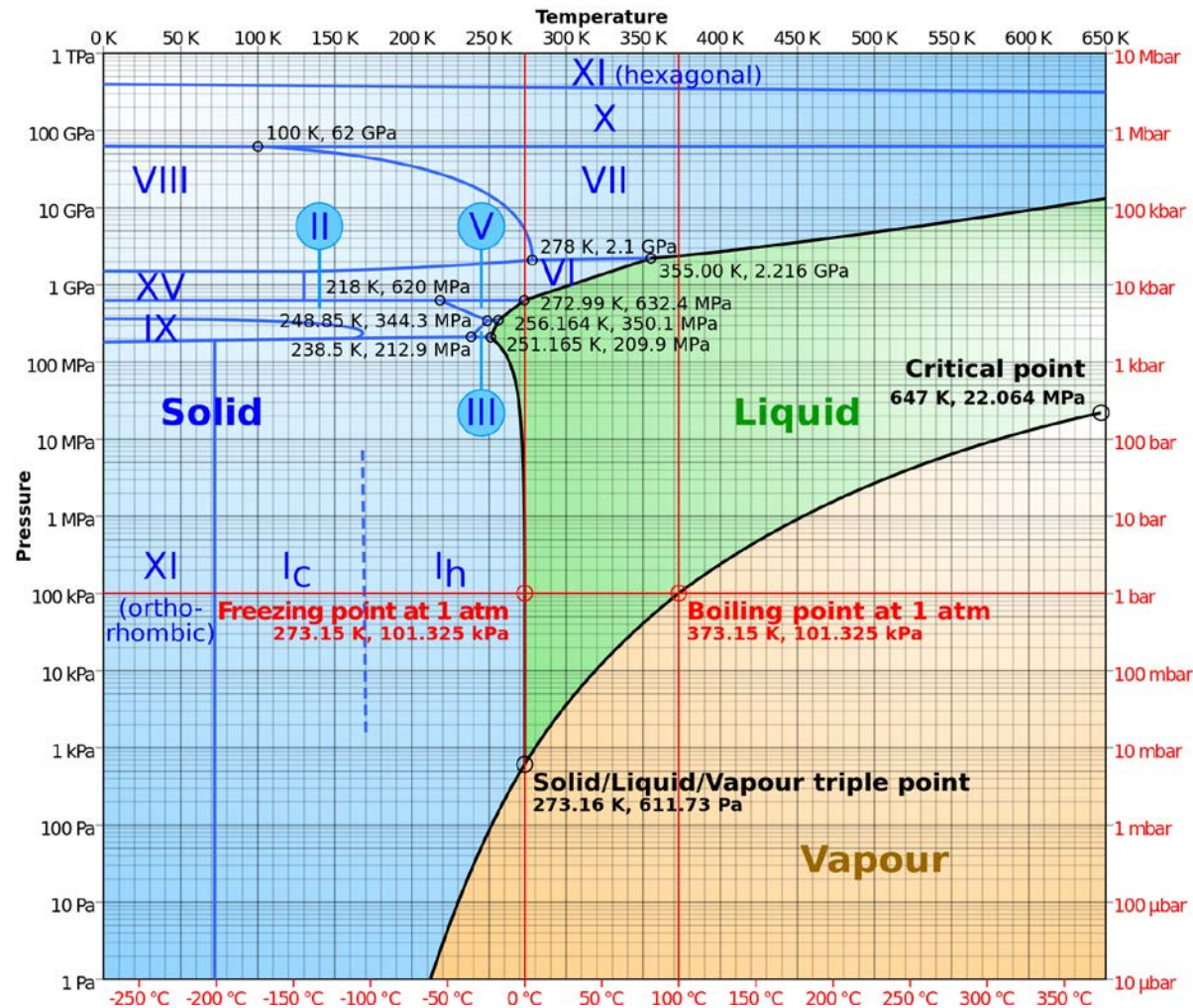




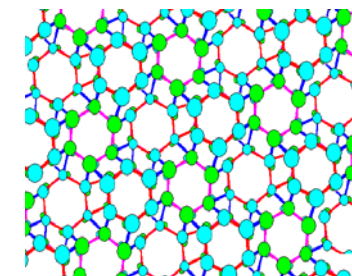
Línia de sublimació

Línia d'ebullició: s'inicia en el punt triple i acaba en el punt crític





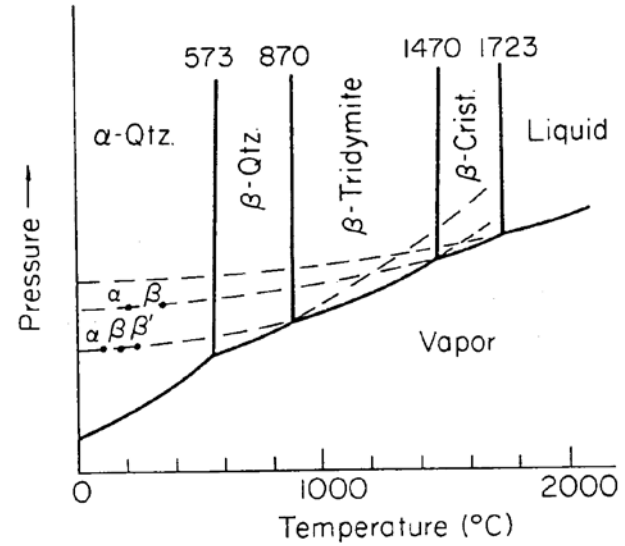
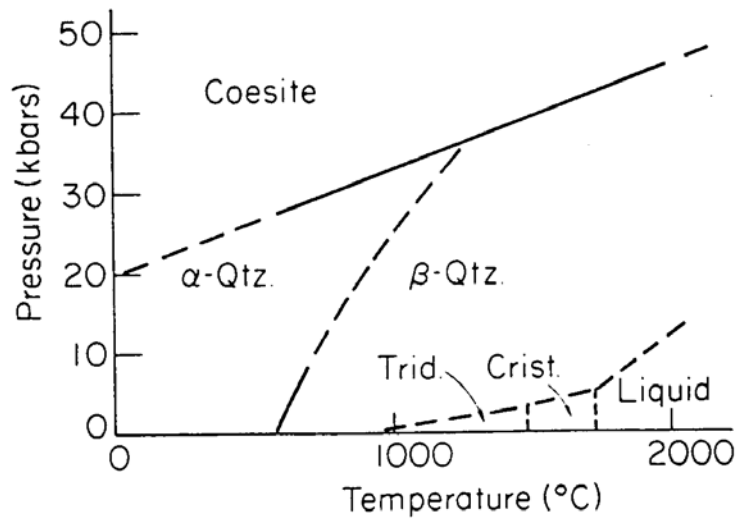
Ic

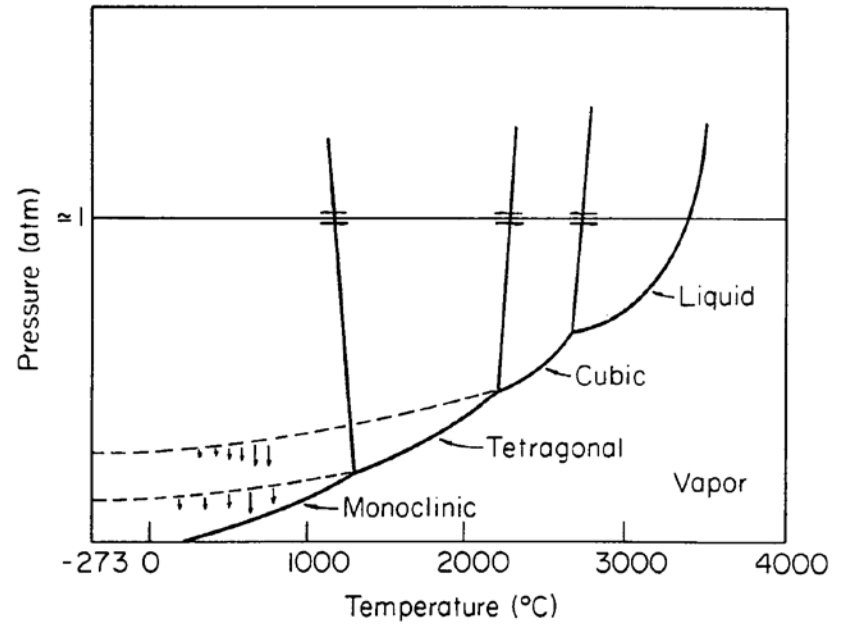
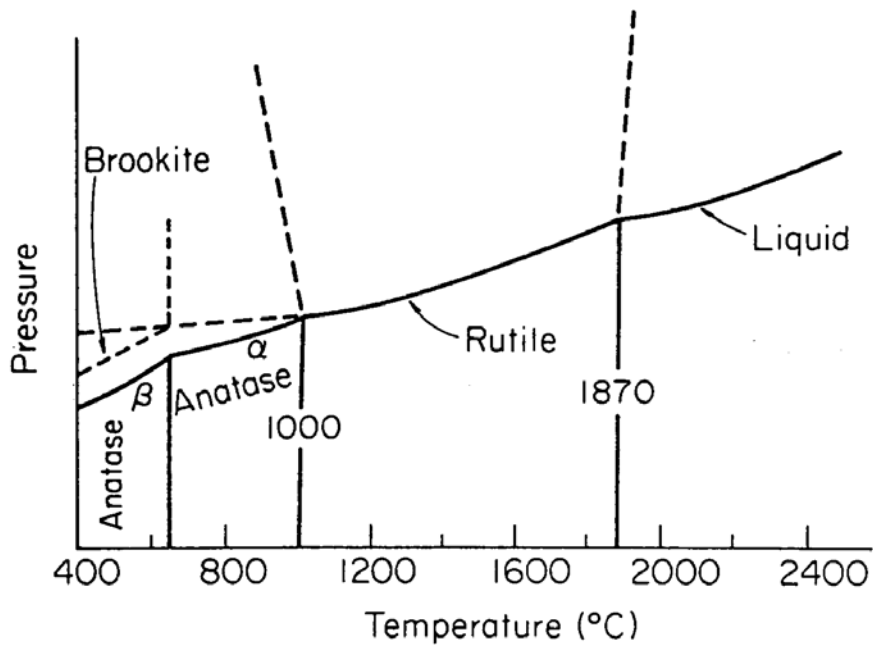


Gel II

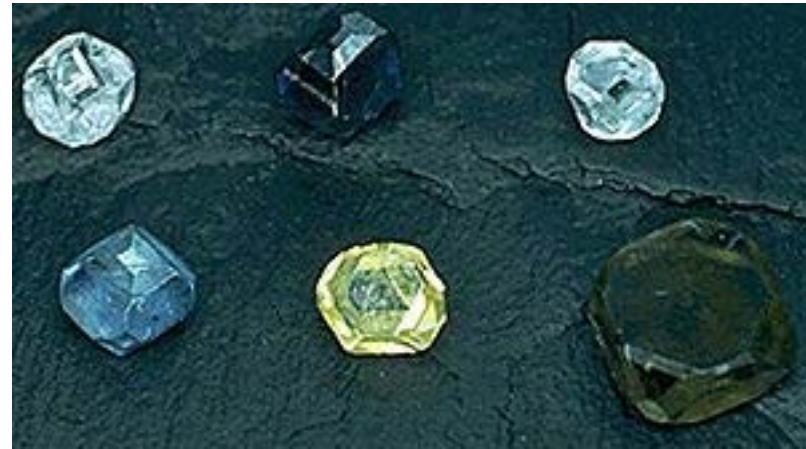
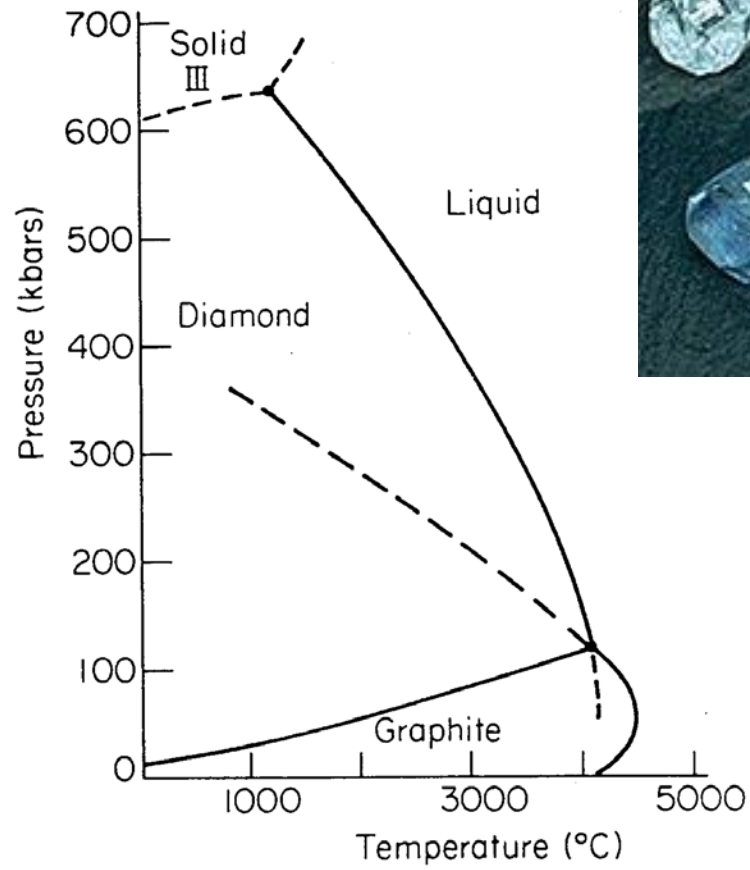
338

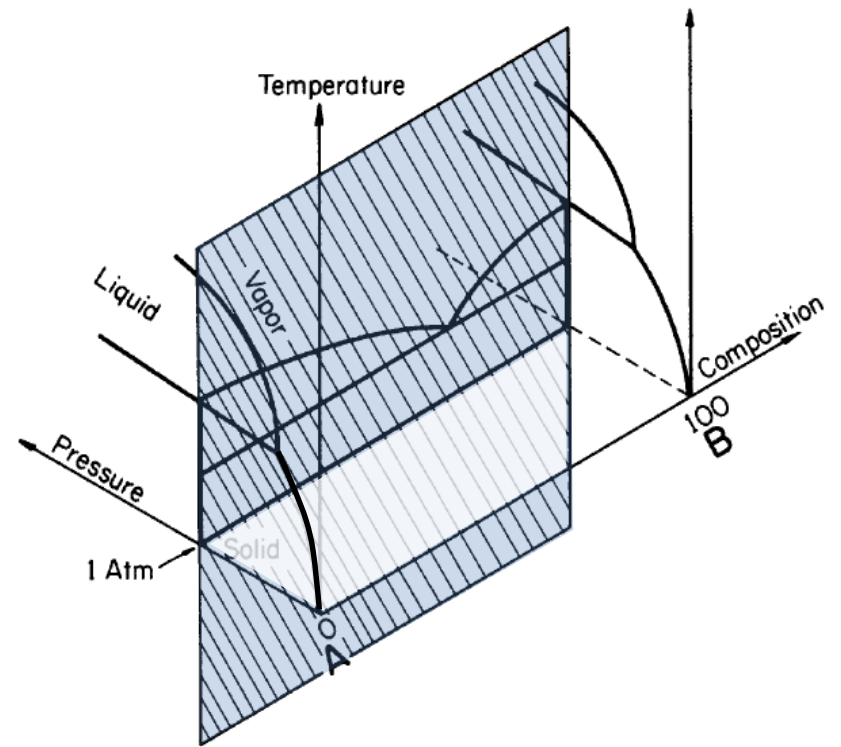
Exemples de sistemas d'un component

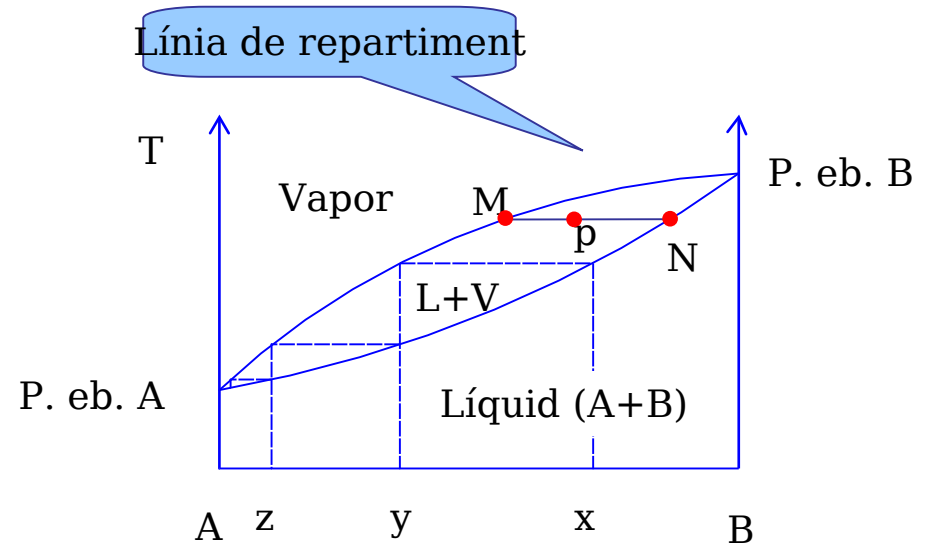




ZrO_2



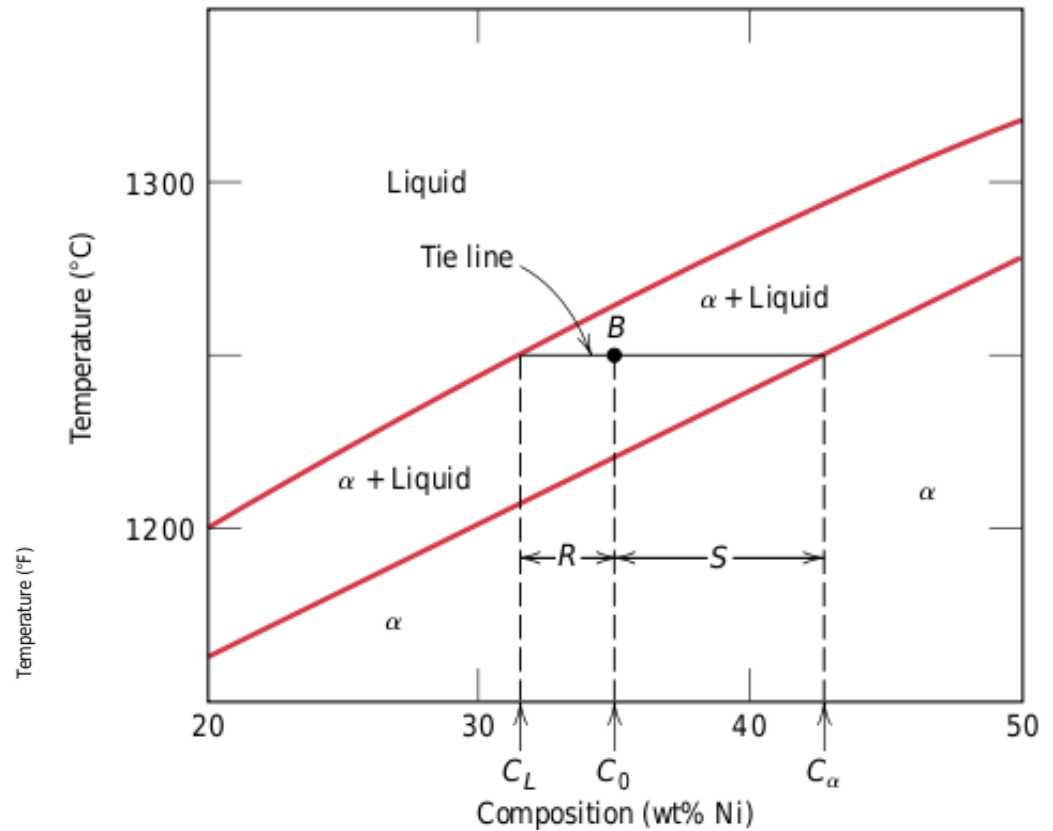
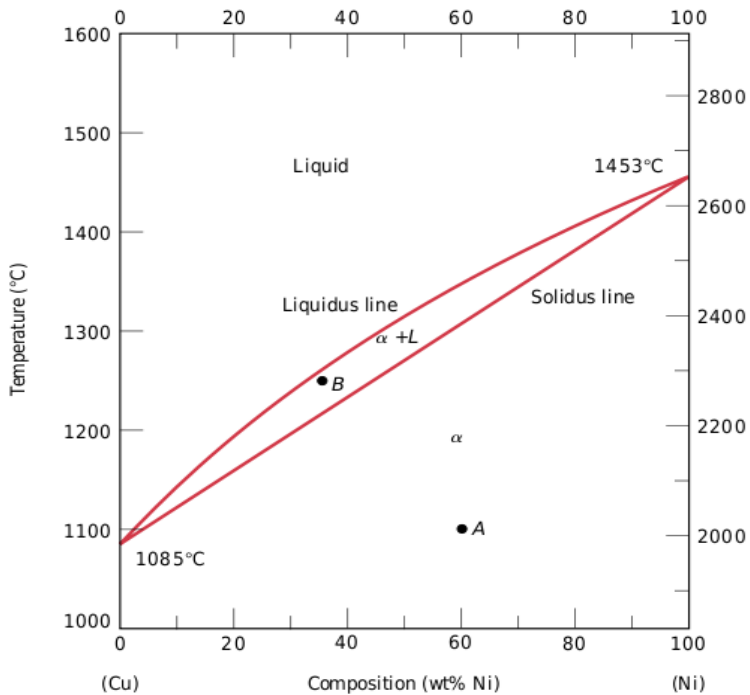




Càlcul de quantitats sobre la línia de repartiment

$$\frac{\text{Quantitat de vapor}}{\text{Quantitat de líquid}} = \frac{\text{longitud } (p - N)}{\text{longitud } (p - M)}$$

Quan es calfa un líquid de composició "x" s'obté un vapor de composició "y" que es pot condensar, amb la qual cosa el líquid s'enriqueix en el component menys volàtil (B).

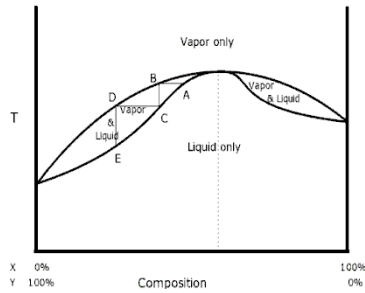
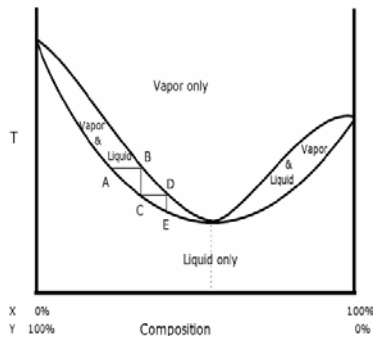
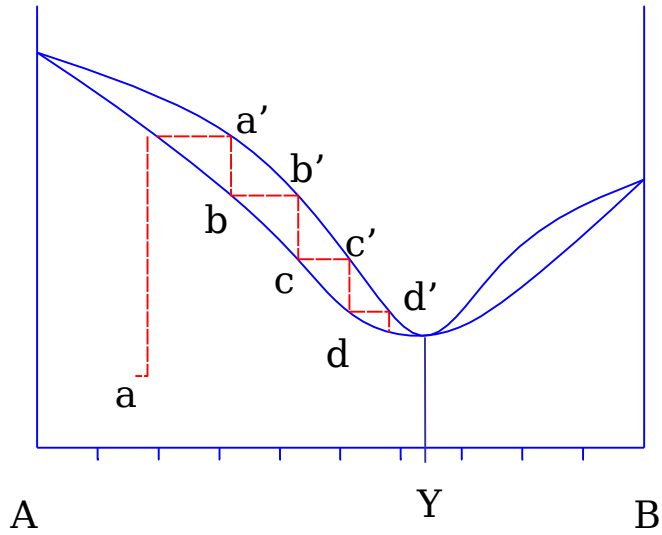


Quantitats relatives
(fracció en pes):

El punt B representa una mescla de:

Líquid de composició C_L
 Fase α de composició C_α

$$W_L = \frac{S}{R + S} = \frac{C_\alpha - C_0}{C_\alpha - C_L} W_\alpha = \frac{R}{R + S} = \frac{C_0 - C_L}{C_\alpha - C_L}$$



Azeòtrop positiu
EtOH-H₂O

Azeòtrop negatiu
HCl-H₂O

Data taken from Dortmund Data Bank

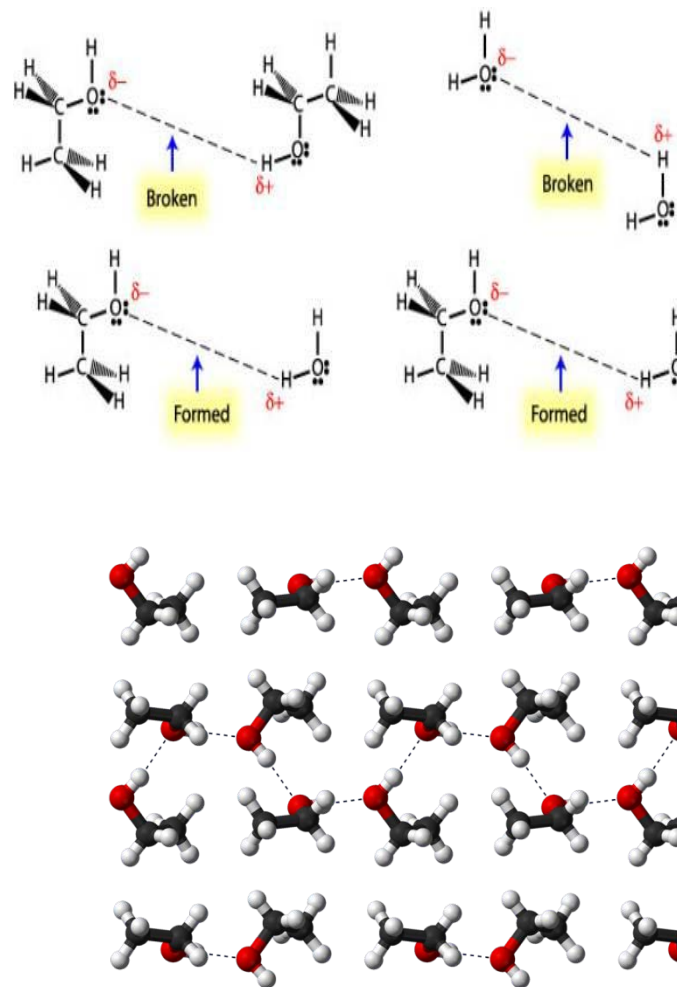
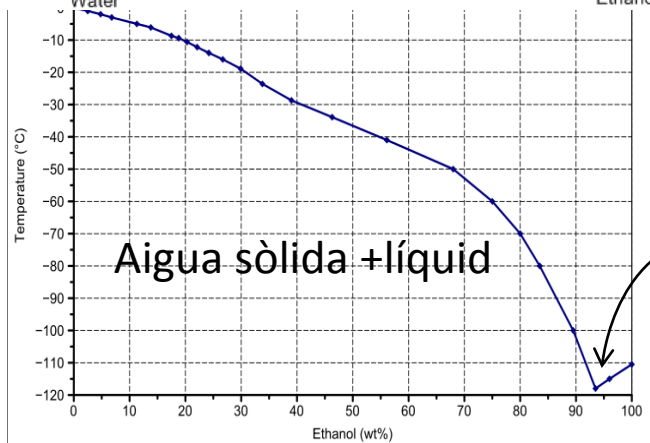
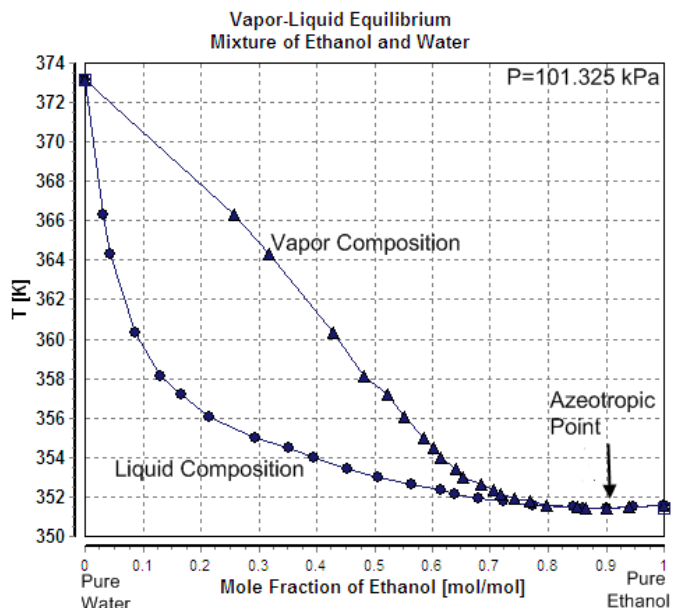
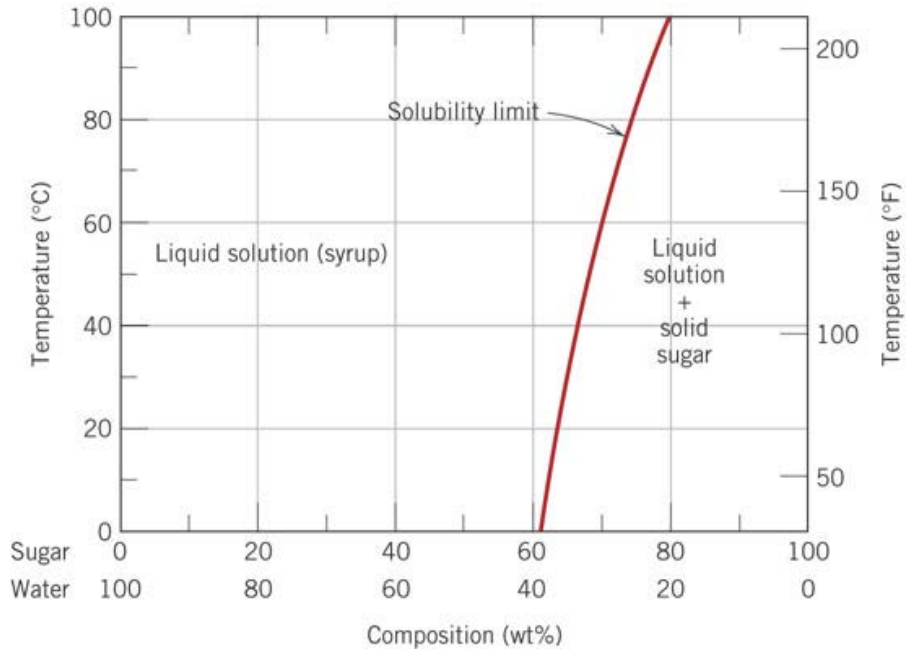
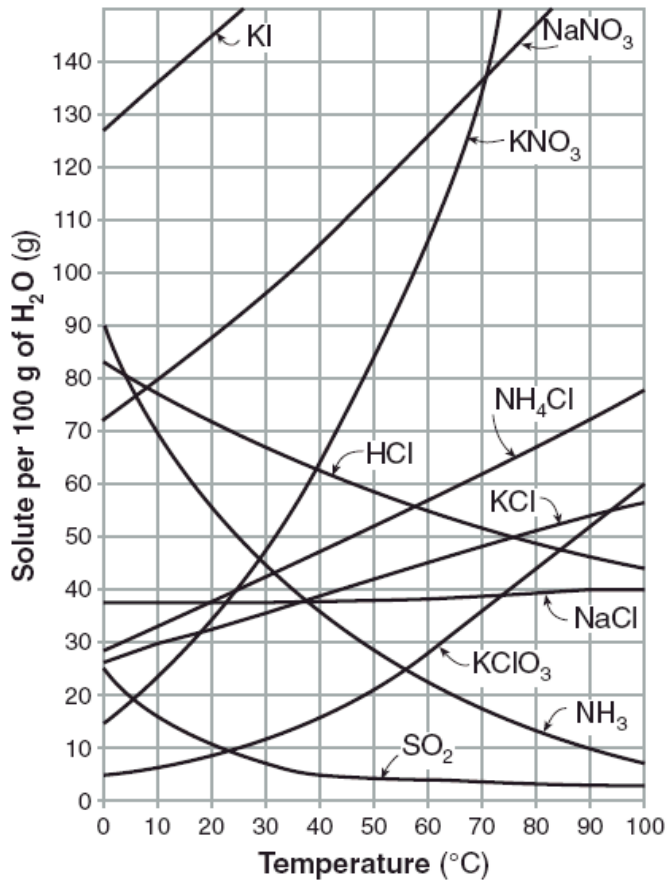


Table C Solubility Curves



Exemple: Sistema hexà/anilina

Donald B. Keyes, Joel H. Hildebrand; J. Am. Chem. Soc., 1917, 39 (10), pp 2126-2137

R. Ibáñez

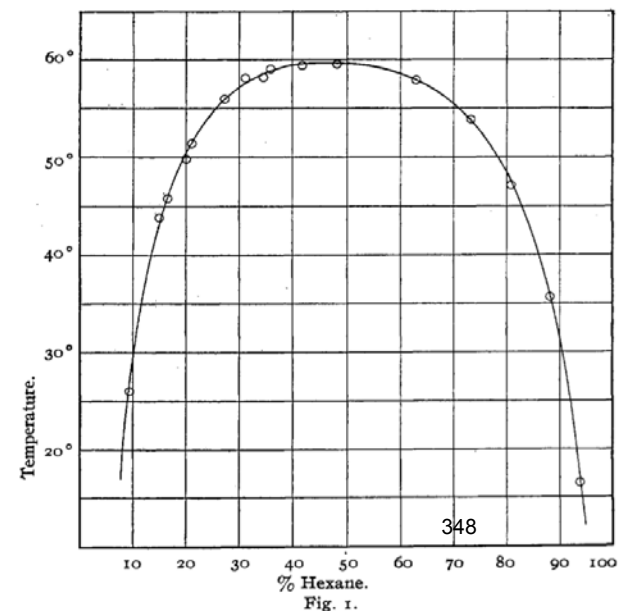
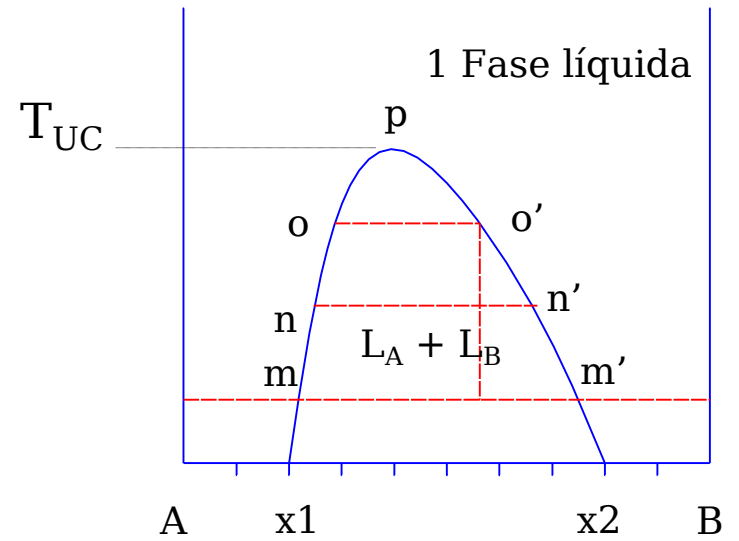
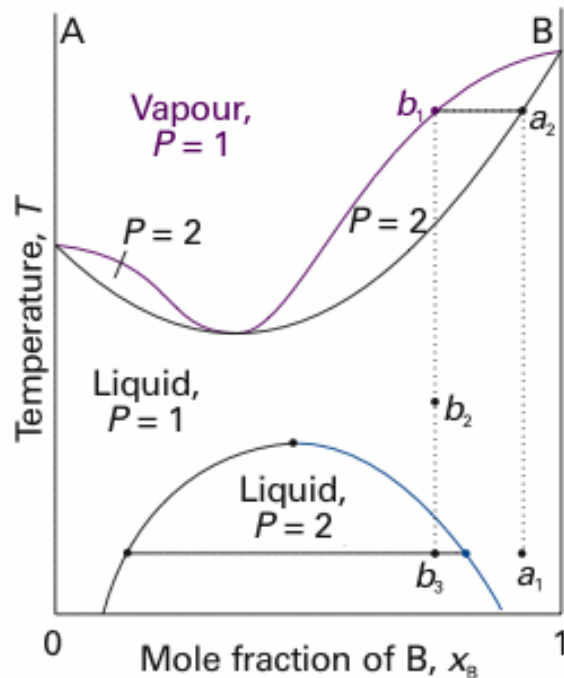
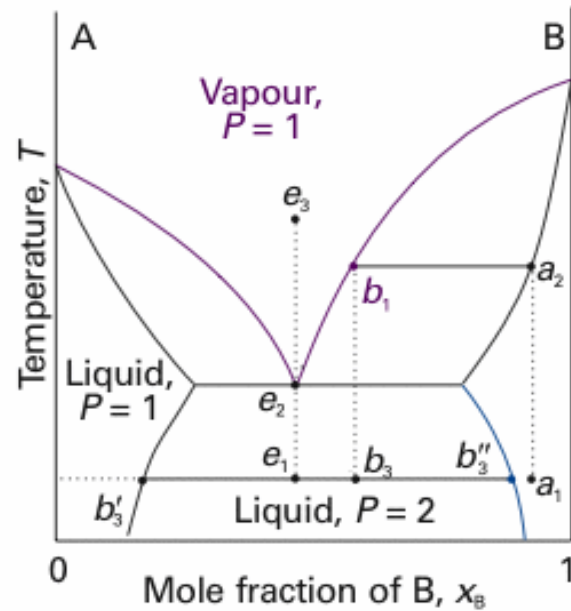


Fig. 1.

$$T_{UC} < T_{B(\text{azeòtrop})}$$



$$T_{UC} > T_{B(\text{azeòtrop})}$$



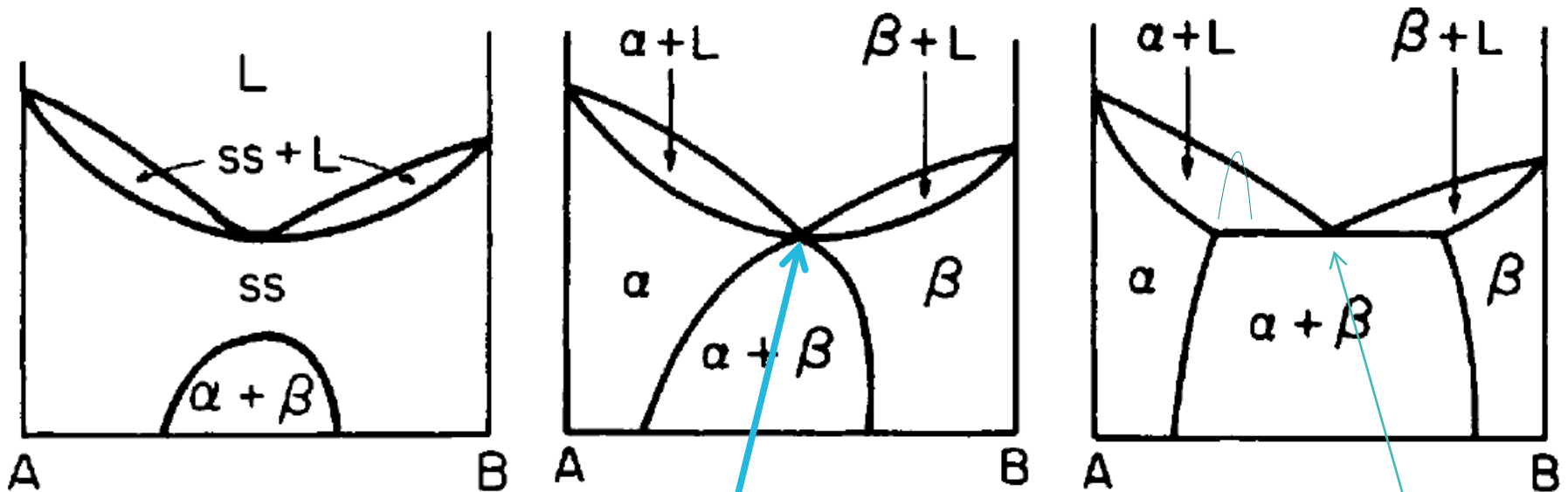
En aquest cas el vapor (**b1**) condensa directament en dos líquids de composició **b3'** i **b3''**.

Si continuem amb la destil·lació (extraient el líquid), s'arribarà a aconseguir la composició **e1**

(EUTÈCTIC).

Reaccions isotermes: eutèctic

Quan coexisteixen **tres fases**, el sistema té **0 graus de llibertat**.
La temperatura no pot variar fins que no desaparega completament una de les fases.



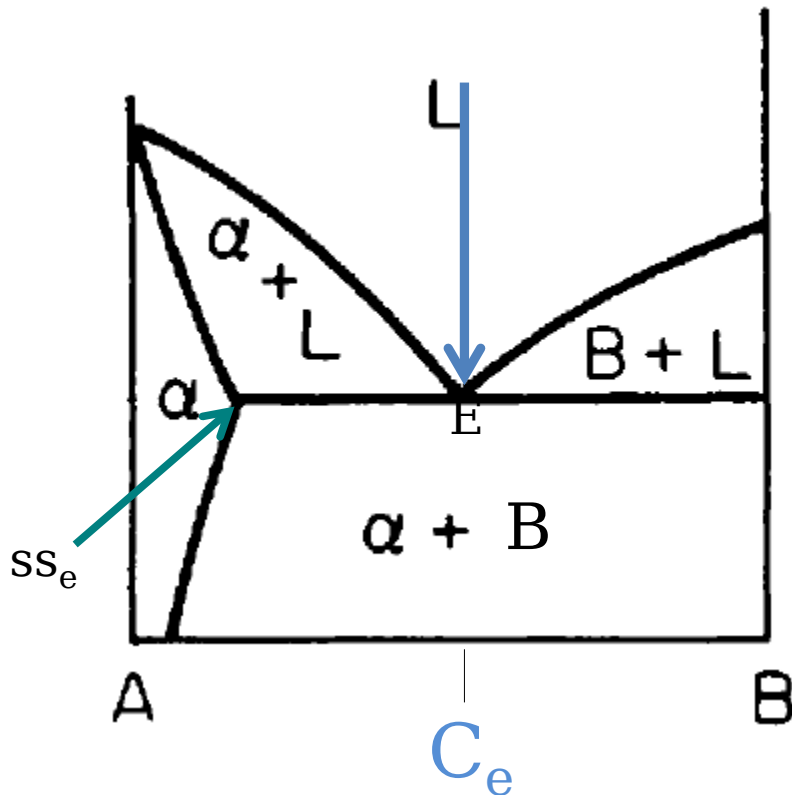
Dissolució sòlida

Zona d'immiscibilitat

Punt invariant
Coexistència de 3 fases
L + $\alpha + \beta$

Punt eutèctic

Miscibilitat parcial



La fase A dissol parcialment a B per a formar una dissolució sòlida α .

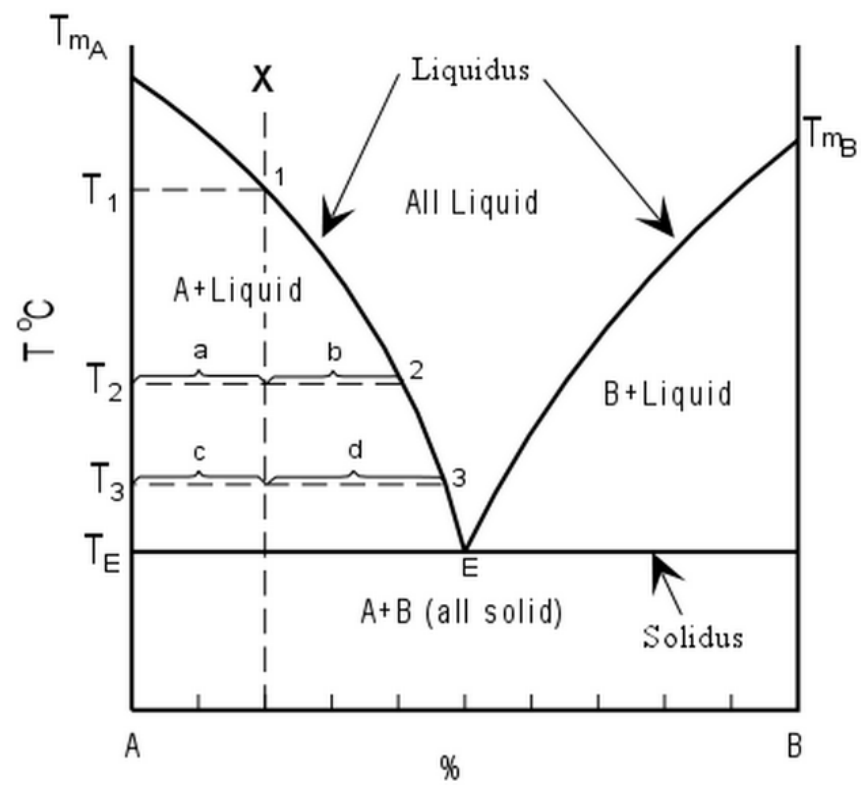
La fase B no dissol a la fase A.

En refredar un líquid de composició C_e .

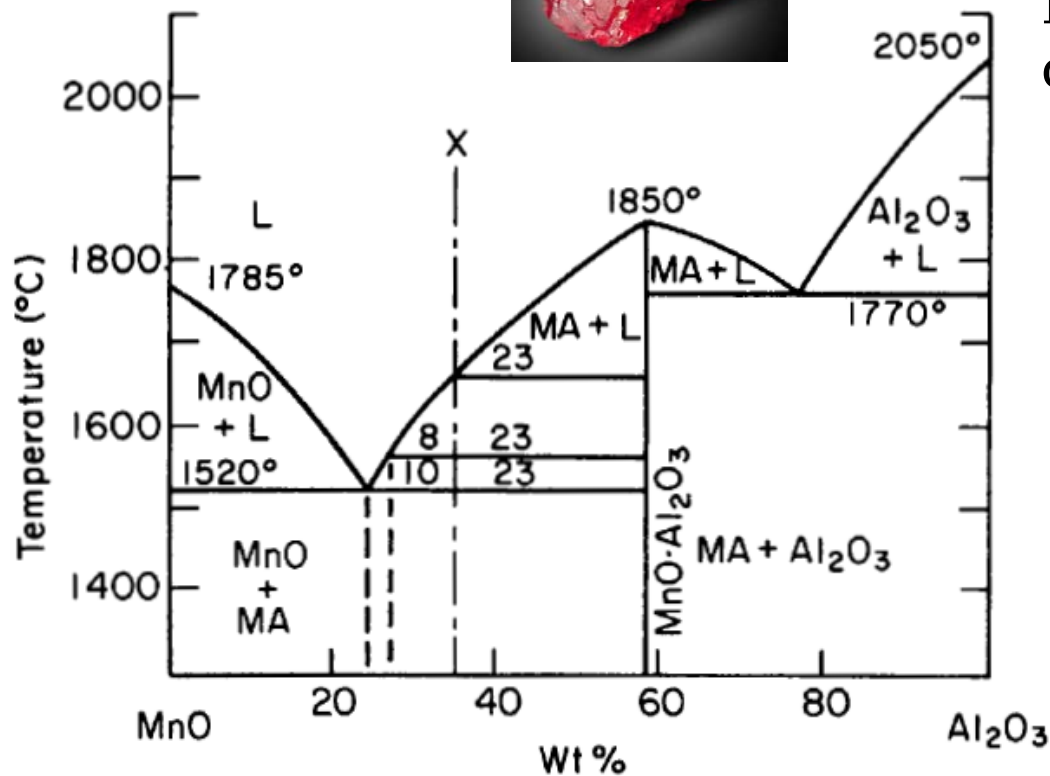
Arribat al punt "E", la temperatura es manté constant fins que tot el líquid es transforma en fase B i dissolució sòlida ss_e .

Si continuem refredant, la composició de la fase α varia d'acord amb la seua línia de solubilitat.

La composició total es manté constant, variant la proporció de fase α i B.



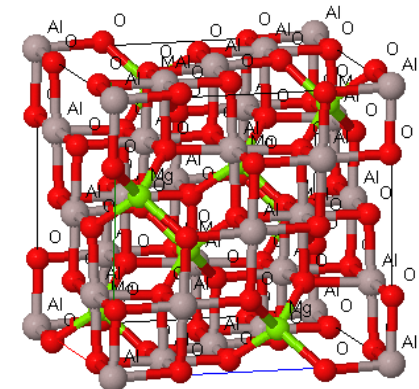
Compostos intermedis



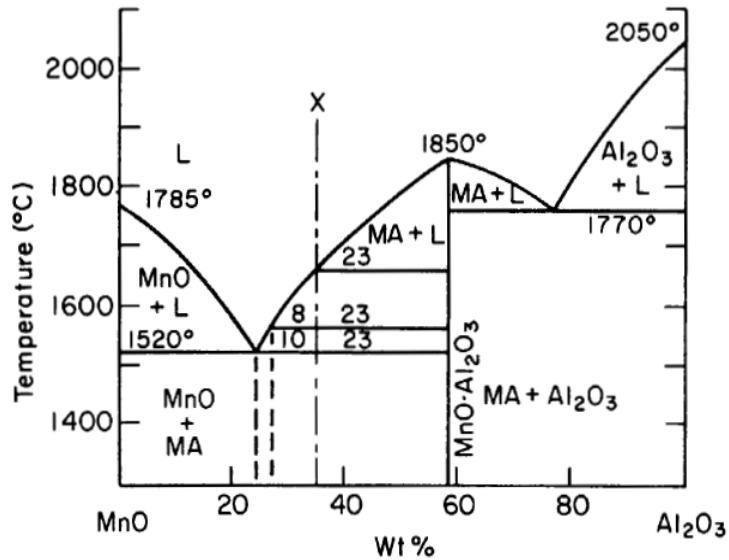
En el sistema MnO Al₂O₃ es forma l'espinel·la MnAl₂O₄ (galaxita).

L'espinel·la es fon congruentment a 1850 °C.

FD-3M
 $a=8,080\text{\AA}$
 $b=8,080\text{\AA}$
 $c=8,080\text{\AA}$
 $\alpha=90,0^\circ$
 $\beta=90,0^\circ$
 $\gamma=90,0^\circ$



Estudi isopletal



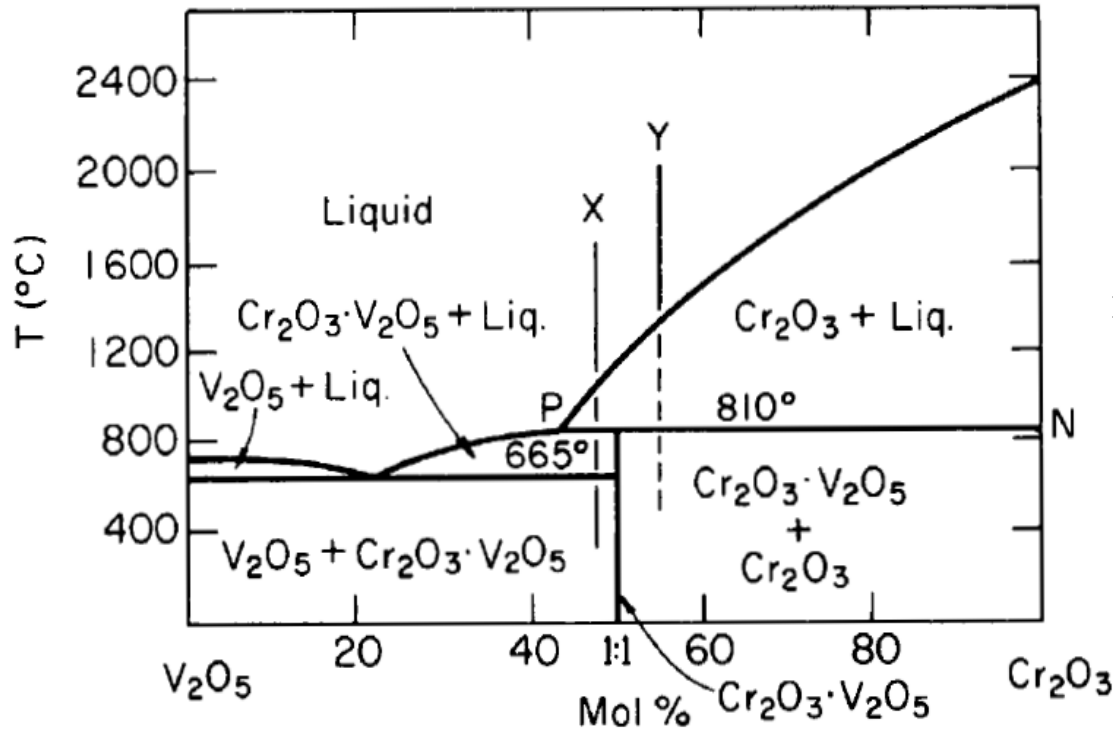
Atenció:
Eix de composició en %
en pes.

Table 3.2. Isoplethal Study in System MnO-Al₂O₃ for Composition 35% Al₂O₃, 65% MnO

Temp (°C)	Proportions (phases)	% (Phases)	% Composition of phases (in terms of components)	Analysis	
				MnO	Al ₂ O ₃
1670	23 units melt	100	{ MnO = 65 Al ₂ O ₃ = 35	65	35
	ε units crystals (MA)	ε	{ MnO = 41 Al ₂ O ₃ = 59		
				65	35
1560	23 units melt	74	{ MnO = 73 Al ₂ O ₃ = 27	54	20
	8 units crystals (MA)	26	{ MnO = 41 Al ₂ O ₃ = 59	11	15
	—	31		65	35
1520 ⁺	23 units melt	70	{ MnO = 75 Al ₂ O ₃ = 25	52.4	17.5
	10 units crystals (MA)	30	{ MnO = 41 Al ₂ O ₃ = 59	12.5	17.5
	—	33		65	35
Melt solidifies to form eutectic microstructure					
1520 ⁻	23 units eutectic xtals	70	{ MnO = 57.5 MnO·Al ₂ O ₃ = 42.5	40.3	12.2 17.5
	10 units crystals (MA)	30	{ MnO = 41 Al ₂ O ₃ = 59	12.5	17.5
	—	33		65	35

Del grec *isoplēthēs*: igual en nombre.

Compostos amb fusió incongruent; punt peritèctic



El CrVO₄ es descompon a 810 °C per a donar Cr₂O₃ + fos de composició P que es coneix com a punt perifèric i que és un punt invariant del sistema:

invariant del sistema:

Reacció peritèctica:

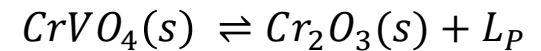
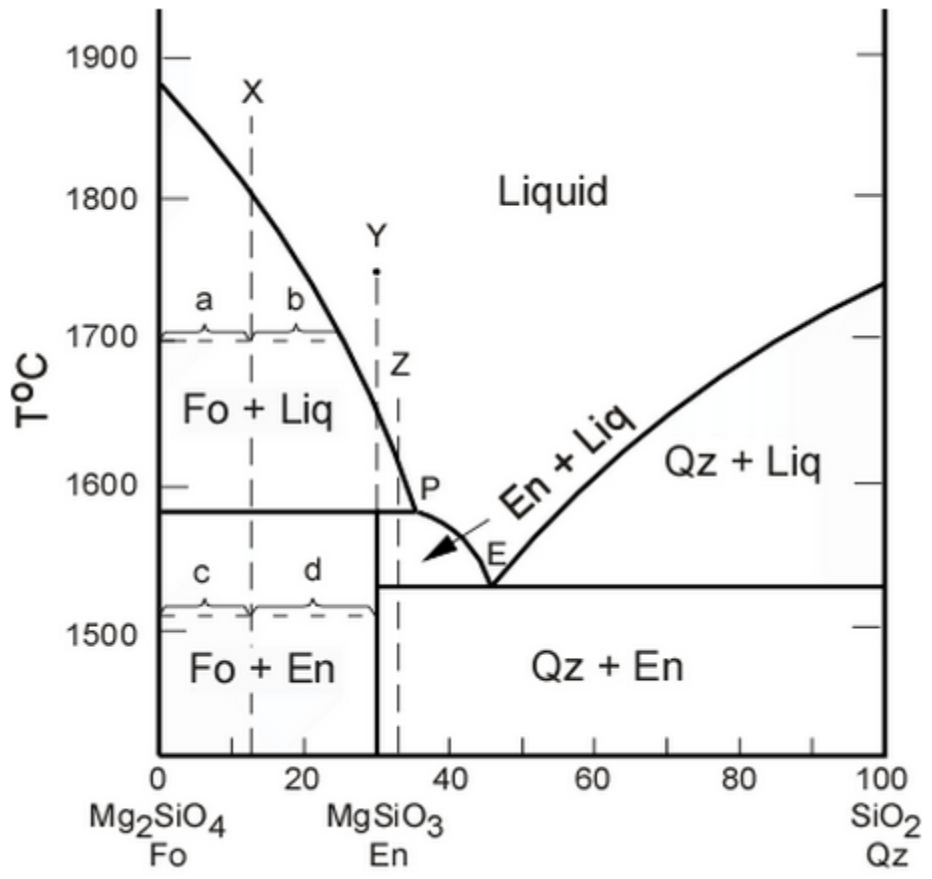
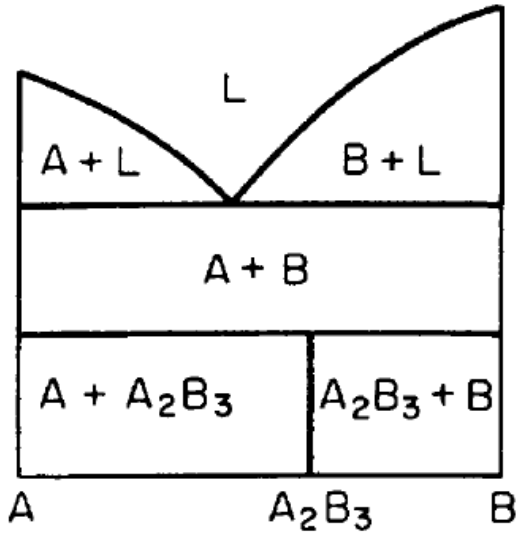


Fig. 3.13. System V₂O₅-Cr₂O₃.

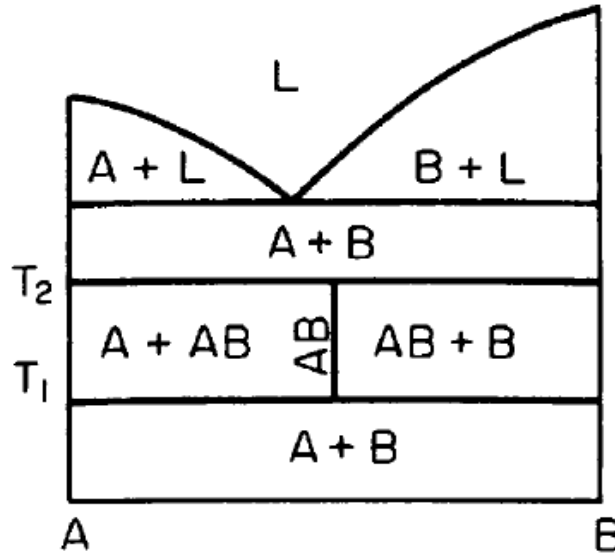
Atenció: % Mol



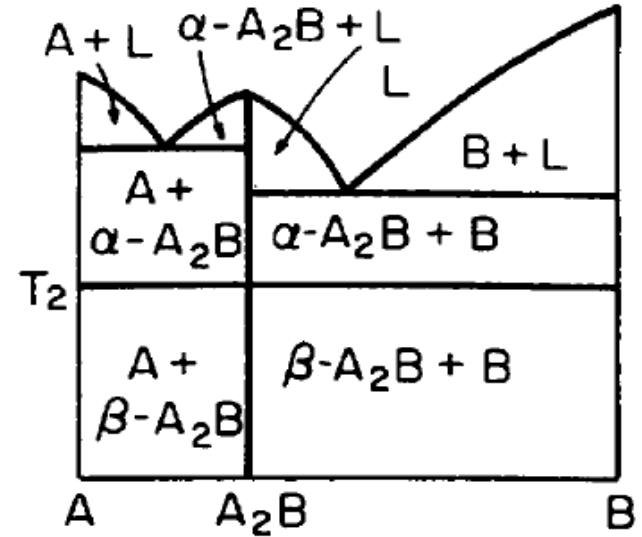
Descomposició, transicions de fase i compostos intermedis



A_2B_3 es descompon en $A+B$

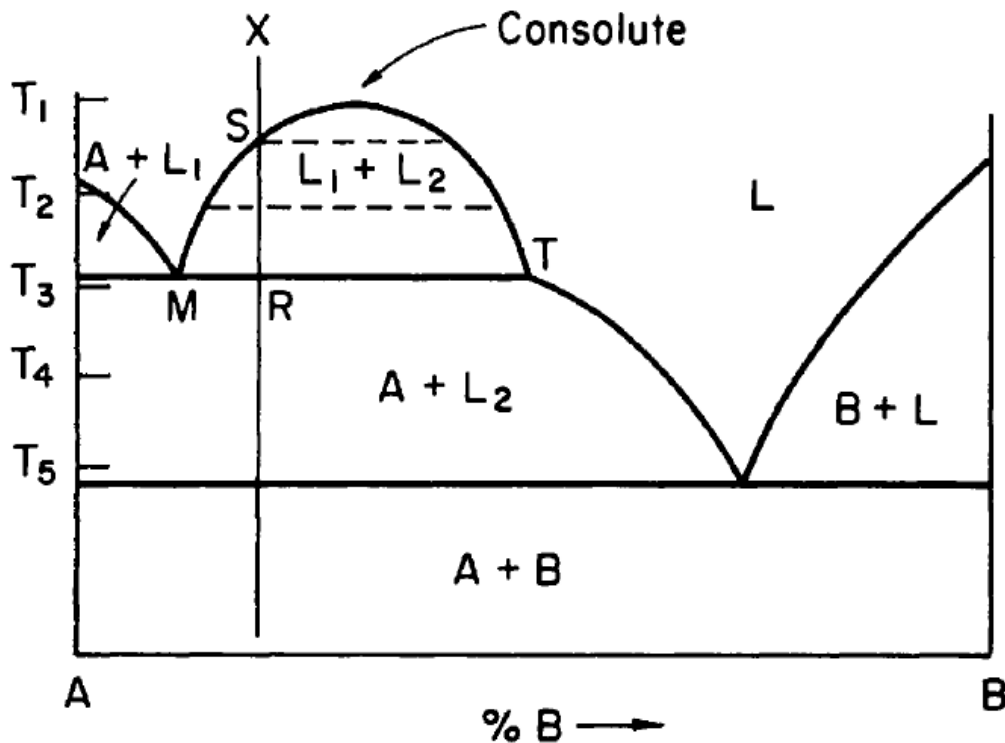


AB es forma a T_1 i es descompon a T_2



A_2B té una transformació de fase: $\beta \rightarrow \alpha$ a T_2

Immiscibilitat de líquids: reacció monotèctica



L'àrea MST és una regió amb dues fases líquides immiscibles L_1 i L_2

Refredant X es travessa la regió bifàsica fins a arribar a T3 on es produeix la reacció monotèctica

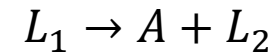
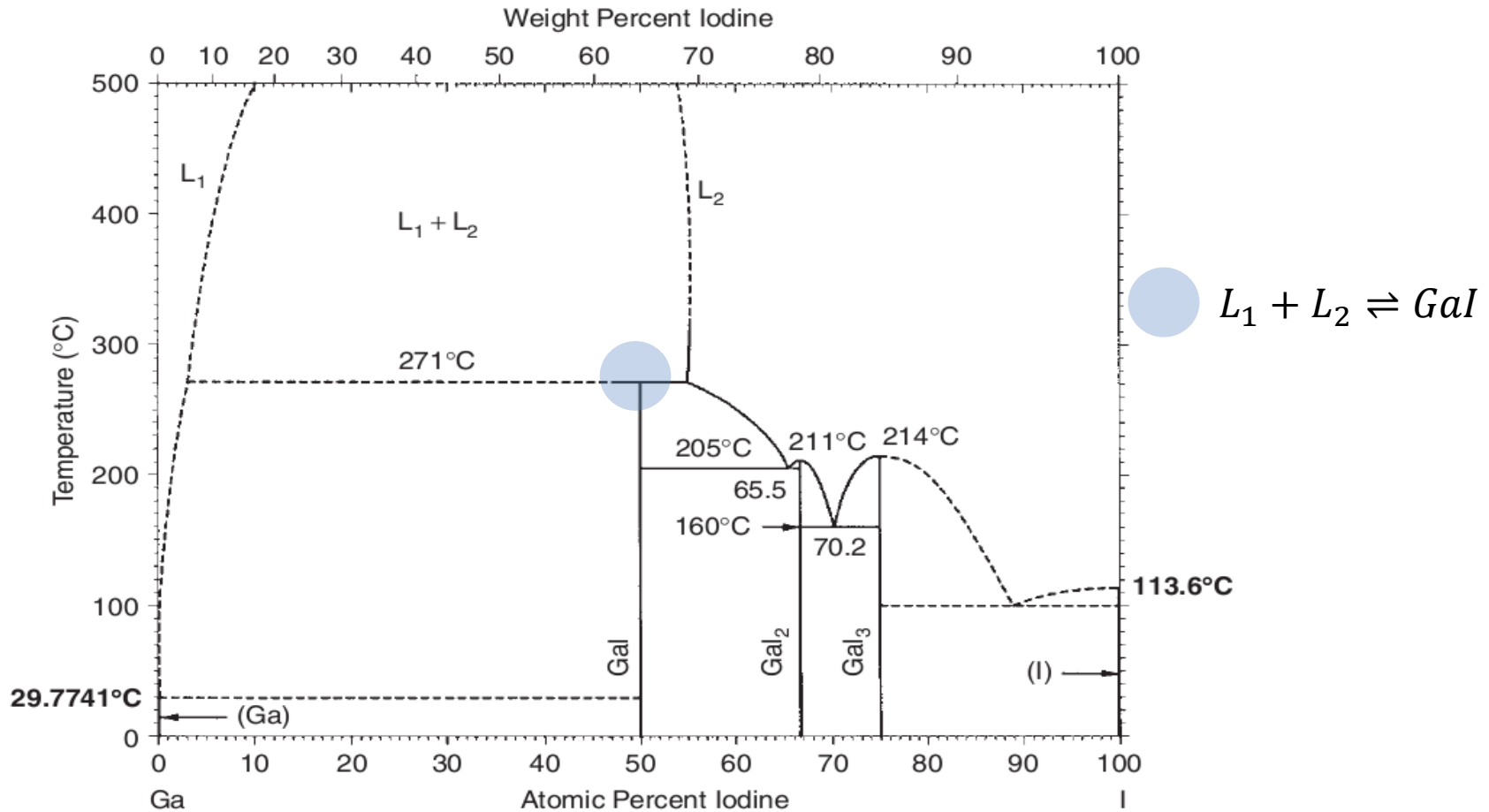
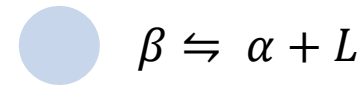
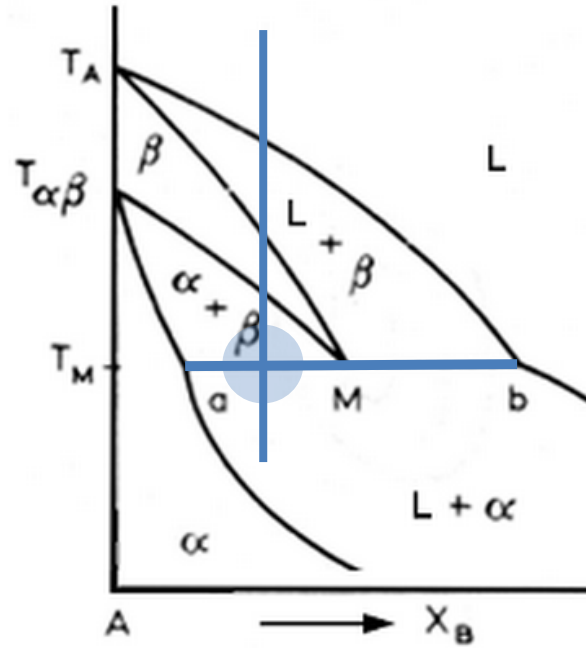
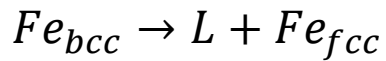
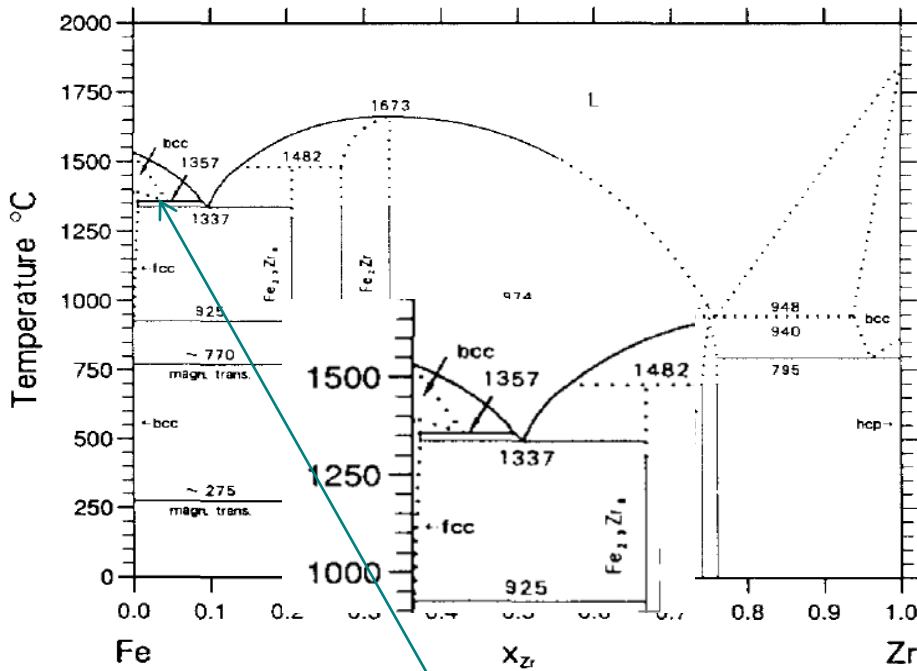


Fig. 3.28. Binary system in which liquid immiscibility occurs.

Reacció sintèctica: $L_1 + L_2 \approx S$



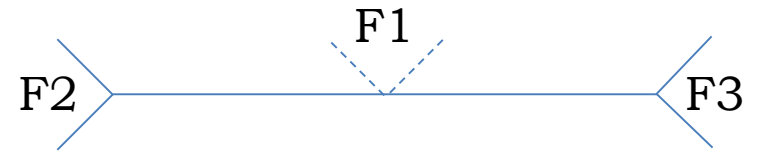
Reacció metatèctica (fusió inversa): $A \rightarrow L + B$



C. Servant, C. Gueneau, I. Ansara: Journal of Alloys and Compounds 220 (1995) 19-26

Resum de reaccions isoterms

Totes les reaccions isoterms en un diagrama de fases binari es representen amb una línia horitzontal i tres camps d'existència de les fases que hi intervenen (F1, F2 i F3).



Nom de la reacció	Equilibri	Representació
Eutèctica	$L \rightleftharpoons s_1 + s_2$	$s_1 \begin{array}{c} \nearrow \\ \searrow \end{array} \begin{array}{c} s_1 + L \\ \searrow \\ s_1 + s_2 \end{array} \begin{array}{c} \nwarrow \\ \swarrow \end{array} \begin{array}{c} s_2 + L \\ \swarrow \\ s_1 + s_2 \end{array} \begin{array}{c} \nwarrow \\ \swarrow \end{array} s_2$
Peritèctica	$s_1 + L \rightleftharpoons s_2$	$s_1 \begin{array}{c} \nearrow \\ \searrow \end{array} \begin{array}{c} s_1 + L \\ \searrow \\ s_1 + s_2 \end{array} \begin{array}{c} \nwarrow \\ \swarrow \end{array} \begin{array}{c} s_2 + L \\ \swarrow \\ s_1 + s_2 \end{array} \begin{array}{c} \nwarrow \\ \swarrow \end{array} L$
Monotèctica	$L_1 \rightleftharpoons s_1 + L_2$	$s_1 \begin{array}{c} \nearrow \\ \searrow \end{array} \begin{array}{c} s_1 + L \\ \searrow \\ s_1 + L_2 \end{array} \begin{array}{c} \nwarrow \\ \swarrow \end{array} \begin{array}{c} L_1 \\ \swarrow \\ s_1 + L_2 \end{array} \begin{array}{c} \nwarrow \\ \swarrow \end{array} L_2$
Sintèctica	$L_1 + L_2 \rightleftharpoons s$	$L_1 \begin{array}{c} \nearrow \\ \searrow \end{array} \begin{array}{c} L_1 + L_2 \\ \searrow \\ L_1 + s \end{array} \begin{array}{c} \nwarrow \\ \swarrow \end{array} \begin{array}{c} s \\ \swarrow \\ s + L_2 \end{array} \begin{array}{c} \nwarrow \\ \swarrow \end{array} L_2$
Metatèctica	$s_1 \rightleftharpoons s_2 + L$	$s_1 \begin{array}{c} \nearrow \\ \searrow \end{array} \begin{array}{c} s_1 + s_2 \\ \searrow \\ s_1 + L \end{array} \begin{array}{c} \nwarrow \\ \swarrow \end{array} \begin{array}{c} s_2 \\ \swarrow \\ s_1 + L \end{array} \begin{array}{c} \nwarrow \\ \swarrow \end{array} L$

Sistema SiO₂-CaO

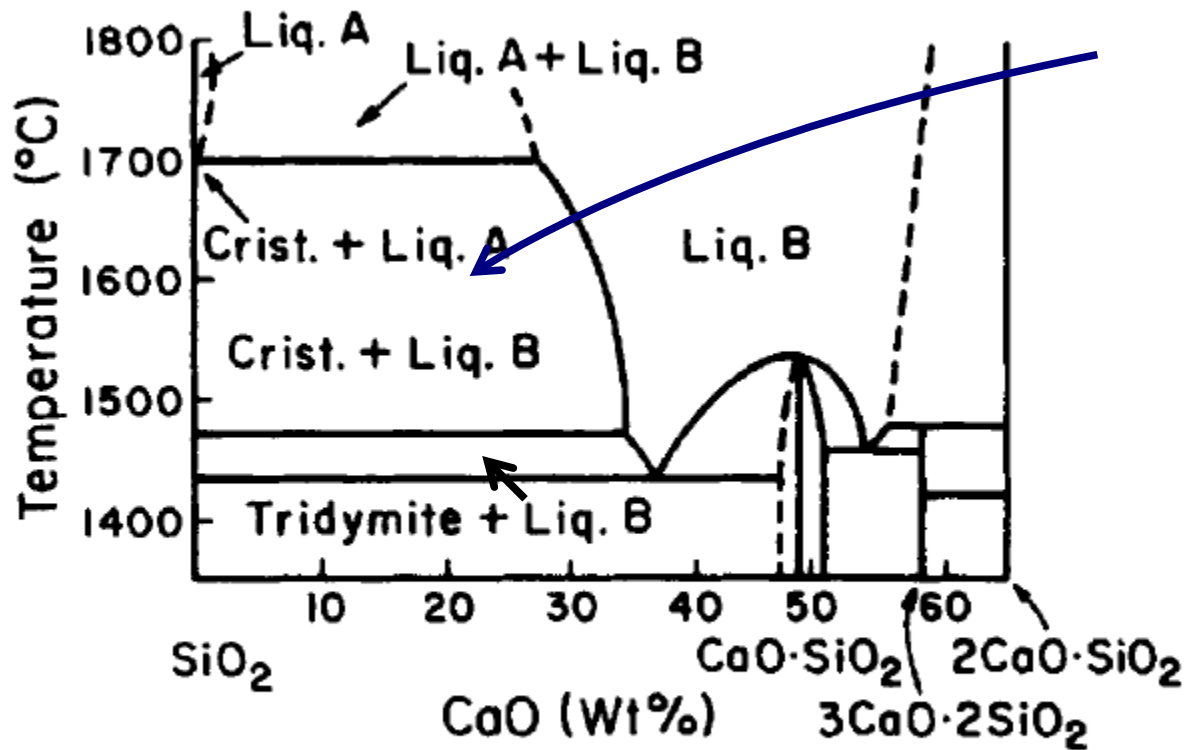
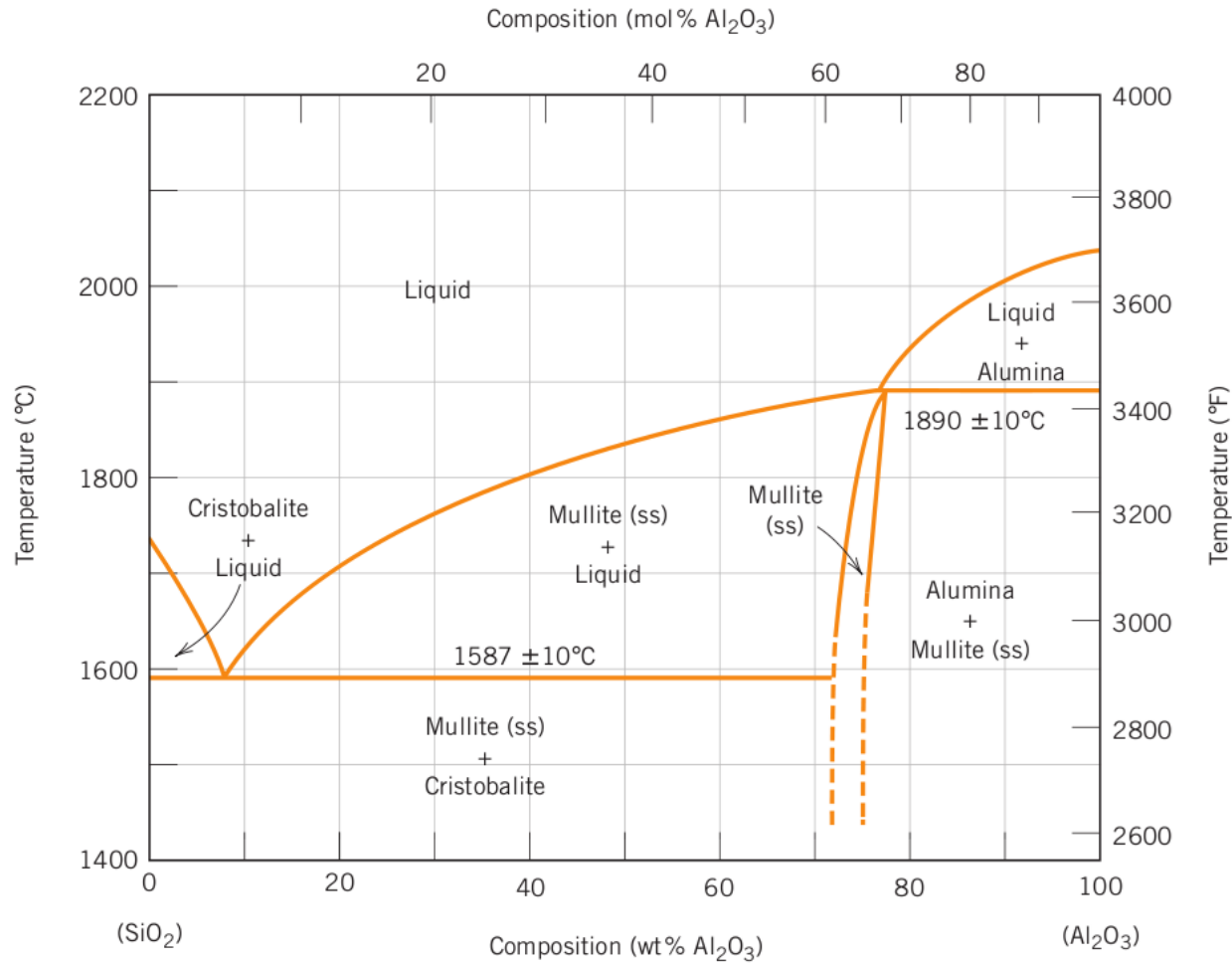


Fig. 3.33. System SiO₂-2CaO·SiO₂ (after J. W. Greig, *Am. J. Sci.*, **13** [73] 1-44; [74] 133-54 (1927)).

Sistema $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$



El sistema Cu-Pr

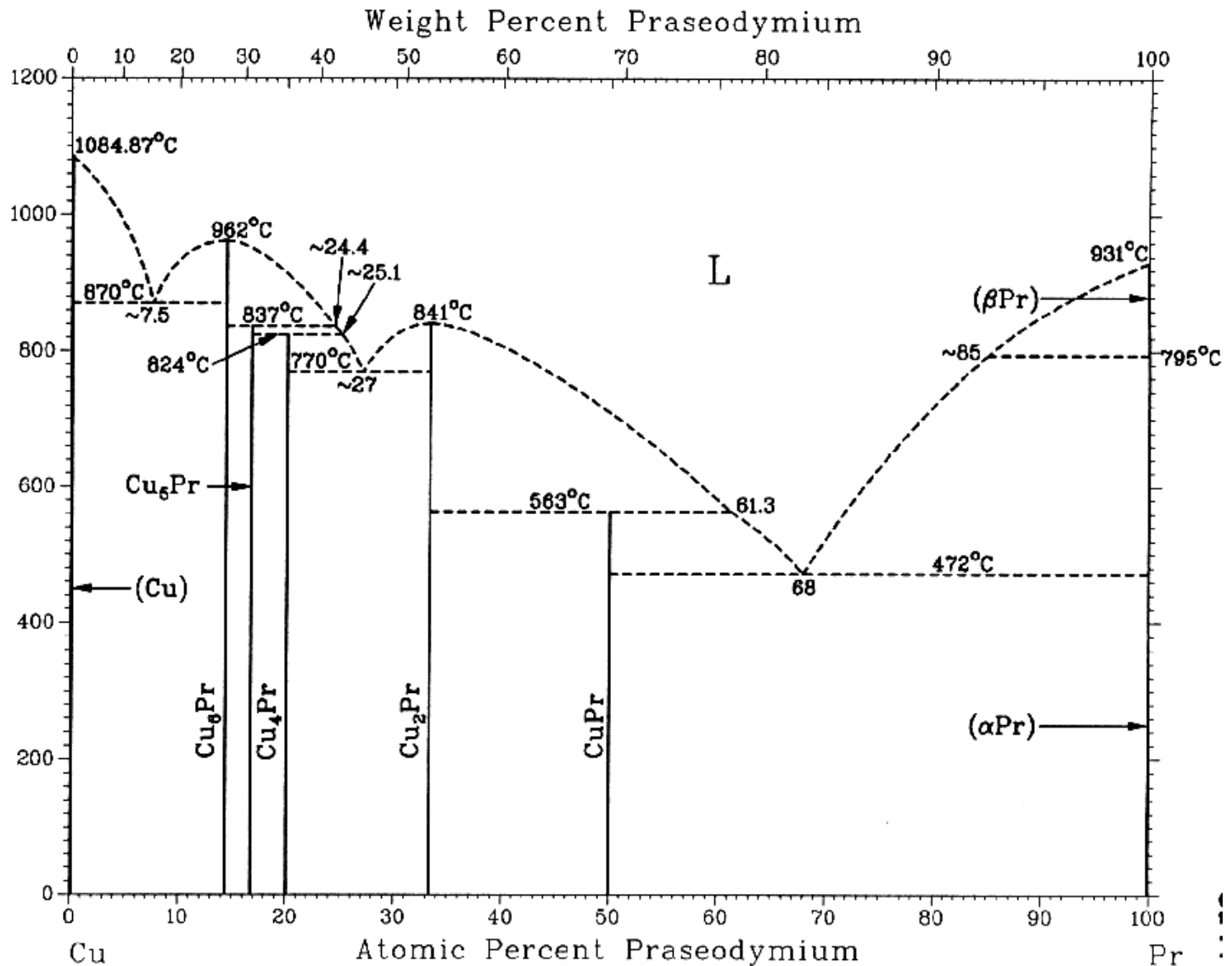


Diagrama Fe-C

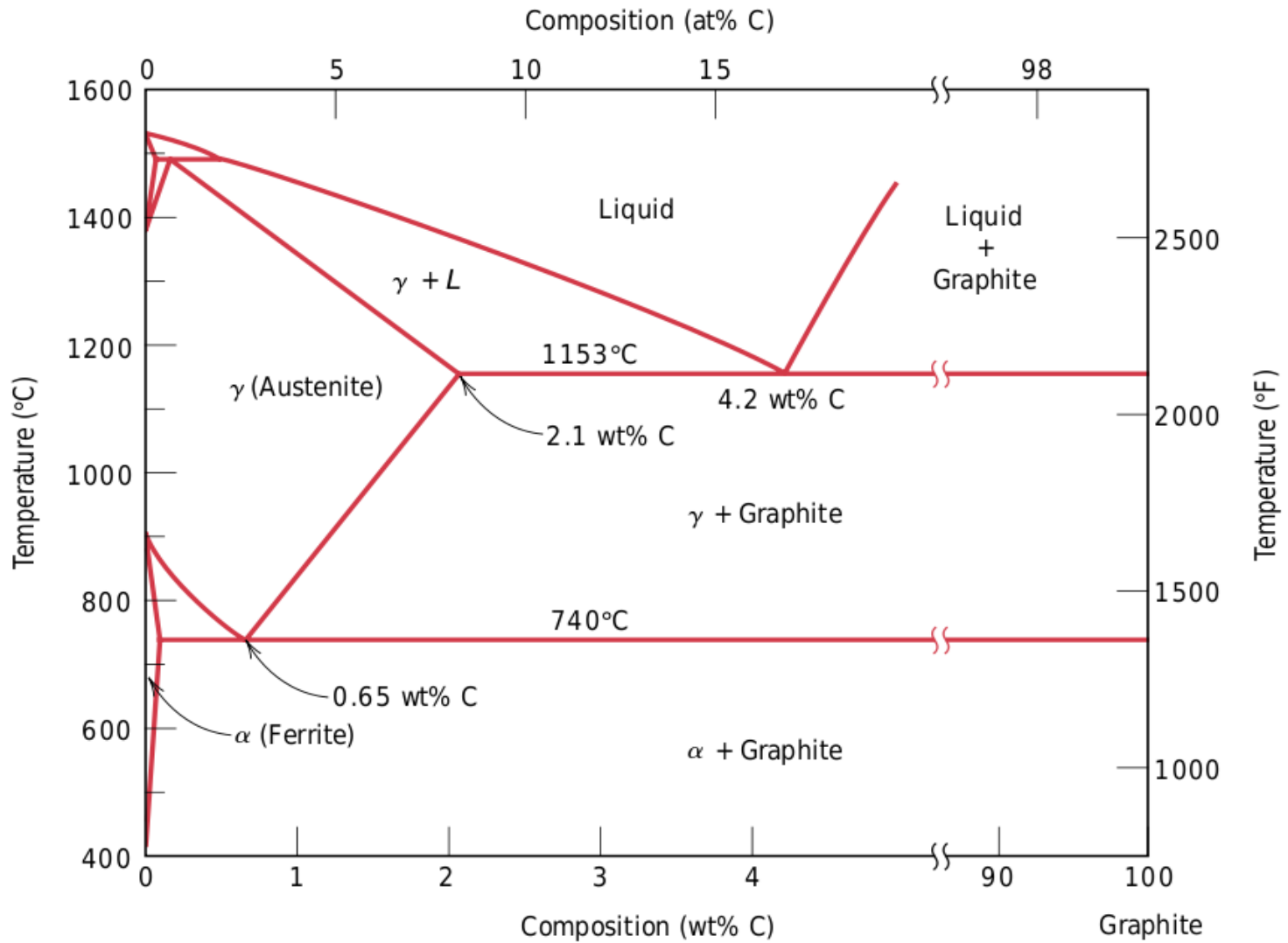
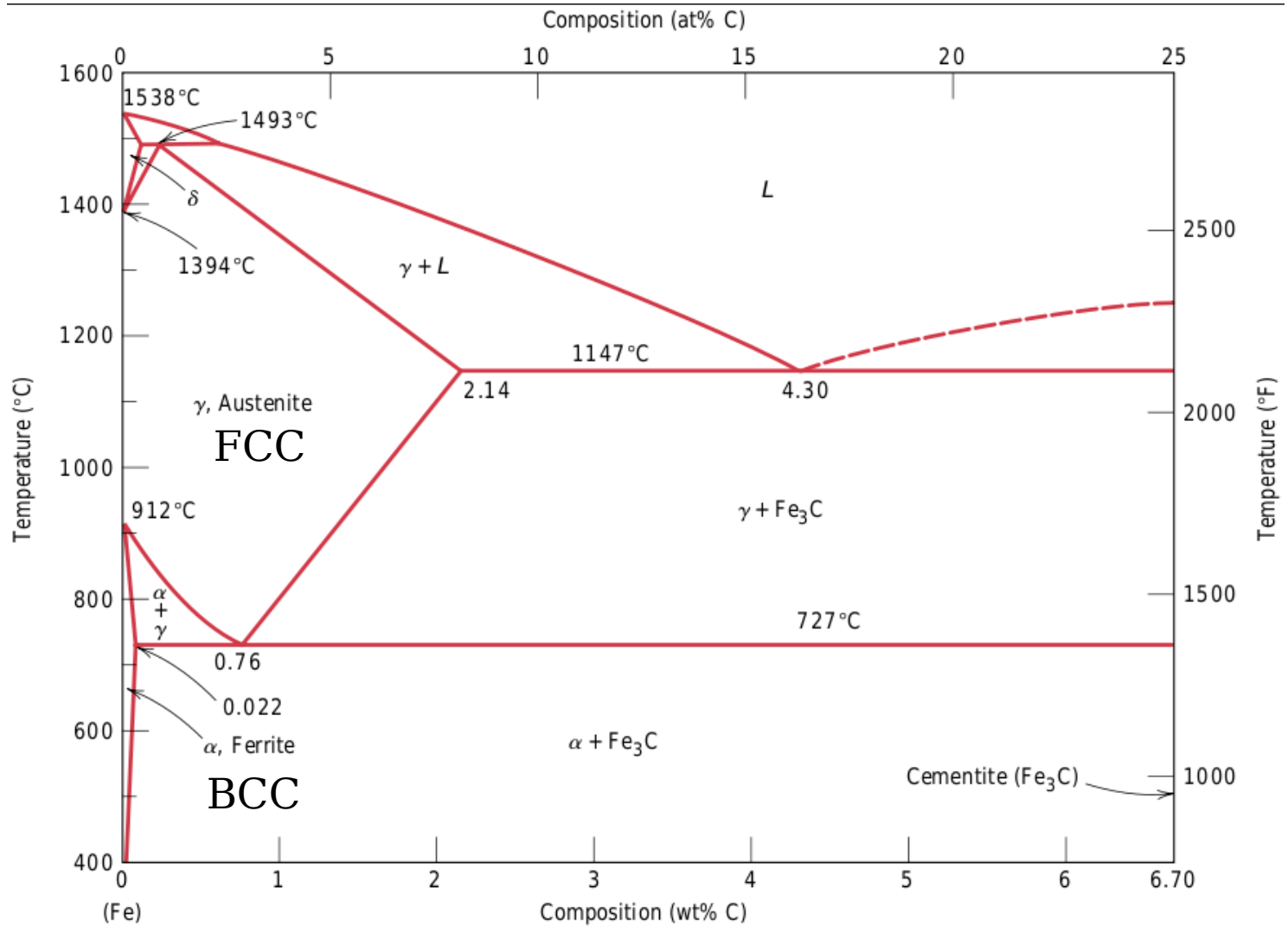
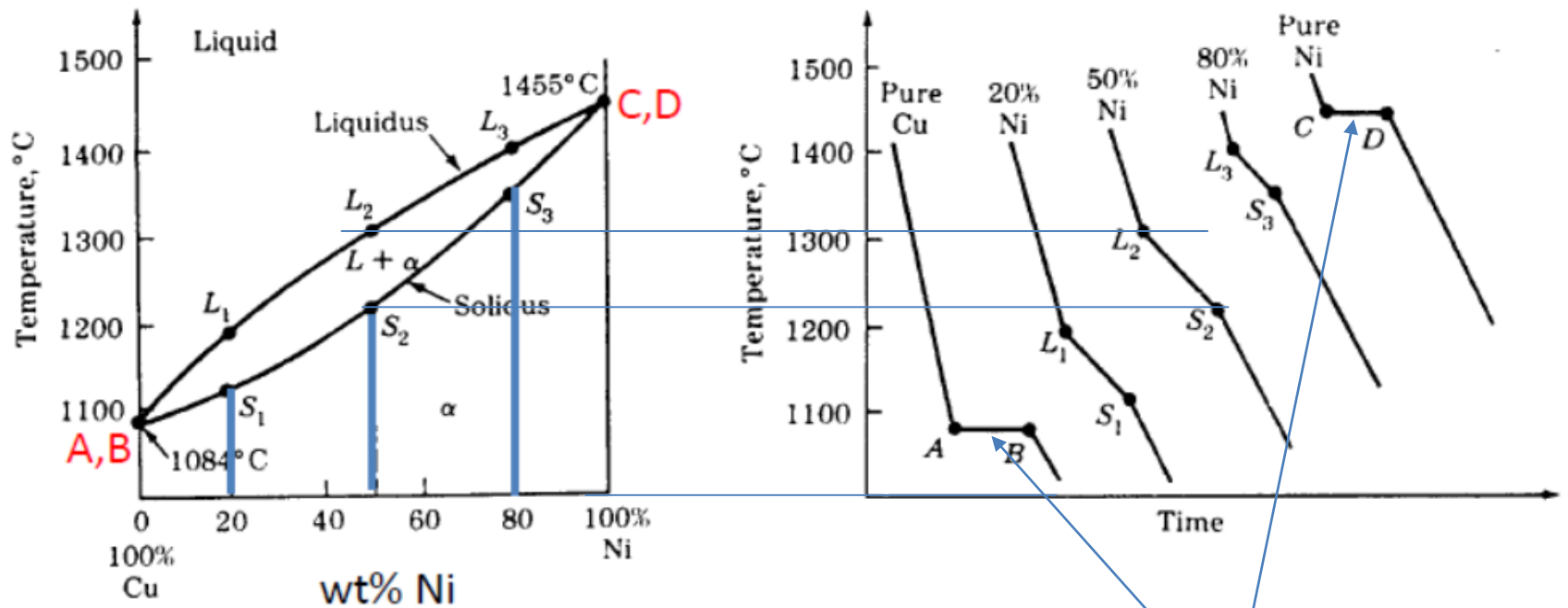


Diagrama Fe-Fe₃C



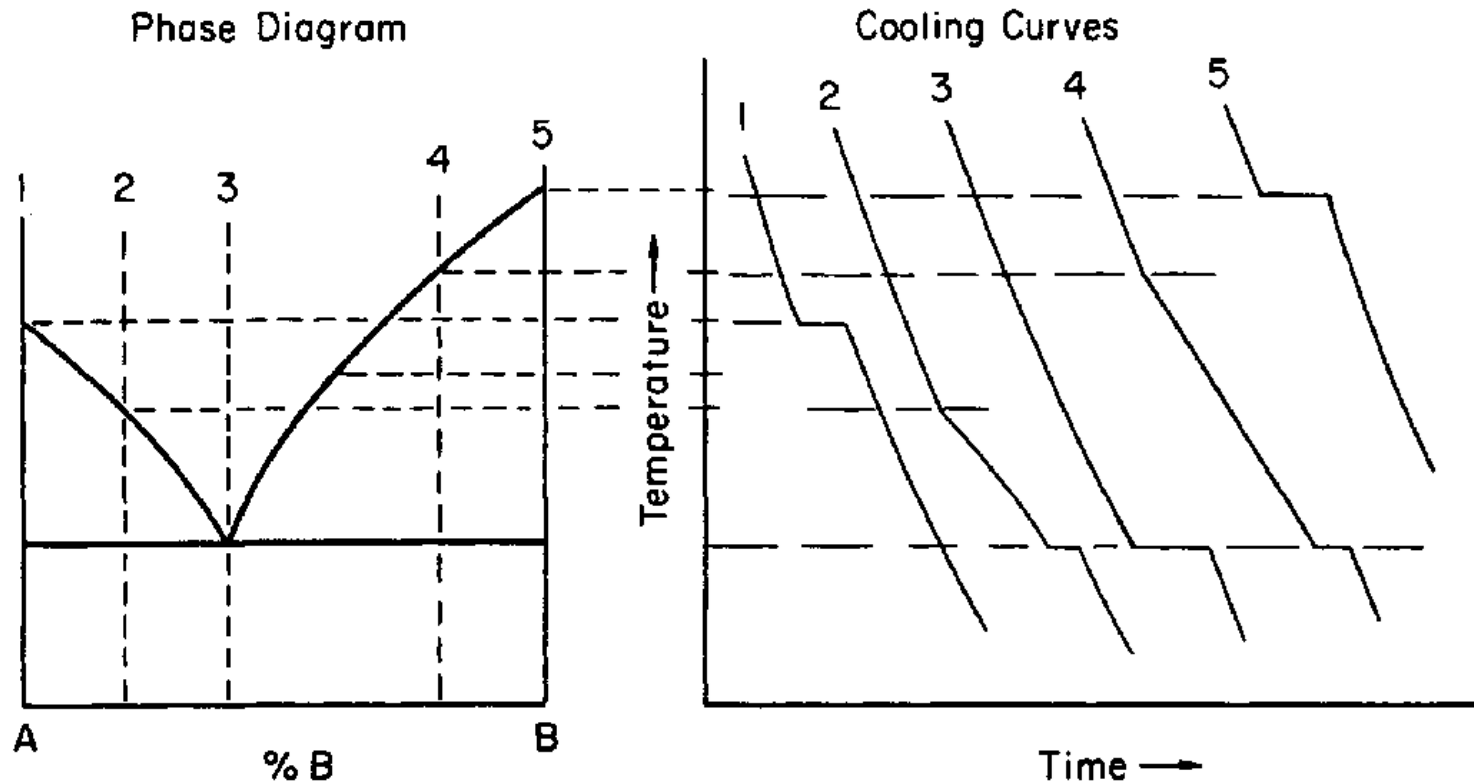
Determinació de diagrames de fase: corbes de refredament



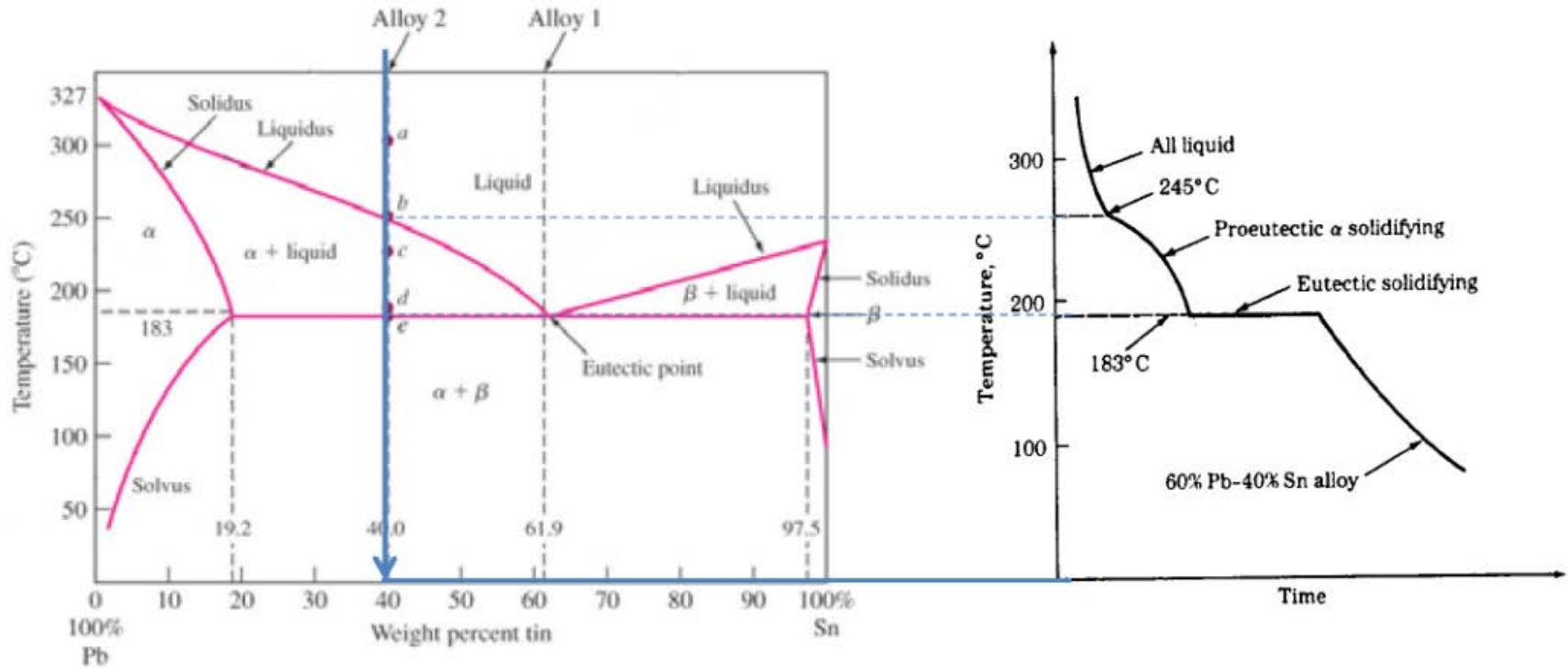
UN SOL COMPONENT: El punt de fusió és un punt invariant.

Corbes de refredament: sistema eutèctic

- Són un registre de la temperatura en funció del temps per a un procés de solidificació.
- Cada punt invariant (reacció isoterma) queda registrat com un tram horitzontal.
- Els pendents de cada tram són funció de la capacitat calorífica de les fases que hi intervenen.



Corbes de refredament: sistema eutèctic



* J. Nutting and R.G. Baker, 'Microstructure of metals', Institute of Metals, London, 1965, p. 19.

Mètodes d'anàlisi tèrmica: ATG, ATD

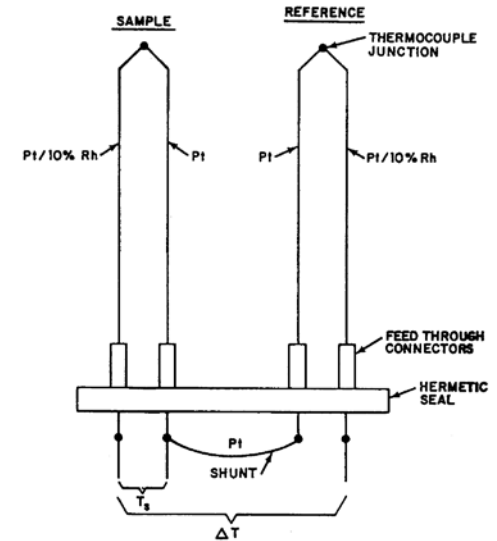
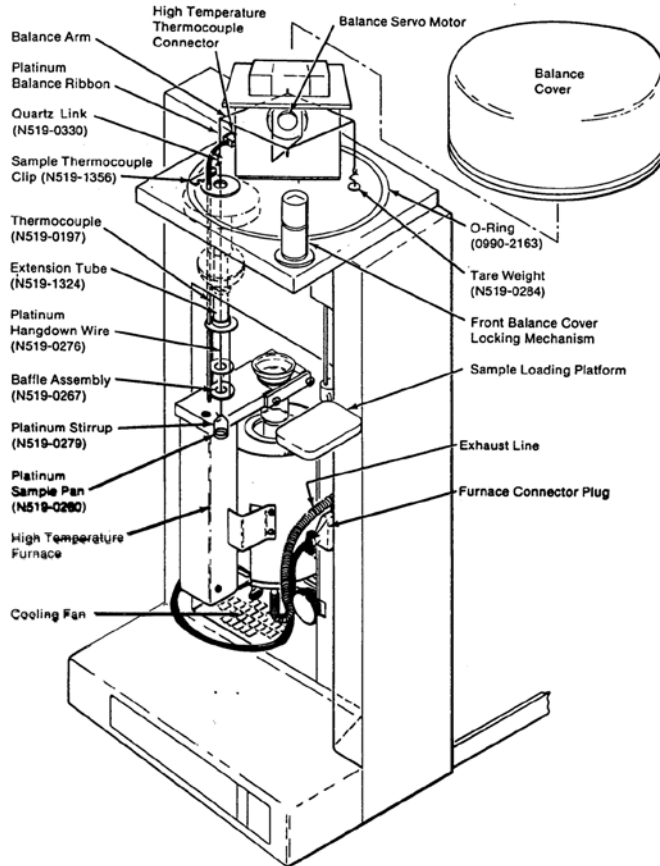
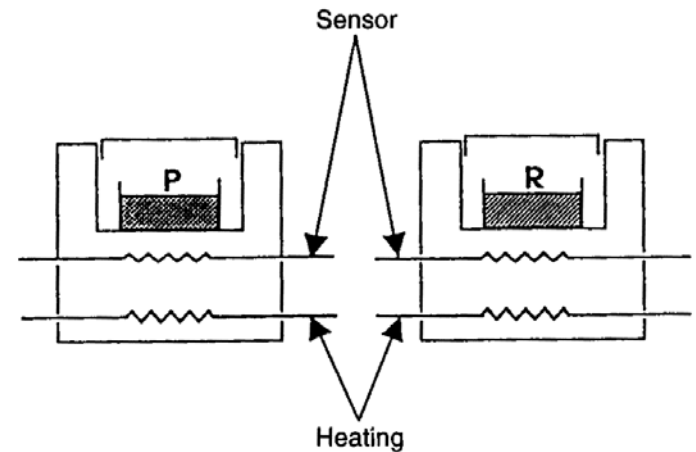


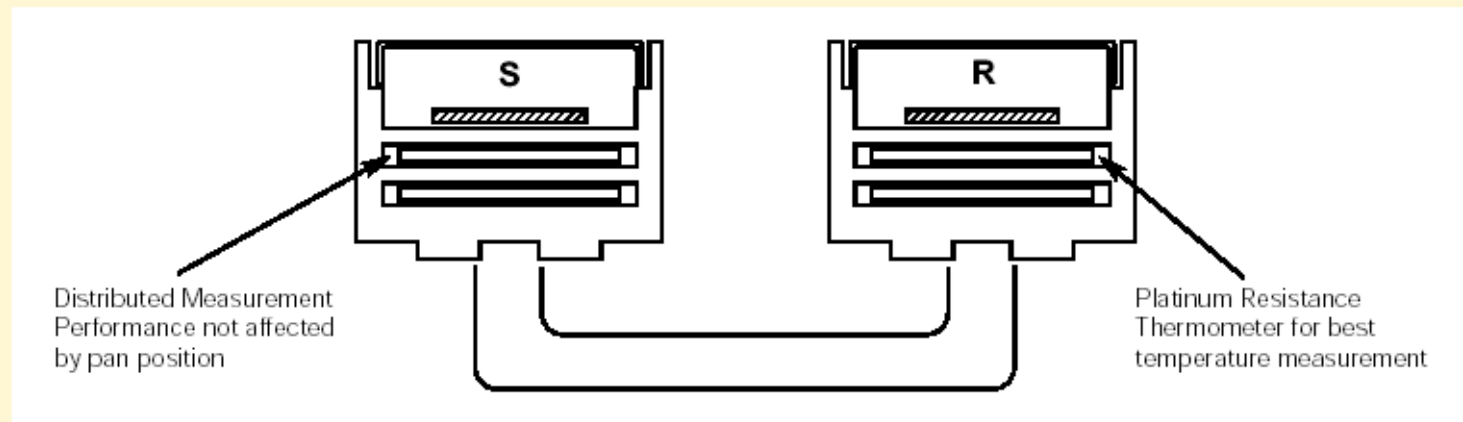
Figure 1-4. Thermocouple Construction



DSC

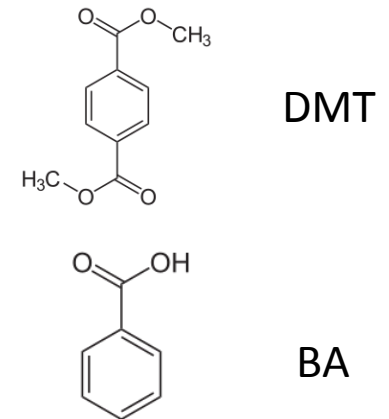
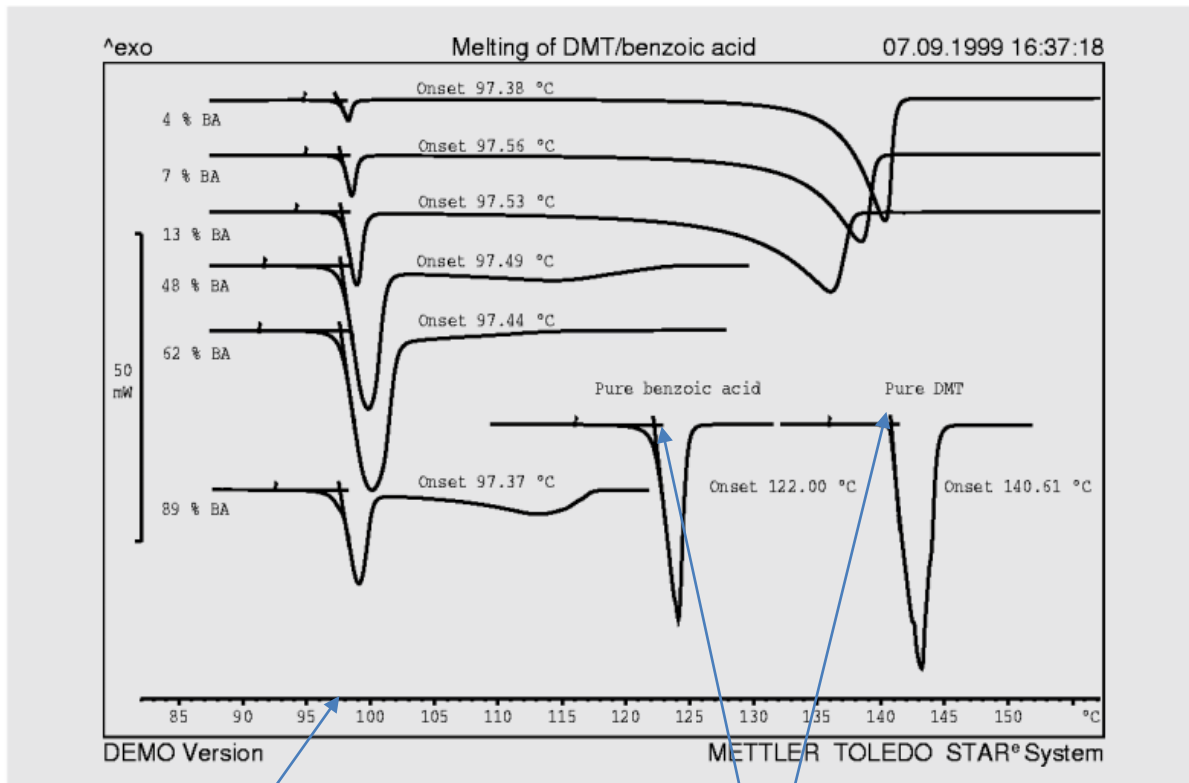
The Power-Compensation Principle

With power-compensation DSC, the sample and the reference material are placed in separate, self-contained calorimeters. When the temperature rises or falls in the sample material, power (energy) is applied to or removed from one or both calorimeters to compensate for the sample energy. As a result, the system is maintained at a "thermal null" state at all times. The amount of power required to maintain system equilibrium is directly proportional to the energy changes occurring in the sample. No complex heat flux equations are necessary with a power-compensation DSC because the system directly measures energy flow to and from the sample.



• Determinació experimental d'un diagrama binari

Exemple de determinació del diagrama dimetil-tereftalat – àcid benzoic



El pic eutèctic sempre apareix a la mateixa temperatura.
La superfície és proporcional a la “massa” que es fon a T_E .

Fig. 2. DSC curves of different mixtures of DMT and benzoic acid. The benzoic acid content is given in units of mole percent.

Eutèctic

Punts de fusió

• Entalpia del pic eutèctic

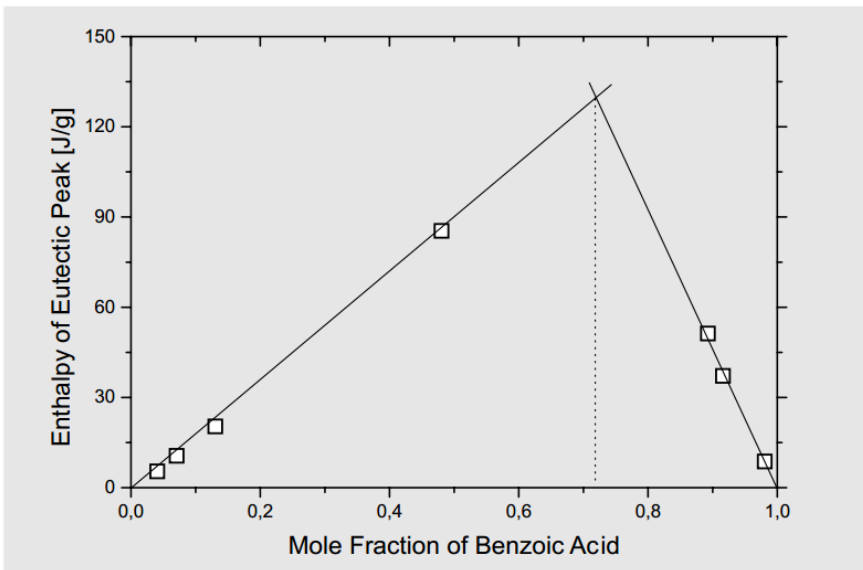


Fig. 3. Determination of the eutectic composition of DMT and benzoic acid.

La representació de l'entalpia de l'eutèctic en funció de la composició dóna amb molt bona precisió la posició de l'eutèctic.

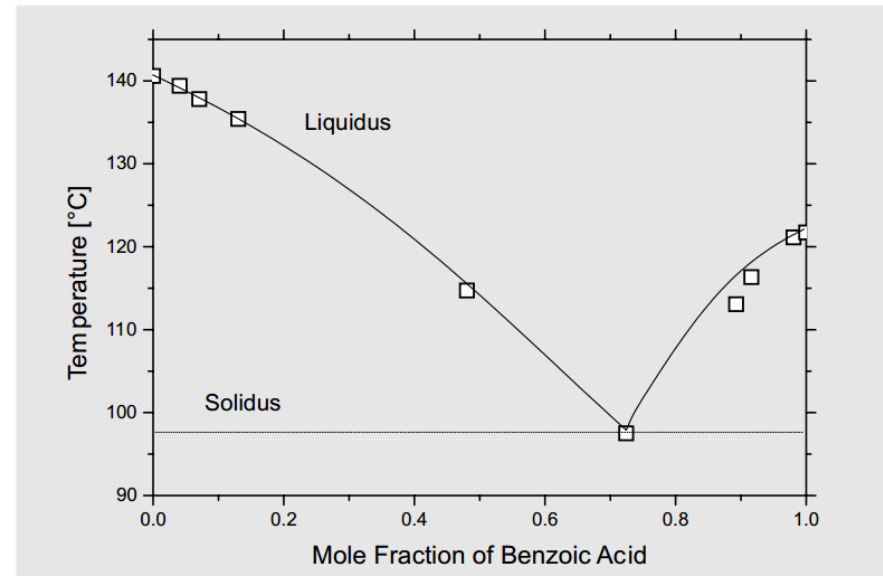


Fig. 4. Two-component phase diagram of DMT and benzoic acid.

• Diagrama Mg-Sb

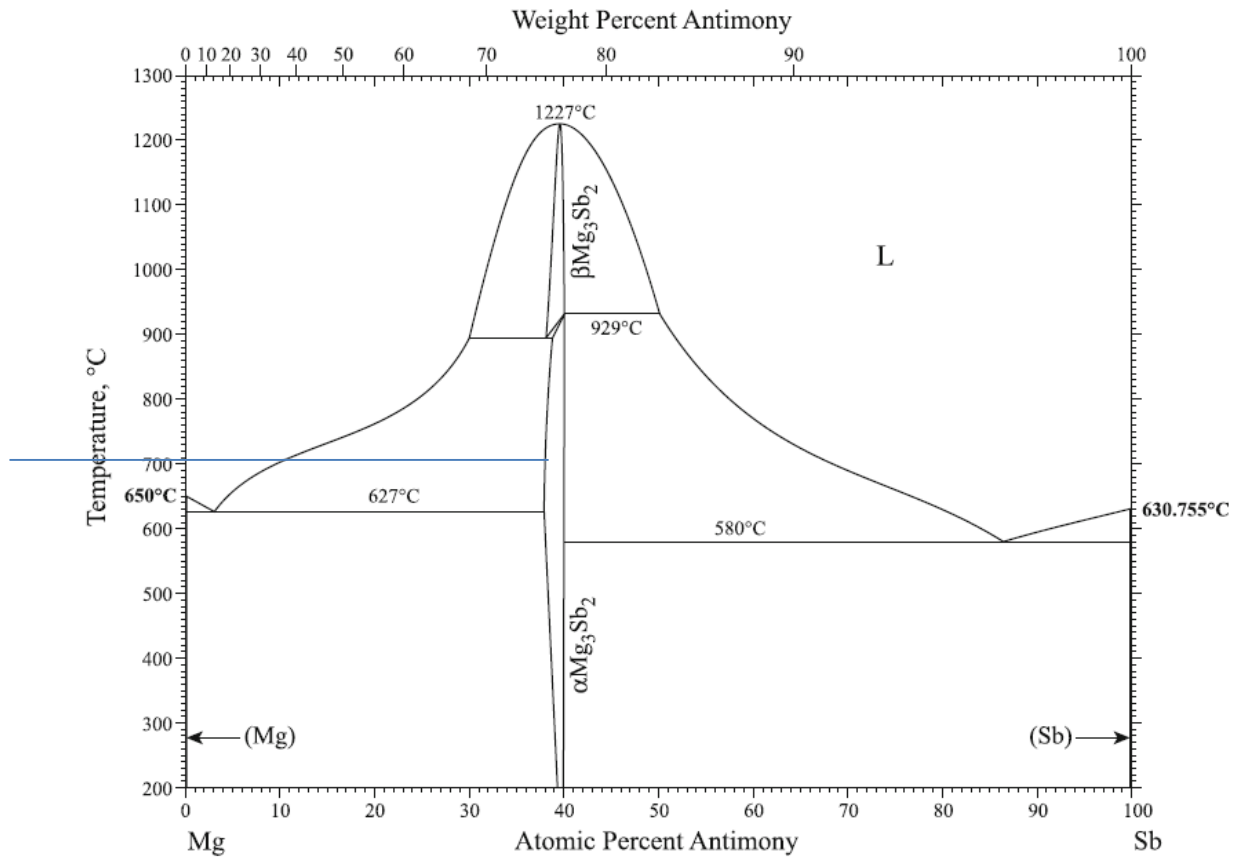
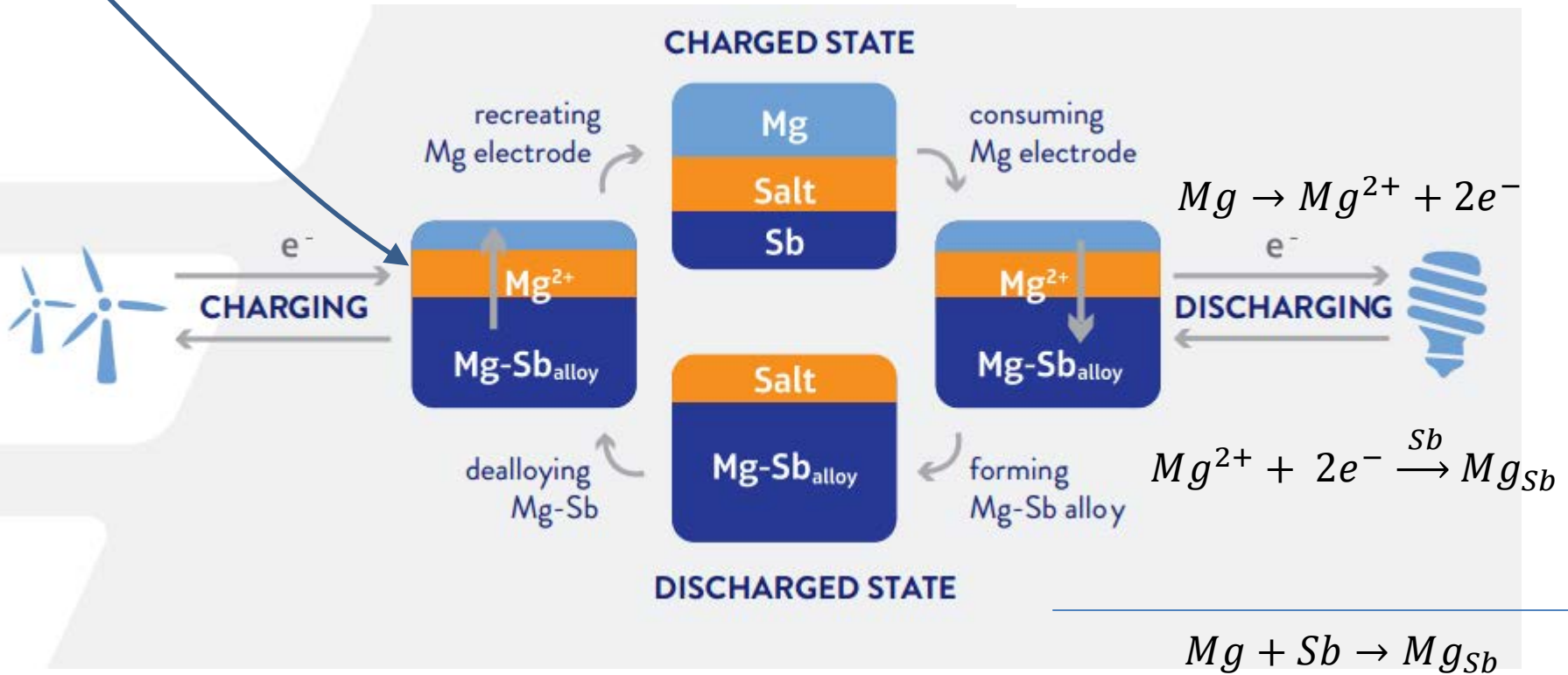


Fig. 1 Mg-Sb phase diagram

LIQUID METAL BATTERY

Salt = $MgCl_2 - KCl - NaCl$

$$E_{\text{cell}} = \frac{RT}{2F} \ln \left[\frac{a_{\text{Mg(in Sb)}}}{a_{\text{Mg}}} \right]$$



Magnesium–Antimony Liquid Metal Battery for Stationary Energy Storage

David J. Bradwell, Hojong Kim,* Aislinn H. C. Sirk,† and Donald R. Sadoway*. J. Am. Chem. Soc. 2012, 134, 1895–1897

Vegeu el vídeo de presentació de D. Sadoway (MIT):

http://www.ted.com/talks/donald_sadoway_the_missing_link_to_renewable_energy.html

Diagrames de fase i microestructura

Bibliografia i figures extretes de:
W.D. Callister, *Introducción a la Ciencia e Ingeniería de Materiales*

Tipus de reaccions de solidificació

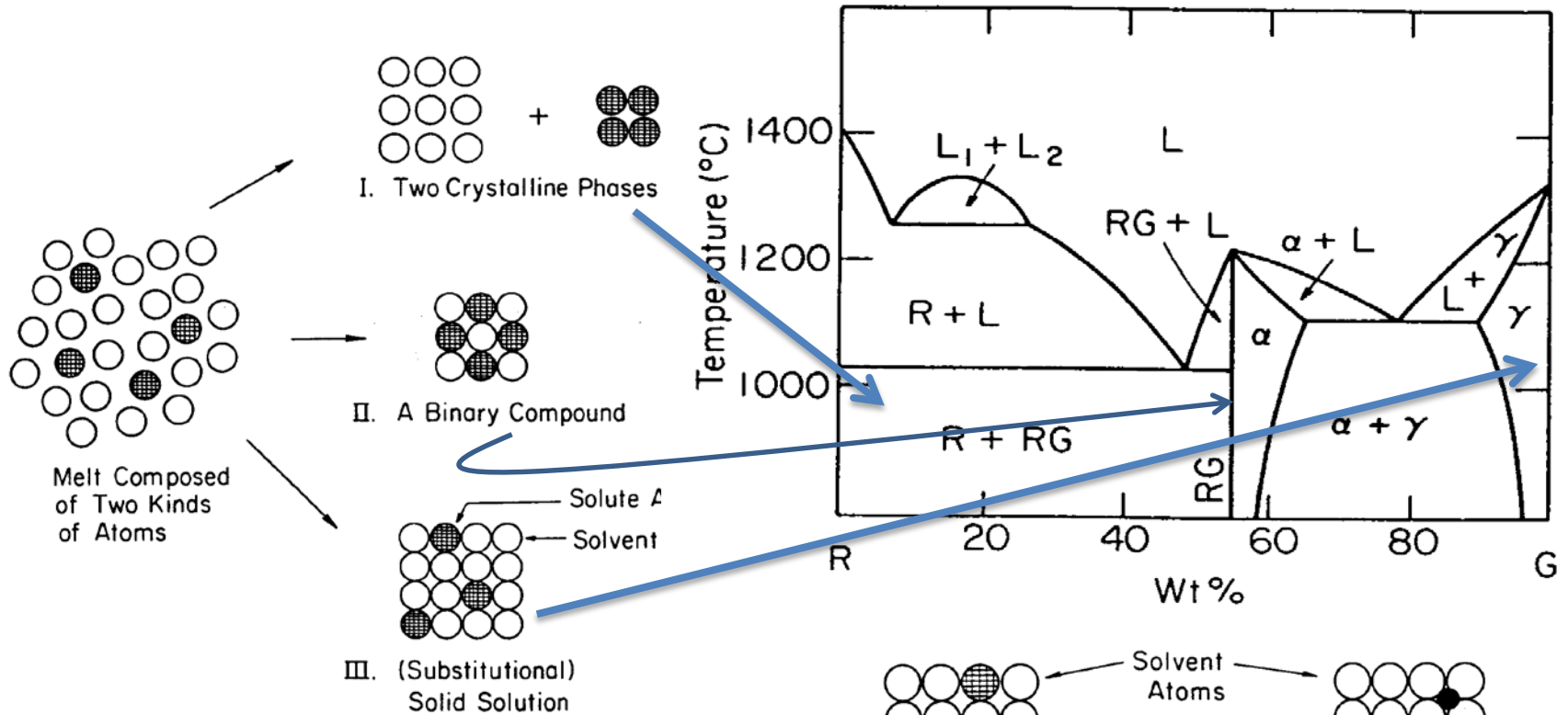


Fig. 3.19. Possible reactions during solidification of a melt.

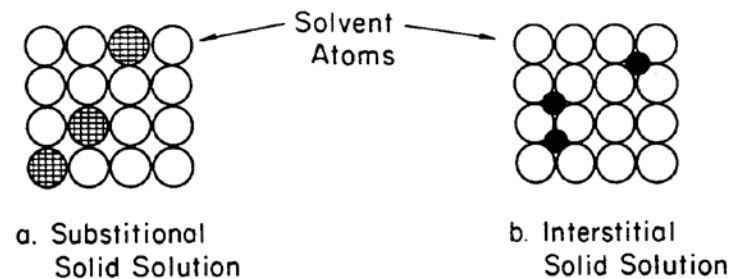
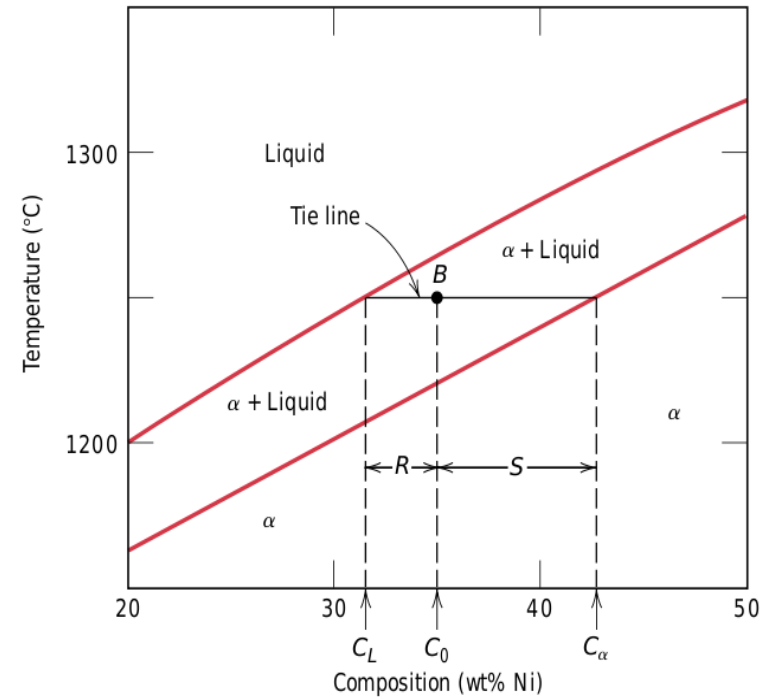
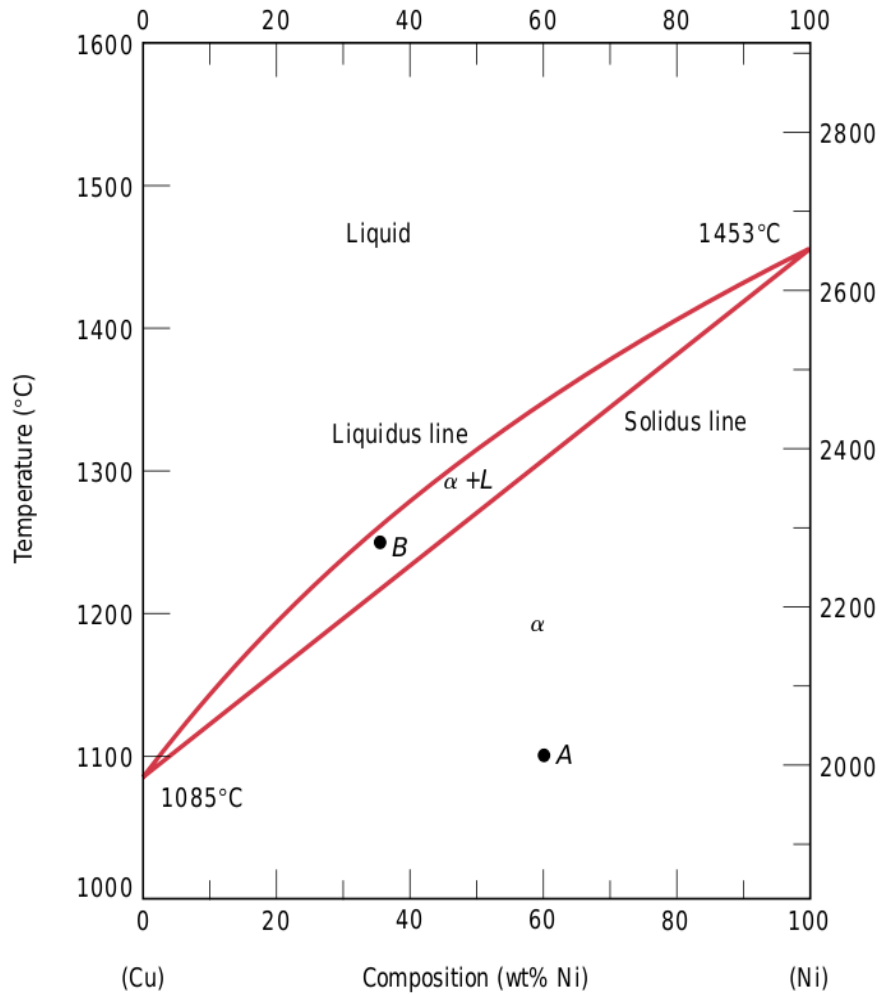
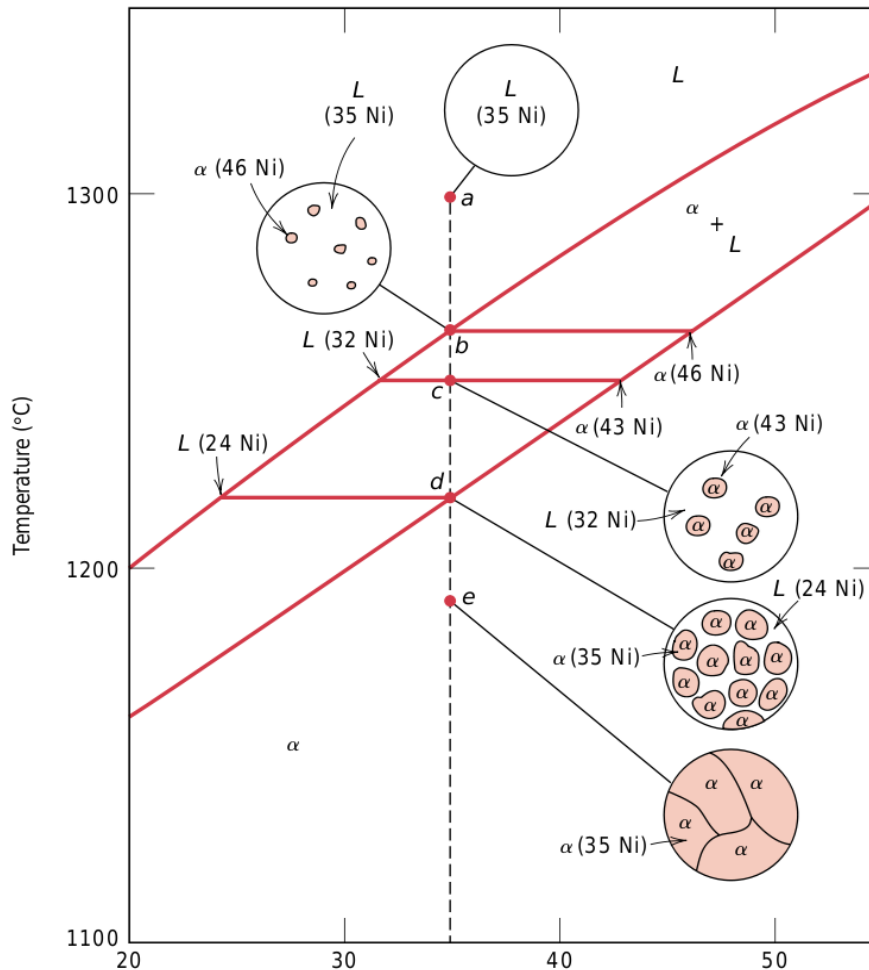


Fig. 3.20. Types of solid solution.

Diagrama Cu-Ni



Solidificació d'un aliatge homogeni en condicions termodinàmiques



Temperatura a:

- Líquid de composició 35% Ni

Temperatura b:

- Líquid de 35% Ni
- Gòrmens d'aliatge de 46% Ni 64% Cu

Temperatura c:

- Líquid de 32% Ni
- Aliatge de 43% Ni

Temperatura d:

- Vestigis de líquid de 24% Ni
- Aliatge de 35% Ni

Temperatura e:

- Aliatge de 35% Ni

Condicions de reals de refredament

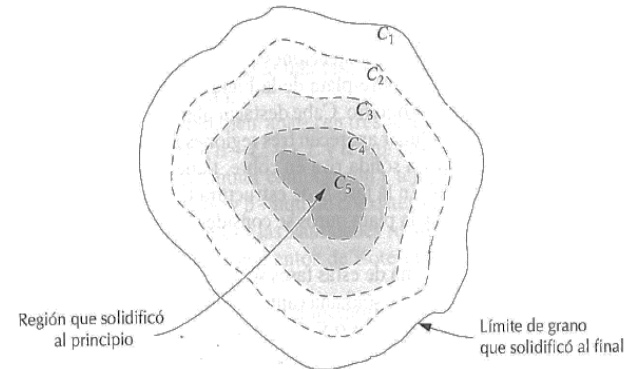
En condicions reals de refredament, la difusió de Cu en Ni no es produeix de manera homogènia.

Al principi solidifica el component de punt de fusió més alt i a mesura que avança la solidificació el de menor p. f.

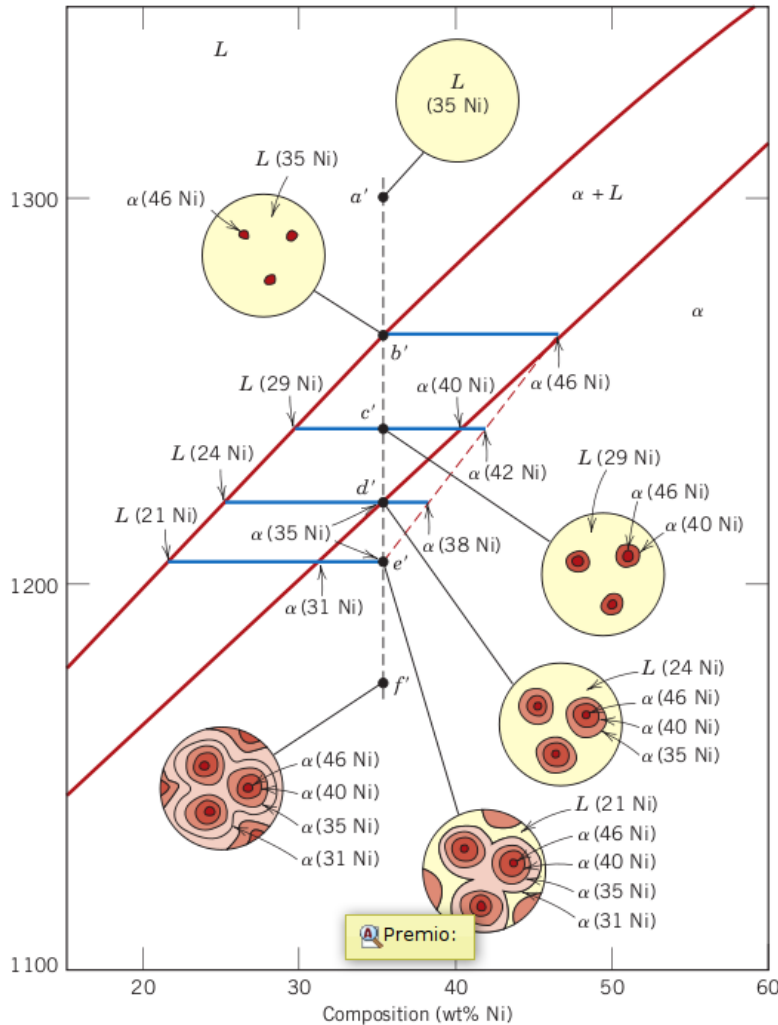
La velocitat de difusió en estat sòlid és baixa i disminueix més en baixar la temperatura.

Els grans d'un aliatge refredat ràpidament no són homogènis en composició sinó que tenen un gradient de concentració.

Al centre són més rics en el component de p.f. més alt.



“Diagrames de fase” en condicions de no-equilibri



En condicions de no-equilibri es produeix una segregació de fases.

La representació d'aquestes condicions en un diagrama no és “termodinàmicament” correcta.

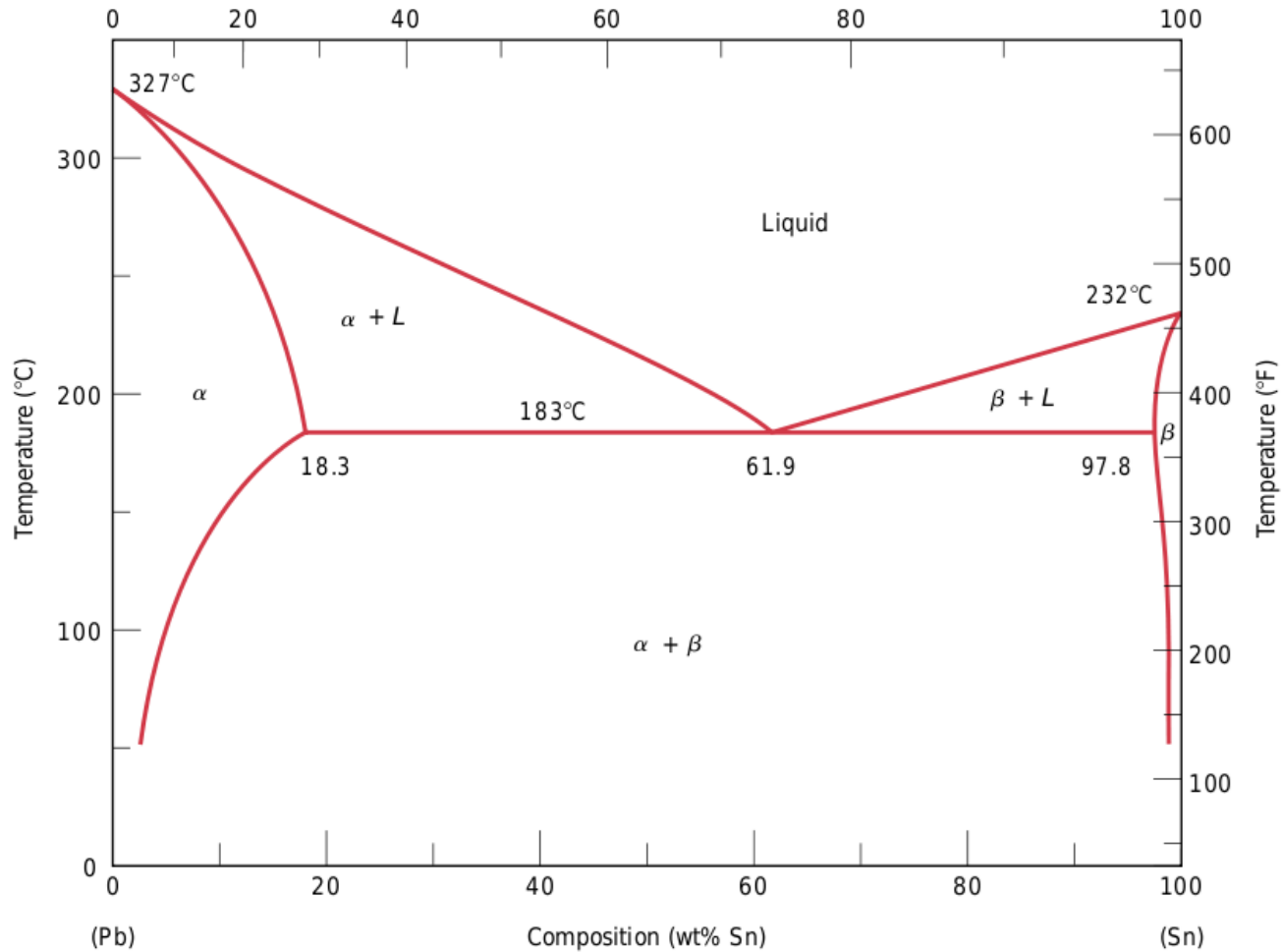
En el punt c' solidifica una fase α de composició 40% en Ni sobre el nucli inicial (46% en Ni). La composició mitjana de cada partícula serà entre 40 i 46% (per exemple 42%). Aquest valor es representa sobre la línia addicional de traços.

La quantitat de líquid és major que la que correspon a la situació d'equilibri (regla de la palanca aplicada sobre la línia de traços).

Observeu que el líquid sempre manté la seua composició “teòrica” atès que la difusió és “instantània”.

A mesura que ens allunyem de les condicions d'equilibri (velocitat de refredament més ràpida) la línia de traços s'aparta més de la teòrica.

Solidificació d'eutèctics: Sistema Pb-Sn



El sistema Pb-Sn presenta un eutèctic per a una composició de 61,9% de Sn ($T_e = 183^\circ\text{C}$)

El Pb és capaç de dissoldre fins a un 18% de Sn, mentre que el Sn sols dissol un 2,2% de Pb.

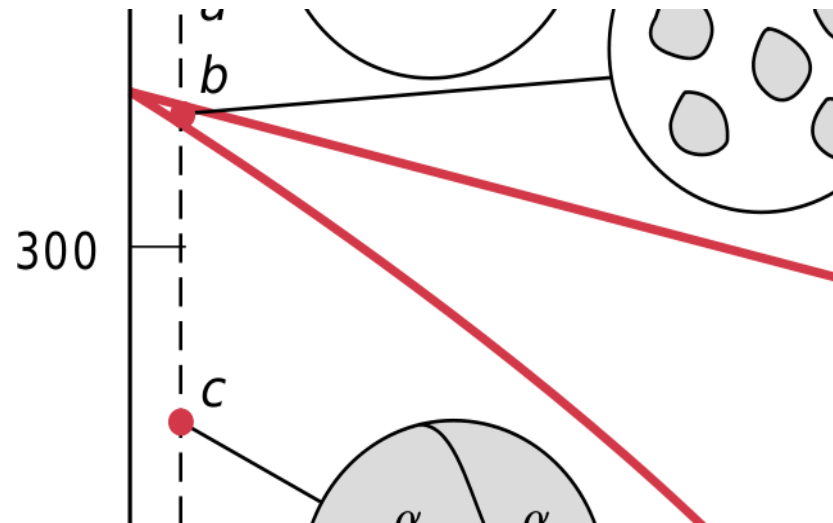
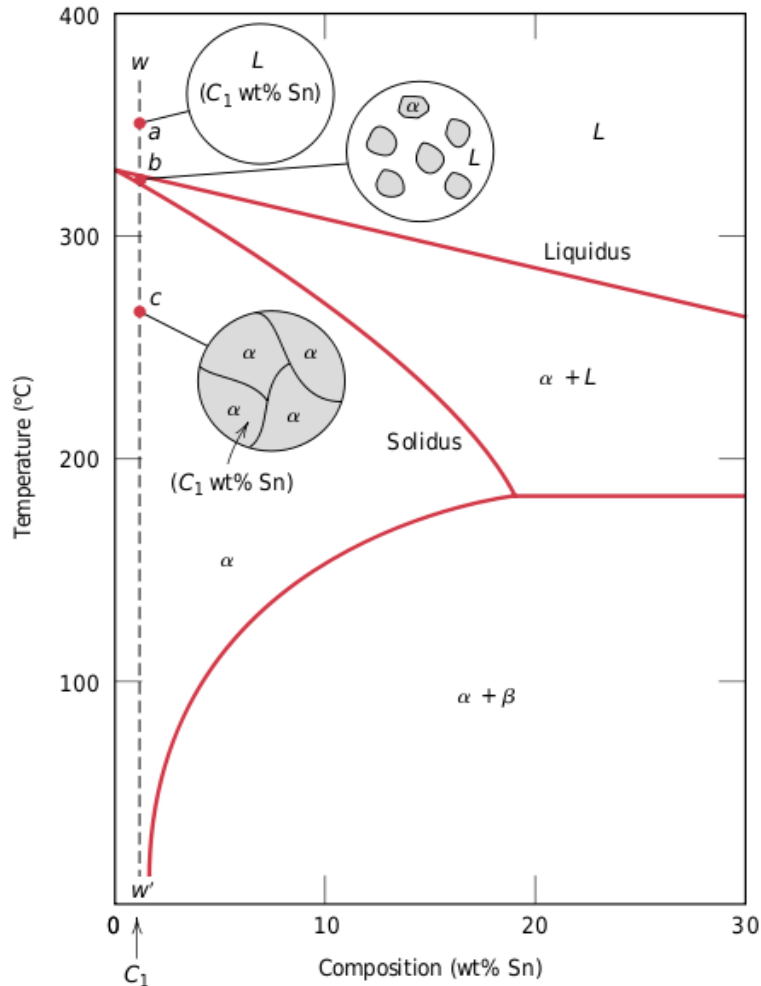
Microestructures eutèctiques, sistema Pb-Sn

Temperatura a:

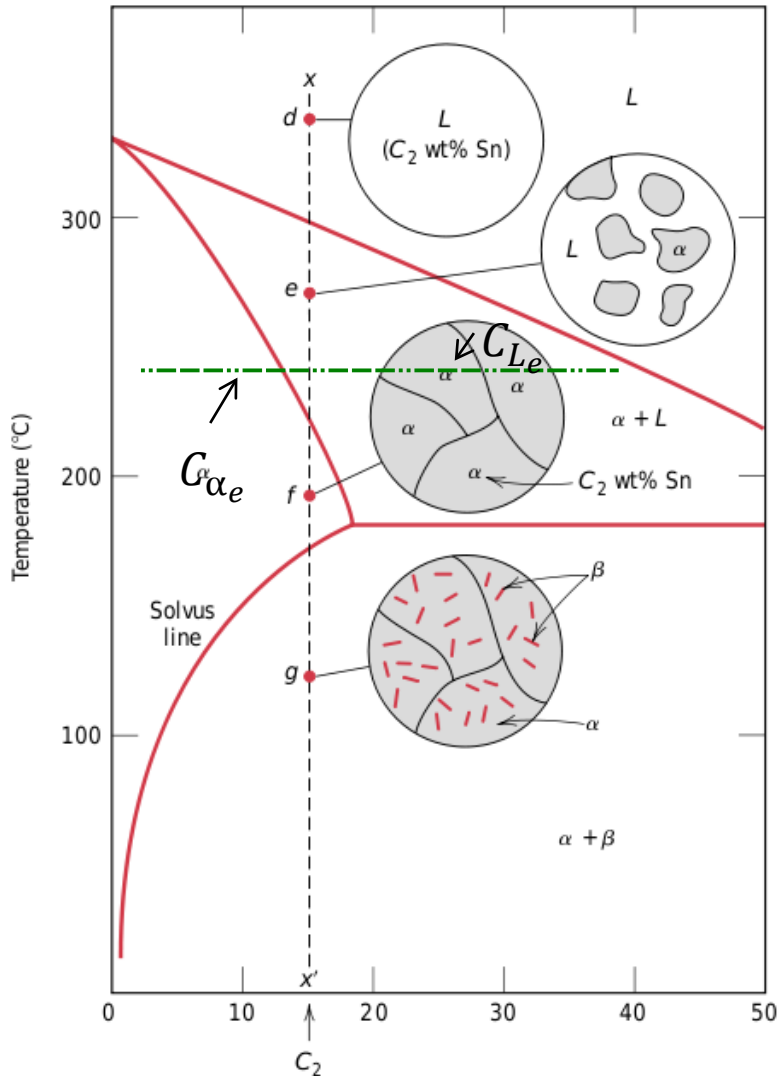
- Líquid de composició C_1 en Sn.

- Temperatura b: La solidificació es produeix de manera quasi instantània.

- Temperatura c: Es forma la dissolució sòlida " α " de composició C_1 .



Microestructures eutèctiques, sistema Pb-Sn



Amb una composició C_2 :

Temperatura d:

- Líquid C_2

Temperatura e:

- Fase α de composició C_{L_e}
- Líquid de composició C_{L_e} en Sn

Temperatura f:

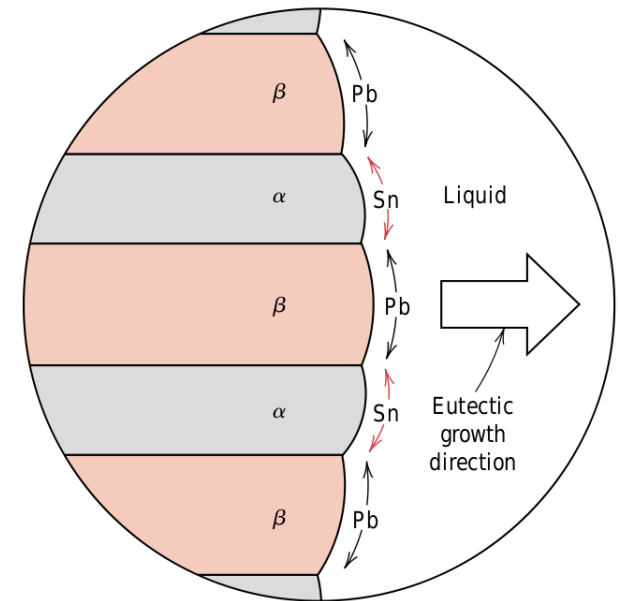
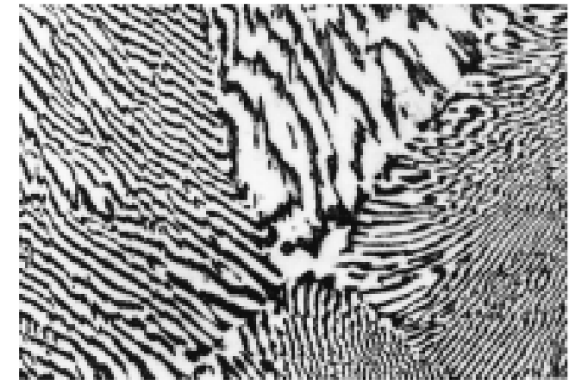
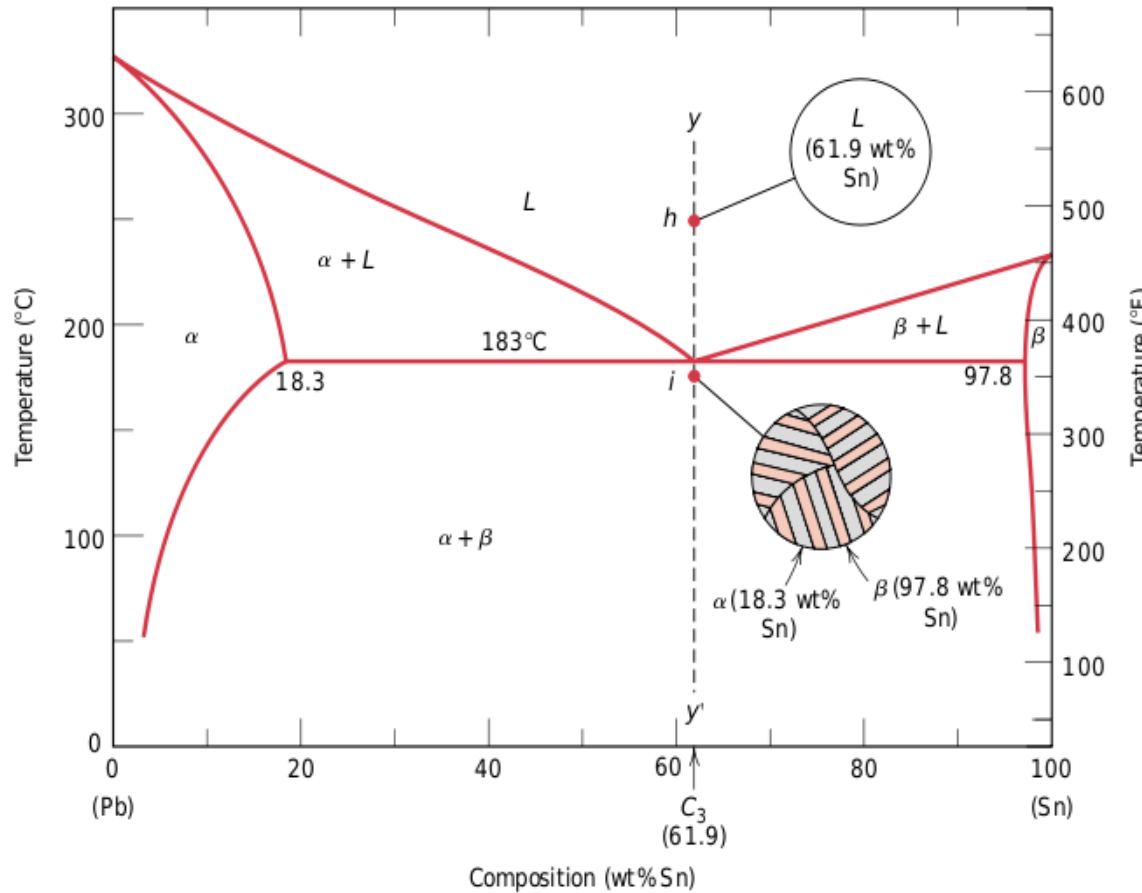
- Fase α de composició C_x

Temperatura g:

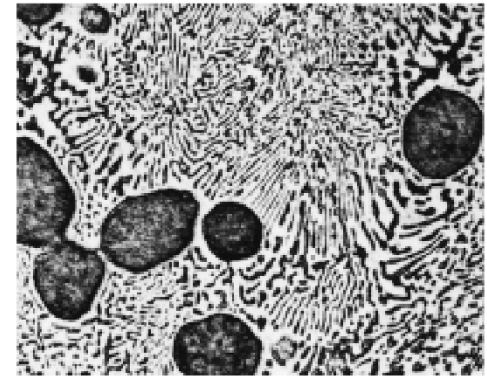
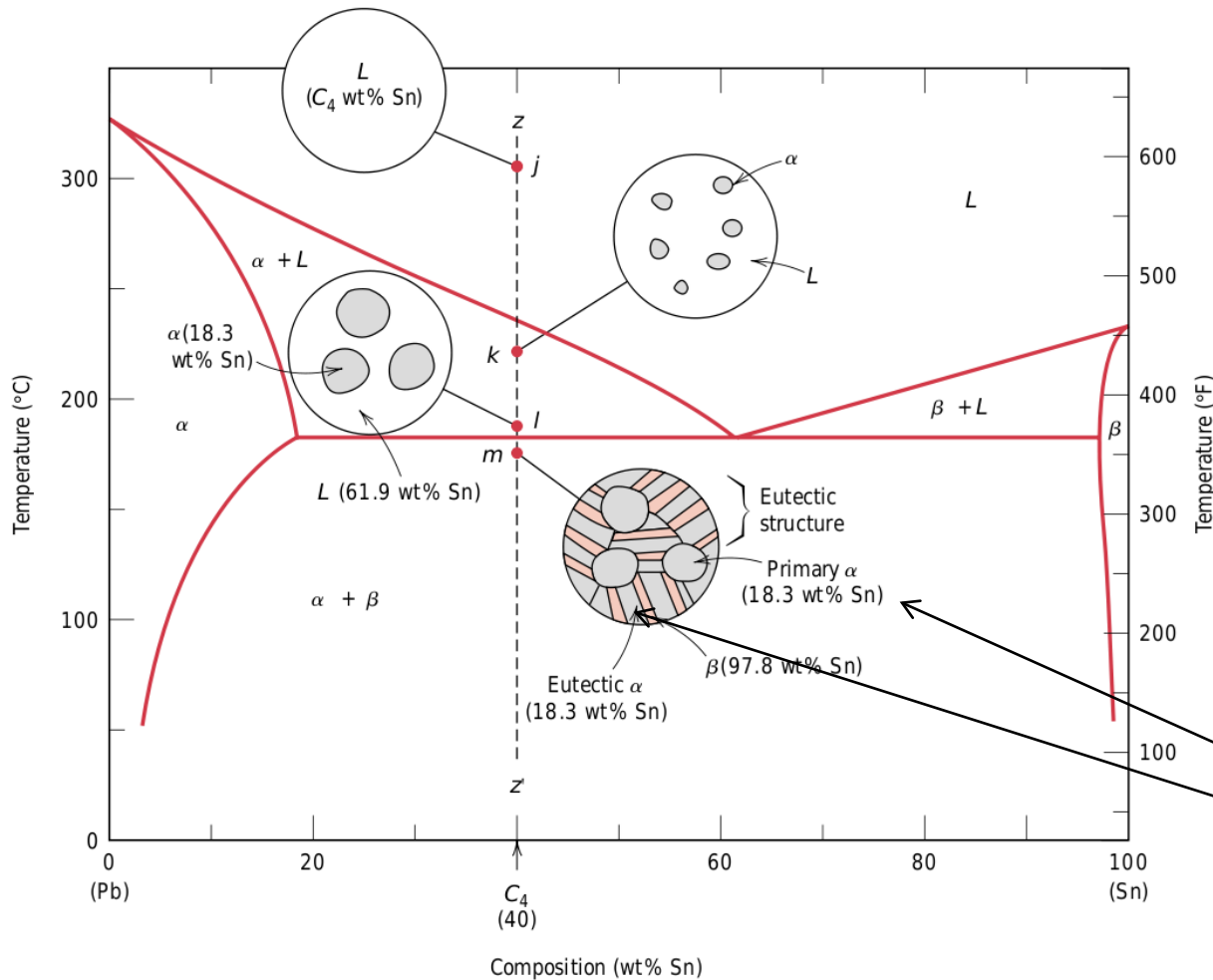
- Fase α de composició C_{α_g}
- Fase β de composició C_{β_g}
- Fora de l'equilibri les composicions són més riques en fase α .

fase α

Cristal·lització d'eutèctics



Cristal·lització de proeutèctics

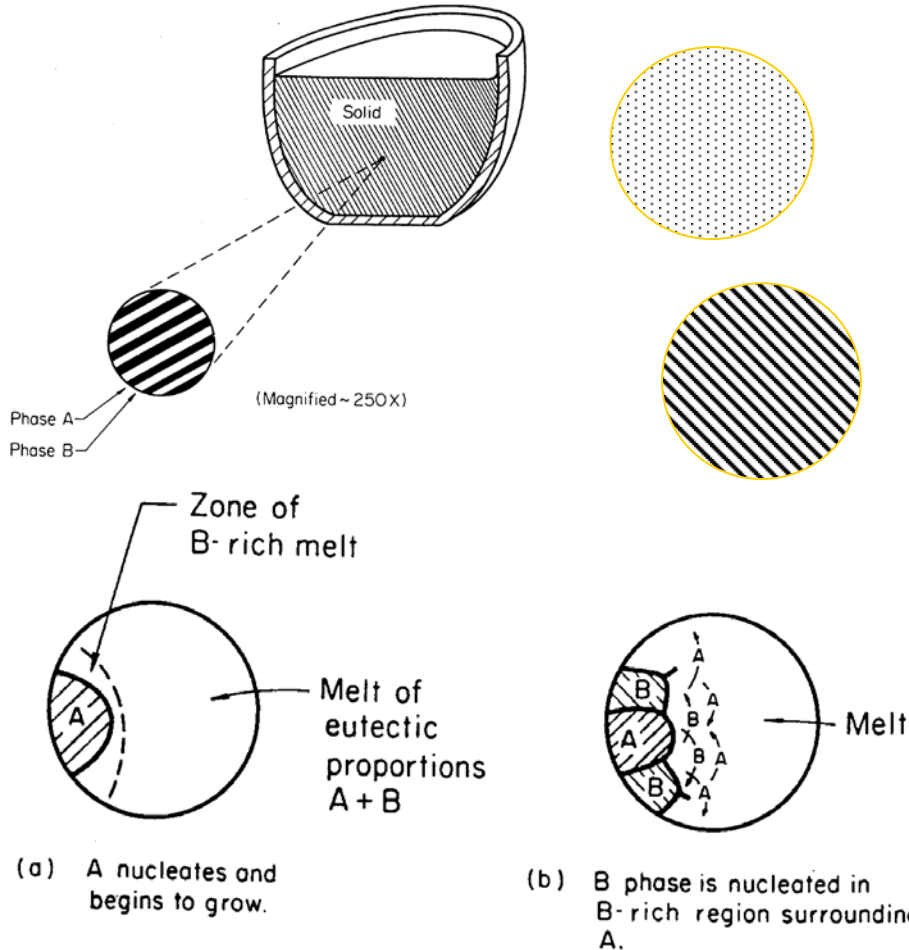


Proeutèctic: composició que intercepta la línia eutèctica.

En les fases α formades distingim entre:

- fase α primària
- fase α eutèctica

Cristal·lització d'eutèctics

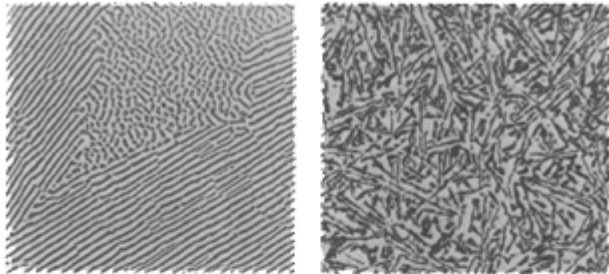


- El control de les condicions de cristal·lització d'eutèctics permet obtenir materials amb microestructures molt particulars que poden tenir propietats interessants (mecàniques, elèctriques, etc.).

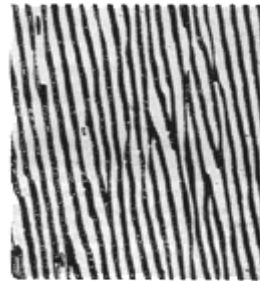
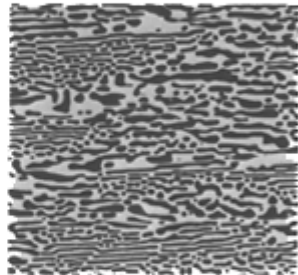
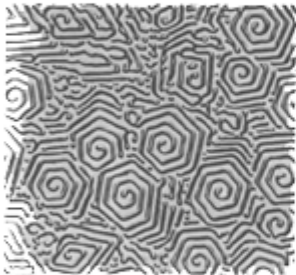
- Es tracta de modificar les condicions de solidificació que afecten la cinètica dels processos de nucleació i creixement d'ambdues fases i per tant, no s'altera l'aspecte del diagrama de fases.

- Depenent de la composició relativa de A i B en l'eutèctic i les condicions de refredament es poden obtenir textures i morfologies diferents.

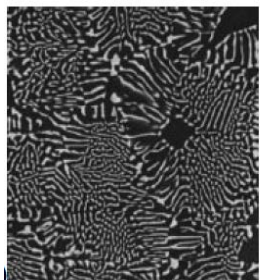
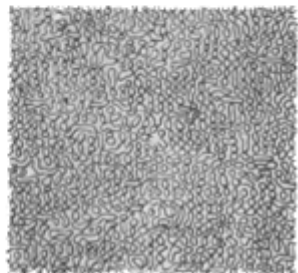
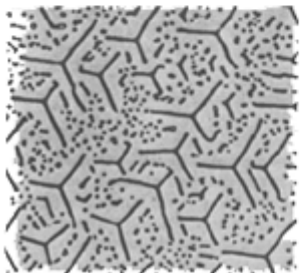
Microestructures eutèctiques



Entenem per microestructura la morfologia de les diferents fases que formen un sistema sòlid i la seua disposició relativa.



La microestructura determina en gran manera les propietats dels sòlids.



(b)

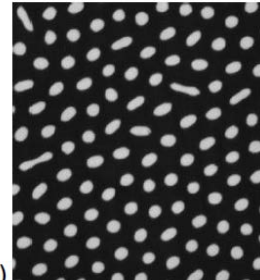
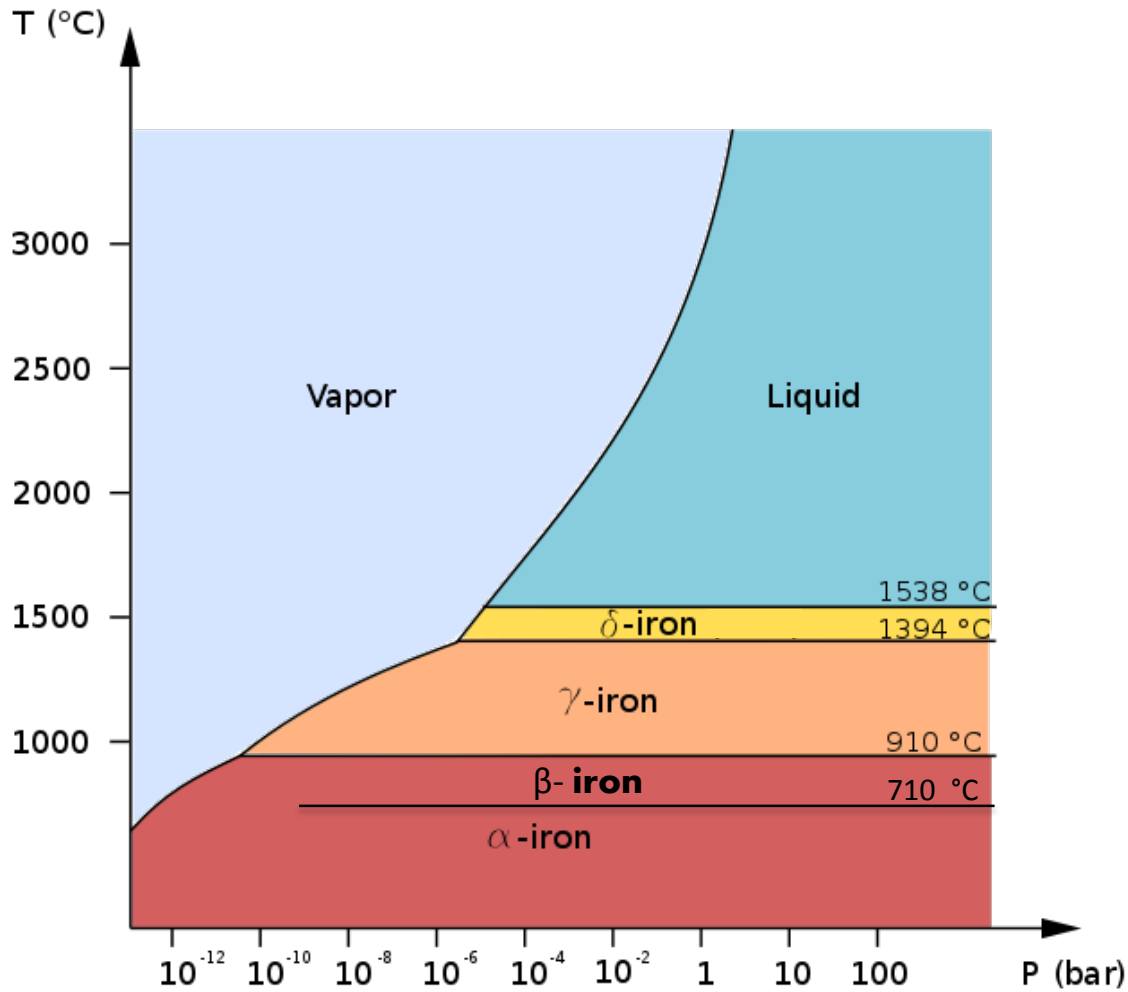
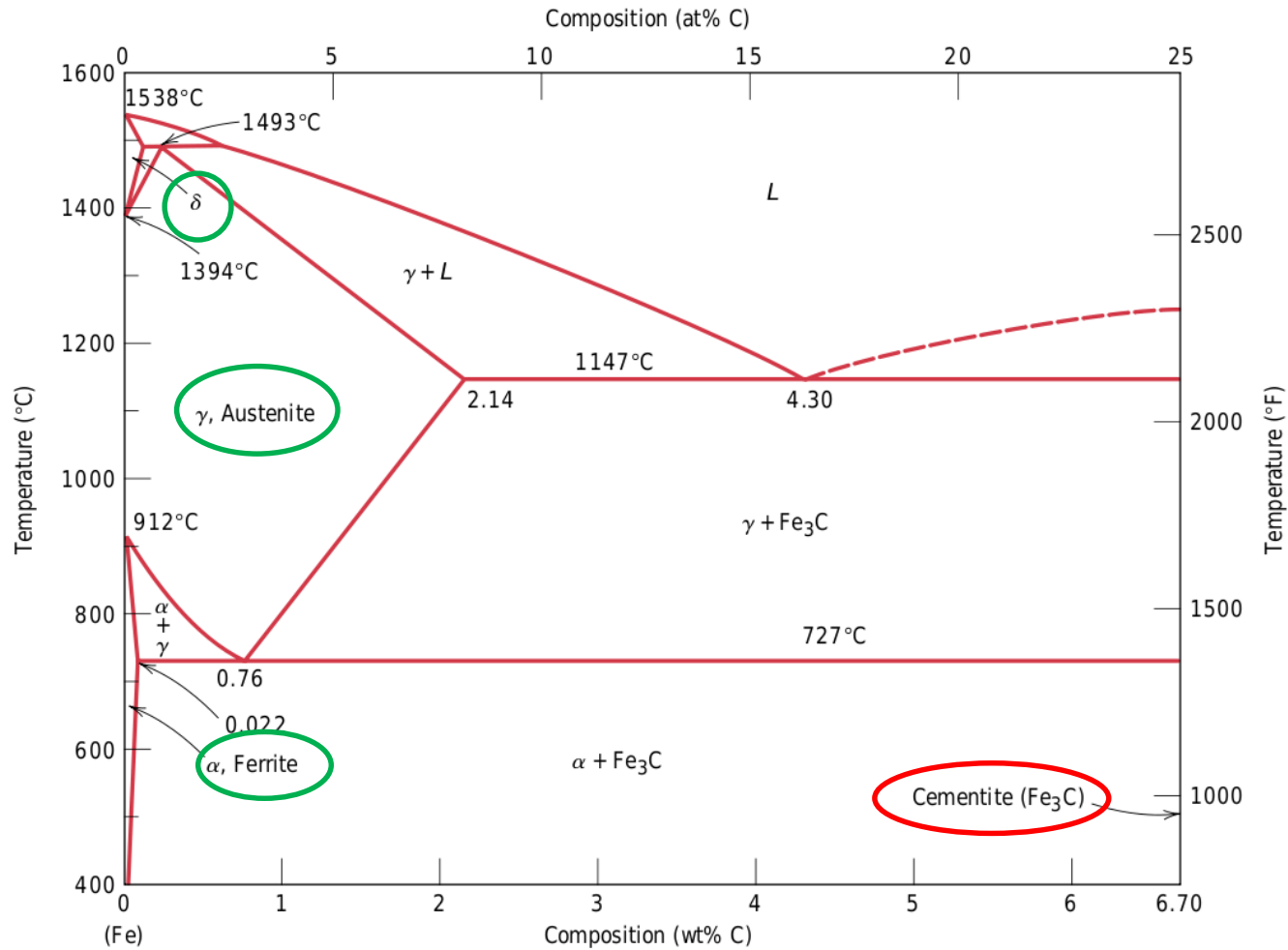


Diagrama de fases del Fe



- α - BCC ferromagnètic
- β - BCC paramagnètic
- γ - FCC
- δ - BCC

Fases estables en el diagrama Fe-Fe₃C



Ferrita i austenita

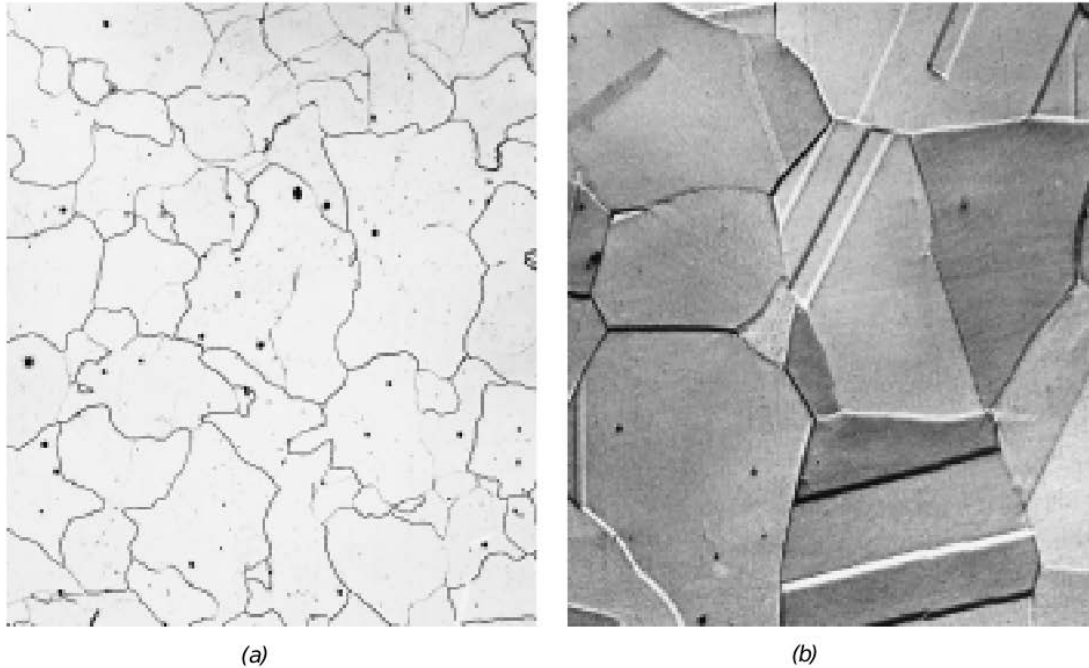
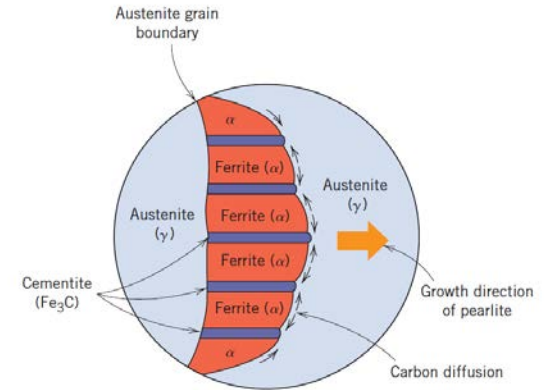
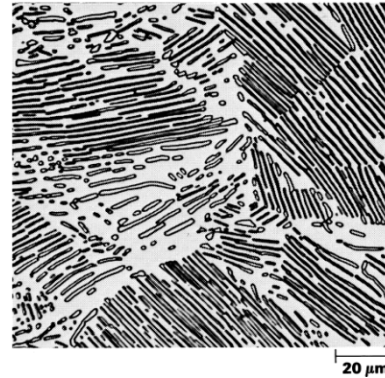
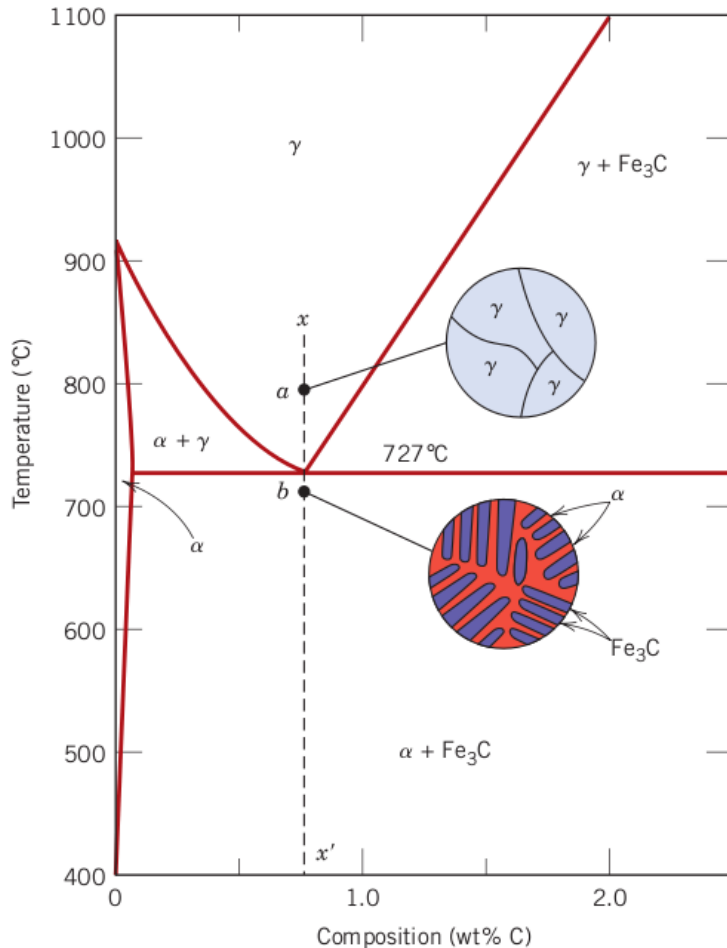


FIGURE 10.27 Photomicrographs of (a) α ferrite (90 \times) and (b) austenite (325 \times). (Copyright 1971 by United States Steel Corporation.)

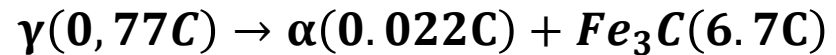
Ferrita (α): BCC
Blana
Magnètica
Densitat 7.88 g/cm³

Austenita (γ): FCC
Dura
No magnètica
Densitat 8,25 g/cm³

Acer eutectoide



Reacció eutectoide:

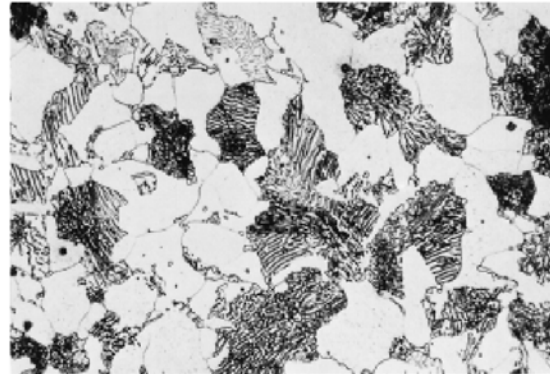
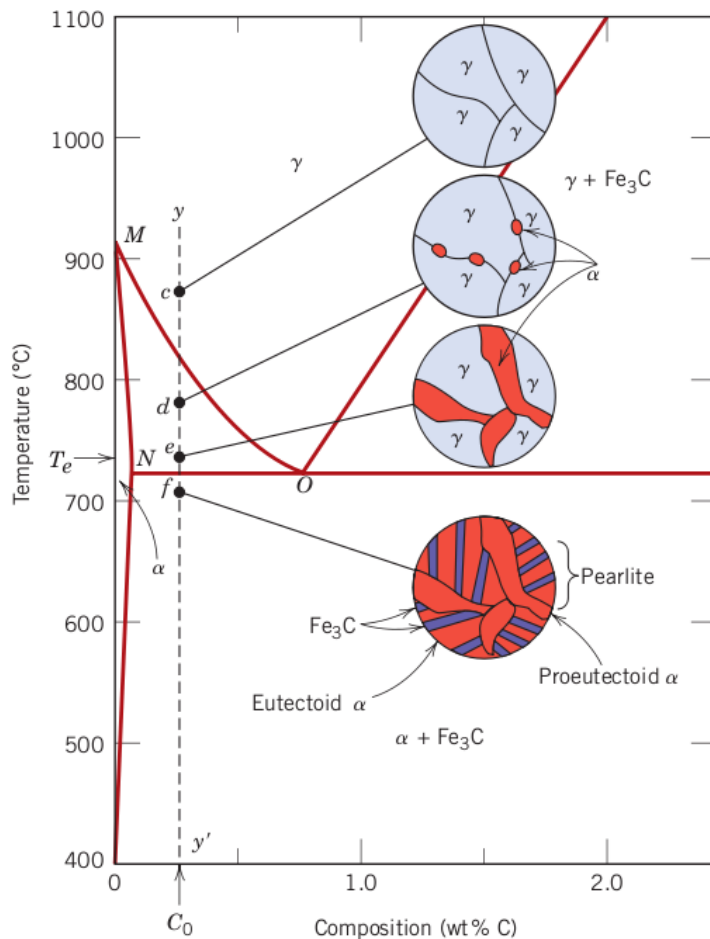


La difusió del C és relativament lenta.

Es formen colònies de làmines Fe- α (zones clares) Fe₃C (zones fosques).

En la terminologia siderúrgica aquesta microestructura es coneix com a **perlita**.

Acers hipoeutectoides ($0,022 < \%C < 0,77$)



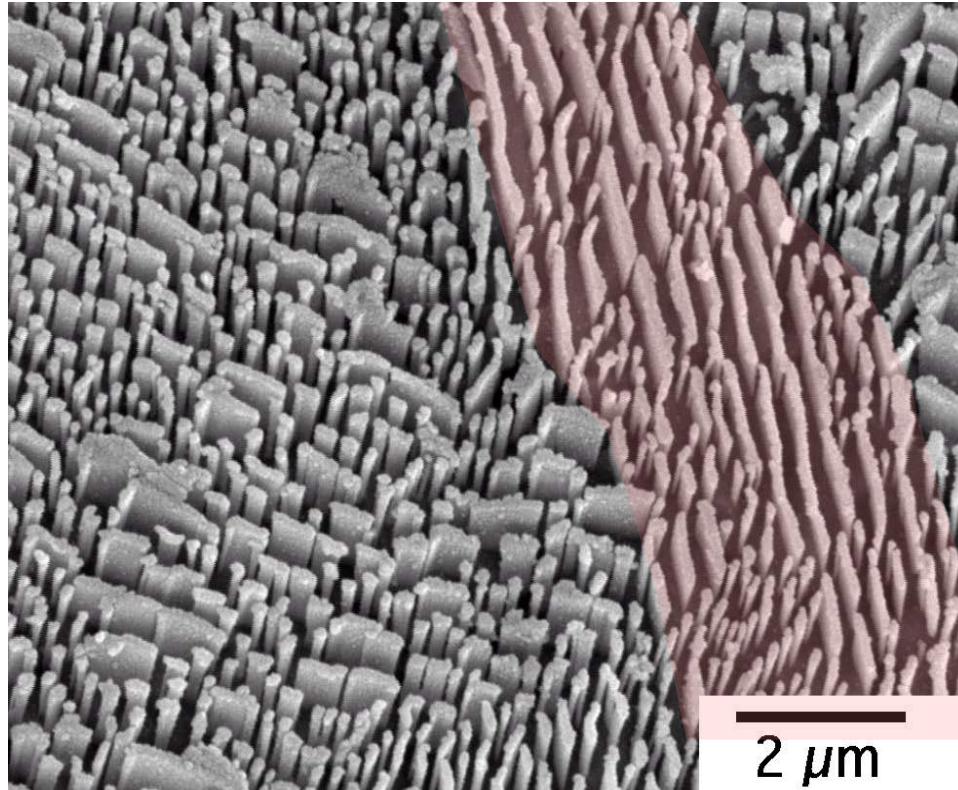
Micrografia d'un acer del 0.38% en C.

La fase α (ferrita proeutectoide) creix a costa de la fase γ que s'enriqueix progressivament en C.

Els grans de **ferrita** es formen en els **límits de gra** de l'austenita.

A 727 °C es produeix la reacció eutectoide que dóna **perlita**. El resultat final serà una combinació de ferrita proeutectoide +perlita.

Envelliment de la perlita



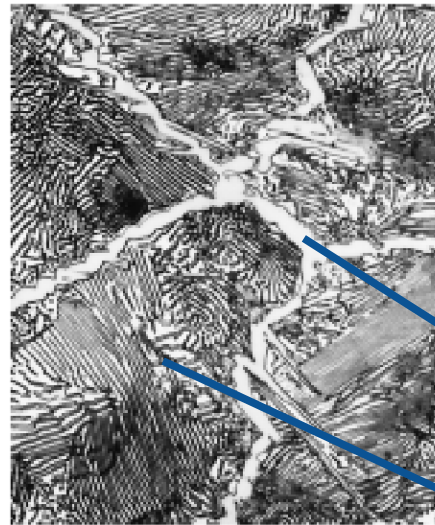
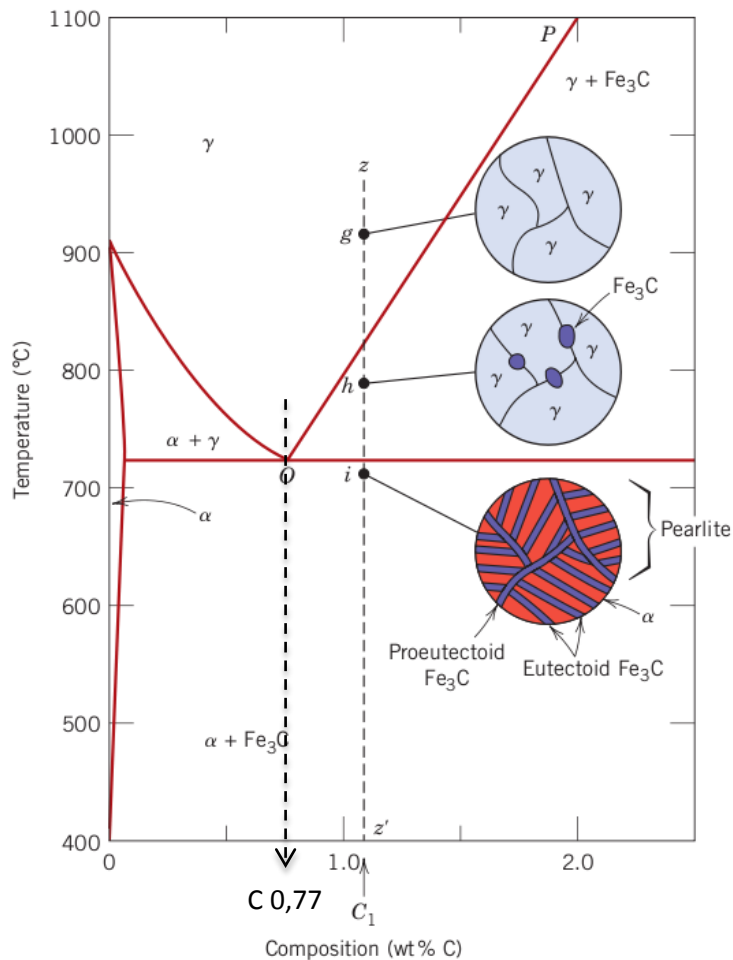
Cementita
EUTECTOIDE

Cementita
PROEUTECTOIDE

SEM d'una ferrita hipoeutectoide romana (Còrdova), del segle I aC.

La corrosió ha fet desaparèixer la fase α , i observem únicament la cementita (Fe_3C).

Acers hipereutectoides (%C > 0.77)



Micrografia d'un acer hipereutectoide (C 1.4%).

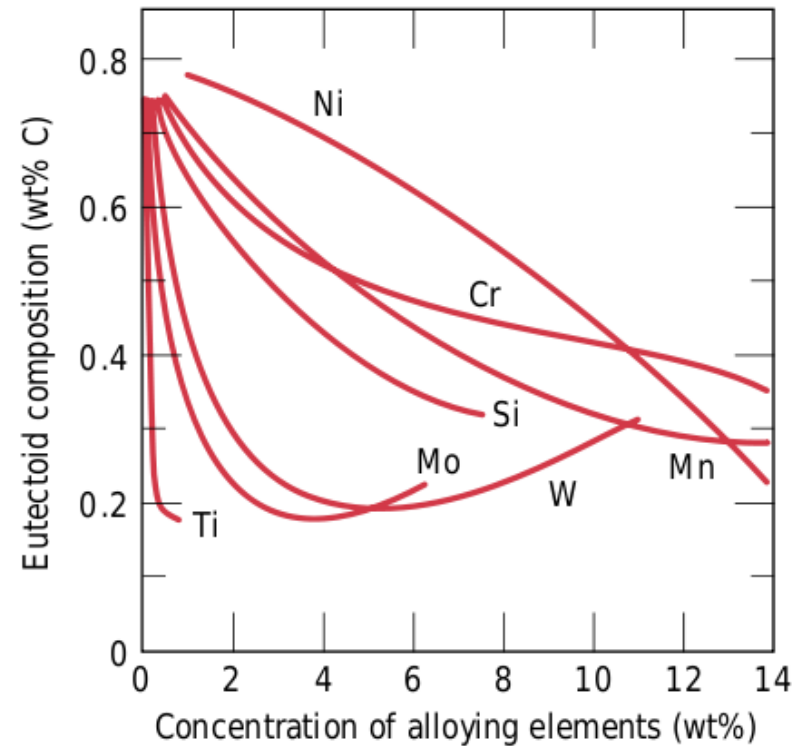
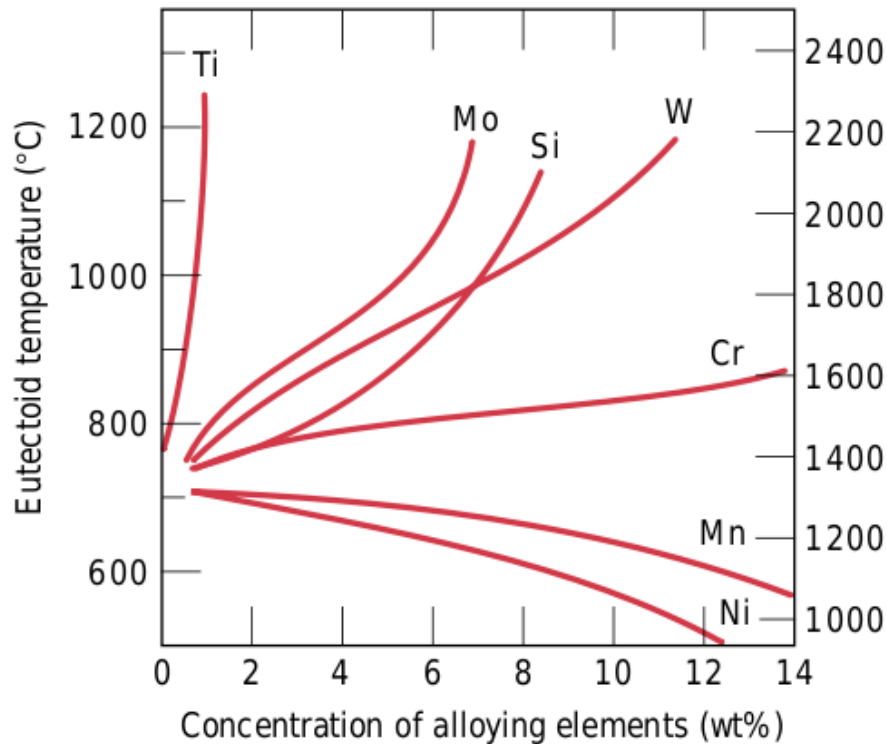
Cementita proeutectoide (C 6,7%).

Pperlita.

Tota l'austenita de composició (C 0.77%) es transforma en perlita.

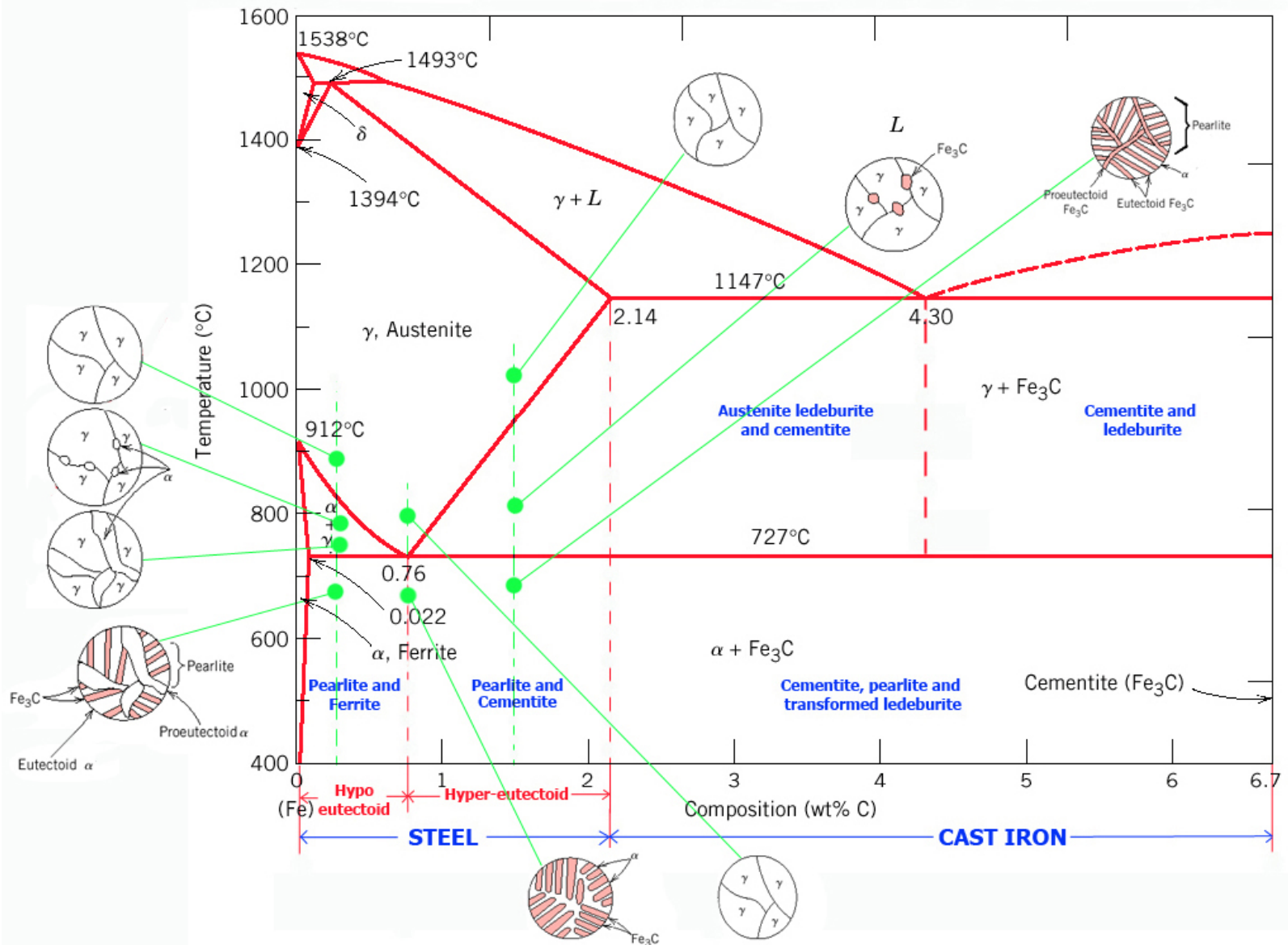
Part de la cementita es conserva amb la morfologia de la proeutectoide.

Presència d'altres elements

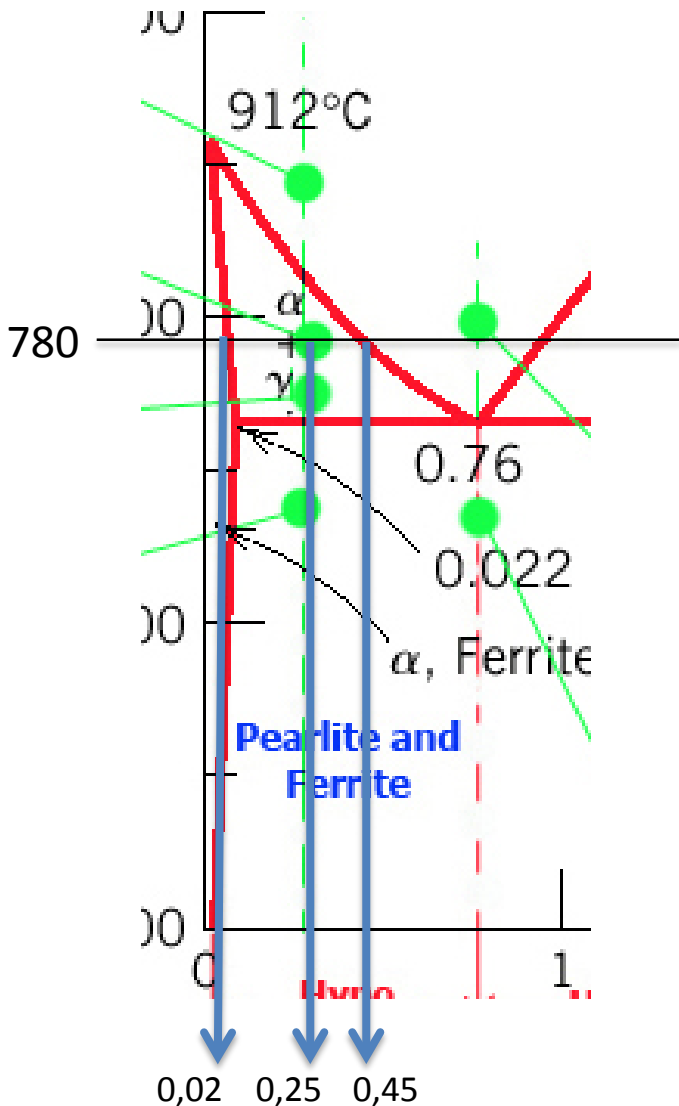


Es modifiquen les temperatures i la composició de l'eutectoide, cosa que implica una modificació severa de les microestructures observades i per tant de les propietats mecàniques.

•Aspecte general



•Exercici

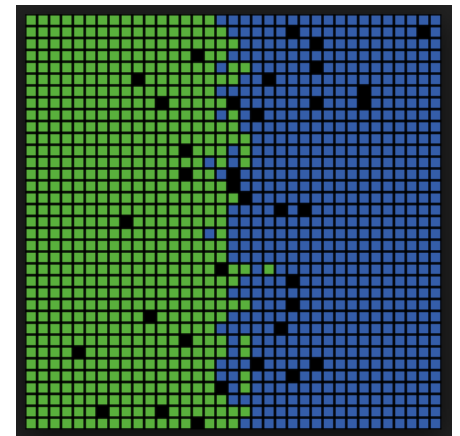


Es refreda des de 912 °C un aliatge austenític de 0,25 % en C.

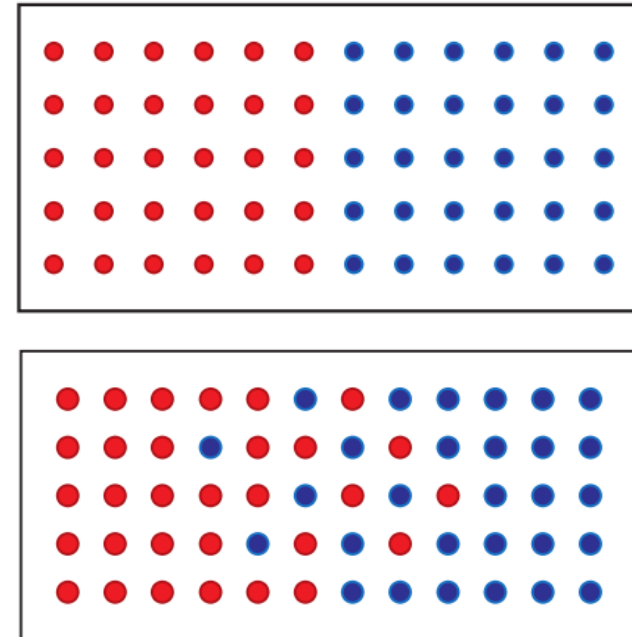
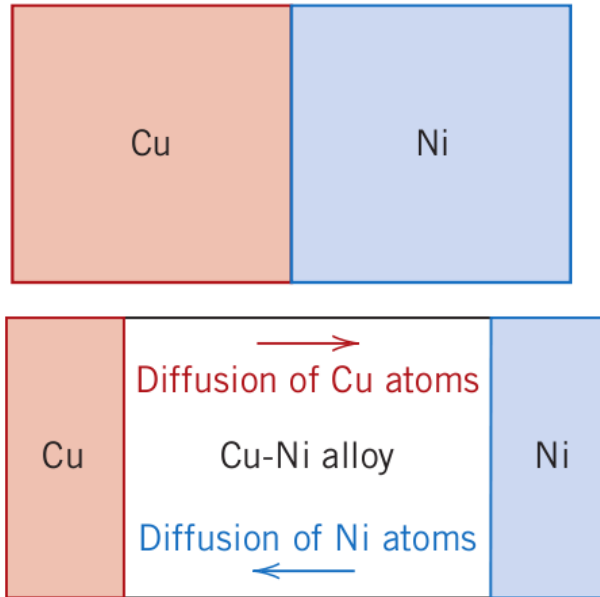
- Calculeu la composició de les fases en equilibri a 780 °C.
- Calculeu la fracció de ferrita i cementita total just per davall de l'eutèctic.
- Calculeu la fracció de ferrita proeutectoide i perlita.

$$\begin{array}{l}
 \text{a} \left\{ \begin{array}{l}
 W_{\gamma} = \frac{0,25-0,02}{0,45-0,02} \times 100 = 53,49\% \\
 W_{\alpha} = \frac{0,45-0,25}{0,45-0,02} \times 100 = 46,51\%
 \end{array} \right. \\
 \\
 \text{b} \left\{ \begin{array}{l}
 W_{\alpha} = \frac{6,70-0,25}{6,70-0,022} \times 100 = 96,58\% \\
 W_{\text{cementita}} = \frac{0,25-0,022}{6,70-0,022} \times 100 = 3,42\%
 \end{array} \right. \\
 \\
 \text{c} \left\{ \begin{array}{l}
 W_{\text{perlita}} = \frac{0,25-0,022}{0,76-0,022} \times 100 = 30,89\% \\
 W_{\alpha_{\text{pro}}} = \frac{0,76-0,25}{0,76-0,022} \times 100 = 69,11\%
 \end{array} \right.
 \end{array}$$

- Difusió en estat sòlid

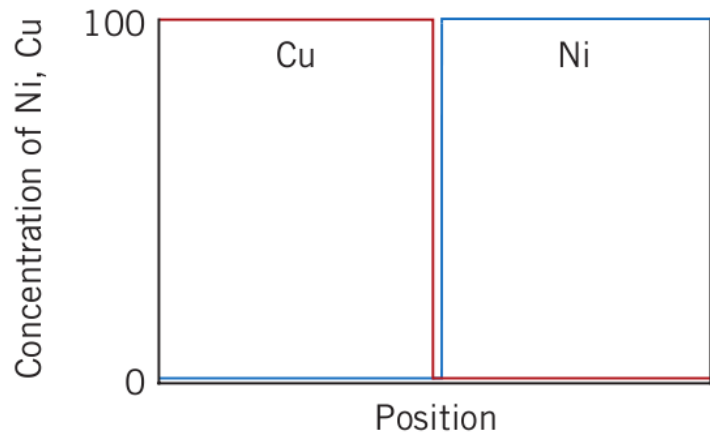


Difusió

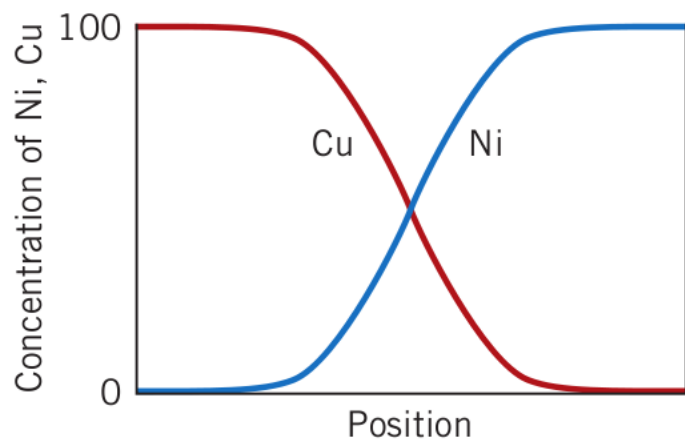


A nivell atòmic, la difusió consisteix en la migració d'àtoms des d'un lloc de la xarxa a un altre. Les condicions necessàries perquè això es produïska són:

- Ha d'haver-hi una vacant en les proximitats.
- L'àtom que es mou ha de tenir prou energia per a trencar els enllaços amb els seus veïns immediats.

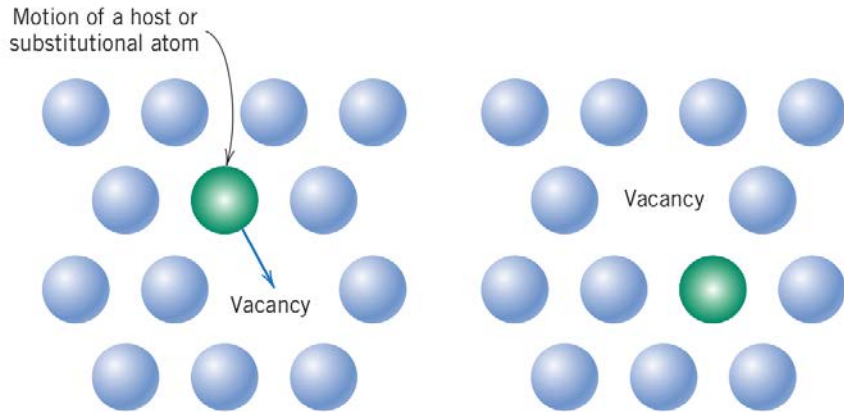


Concentracions inicials



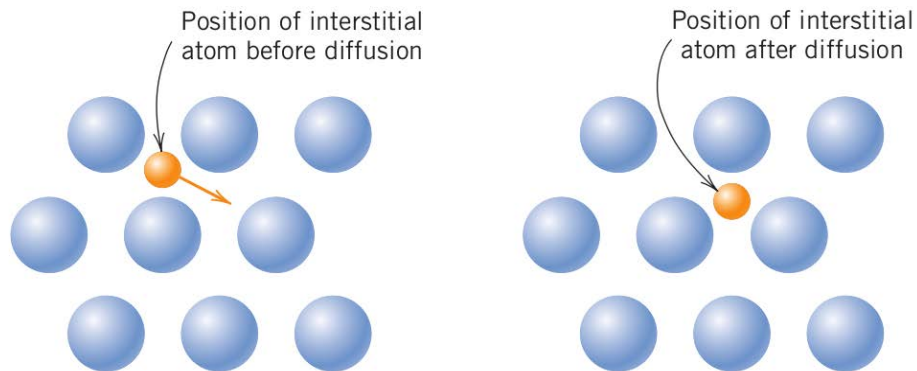
Concentracions en un temps T

Mecanisme de la difusió



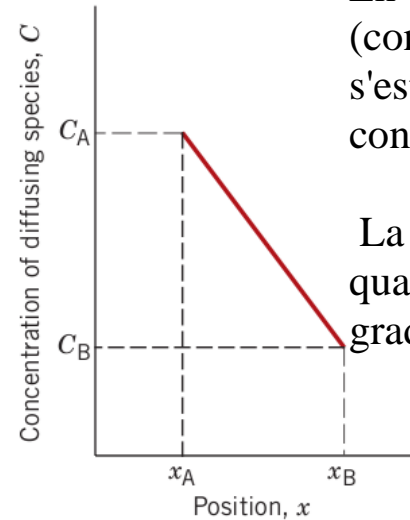
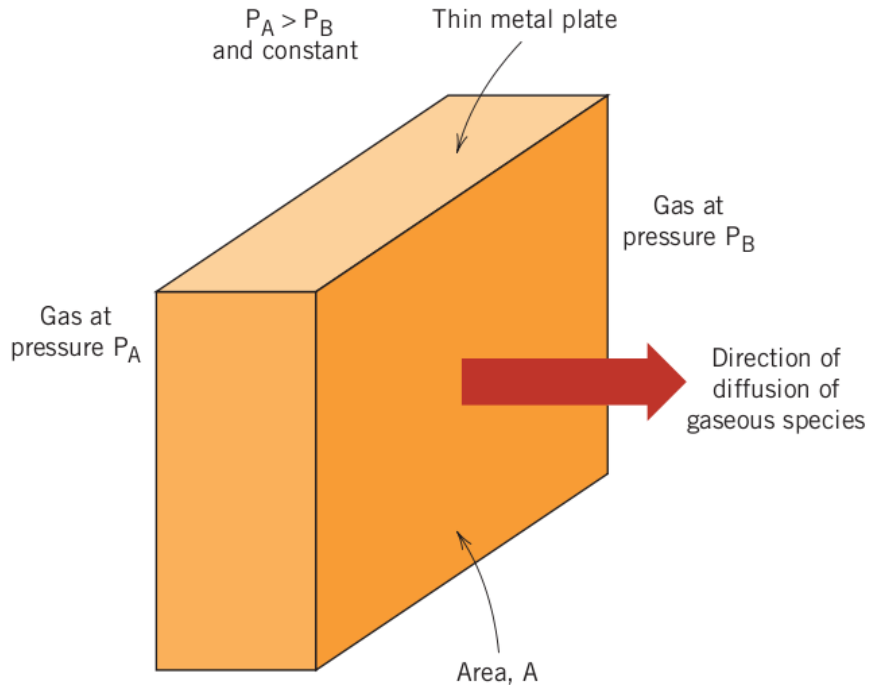
La difusió es pot produir:

A través de les vacants de xarxa: Difusió per vacants.



A través dels buits intersticials: Difusió intersticial.

1a Llei de Fick: estat estacionari



En condicions de flux estacionari (concentracions constants), s'estableix una corba o perfil de concentracions fix.

La tangent a aquesta corba en qualsevol punt es denomina gradient de concentració.

(b)

•La 1a llei de Fick (estat estacionari) estableix que el flux és proporcional al gradient:

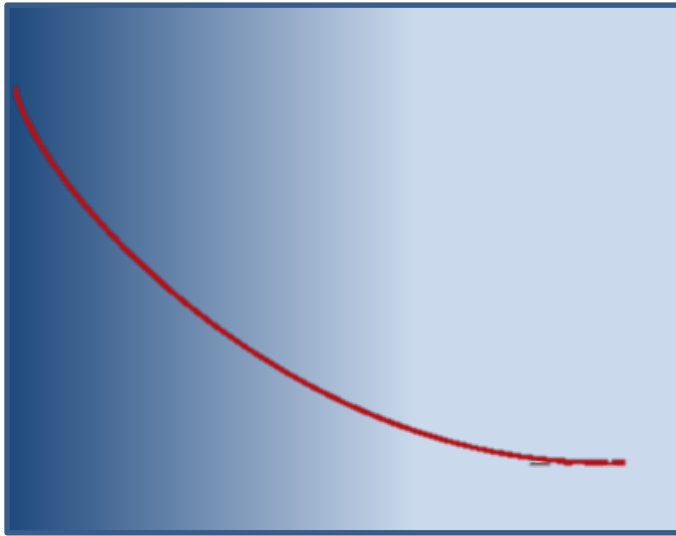
$$J = \frac{M}{A \cdot t}$$

$$\text{gradient de concentració} = \frac{dC}{dx}$$

$$J = -D \frac{dC}{dx} \approx \frac{\Delta C}{\Delta x}$$

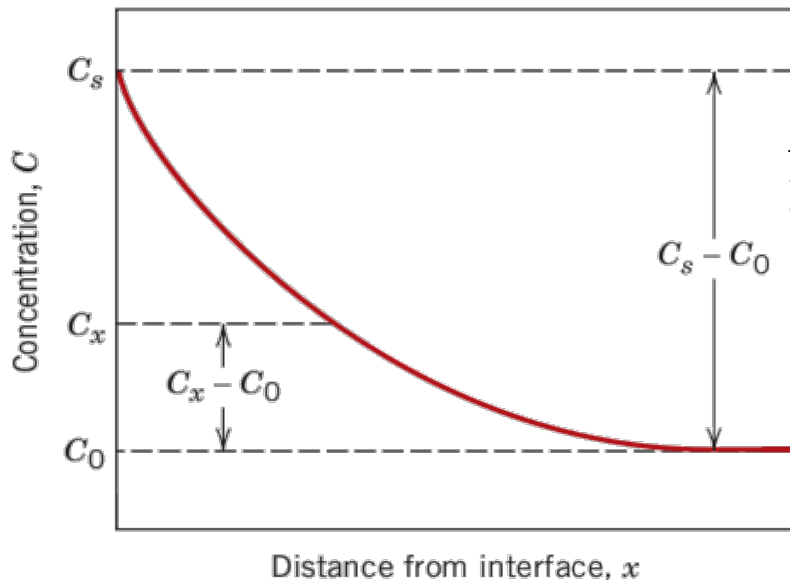
D = coeficient de difusió, característic del parell substància difosa-medi difusor.

Segona Llei de Fick: estat no estacionari



- 2a llei de Fick (estat no estacionari)
- Situació de règim no estacionari: el gradient de concentració canvia amb el temps.

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left[D \frac{\partial C}{\partial x} \right] = D \frac{\partial^2}{\partial x^2} (C)$$

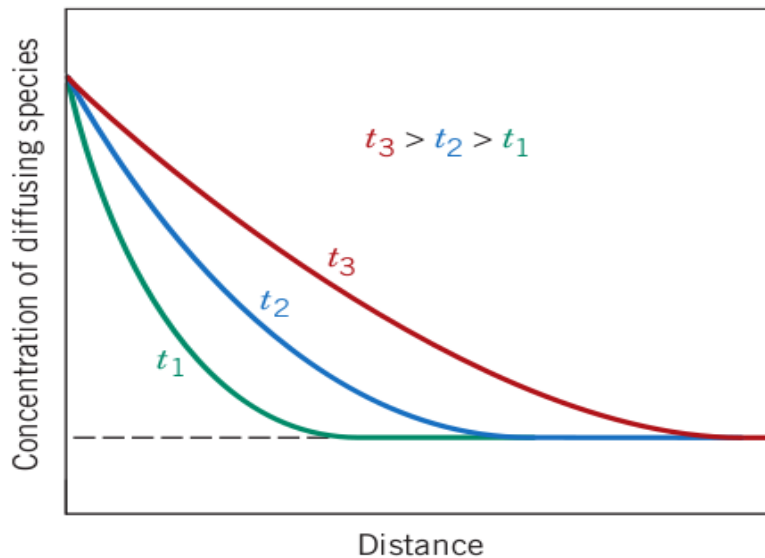


La solució d'aquesta equació diferencial requereix les següents condicions de contorn: $\exists S$
 Abans de la difusió els àtoms de solut estan presents en tot el sòlid amb una concentració C_0 . 0

És a dir:

- per a $t = 0 \Rightarrow C = C_0$ a $0 \leq x \leq \infty$
 - per a $t > 0 \Rightarrow C = C_s$ en $x = 0$ (conc.cte.a la sup.????...)
- $C = C_0$ per a $x = \infty$

2a Llei de Fick (II)



La solució d'aquesta equació diferencial, aplicant les condicions de contorn, dóna com a resultat la següent funció:

$$\frac{C_x - C_0}{C_s - C_0} = 1 - \text{ferr} \left[\frac{x}{2\sqrt{D \cdot t}} \right]$$

On *ferr* és la “funció d’error” gaussiana.

C_x és la concentració a distància x després del temps t .

erf(z)

$$\operatorname{erf}(z) \equiv \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^z e^{-t^2} dt$$

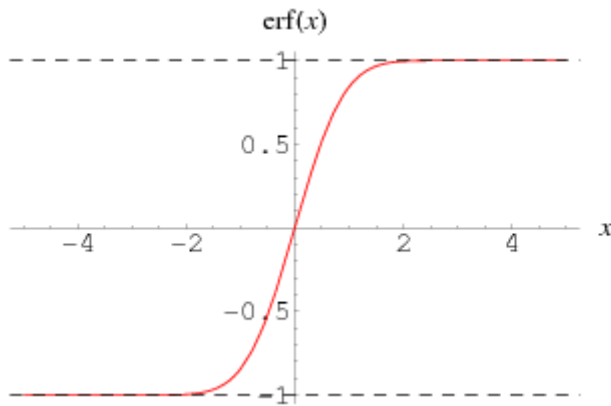


Table 5.1 Tabulation of Error Function Values

z	$\operatorname{erf}(z)$	z	$\operatorname{erf}(z)$	z	$\operatorname{erf}(z)$
0	0	0.55	0.5633	1.3	0.9340
0.025	0.0282	0.60	0.6039	1.4	0.9523
0.05	0.0564	0.65	0.6420	1.5	0.9661
0.10	0.1125	0.70	0.6778	1.6	0.9763
0.15	0.1680	0.75	0.7112	1.7	0.9838
0.20	0.2227	0.80	0.7421	1.8	0.9891
0.25	0.2763	0.85	0.7707	1.9	0.9928
0.30	0.3286	0.90	0.7970	2.0	0.9953
0.35	0.3794	0.95	0.8209	2.2	0.9981
0.40	0.4284	1.0	0.8427	2.4	0.9993
0.45	0.4755	1.1	0.8802	2.6	0.9998
0.50	0.5205	1.2	0.9103	2.8	0.9999



erf(0.5)



Input:

erf(0.5)

[Mathematica form](#)

erf(x) is the error function »

Result:

0.5205

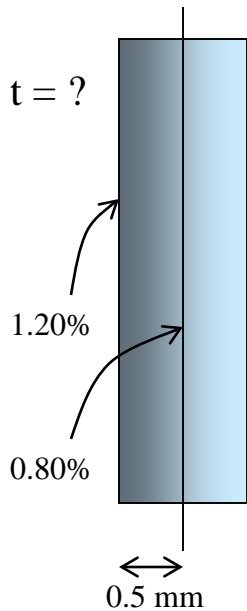
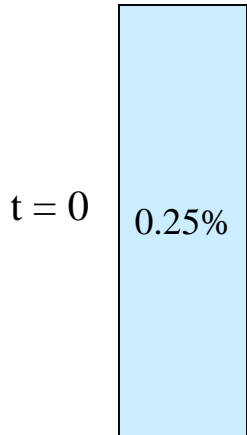
[More digits](#)

• Exemple: Carburació d'un acer

Un dels processos d'enduriment de l'acer consisteix en la carburació, per a la qual cosa se sotmet la peça a alta temperatura en una atmosfera de CH_4 . Exemple:

Es tracta un aliatge de Fe/C ($\text{C}_0 = 0,25\%$) a $450\text{ }^\circ\text{C}$.

Si es manté una concentració de C d' $1,20\%$ en superfície, ¿quant de temps ha de durar el procés per a aconseguir un contingut del $0,80\%$ a un nivell de $0,5\text{ mm}$ de profunditat? $D = 1,6 \times 10^{-11}\text{ m}^2/\text{s}$.



$$\frac{0.8 - 0.25}{1.20 - 0.25} = 1 - \text{ferr} \left[\frac{5 \times 10^{-4}\text{ m}}{2 \sqrt{(1.6 \times 10^{-11}\text{ m}^2/\text{s}) \cdot t}} \right]$$

$$0.4210 = \text{ferr} \left[\frac{62.5\text{ s}^{1/2}}{\sqrt{t}} \right]$$

z	$\text{Ferr}(z)$
0.35	0.3794
z	0.4210
0.40	0.4284

$$z = 0.392 = \frac{62.5\text{ s}^{1/2}}{\sqrt{t}}$$

$$t = 25400\text{ s} \approx 7\text{ hores } 3\text{ minuts}$$

Autodifusió i interdifusió

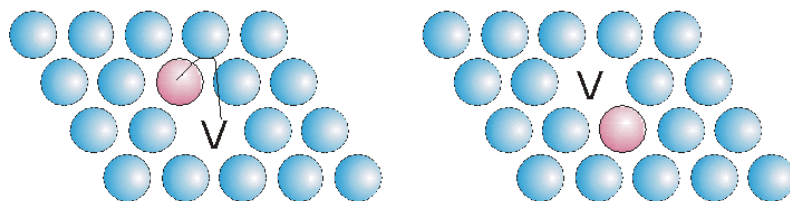
El coeficient de difusió és el paràmetre indicatiu de la velocitat de difusió atòmica i té dimensions de m^2/s . El seu valor depèn del parell mitjà difusor/substància difosa.

L'**autodifusió** del ferro i la **interdifusió** del carboni en el ferro són molt diferents: $\text{Fe}-\alpha \rightarrow \text{Fe}-\alpha$ ($1.1 \cdot 10^{-20} \text{ m}^2/\text{s}$) $\text{C} \rightarrow \text{Fe}-\alpha$ ($2.3 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$).

-> Aquestes diferències tan importants estan relacionades amb el mecanisme de difusió:

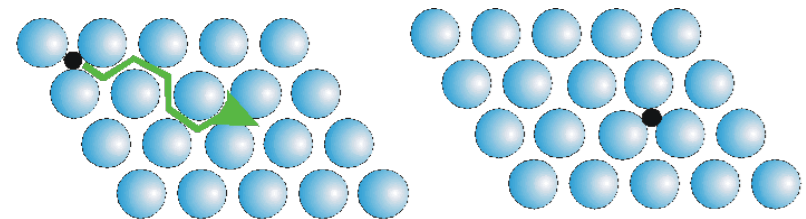
L'**autodifusió** es produeix per un mecanisme de **vacants**.

La **interdifusió** ocorre via **intersticial**.



Difusión por vacantes (autodifusión)

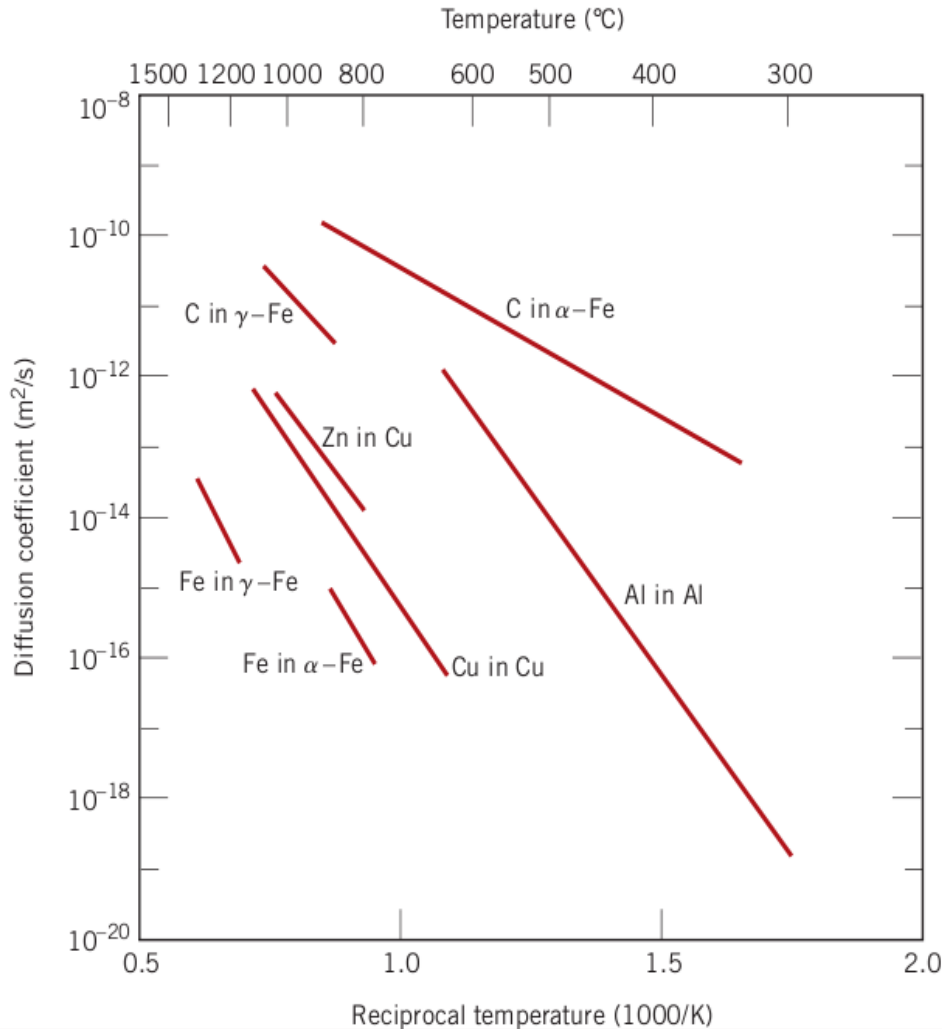
Autodifusió



Difusión intersticial

Interdifusió

Difusió: Efecte de la temperatura



El coeficient de difusió és funció de la temperatura:

$$D = D_0 \exp(-Q_d/RT)$$

- D_0 Factor de freqüència independent de T (m²/s)
- Q_d energia d'activació (J/mol)
- R constant dels gasos (8.31 J/mol.K)

En una representació logarítmica:

$$\ln D = \ln D_0 - Q_d/R.T$$

del pendent i l'ordenada en l'origen de les corbes anteriors es pot determinar D_0 i Q_d .

Difusivitat en ceràmiques i vidres

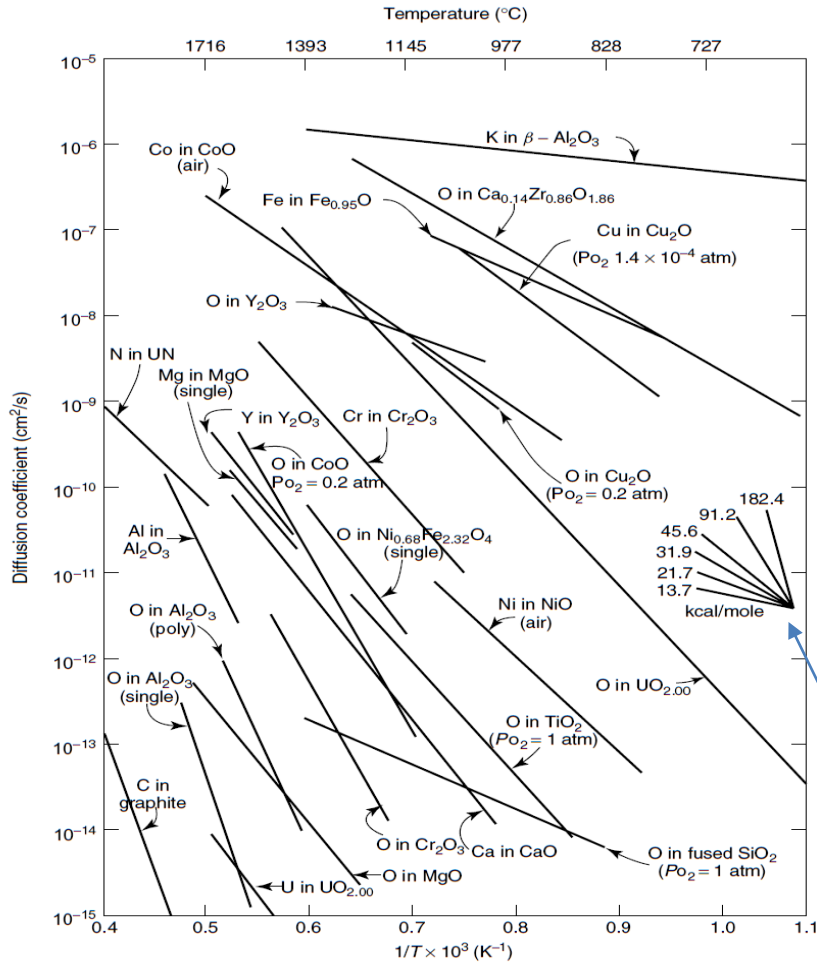


Figure 4.45 Diffusivities in some common ceramics as a function of temperature. The activation energy can be estimated from the slope of the insert. From W. D. Kingery, H. K. Bowen, and D. R. Uhlmann, *Introduction to Ceramics*. Copyright © 1976 by John Wiley & Sons, Inc.

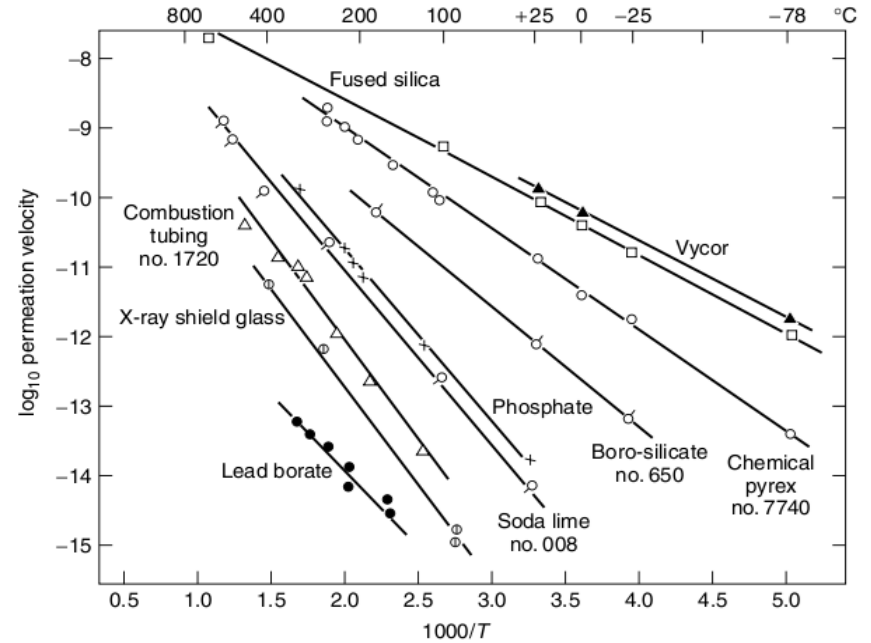


Figure 4.48 Permeability of helium through various glasses. From W. D. Kingery, H. K. Bowen, and D. R. Uhlmann, *Introduction to Ceramics*. Copyright © 1976 by John Wiley & Sons, Inc. This material is used by permission of John Wiley & Sons, Inc.

Els pendents són directament
proporcional a les energies d'activació.

Exemple: selecció de metalls per a C.I.

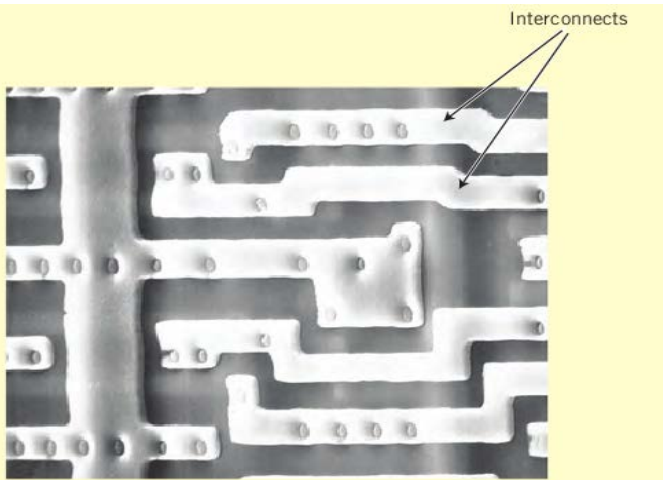


Figure 5.9 Scanning electron micrograph of an integrated circuit chip, on which is noted aluminum interconnect regions. Approximately 2000 \times . (Photograph courtesy of National Semiconductor Corporation.)

En el procés de fabricació un C.I. s'arriba a temperatures al voltant de 500 °C.

Si el metall de les pistes difon en el Si no es manté el contacte elèctric i es generen defectes en la capa semiconductora.

El Al és el millor candidat per la difusió però és massa mal conductor (efecte Joule). NO SERVEIX per a la fabricació de dispositius submicromètrics.

Table 5.3 Room-Temperature Electrical Conductivity Values for Silver, Copper, Gold, and Aluminum (the Four Most Conductive Metals)

Metal	Electrical Conductivity [(ohm-meters) ⁻¹]
Silver	6.8×10^7
Copper	6.0×10^7
Gold	4.3×10^7
Aluminum	3.8×10^7

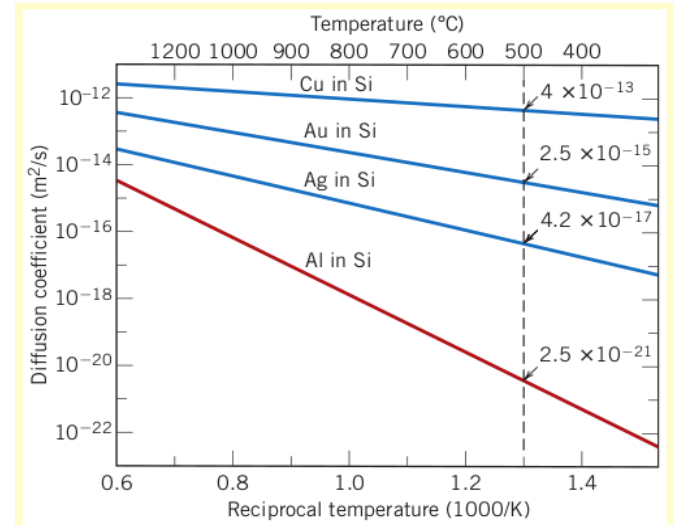
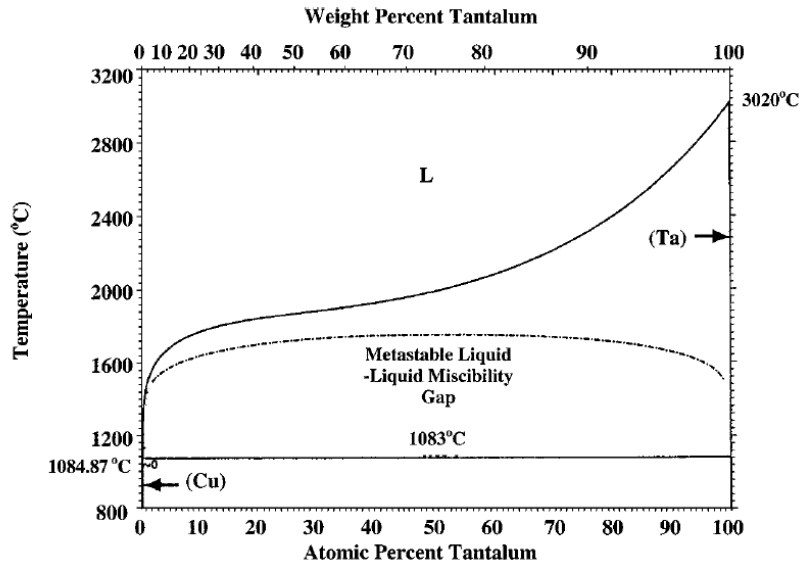


Figure 5.10 Logarithm of D -versus- $1/T$ (K) curves (lines) for the diffusion of copper, gold, silver, and aluminum in silicon. Also noted are D values at 500°C.

• Ta i TaN com a barrera de difusió



Sense annealing

Annealing a 600 ° C 30 min.

Annealing a 700 ° C 30 min.

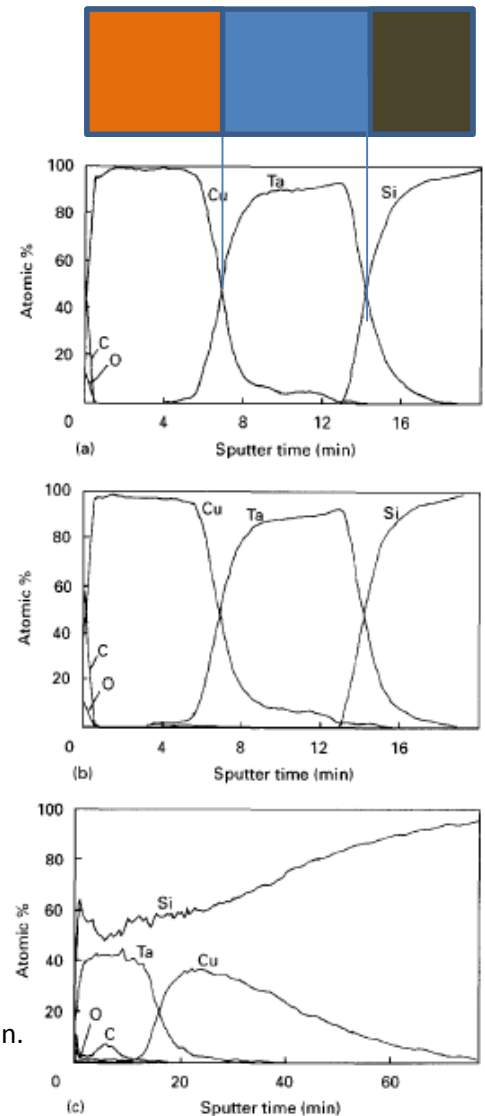


Figure 5 AES profile of Cu/Ta/Si samples: (a) no annealing, (b) annealed at 600 °C for 30 min, (c) annealed at 700 °C for 30 min.

El Ta té un punt de fusió alt (3020 °C).
 La difusió del Cu en Ta és molt baixa.
 És possible fer un *annealing* a 600 °C sense modificar l'estructura de la capa.

1. [A. E. Kaloyeros and E. Eisenbraun. ULTRATHIN DIFFUSION BARRIERS/LINERS FOR GIGASCALE COPPER METALLIZATION. Annu. Rev. Mater. Sci. 2000. 30:363–85](#)
2. [SI-YEOLJANG, SUNG-MAN LEE, HONG-KOO BAIK. Tantalum and niobium as a diffusion barrier between copper and silicon. JOURNAL OF MATERIALS SCIENCE: MATERIALS IN ELECTRONICS 7 \(1996\) 271 278](#)

- Comparació del temps mitjà abans de fallada per a diferents tipus de barrera

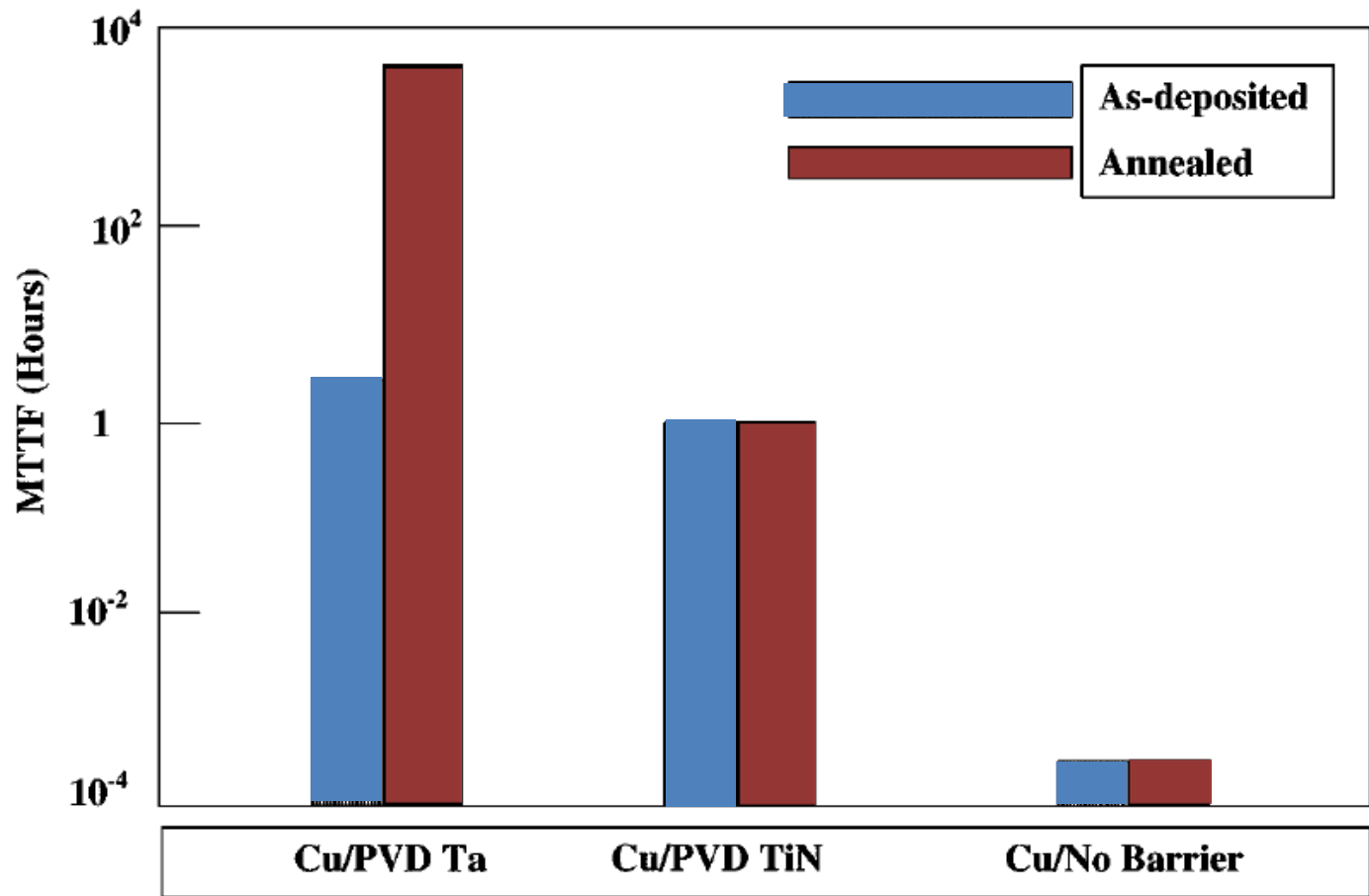
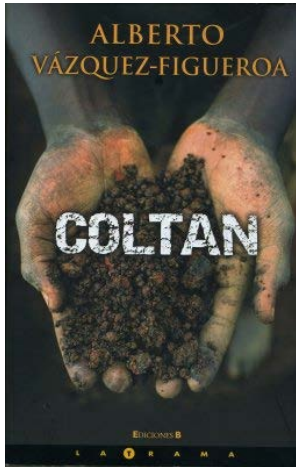
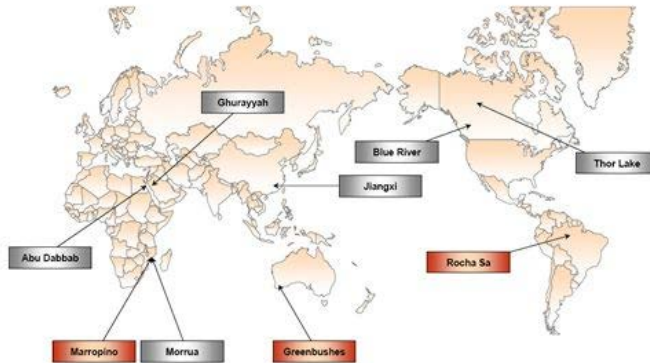


Figure 4 Plot of mean-time-to-failure (MTTF) from bias thermal stress (BTS) studies that compare the barrier performance of 30-nm thick PVD Ta and PVD TiN liners in Cu interconnects (35).

però....

Advanced Tantalum Projects

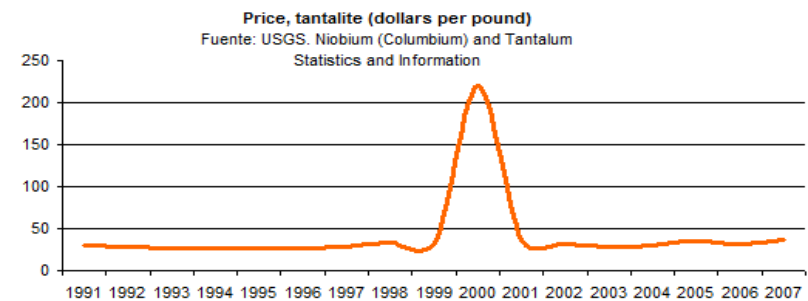
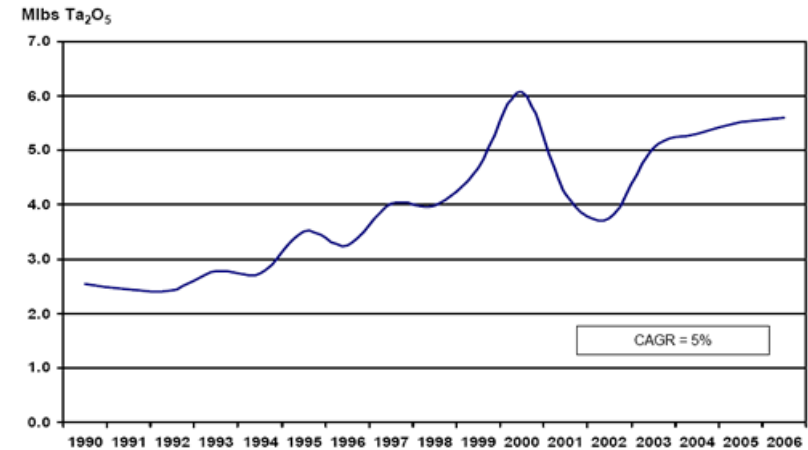


- El coltan és el mineral del qual s'extrauen el Nb i el Ta
- S'explota fonamentalment a Àfrica (80%) i a Austràlia.
- Es pot reciclar.

Las minas de coltán en Congo: relato de un saqueo: <http://www.attacmadrid.org/d/7/061231120841.php>

Coltán: "Eso que hace que funcione el Iphone": <http://www.fernandoplaza.com/2008/07/coltan-eso-que-hace-que-tu-iphone-ps3-y-portatil-funcione.asp>

TANTALUM MARKET DEMAND



- Producció mundial de tàntal

World Mine Production and Reserves: Reserves for Brazil were revised based on a Departamento Nacional de Produção Mineral publication. Reserves for Mozambique were revised based on a company report.

	Mine production ⁸		Reserves ⁹
	2011	2012 ^e	
United States	—	—	—
Australia	—	—	¹⁰ 53,000
Brazil	180	180	88,000
Burundi	13	13	NA
Canada	—	—	4,000
Congo (Kinshasa)	95	95	NA
Ethiopia	76	76	4,000
Mozambique	260	260	NA
Nigeria	50	50	NA
Rwanda	93	90	NA
World total (rounded)	767	765	>150,000

World Resources: Identified resources of tantalum, most of which are in Australia and Brazil, are considered adequate to meet projected needs. The United States has about 1,500 tons of tantalum resources in identified deposits, all of which are considered uneconomic at 2012 prices.

Un dels més grans productors de tàntal és Global Advanced Metals, que declara que els seus minerals tenen una procedència sostenible i lliure de conflictes.

<http://globaladvancedmetals.com/>

Problema 5.8 (I)

La cara d'una làmina de ferro BCC de 2 mm de gruix s'exposa a una atmosfera gasosa carburant i l'altra cara a una atmosfera descarburant a 675 °C. Després d'aconseguir la **condició d'estat estacionari**, el ferro es refreda a temperatura ambient.

Es determinen les concentracions de carboni en les dues cares i resulten 0,015 i 0,0068% en pes respectivament.

Calculeu el coeficient de difusió si el flux és $7,36 \times 10^{-9} \text{ Kg/m}^2\text{s}$.

Densitat del carboni 2.25 g/cm³, del ferro BCC 7,87 g/cm³.

Passem les densitats i les concentracions a Kg/m³

$$\text{Densitat de l'aliatge} * \quad \rho_A = \frac{C_c}{100} \cdot \rho_C + \frac{C_{Fe}}{100} \cdot \rho_{Fe} \quad \left| \quad \begin{array}{l} \rho_A^{cara1} = 7869,16 \text{ Kg/m}^3 \\ \rho_A^{cara2} = 7869,62 \text{ Kg/m}^3 \end{array} \right.$$

En un m³ d'aliatge tenim:

$$C_c^{cara1} = \frac{0,00015 \times 7869,16 \text{ Kg/m}^3}{1\text{m}^3} = 1,180 \text{ Kg/m}^3$$

$$C_c^{cara2} = \frac{0,000068 \times 7869,62 \text{ Kg/m}^3}{1\text{m}^3} = 0,535 \text{ Kg/m}^3$$

Problema 5.8 (II)

En règim d'estat estacionari es pot emprar la 1a llei de Fick.

$$J = -D \cdot \frac{dC}{dx} \approx -D \cdot \frac{\Delta C}{\Delta x} = -D \frac{C_1 - C_2}{x_1 - x_2}$$

$$D = -J \frac{x_1 - x_2}{C_1 - C_2} = 7.36 \cdot 10^{-9} \cdot \frac{-2 \cdot 10^{-3}}{1,180 - 0.535} = 2,28 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$$

Problema 5.15

Mitjançant un tractament carburant aplicat durant 15 hores, s'ha aconseguit una concentració de carboni de 0,35% a 2 mm de la superfície d'una peça d'acer. Calculeu el temps necessari per a aconseguir aquesta concentració a 6 mm de profunditat en el mateix acer i a la mateixa temperatura.

Es tracta d'una situació de flux no estacionari, per tant s'aplica la 2a llei de Fick:

$$\frac{C_x - C_0}{C_s - C_0} = 1 - \text{ferr} \left[\frac{x}{2\sqrt{D \cdot t}} \right]$$
$$\frac{0,35 - C_0}{C_s - C_0} = 1 - \text{ferr} \left[\frac{x}{2\sqrt{D \cdot t}} \right]$$
$$\frac{x}{2\sqrt{D \cdot t}} = \text{CONSTANT} \rightarrow \frac{x^2}{4D \cdot t} = \text{CONSTANT}$$

Com que la T no varia, el coef. de difusió és el mateix i per tant:

$$\frac{x_1^2}{4D \cdot t_1} = \frac{x_2^2}{4D \cdot t_2} = \text{CONSTANT}$$
$$\frac{2^2}{15} = \frac{6^2}{t_2} \quad t_2 = 135h$$

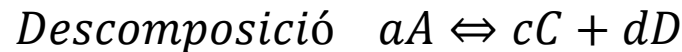
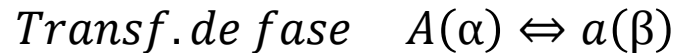
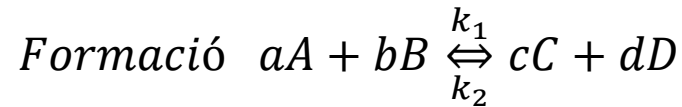
DIAGRAMES T-T-T



Cinètica de reaccions en estat sòlid


Les reaccions en estat sòlid poden descriure's mitjançant el mateix formalisme de la cinètica convencional.

Convé distingir entre reaccions de:



Si les constants de reacció en sentit directe i invers són:

$$r_1 = k_1[A]^a \times [B]^b \quad r_2 = k_2[C]^c \times [D]^d$$

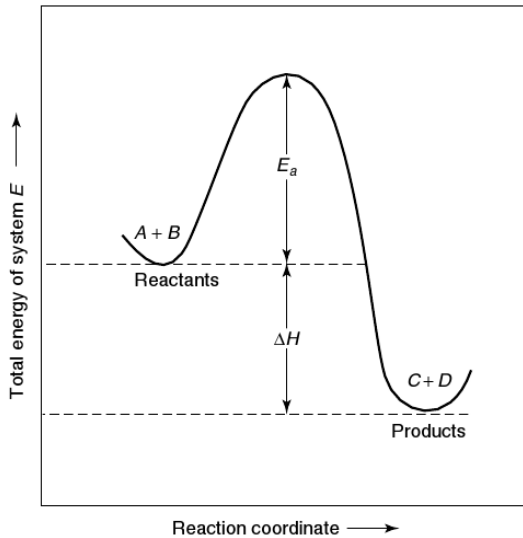
L'equilibri s'aconsegueix quan $r_1 = r_2$  $K = \frac{k_1}{k_2} = \frac{[A]^a \times [B]^b}{[C]^c \times [D]^d}$

Per altra part, ja sabem que:

$$\Delta G^0 = -RT \ln K$$

$$K = \exp\left(\frac{\Delta G^0}{RT}\right)$$

Nucleació i creixement



L'energia d'activació en les reaccions en estat sòlid és molt important i les velocitats, controlades per difusió, baixes.

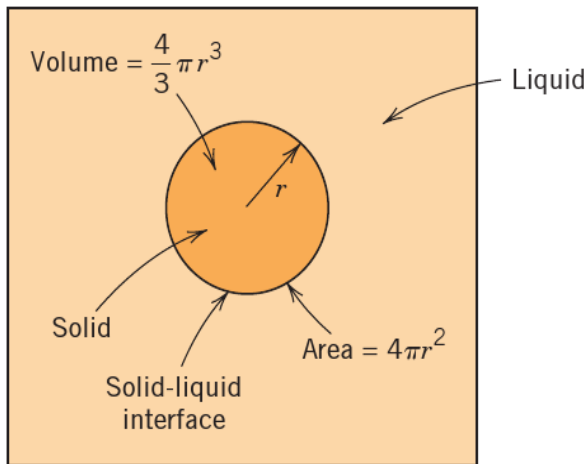
La reacció no s'inicia simultàniament en tota la massa del sòlid.

S'observa primer la formació de **nuclis infinitesimals**, que posteriorment creixen fins a completar la transformació.

La cinètica de la reacció i la microestructura del material resultant depenen de la quantitat de nuclis que es formen i de la seua distribució dins de la massa del sòlid.

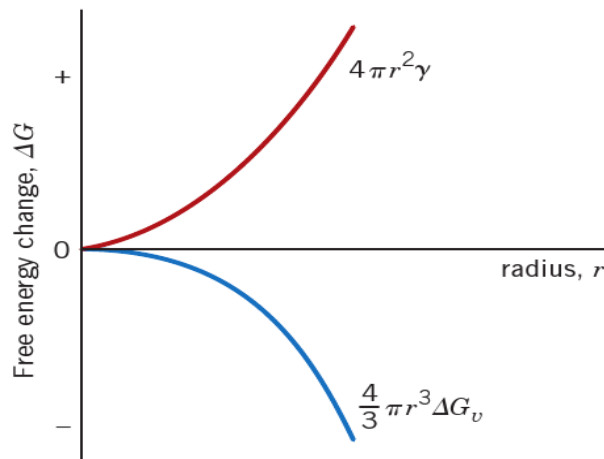
Radi crític del nucli

Considerem la reacció de solidificació: $A(l) \rightleftharpoons A(s)$

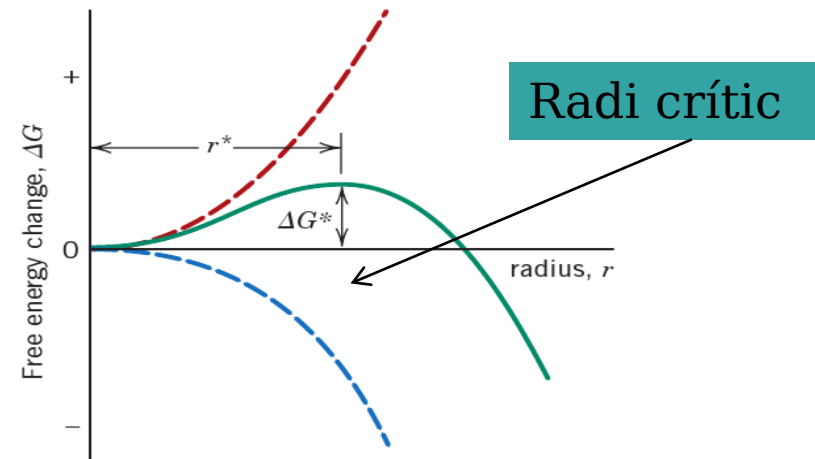


Si la temperatura és inferior a la T_f , l'energia lliure associada al procés (ΔG_v) és negativa, però la interfase representa una situació de no equilibri amb **energia lliure positiva** (γ).
equilibri amb **energia lliure positiva** (γ)

$$\Delta G = \frac{4}{3}\pi r \Delta G_v + 4\pi r^2 \gamma \quad (1)$$



(a)



(b)

Radi crític i energia d'activació

El radi crític és un màxim en la corba de ΔG i per tant el podem obtenir igualant a 0 la derivada:

$$\frac{d(\Delta G)}{dr} = \frac{4}{3} \Delta G_v \cdot (3r^2) + 4\pi\gamma(2r) = 0$$

En la posició del màxim es defineix el radi crític i l'energia d'activació

$$r^* = \frac{-2\gamma}{\Delta G_v}$$

Substituint el valor de r^* a la eq. (1)

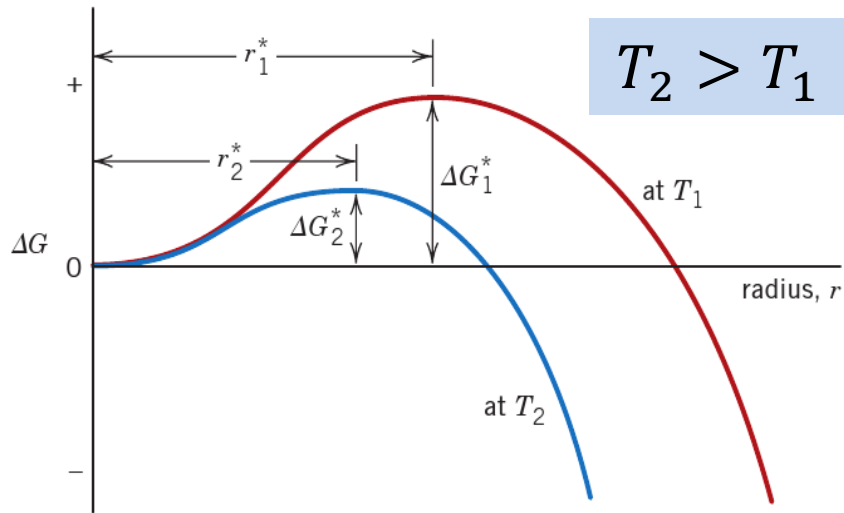
$$\Delta G^* = \frac{16 \pi^2 \gamma}{3(\Delta G_v)^2}$$

ΔG_v és el “motor” de la transformació i la seua magnitud depèn de la temperatura segons l'expressió:

$$\Delta G_v = \frac{\Delta H_f \cdot (T_f - T)}{T_f}$$

ΔG_v a la temperatura de fusió és 0.

Variació de r^* i ΔG^* amb la temperatura

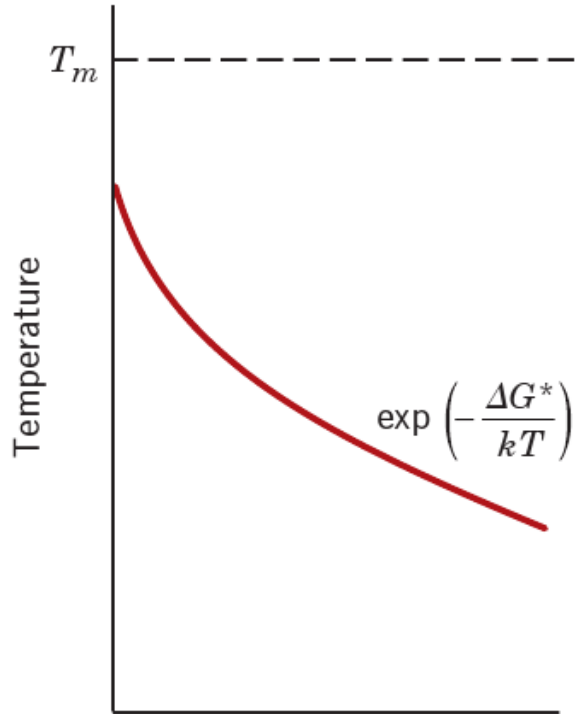


$$r^* = \left(-\frac{2\gamma T_m}{\Delta H_f} \right) \left(\frac{1}{T_m - T} \right)$$

$$\Delta G^* = \left(\frac{16\pi\gamma^3 T_m^2}{3\Delta H_f^2} \right) \frac{1}{(T_m - T)^2}$$

El radi crític i l'energia d'activació disminueixen en augmentar la diferència de la temperatura de reacció amb la d'equilibri ($T_m - T$)

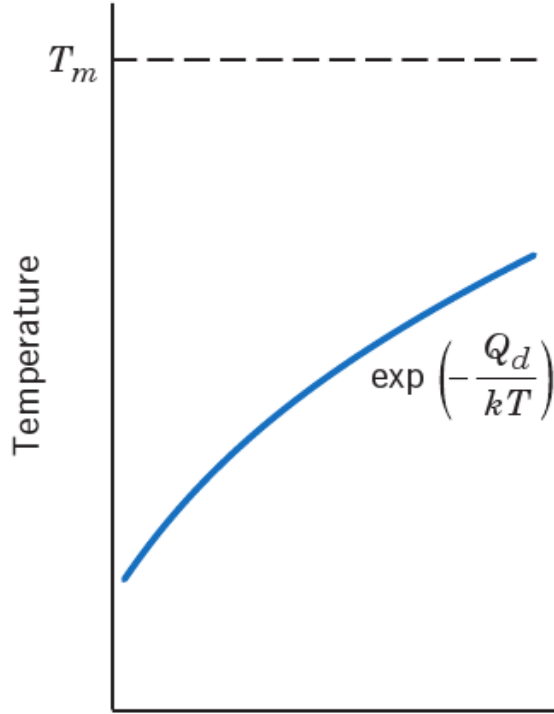
Velocitat de nucleació



Number of stable nuclei, n^*

$$n^* = K_1 \exp\left(-\frac{\Delta G^*}{kT}\right)$$

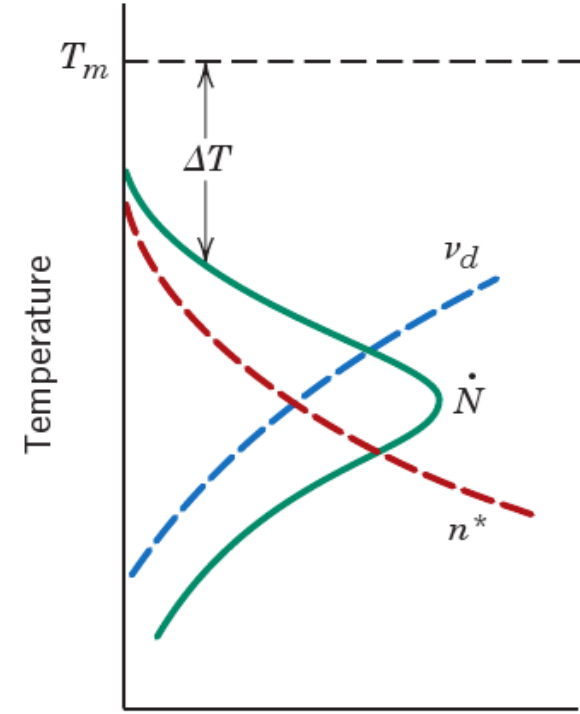
El nombre de nuclis disminueix en augmentar la temperatura.



Frequency of attachment, ν_d

$$\nu_d = K_2 \exp\left(-\frac{Q_d}{kT}\right)$$

El creixement dels nuclis requereix un procés de difusió i, com sabem, la velocitat de difusió augmenta amb la temperatura.



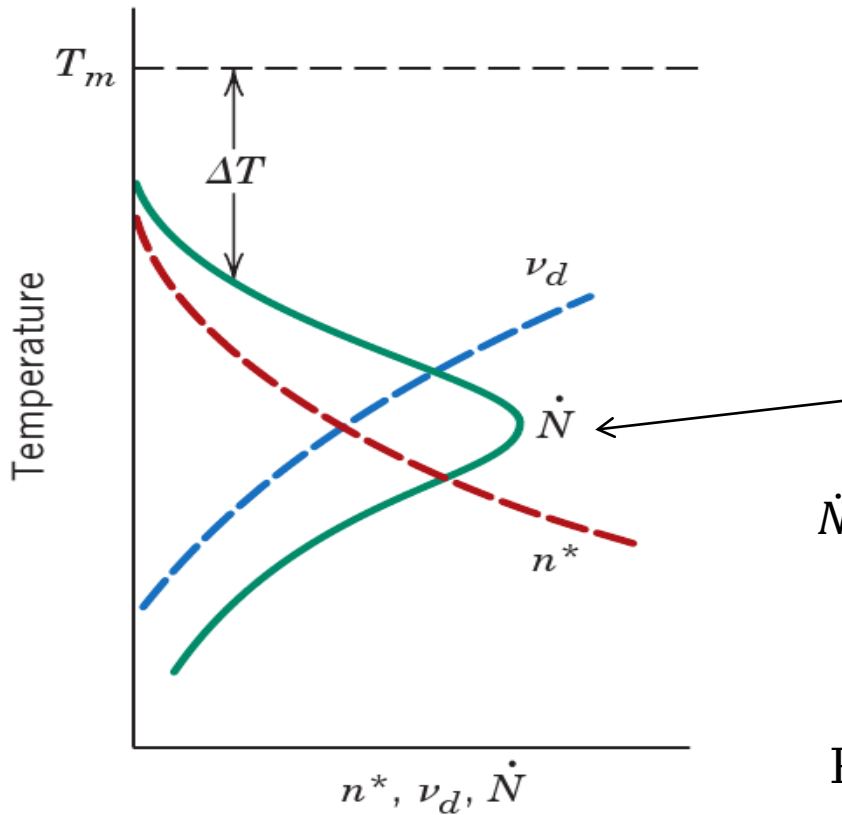
n^*, ν_d, \dot{N}

$$\dot{N} = K_3 n^* \nu_d$$

La velocitat de nucleació (nombre de nuclis / $\text{m}^3 \cdot \text{s}$)

s)

Velocitat de nucleació



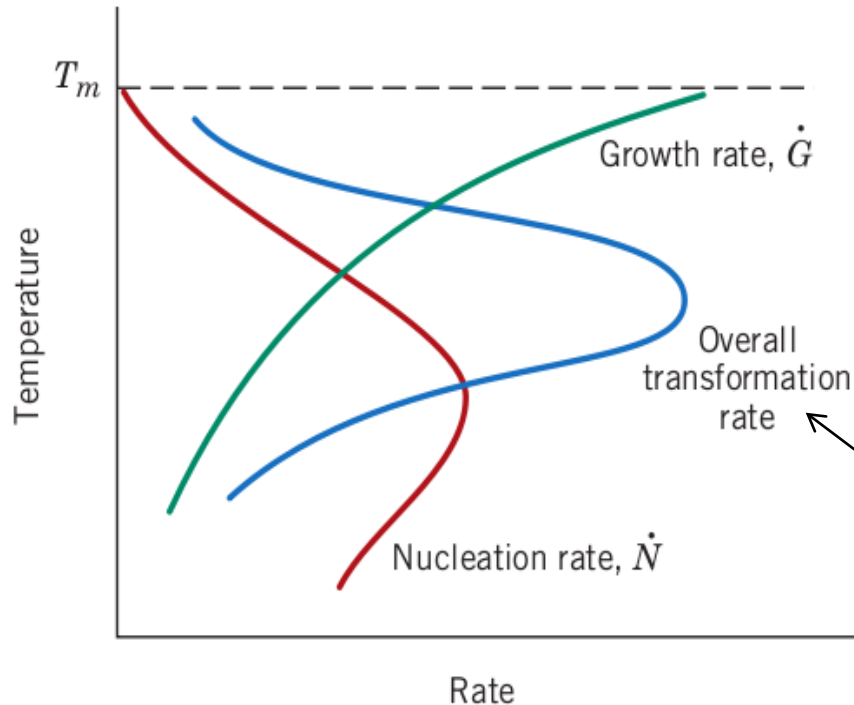
A temperatures altes el nombre de nuclis és molt petit.

A mesura que baixa la temperatura augmenta el nombre de nuclis, però disminueix la velocitat de difusió.

$$\dot{N} = K_3 n^* v_d = K_3 K_1 K_2 \left[\exp\left(-\frac{\Delta G^*}{kT}\right) \exp\left(-\frac{Q_d}{kT}\right) \right]$$

Per sota d'una certa temperatura es dificulta la formació de nuclis per la baixa mobilitat i la formació de nuclis es redueix.

Velocitat de creixement de nuclis i transformació global



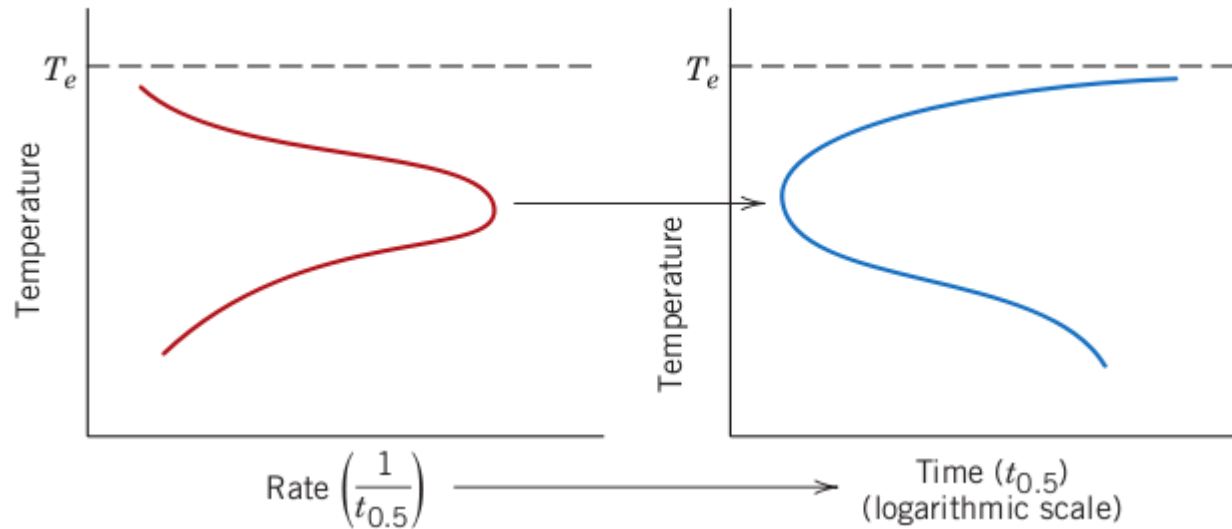
La velocitat de creixement dels nuclis depèn també de la temperatura segons l'expressió:

$$\dot{G} = C \cdot \exp\left(-\frac{Q}{kT}\right)$$

La velocitat de transformació global és la convolució de la velocitat de nucleació i la de creixement. La velocitat de transformació global és la convolució de la velocitat de nucleació i la de creixement.

Aquest tipus de processos es coneixen com a processos tèrmicament activats.

Temps de reacció



Si en lloc de representar la velocitat de reacció representem el temps necessari per a aconseguir un grau de transformació determinat (p. ex.: 0,5), tenim la gràfica de la dreta, que és un diagrama Temperatura-Temps-Transformació (TTT).

Fracció de transformació

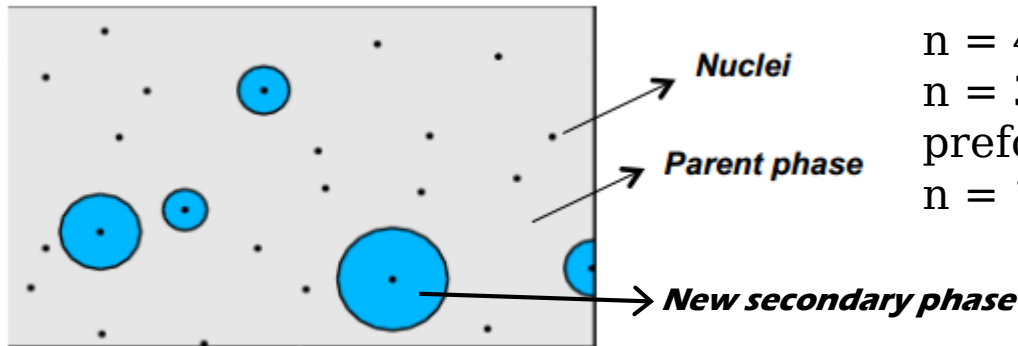
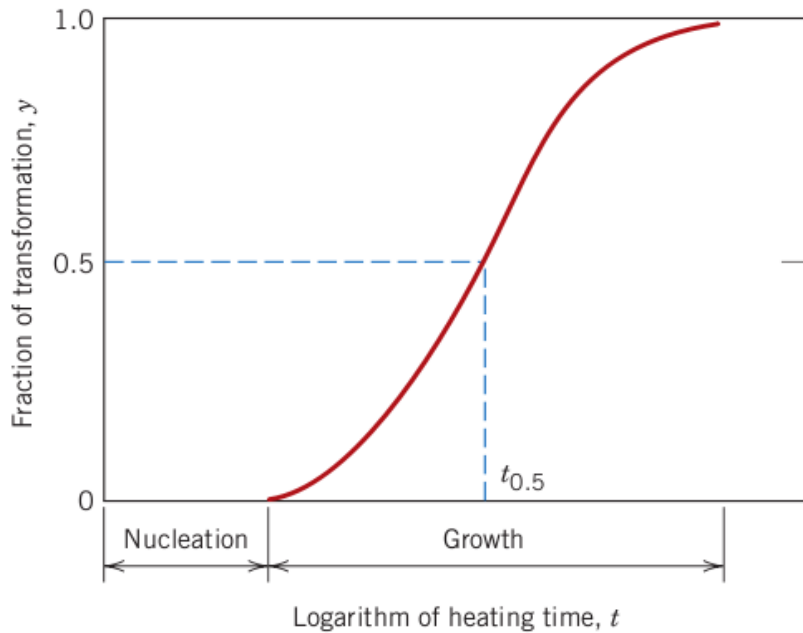
La velocitat d'una reacció en estat sòlid es presenta habitualment com la fracció transformada en funció del temps.

Equació d'Avrami

$$y = 1 - \exp(-kt^n)$$

$$k = \frac{\pi \cdot G^3 \cdot \dot{N}}{3}$$

$n = 4$ per a reaccions 3D
 $n = 3$ per a reaccions 3D amb nuclis preformats
 $n = 1, 2$ per reaccions 1-D o 2-D

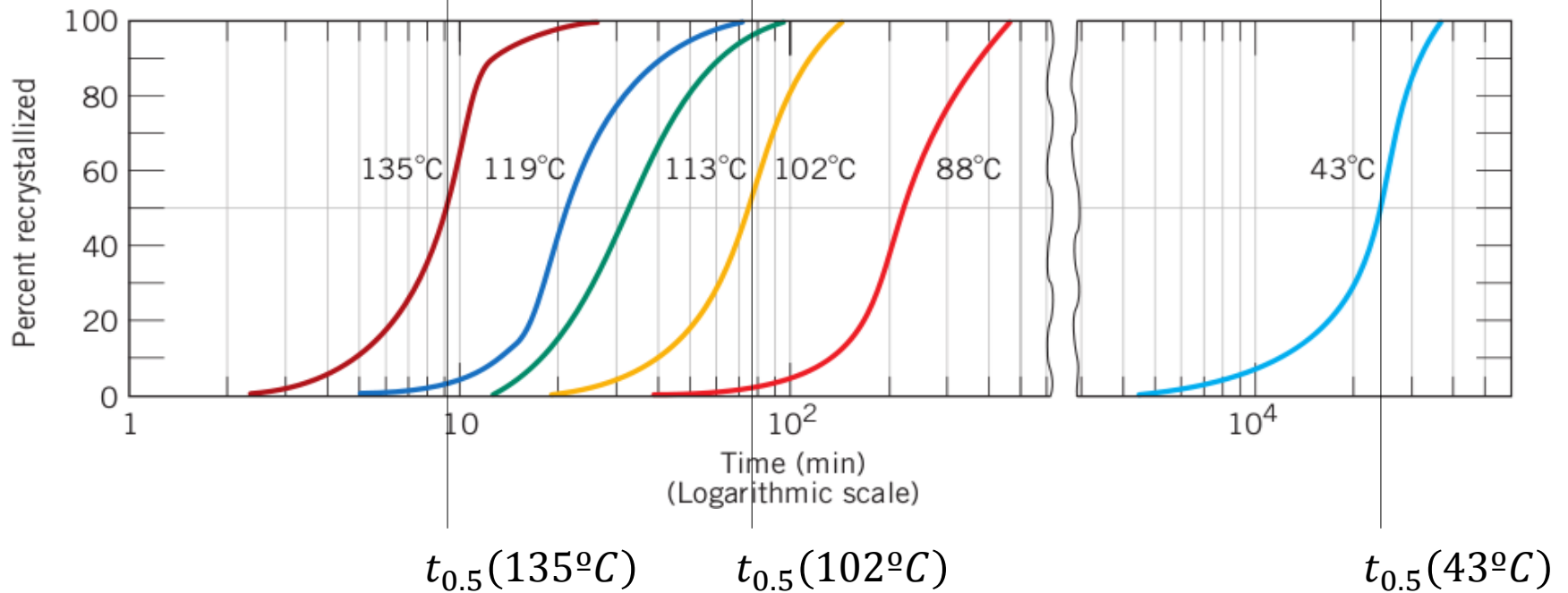


S'assimila la velocitat de reacció a la inversa del temps necessari perquè es produïska una transformació del 50%.

$$r = \frac{1}{t_{0.5}}$$

Influència de la temperatura

Percentatge de recristal·lització del Cu a temperatura constant.



$$r_{135} = \frac{1}{t_{05}} (135) \gg r_{135} = \frac{1}{t_{05}} (102) \gg r_{135} = \frac{1}{t_{05}} (43)$$

Velocitat de la reacció eutectoide

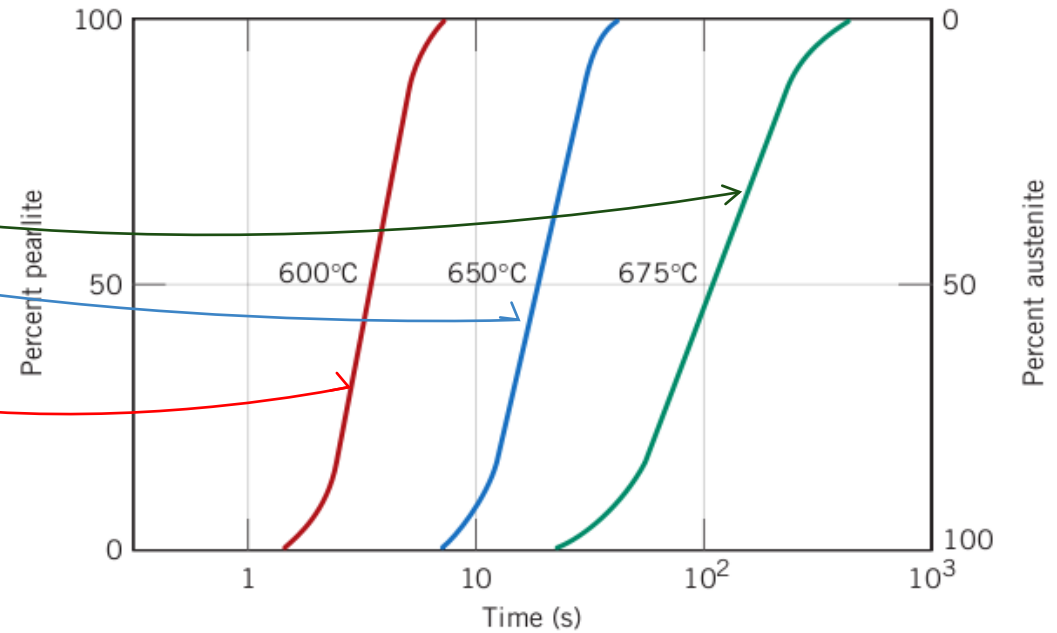
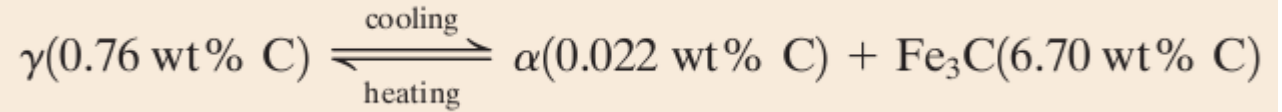
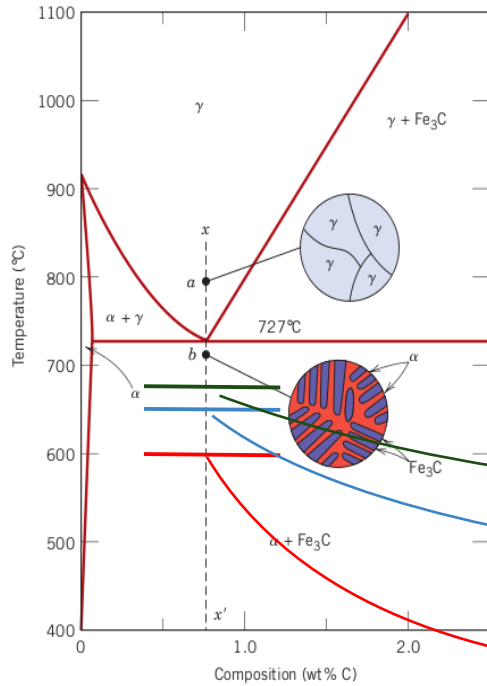


Diagrama T-T-T

Velocitat de transformació a 675 °C.

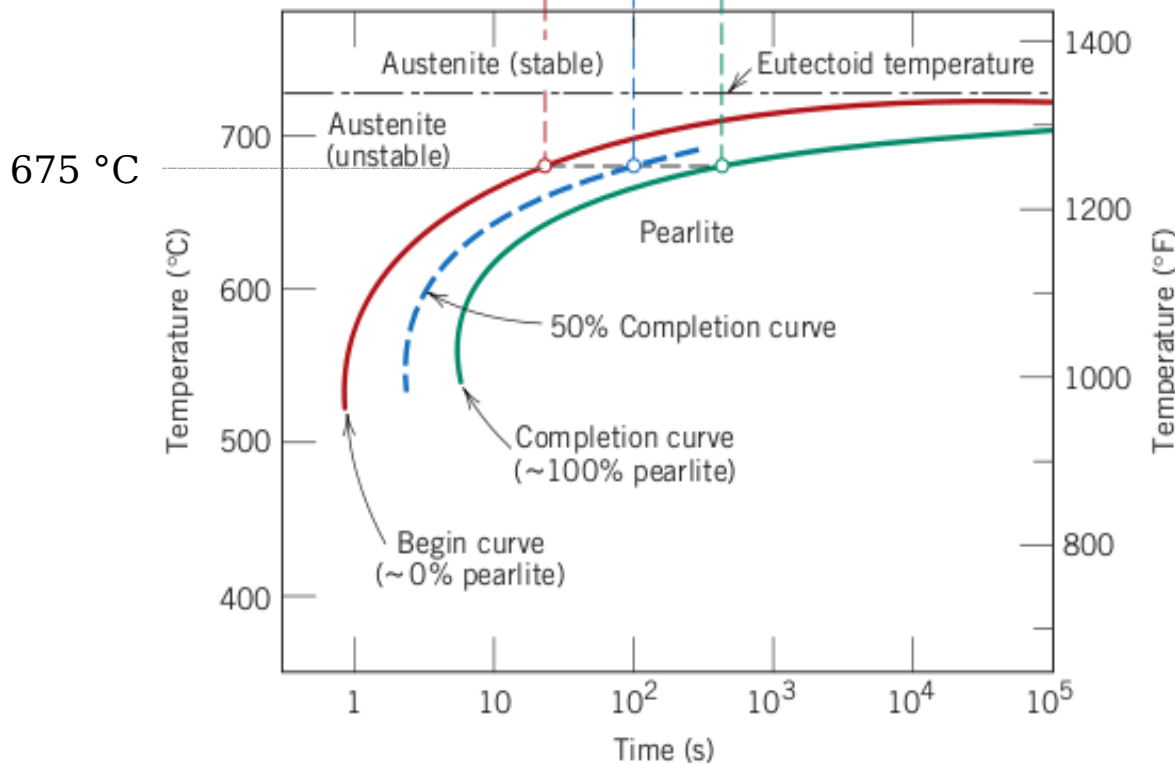
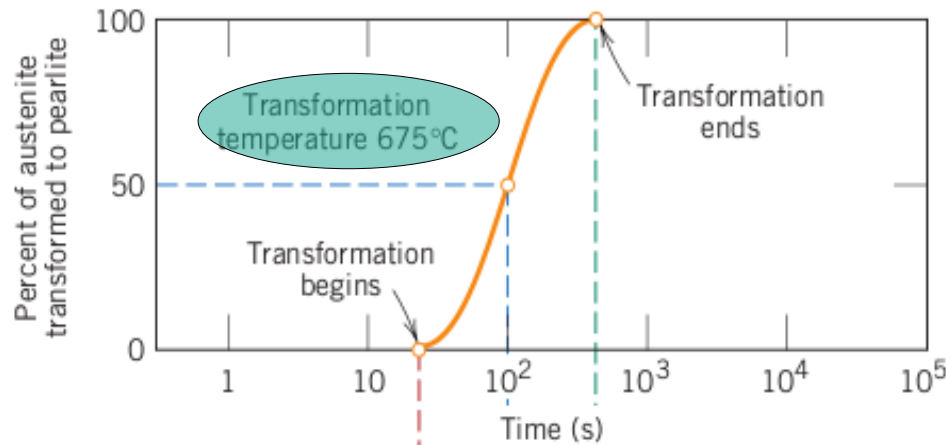
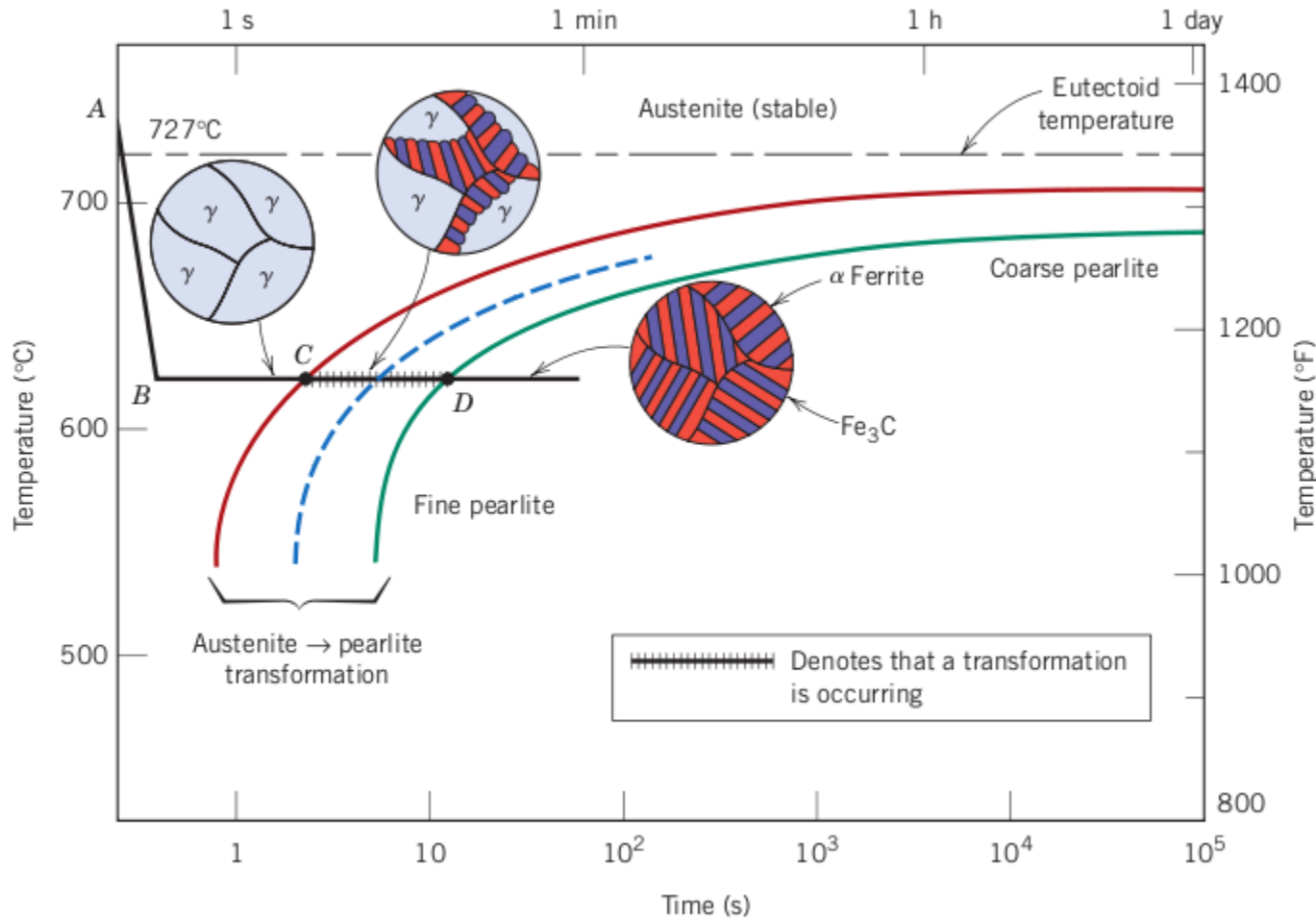


Diagrama TTT.

Reacció isoterma



La fase perlita que es forma depèn de la temperatura de tractament:

Perlita grossa a alta temperatura (temps llargs, difusió alta).

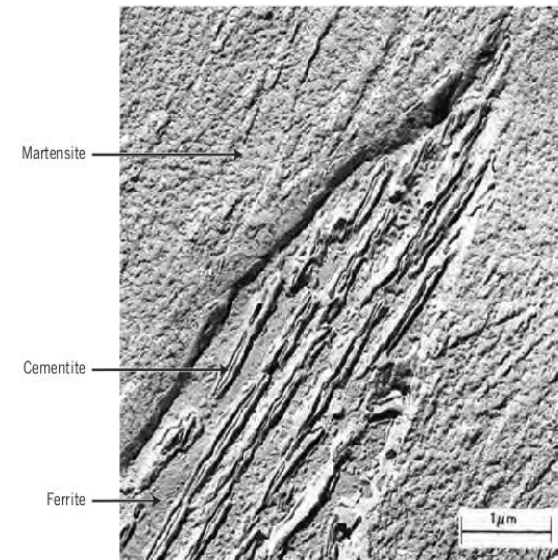
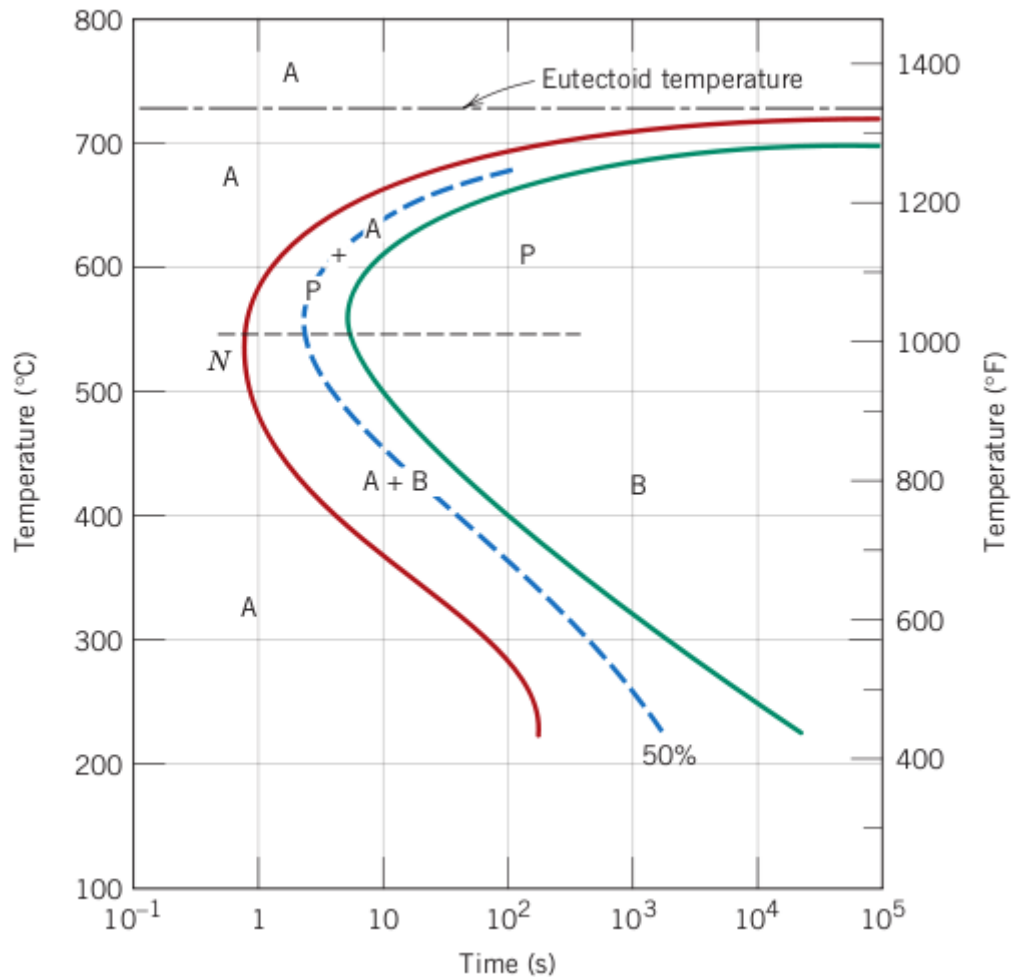
Perlita fina, baixa temperatura (temps curts, difusió baixa).

Perlita grossa i perlita fina

Figure 10.15
Photomicrographs of
(a) coarse pearlite
and (b) fine pearlite.
3000 \times . (From K. M.
Ralls et al., *An
Introduction to
Materials Science and
Engineering*, p. 361.
Copyright © 1976 by
John Wiley & Sons,
New York. Reprinted
by permission of
John Wiley & Sons,
Inc.)



Bainita

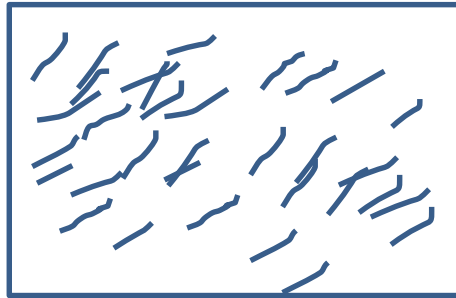


És una microestructura típica de tractaments de baixa temperatura (ferrita + cementita micromètrica en forma acicular).

No apareix descrita en el diagrama "termodinàmic" perquè es tracta d'una microestructura que apareix en **condicions molt allunyades de l'equilibri termodinàmic.**

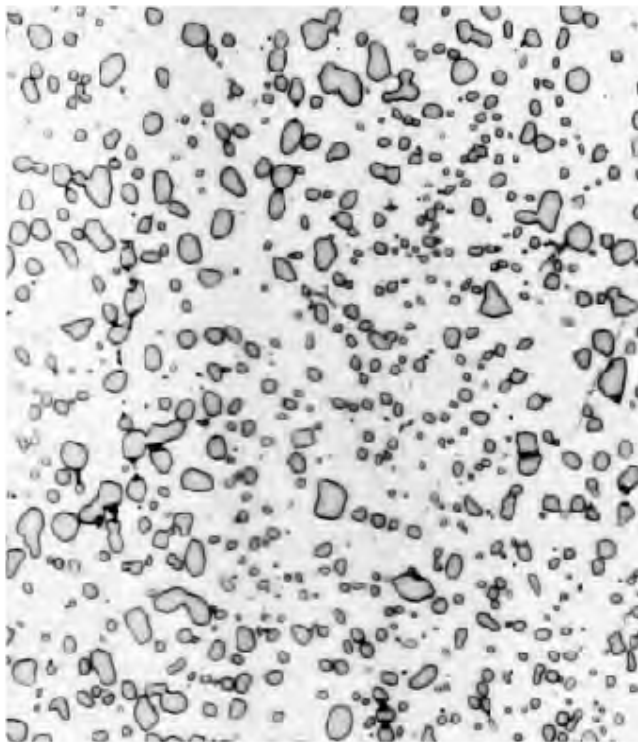
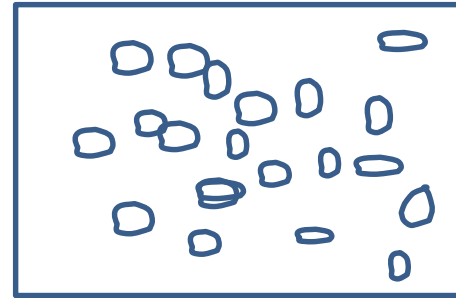
Esferoidita

BAINITA



Recuita a 700 °C

ESFEROIDITA



Es produeix per tractaments de recuita de la bainita.

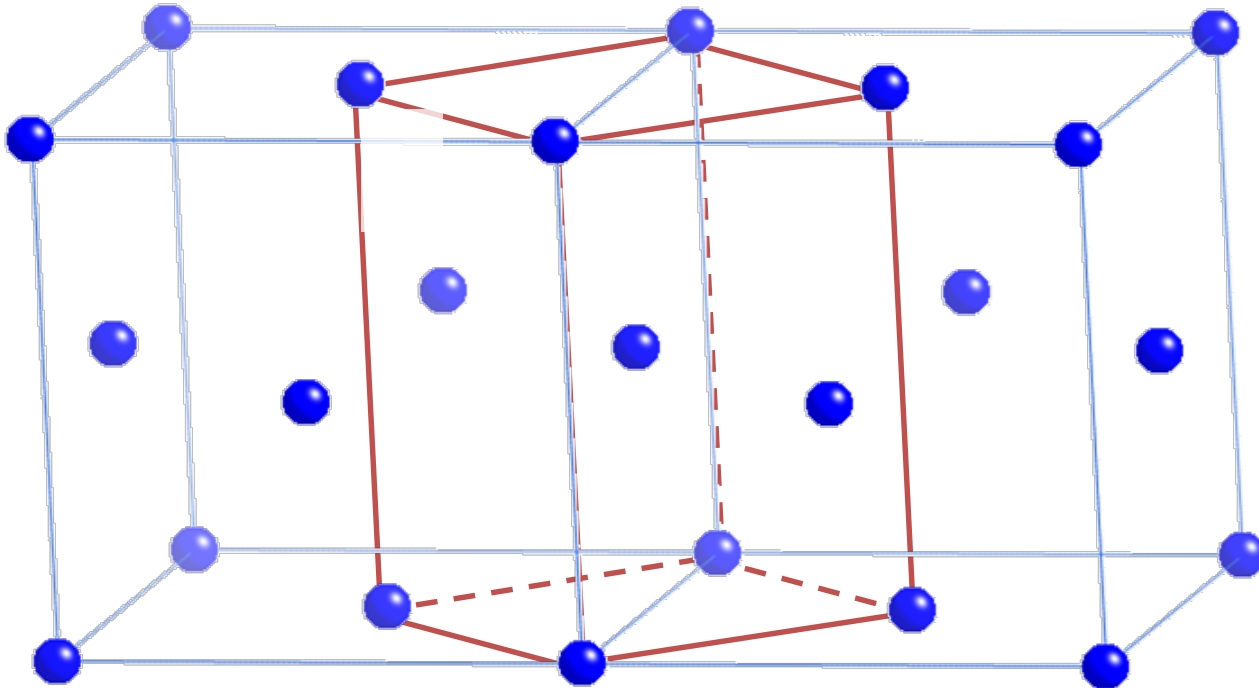
Les partícules de Fe_3C s'arrodoneixen per a minimitzar l'energia superficial de contacte entre les dues fases.

Aquesta transformació no es representa en els diagrames T-T-T.

- Transformació martensítica

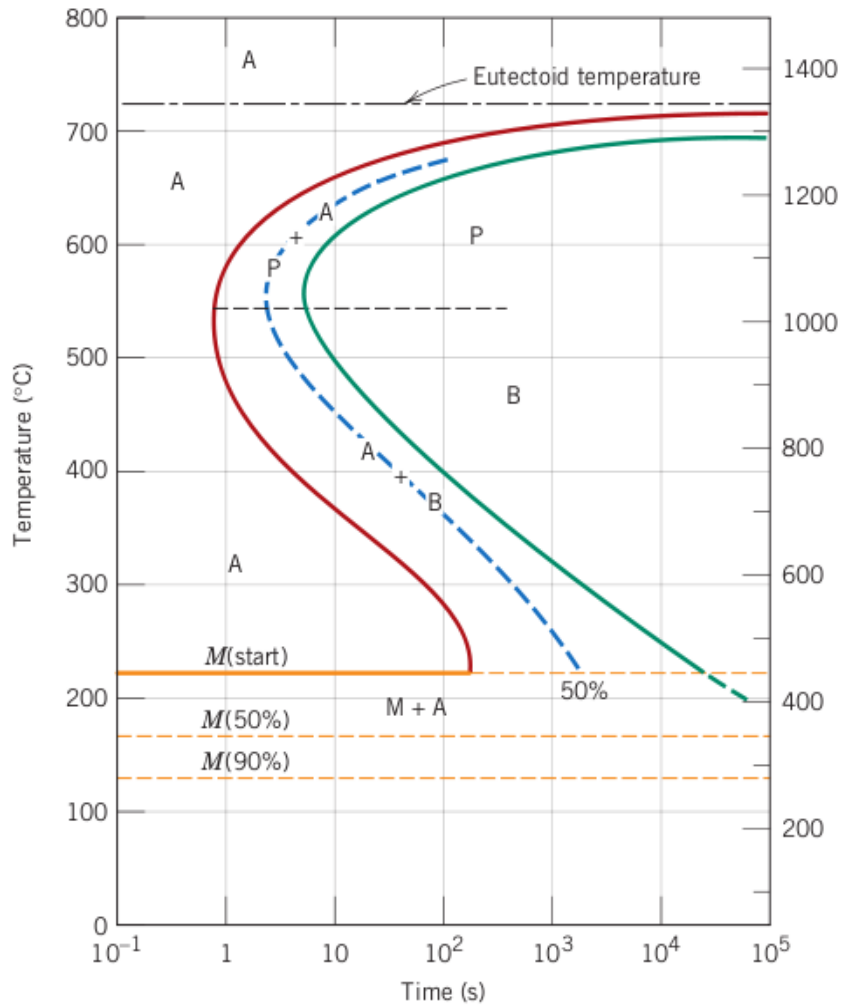
Els acers austenítics quan es refreden MOLT ràpidament (temperat) poden donar una transformació de fase per una modificació de la cel·la unitat (FCC \rightarrow BCT).

Aquesta modificació és molt ràpida perquè no necessita difusió atòmica.

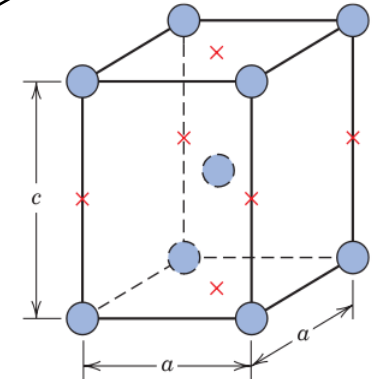


Relació de la cel·la FCC de l'austenita amb la cel·la BCT de la martensita.

Martensita



Matriu d'austenita original



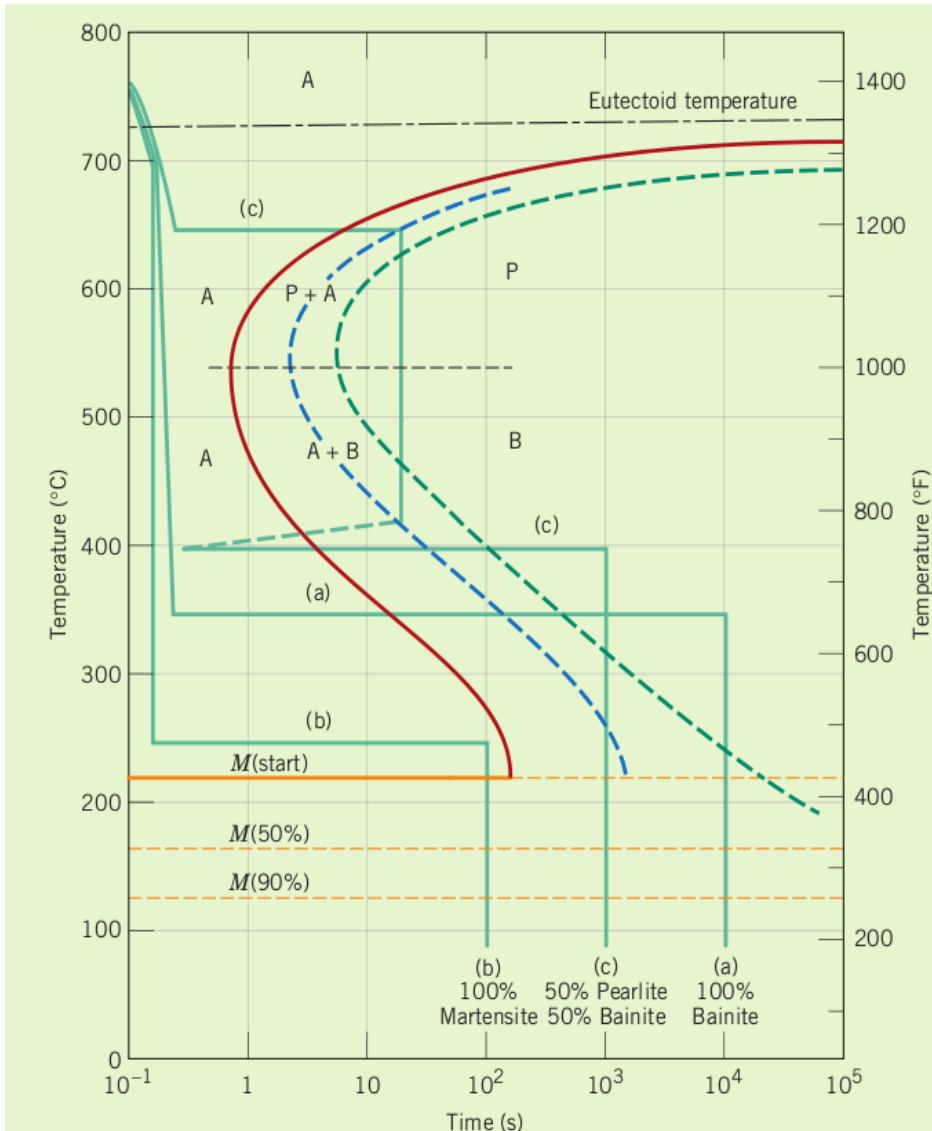
Cristalls aciculars de martensita

Es produeix SENSE DIFUSIÓ D'ÀTOMS DE Fe, en condicions de refredament molt ràpid de l'austenita.

La transformació
Austenita (FCC) → martensita (BCT)

és immediata i per tant es representa com una línia horitzontal en el diagrama TTT.

Exemples d'utilització dels diagrames TTT



(a) Refredament ràpid fins a 350 °C tractament isoterm durant 10⁴ s i temperat a temperatura ambient.

(b) Refredament ràpid fins a 250 °C tractament isoterm durant 100 s i temperat a temperatura ambient.

(c) Refredament ràpid fins a 650 °C tractament isoterm durant 20 s, refredament ràpid fins a 400 °C i tractament isoterm durant 1000 s, i posterior temperat a temperatura ambient.

Diagrames d'acers aliats

Nomenclatura dels acers aliats:

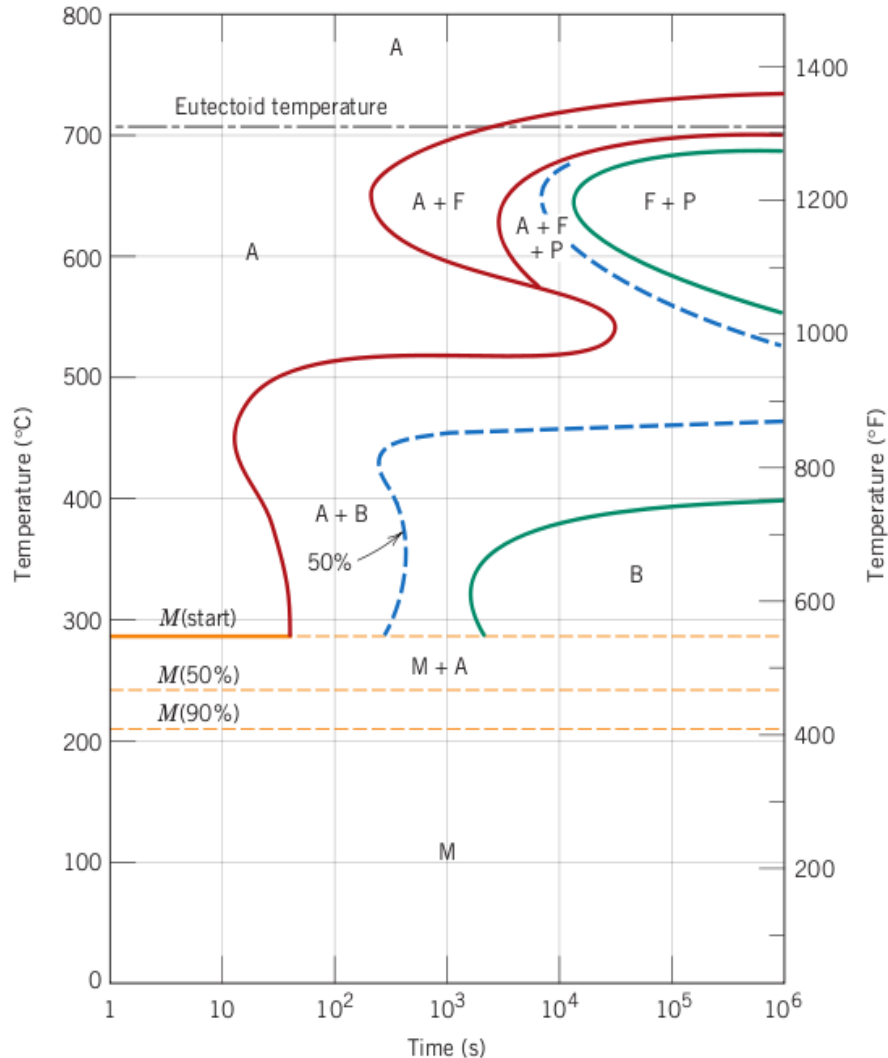
En el sistema S.A.E. - A.I.S.I, els acers es classifiquen amb quatre dígits XXXX.

Els primers dos nombres es refereixen als dos elements d'aliatge més importants i els dos o tres últims dígits donen la quantitat de carboni present en l'aliatge en centèsimes.

Un acer 1040 AISI és un acer amb 0.4% C; un acer 4340 AISI, és un acer aliat que conté 0.4% C, el 43 indica la presència d'altres elements aliants.

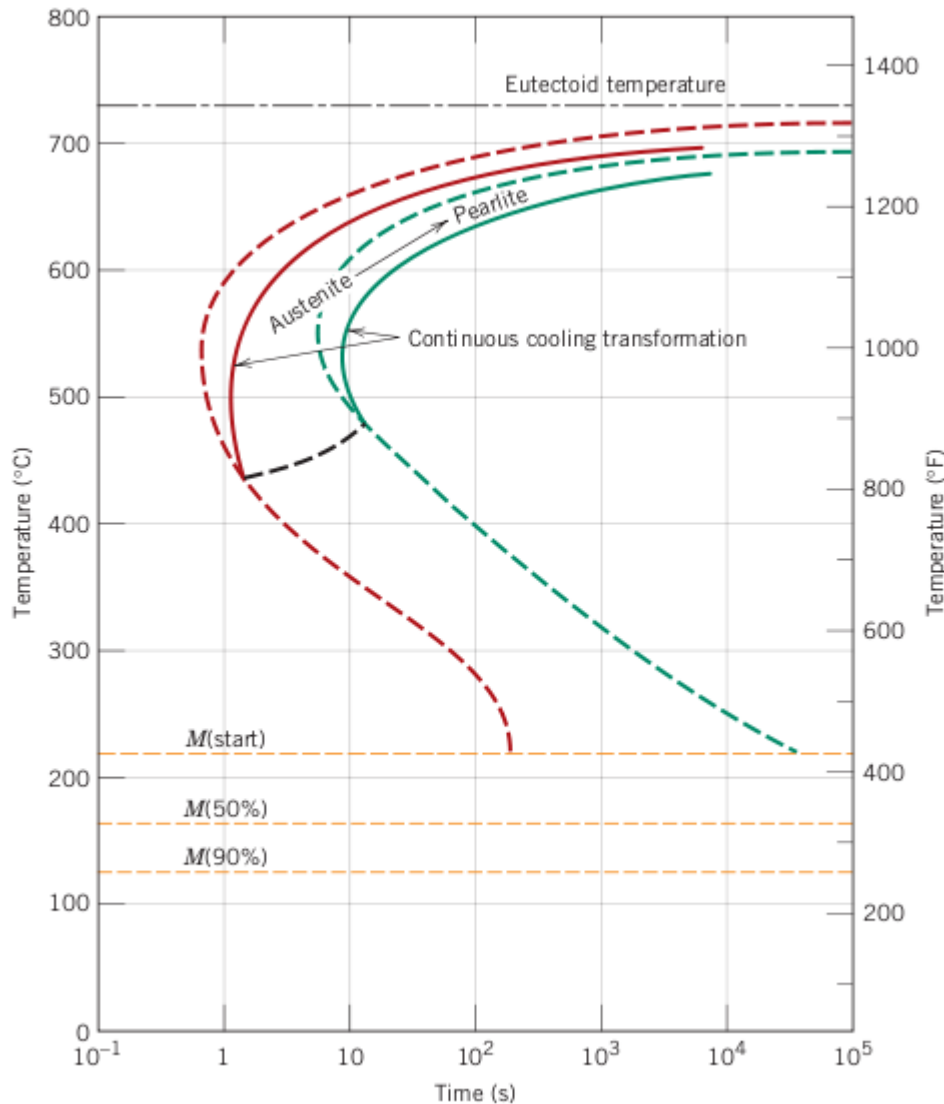
Les convencions per al primer dígit són:

- 1 - MANGANÈS.
- 2 - NÍQUEL.
- 3 - NÍQUEL-CROM, principal aliant el crom.
- 4 - MOLIBDÈ.
- 5 - CROM.
- 6 - CROM-VANADI, principal aliant el crom.
- 8 - NÍQUEL-CROM-MOLIBDÈ, principal aliant el molibdè.
- 9 - NÍQUEL-CROM-MOLIBDÈ, principal aliant el níquel.



[Nomenclatura AISI](#)

Corbes de refredament continu*



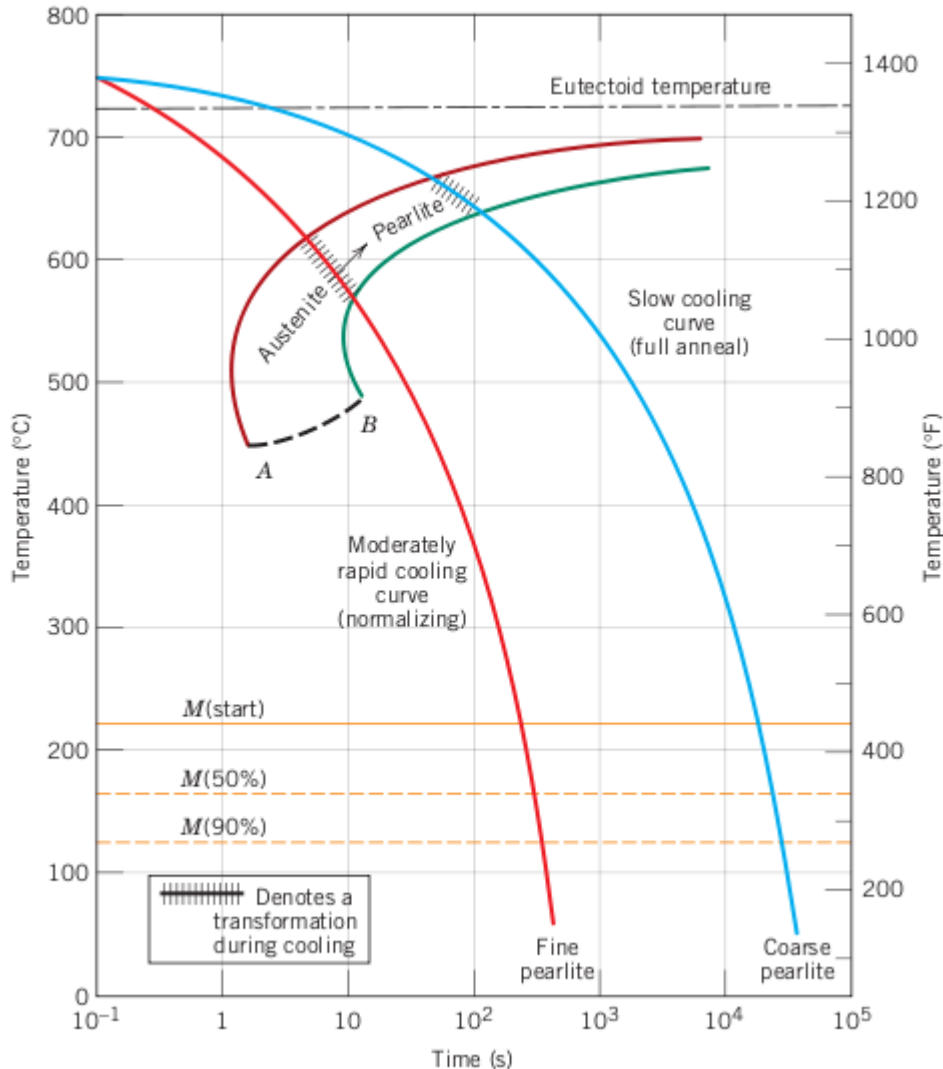
En un gran nombre d'ocasions el refredament dels acers es fa de forma contínua des de la temperatura de treball a la temperatura ambient.

La velocitat de refredament pot variar segons el medi (aire, aigua, oli, etc.)

En condicions de refredament continu la corba es desplaça cap a temperatures inferiors i temps més grans a causa de la inèrcia del sistema.

* CCT "Continuous cooling transformation"

Corbes de refredament continu

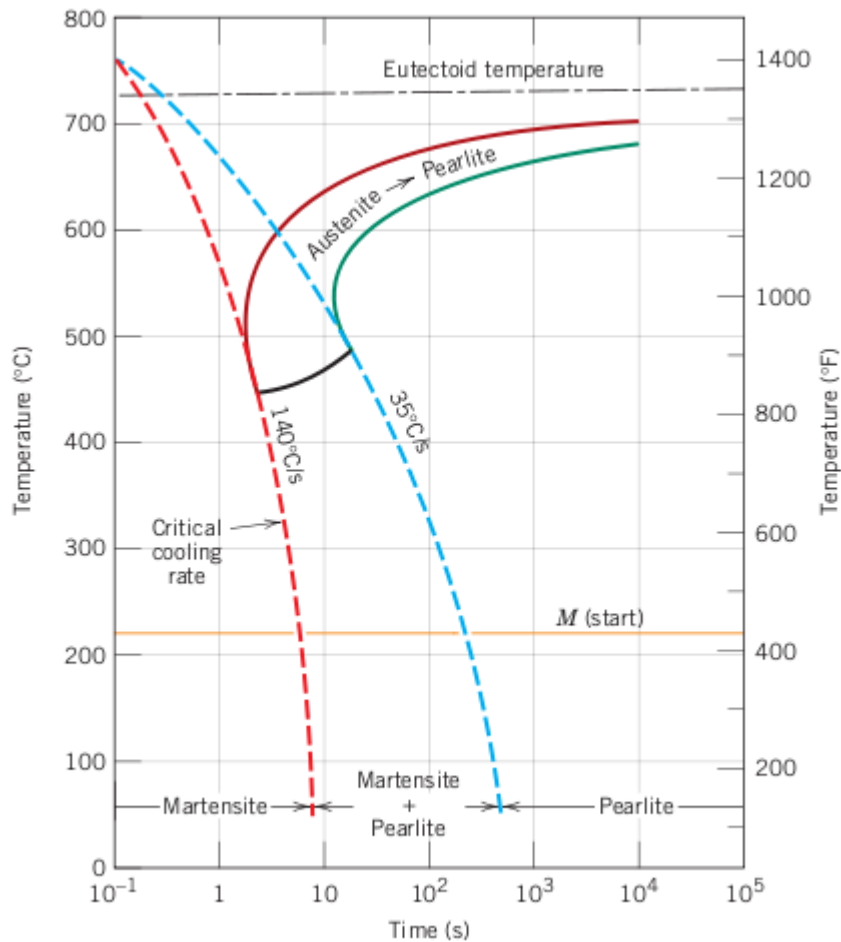


No es forma bainita en aquestes condicions perquè tota l'austenita ha reaccionat per a donar perlita.

La diferència entre aquestes corbes de refredament és el tipus de perlita format.

Tampoc es forma martensita, ja que aquesta solament apareix com una transformació de fase de l'austenita

Refredament ràpid

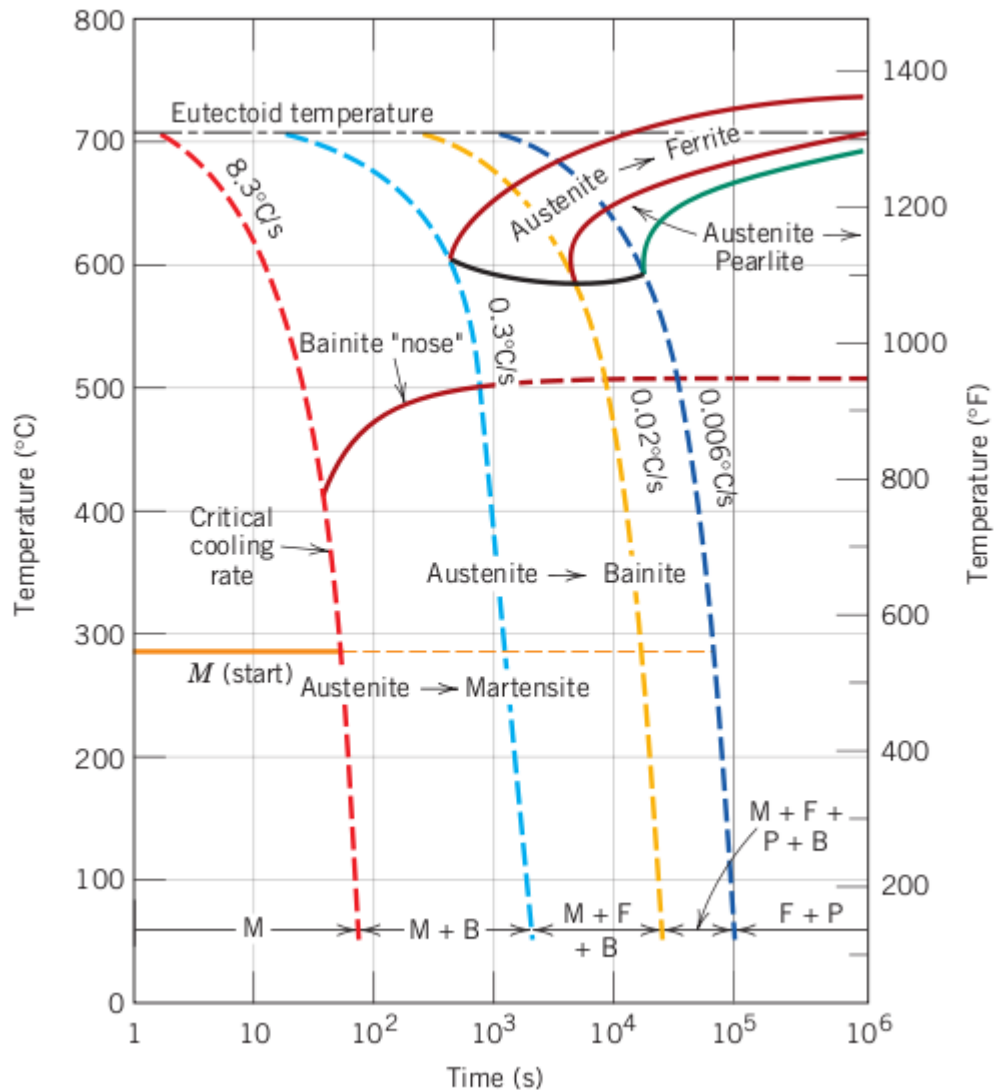


A velocitats de refredament per sobre de 35°/s es forma martensita (per transformació de l'austenita) i perlita.

Si la velocitat augmenta per sobre de 140 °C/s, solament s'obté martensita.

Refredament continu d'acers aliats

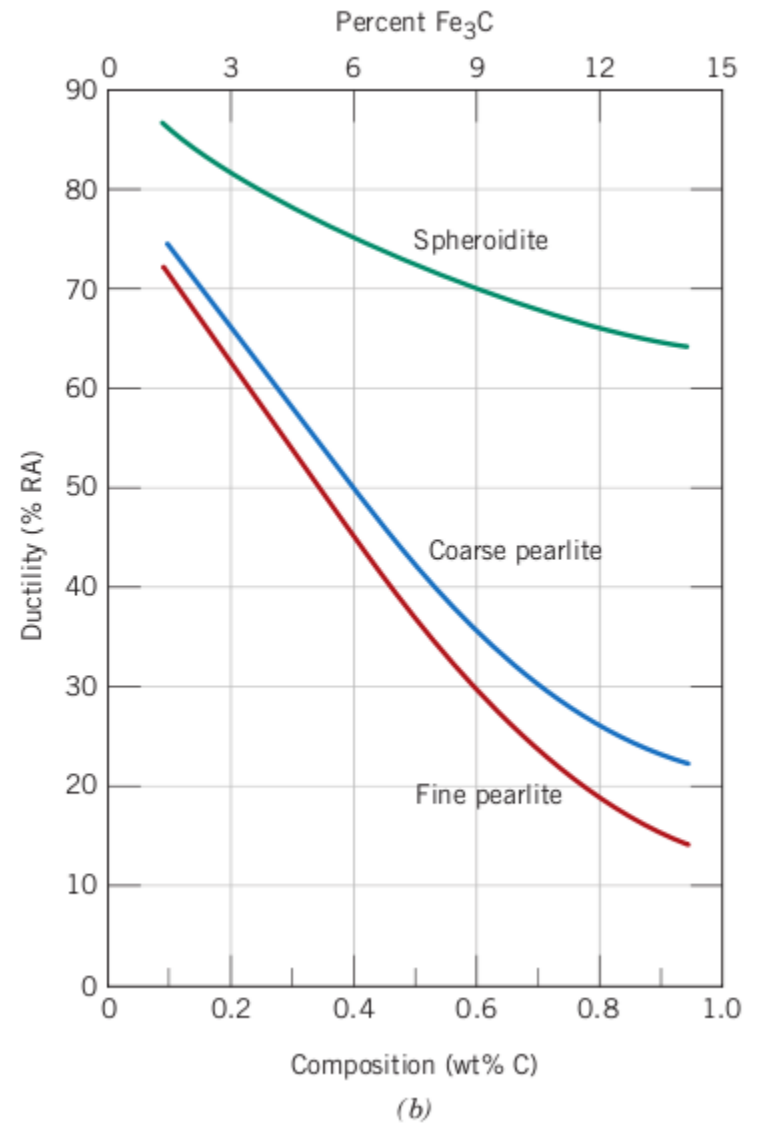
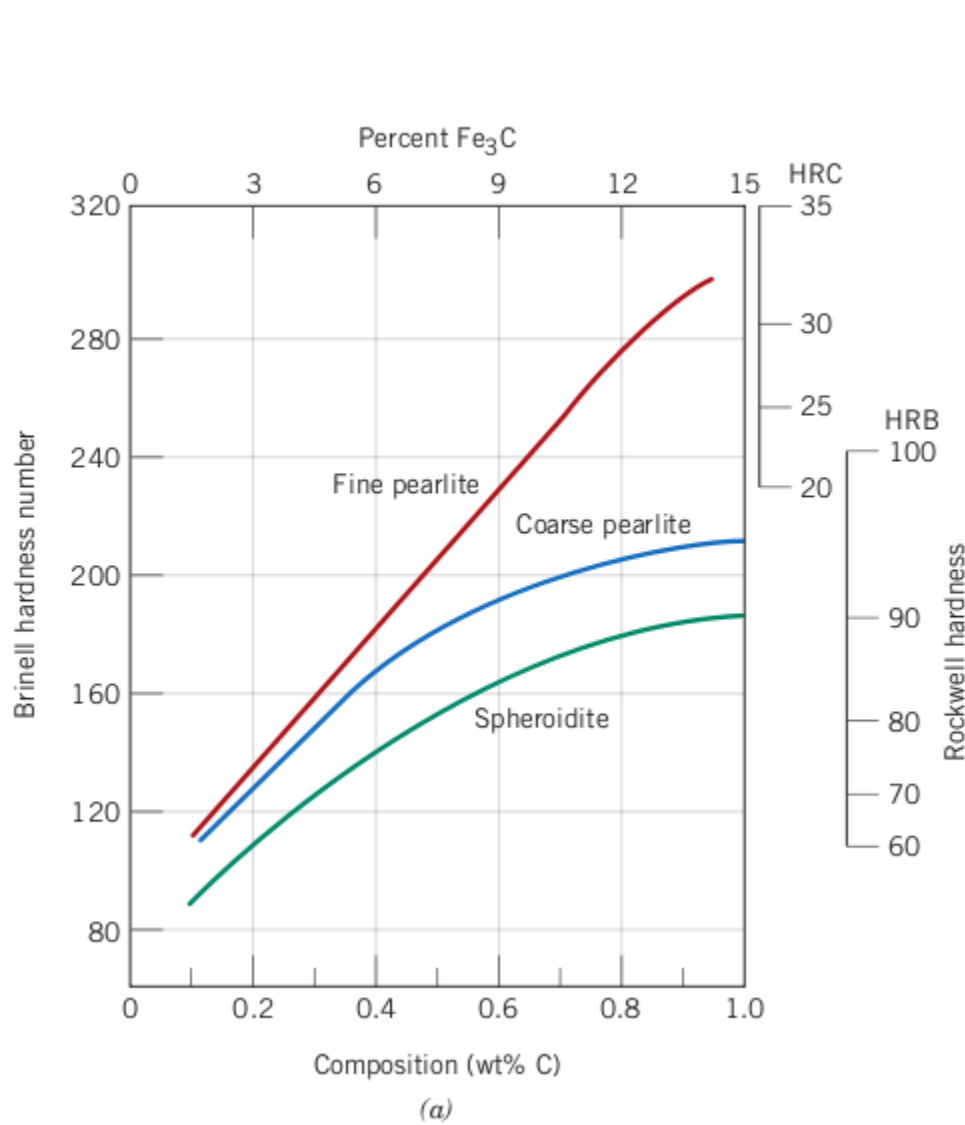
Diagrama de refredament d'un acer 4340 (Acer Cr-Ni-Mo)

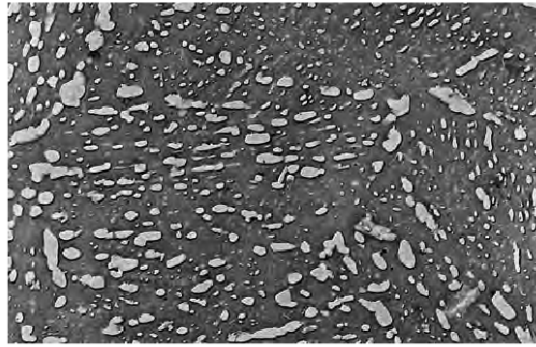


En aquest acer la velocitat crítica disminueix fins a valors de 8 °C/s.

La presència d'un doble "nas" bainític explica que es puga obtenir bainita per refredament continu.

- Propietats mecàniques i microestructura



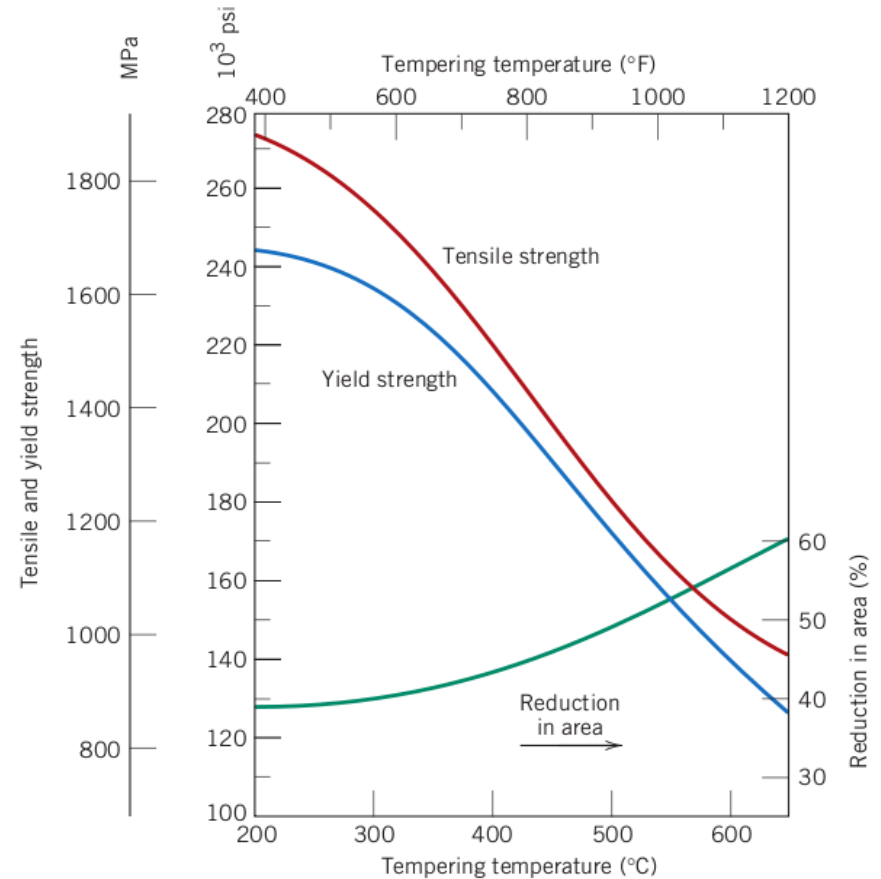


Martensita revinguda

Un tractament tèrmic de la martensita modifica la seua microestructura i per tant les seues propietats (allibera tensions per la reducció de l'àrea de contacte).

La martensita revinguda és menys tenaç que l'original.

• MARTENSITA "REHINGUDA"



Martensita revinguda

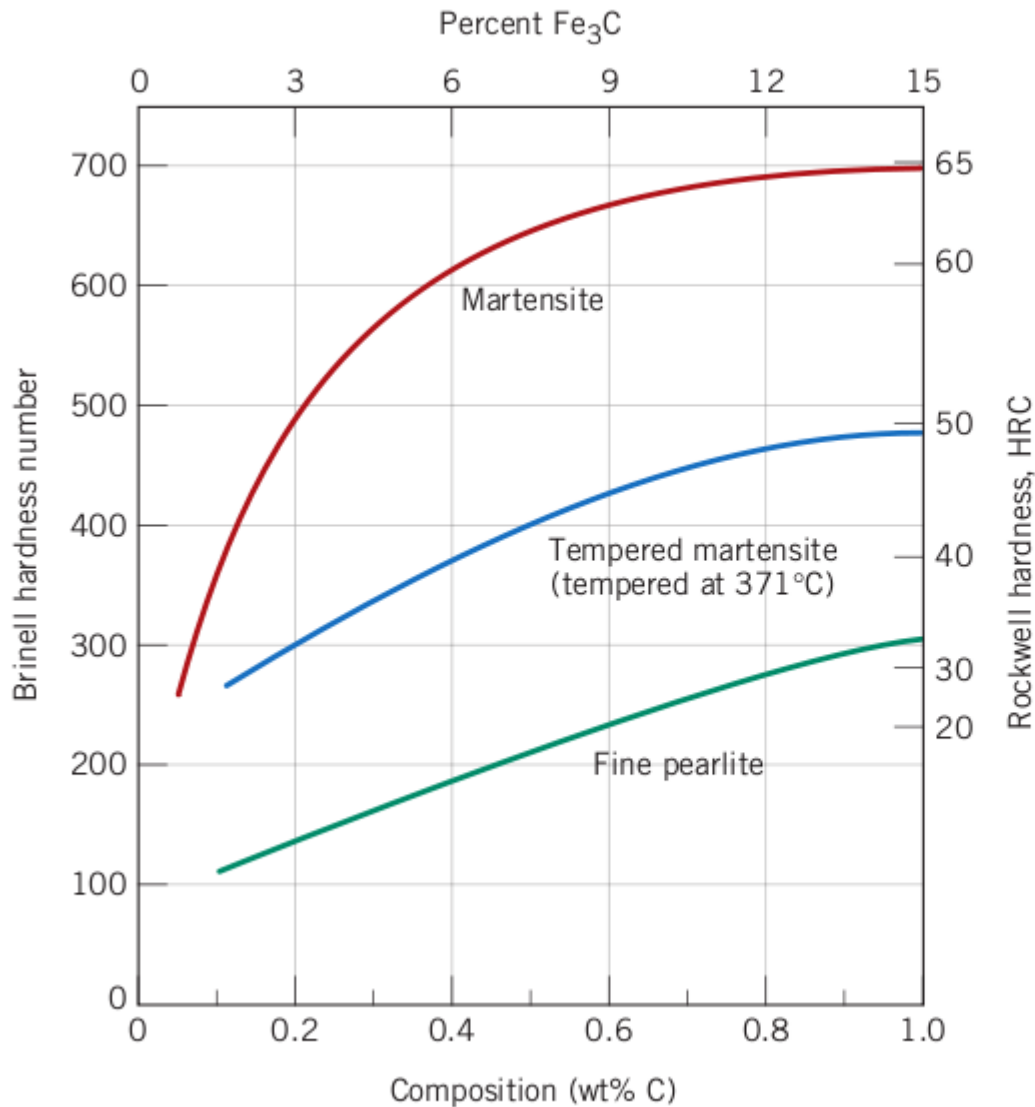
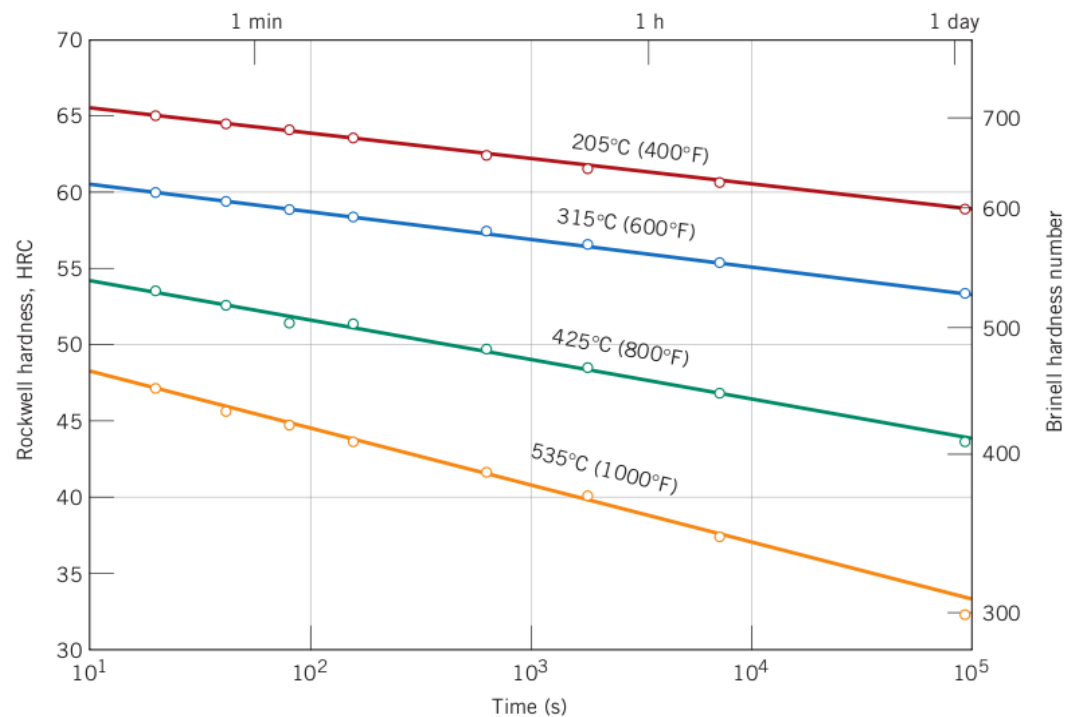


Figure 10.32 Hardness (at room temperature) as a function of carbon concentration for plain carbon martensitic, tempered martensitic [tempered at 371°C (700°F)], and pearlitic steels. (Adapted from Edgar C. Bain, *Functions of the Alloying Elements in Steel*, American Society for Metals, 1939, p. 36; and R. A. Grange, C. R. Hribal, and L. F. Porter, *Metall. Trans. A*, Vol. 8A, p. 1776.)

Temps de recuita

Figure 10.35

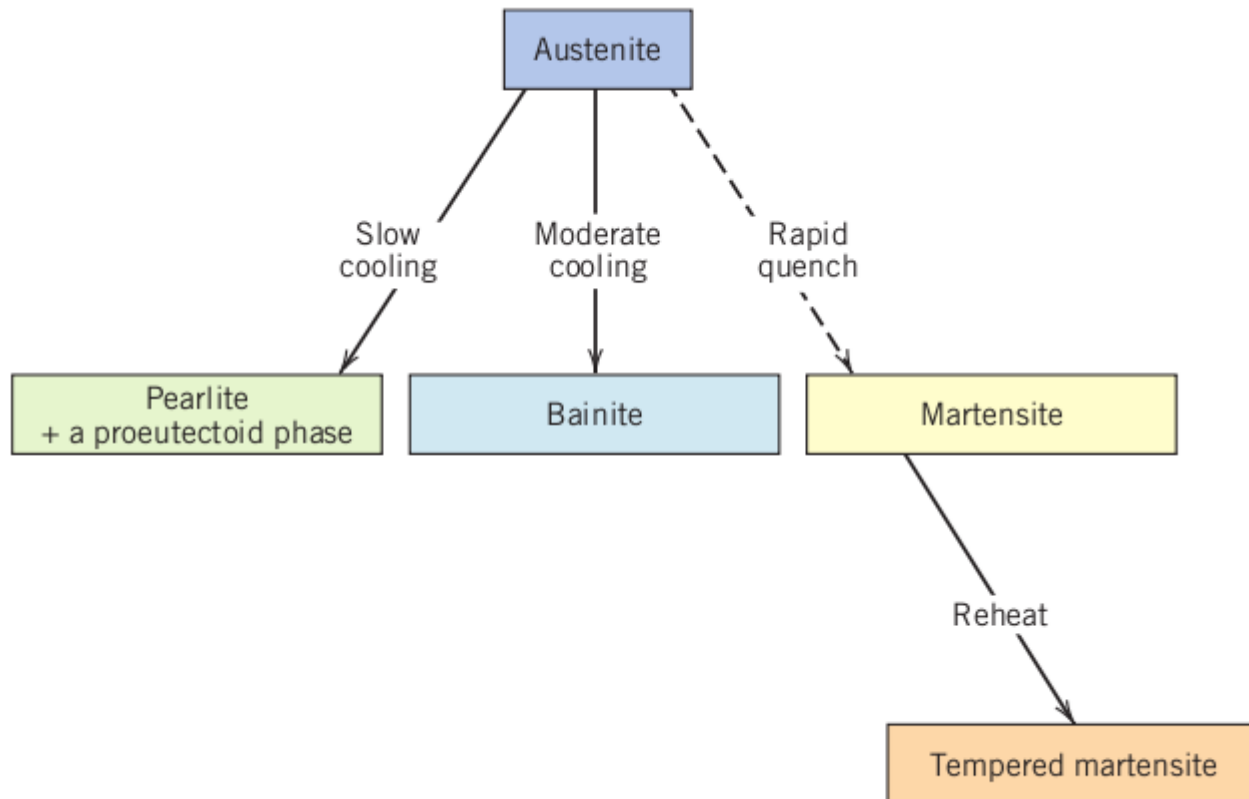
Hardness (at room temperature) versus tempering time for a water-quenched eutectoid plain carbon (1080) steel. (Adapted from Edgar C. Bain, *Functions of the Alloying Elements in Steel*, American Society for Metals, 1939, p. 233.)



La recuita d'un acer temperat a l'aigua disminueix la seua duresa.

El temps de recuita fa variar de manera exponencial la duresa del material per creixement i coalescència de les partícules de Fe₃C.

Resum de transformacions: acer austenític



A manera de sumari

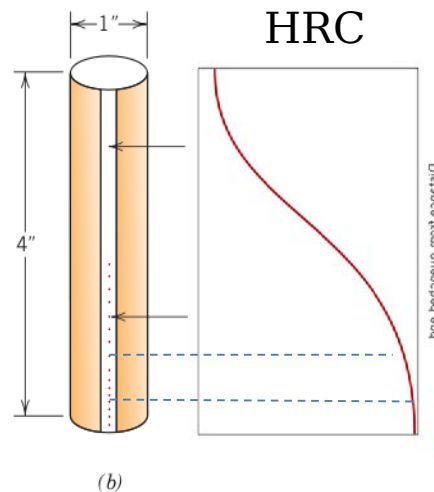
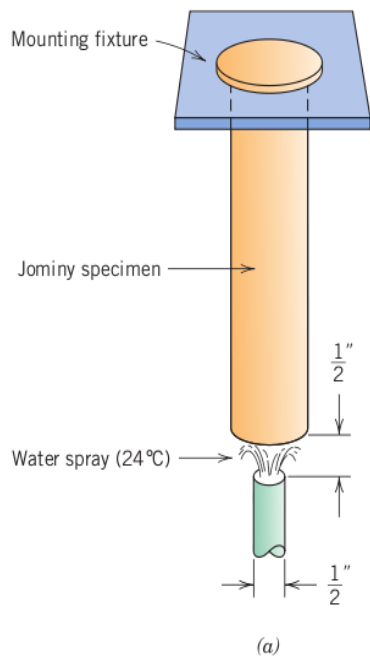
Table 10.2 Summary of Microstructures and Mechanical Properties for Iron–Carbon Alloys

<i>Microconstituent</i>	<i>Phases Present</i>	<i>Arrangement of Phases</i>	<i>Mechanical Properties (Relative)</i>
Spheroidite	α Ferrite + Fe_3C	Relatively small Fe_3C sphere-like particles in an α -ferrite matrix	Soft and ductile
Coarse pearlite	α Ferrite + Fe_3C	Alternating layers of α ferrite and Fe_3C that are relatively thick	Harder and stronger than spheroidite, but not as ductile as spheroidite
Fine pearlite	α Ferrite + Fe_3C	Alternating layers of α ferrite and Fe_3C that are relatively thin	Harder and stronger than coarse pearlite, but not as ductile as coarse pearlite
Bainite	α Ferrite + Fe_3C	Very fine and elongated particles of Fe_3C in an α -ferrite matrix	Hardness and strength greater than fine pearlite; hardness less than martensite; ductility greater than martensite
Tempered martensite	α Ferrite + Fe_3C	Very small Fe_3C sphere-like particles in an α -ferrite matrix	Strong; not as hard as martensite, but much more ductile than martensite
Martensite	Body-centered tetragonal, single phase	Needle-shaped grains	Very hard and very brittle

Corbes de **trepabilitat**: assaig de Jominy

La trepabilitat es defineix com la **capacitat d'un acer per a transformar-se en martensita**.

Es pot determinar la presència de martensita per simples mesures de duresa. Tant a la superfície com a l'interior de la peça d'acer.



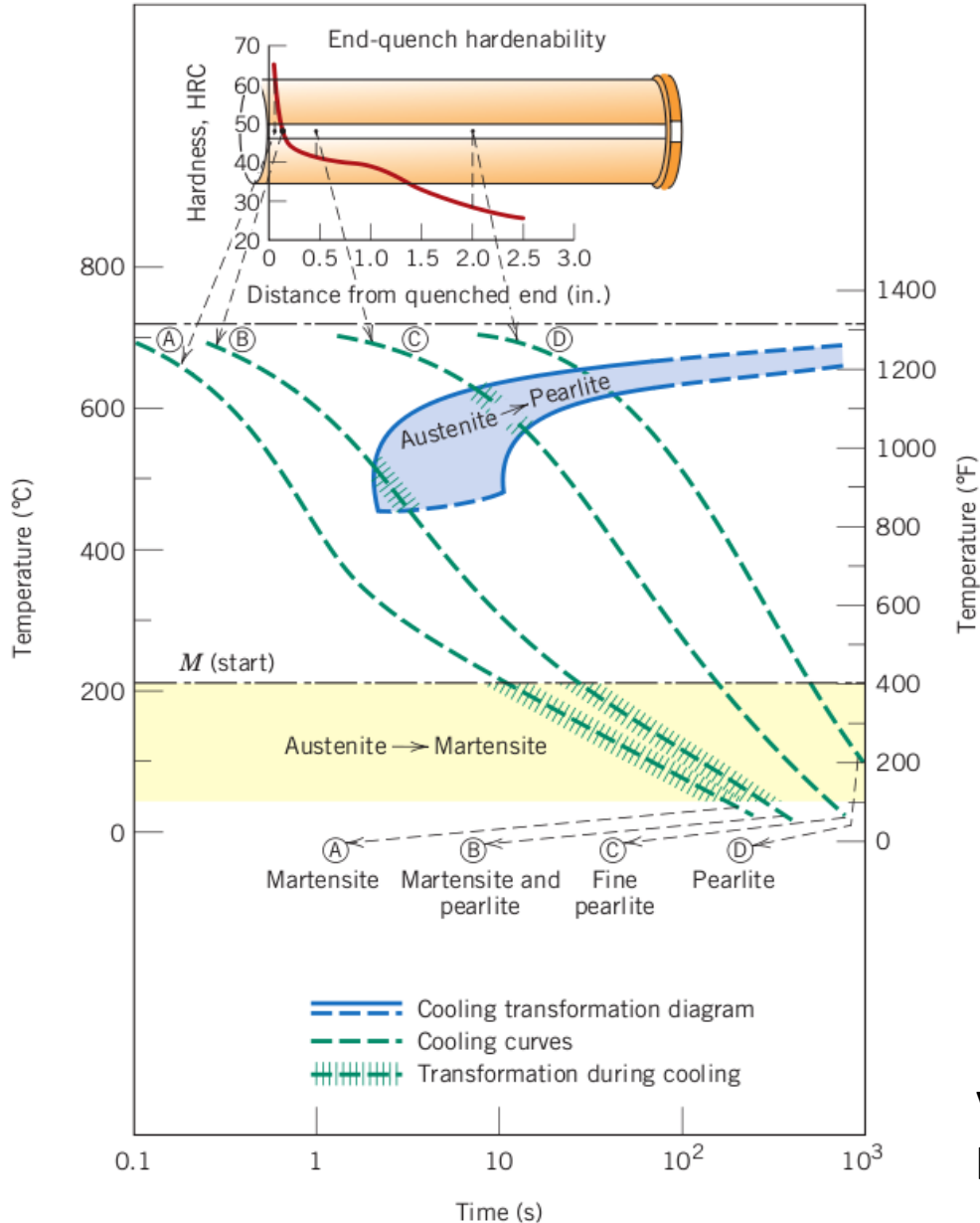
Es determina mitjançant el **mètode normalitzat de Jominy**.

La barra es calfa a una temperatura uniforme i una vegada fora del forn es refreda un dels seus extrems.

El perfil tèrmic de cada punt depèn de la distància a l'extrem refredat.

Una vegada tenim completament freda la proveta, es desbasta una tira de 4 mm i es fan mesures de duresa en línia.

Corbes de trempabilitat



A prop de l'extrem refredat la duresa és alta en tots els casos perquè l'acer és 100% martensita.

A mesura que ens allunyem de l'extrem la duresa disminueix per la formació de perlita.

Un acer d'ALTA TREMPABILITAT és el que manté la duresa en posicions allunyades de l'extrem.

Vegeu la demostració de l'assaig complet:
<http://youtu.be/qW0aUbTWtVM>

La trempabilitat es defineix com la capacitat d'un aliatge per a transformar-se en martensita en el procés de trempament (és a dir mantenir la duresa).

Influència de la composició

Acers d'alta trempabilitat

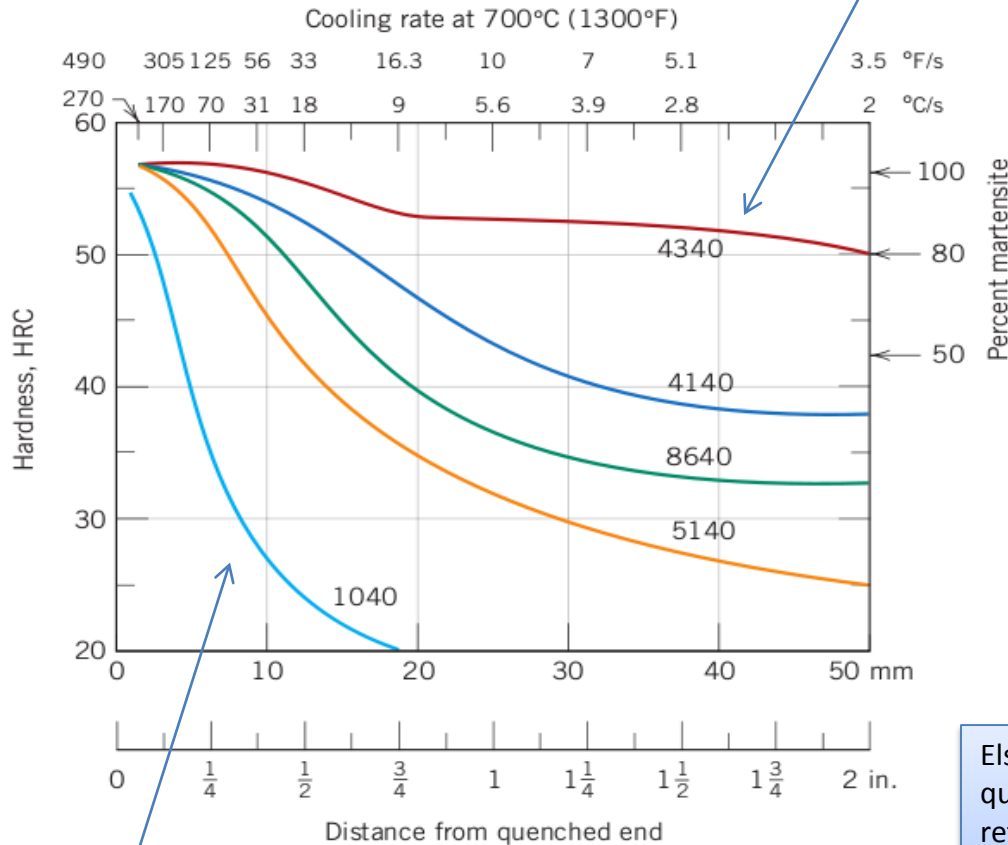


Figure 11.14

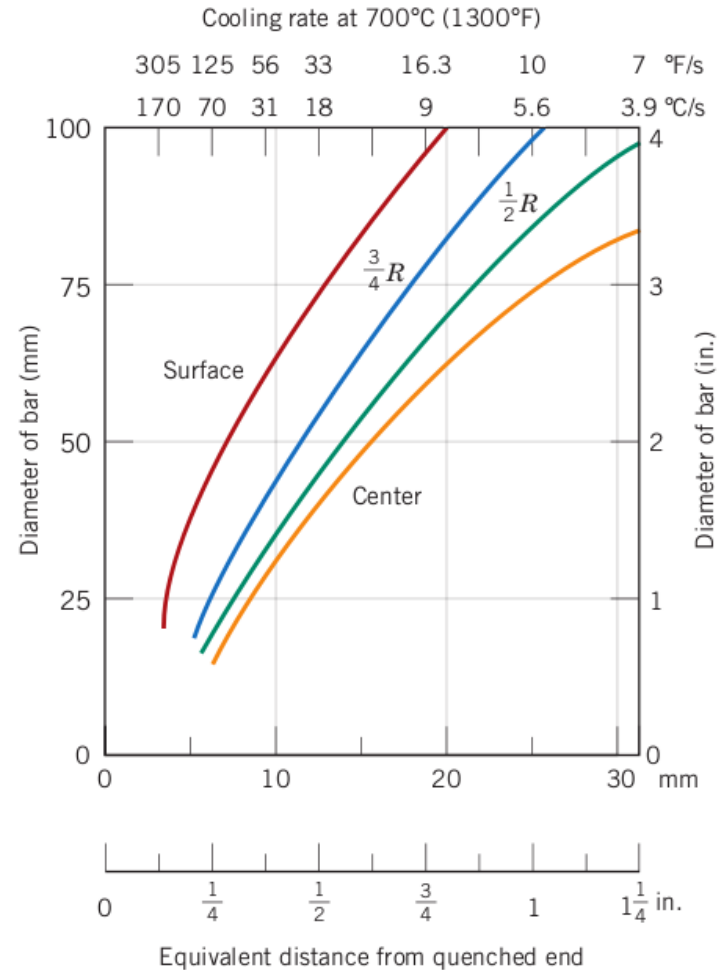
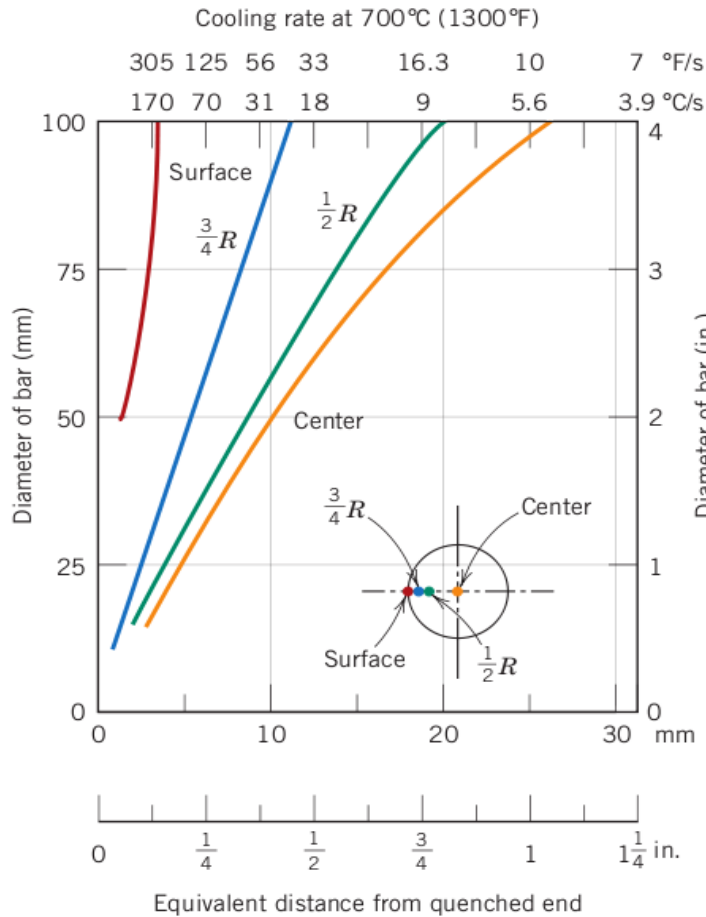
Hardenability curves for five different steel alloys, each containing 0.4 wt% C.

Approximate alloy compositions (wt%) are as follows:
 4340–1.85 Ni, 0.80 Cr, and 0.25 Mo;
 4140–1.0 Cr and 0.20 Mo;
 8640–0.55 Ni, 0.50 Cr, and 0.20 Mo;
 5140–0.85 Cr; and 1040 is an unalloyed steel.
 (Adapted from figure furnished courtesy Republic Steel Corporation.)

Els acers de major trempabilitat són aquells en els quals la duresa varia menys amb la velocitat de refredament. Açò es deu al fet que la fase martensita es forma fins i tot amb refredament relativament lent.

Acers de baixa trempabilitat:

Influència del medi

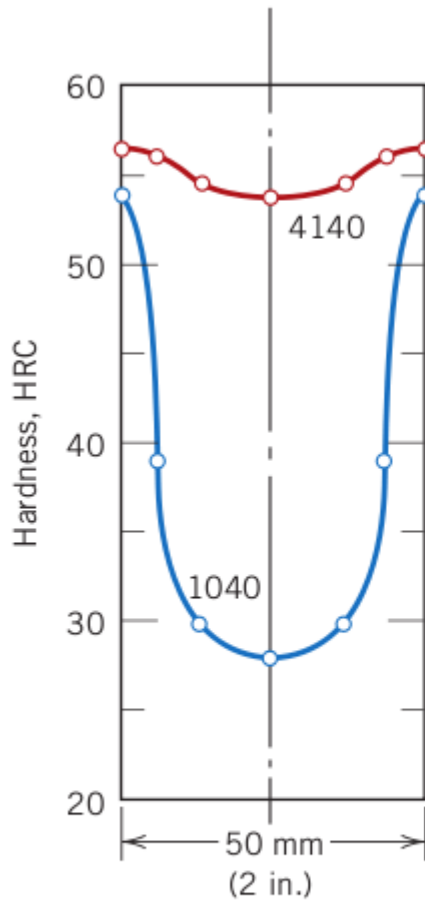
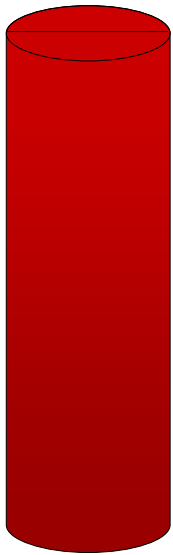


Corbes de refredament en aigua

Corbes de refredament en oli

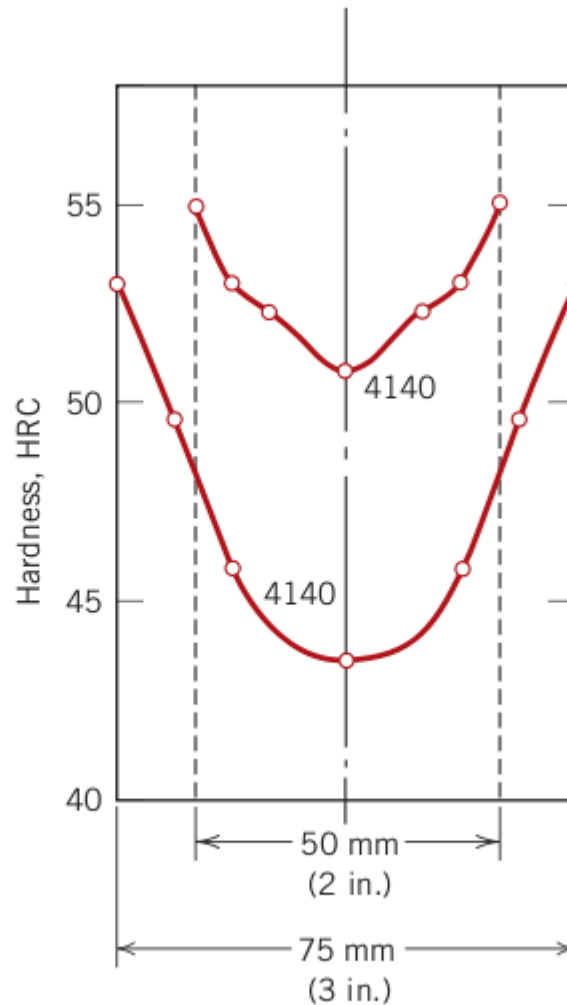
L'eix inferior dona la distància equivalent des de l'extrem de la barra d'assaig.

Duresa "radial"



Aigua (a)

<http://youtu.be/kThwVKRk7KA>



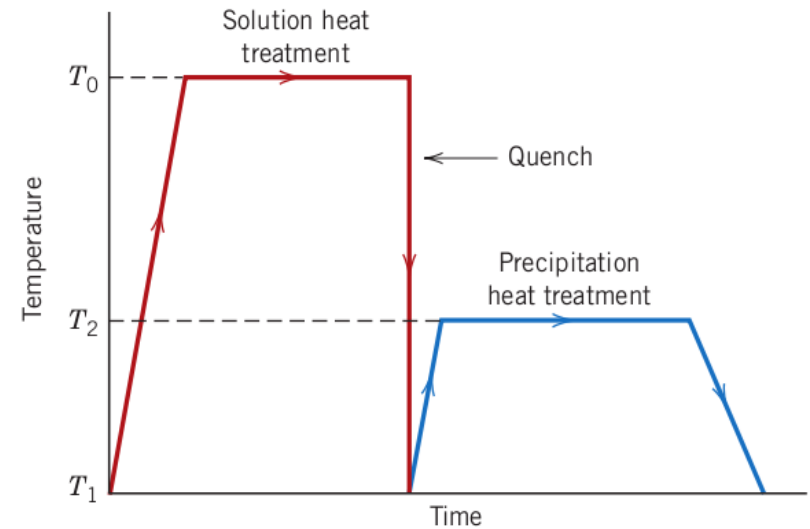
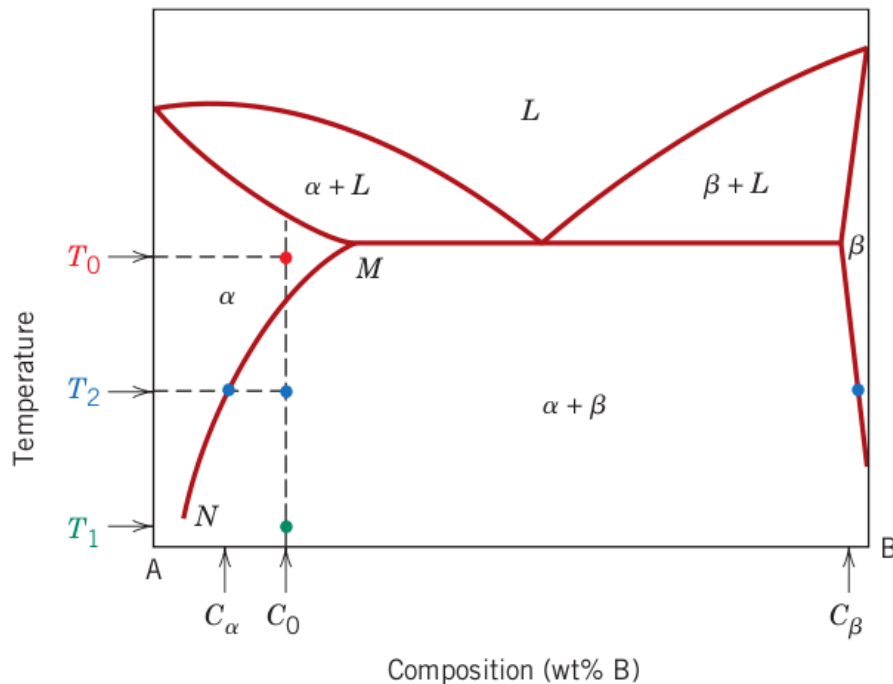
Oli (b)

<http://youtu.be/3QOjMul7V90>

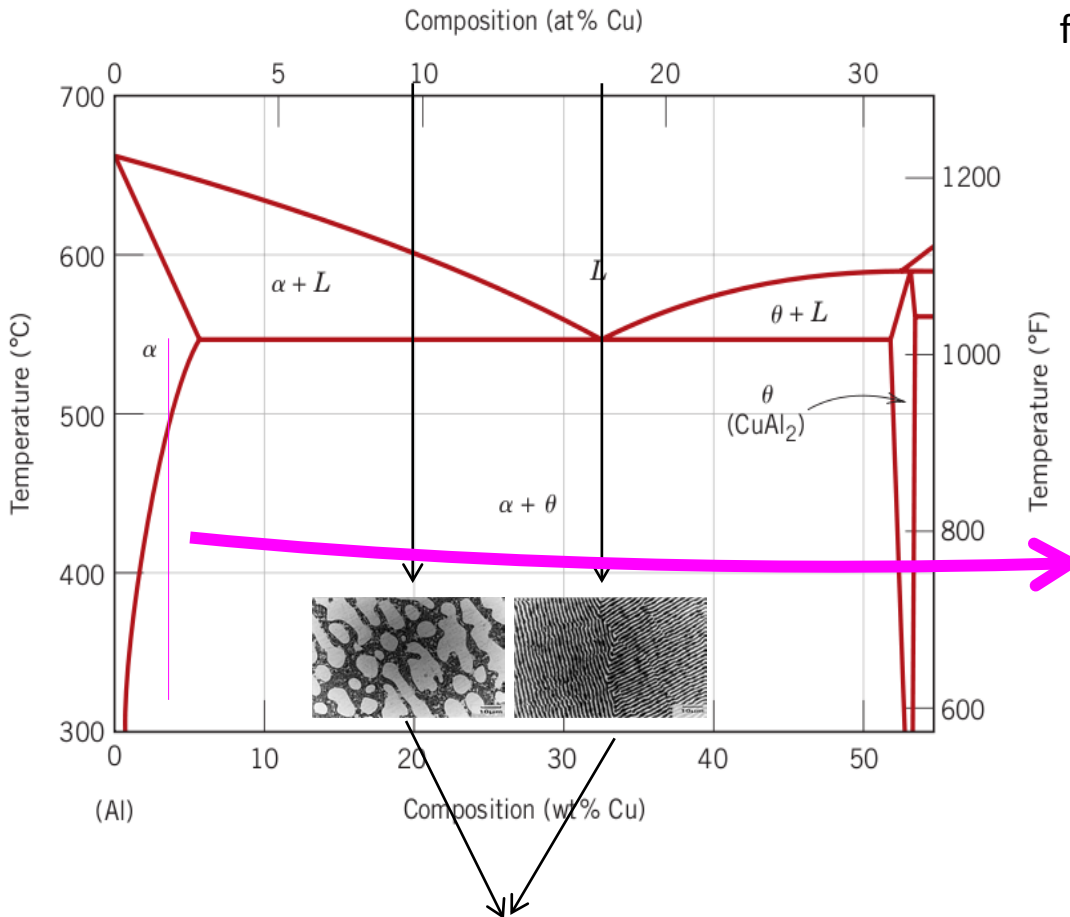
Figure 11.18 Radial hardness profiles for (a) 50 mm (2 in.) diameter cylindrical 1040 and 4140 steel specimens quenched in mildly agitated water, and (b) 50 and 75 mm (2 and 3 in.) diameter cylindrical specimens of 4140 steel quenched in mildly agitated oil.

Enduriment per precipitació

La presència de partícules de fases diferents en el si d'un aliatge impedeix el desplaçament de dislocacions (augmenta la duresa del material).



Aliatges d'alumini

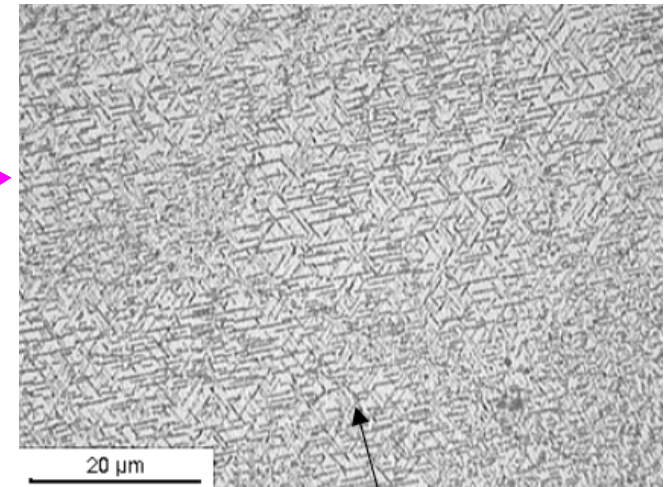


Precipitació proeutèctica i eutèctica de fase θ (zones fosques).

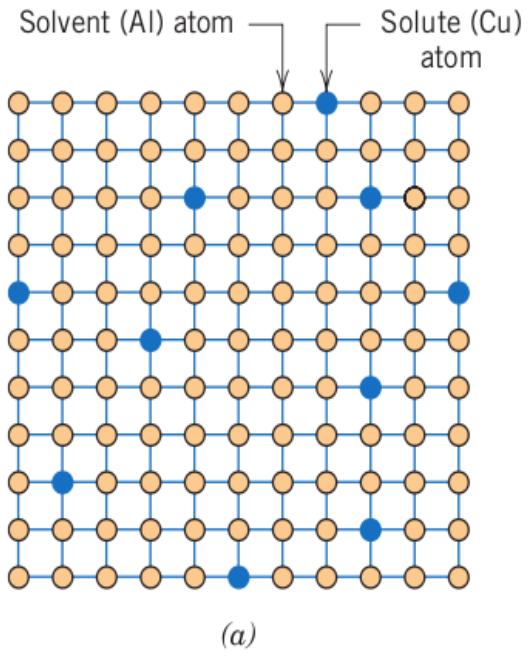
Es representa solament la zona rica en Al fins al compost CuAl_2 .

Microestructura d'un aliatge Al:Cu 4%.

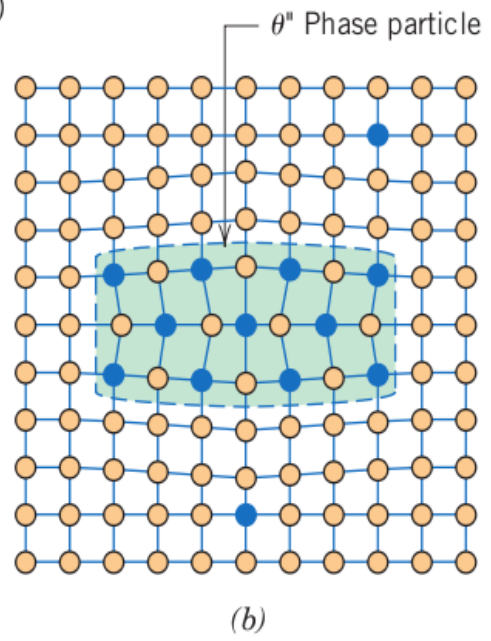
Els microcristall·lits són precipitats de fase θ .



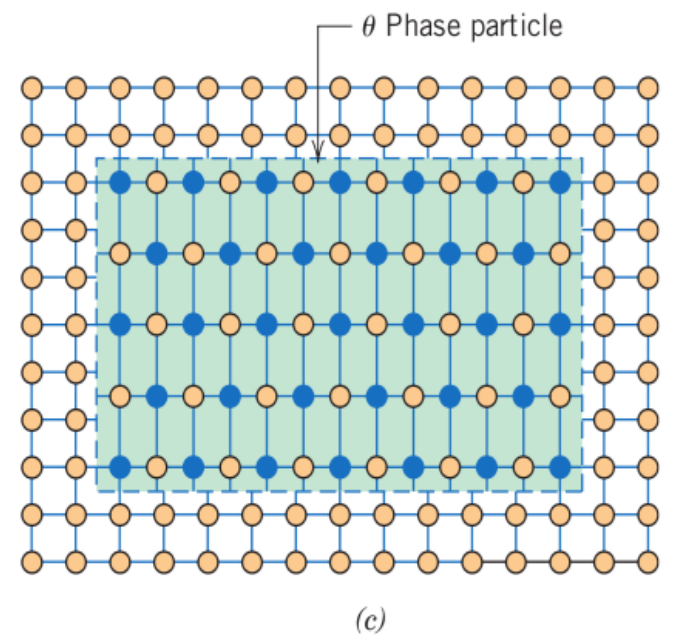
Es bloquegen la majoria dels mecanismes de deformació per desplaçament de dislocacions.



Dissolució sòlida



Fase precipitada



Fase d'equilibri

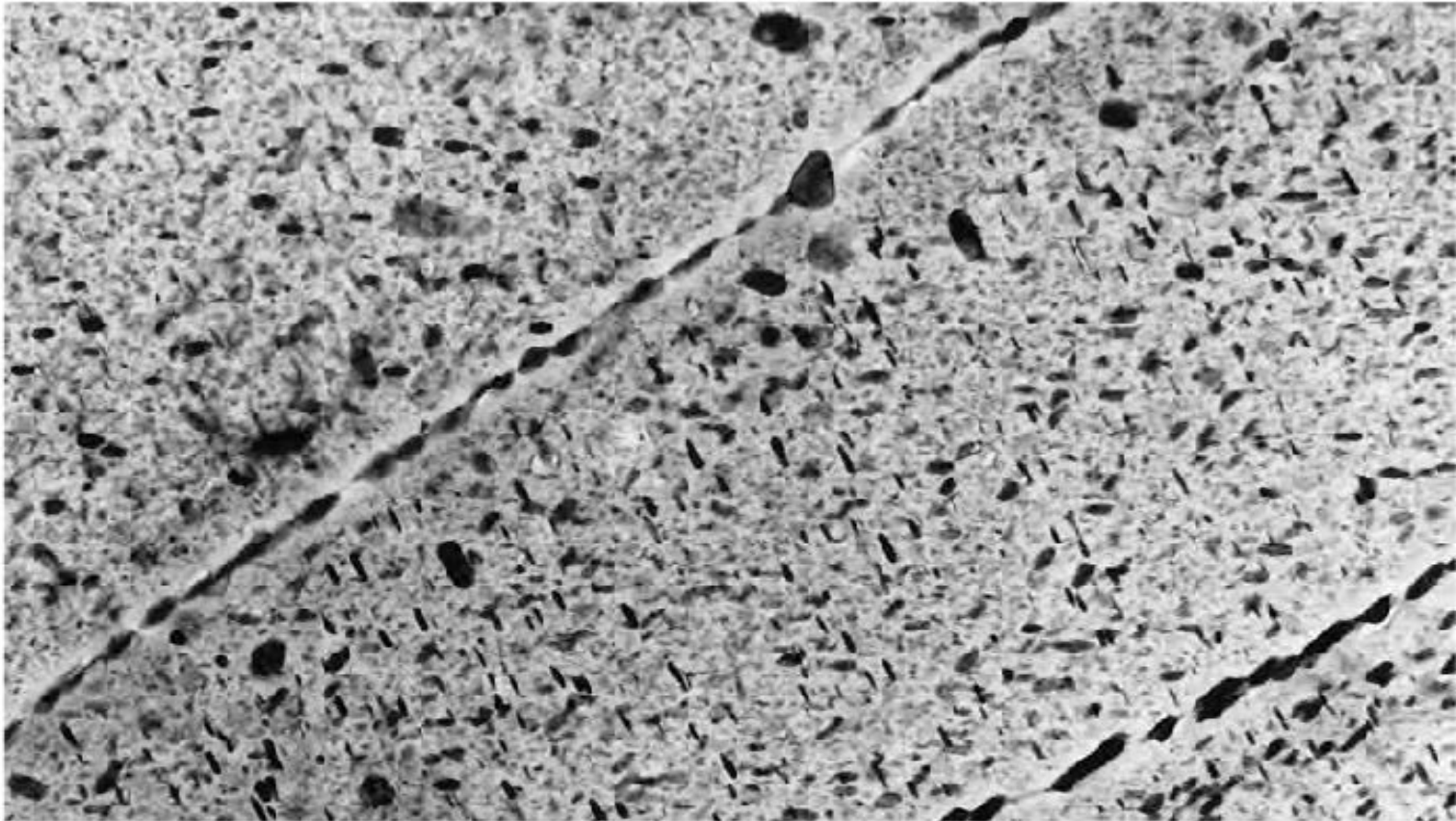
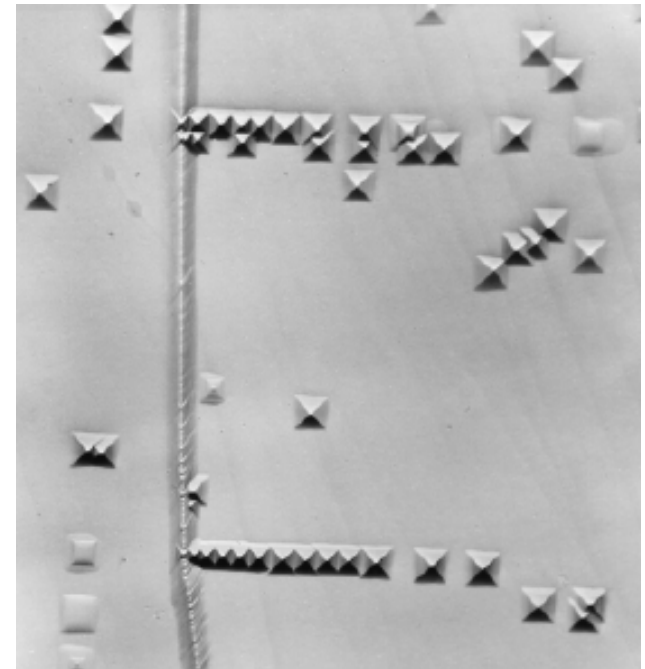


Figure 11.26 A transmission electron micrograph showing the microstructure of a 7150-T651 aluminum alloy (6.2Zn, 2.3Cu, 2.3Mg, 0.12Zr, the balance Al) that has been precipitation hardened. The light matrix phase in the micrograph is an aluminum solid solution. The majority of the small plate-shaped dark precipitate particles are a transition η' phase, the remainder being the equilibrium η (MgZn_2) phase. Note that grain boundaries are “decorated” by some of these particles. 90,000 \times . (Courtesy of G. H. Narayanan and A. G. Miller, Boeing Commercial Airplane Company.)

Dislocacions i mecanismes d'enduriment

Cristall de LiF polit i atacat químicament. Les picadures revelen l'existència de dislocacions.



Mecanismes d'enduriment

Les dislocacions i la deformació plàstica:

Deformació elàstica = no permanent (associada a modificacions en la distància d'enllaç).

Deformació plàstica = permanent (associada a modificacions estructurals i/o microestructurals).

La duresa d'un material és un reflex de la seua resistència a la deformació plàstica.

La deformació plàstica correspon al moviment net d'un gran nombre d'àtoms com a resposta a la tensió aplicada.

En sòlid ordenat la deformació plàstica està associada al moviment de les dislocacions i els defectes.

Densitat de dislocacions = mm de dislocació/ mm³ □ mm⁻²

Cristalls metàl·lics acuradament preparats -> 10³ mm⁻²

Metalls molt deformats -> 10⁹-10¹⁰ mm⁻²

El 5% de l'energia associada a la deformació plàstica es reté internament via dislocacions.

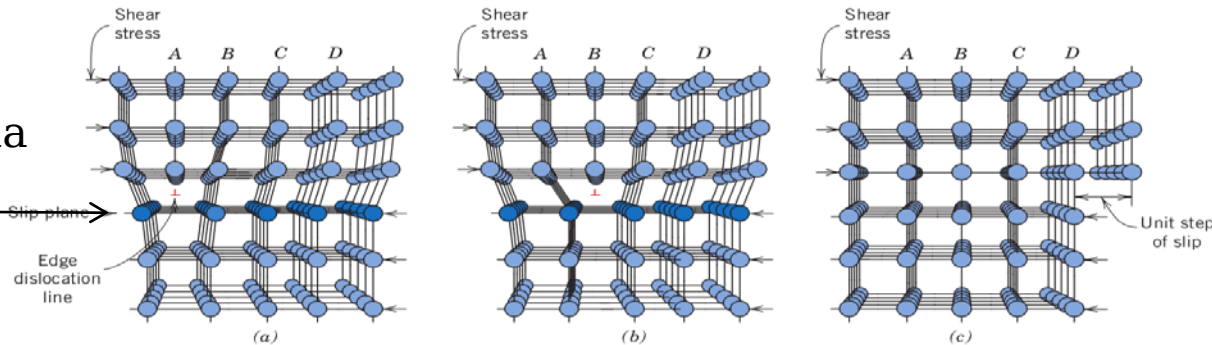
El 95% restant es dissipa en forma de calor.

Deformació plàstica i moviment de dislocacions

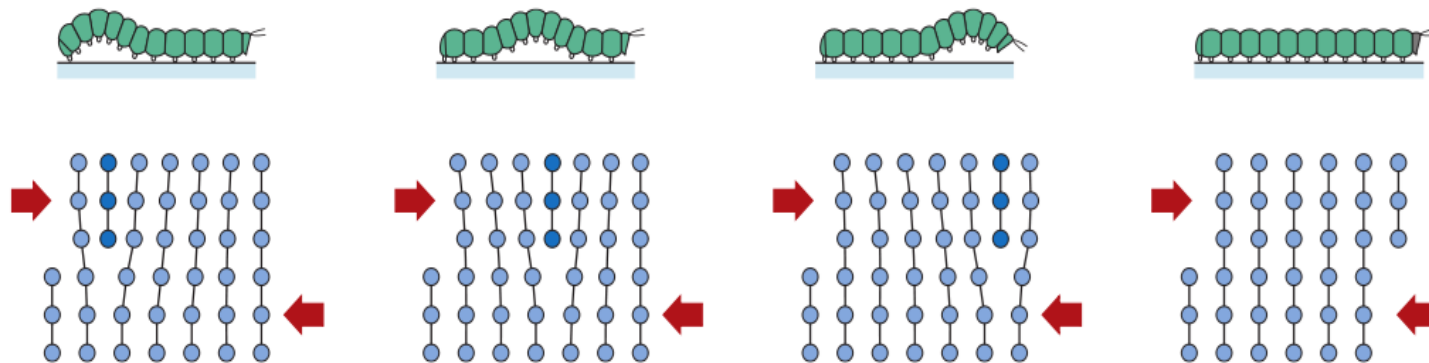
- Una deformació plàstica correspon al moviment d'un gran nombre de dislocacions.
- La figura inferior representa el moviment d'una dislocació lineal quan s'aplica una tensió de cisallament en direcció perpendicular a la línia de dislocació.
- El pla d'àtoms A és forçat a moure's a la dreta i empeny els B, C, D, etc.
- Si la tensió aplicada és prou intensa, una sèrie d'enllaços al llarg del pla B es trenquen i aquest es converteix en el semiplà addicional d'àtoms A inicials.
- El procés complet es denomina **lliscament**.

Tensió de cisalla

Pla de lliscament

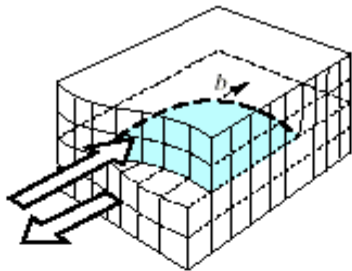


Avanç de la dislocació

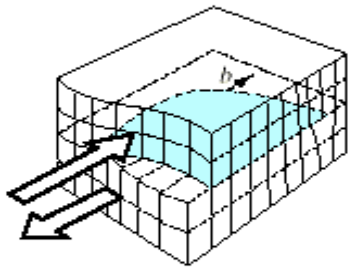


Deformació plàstica i moviment de dislocacions (II)

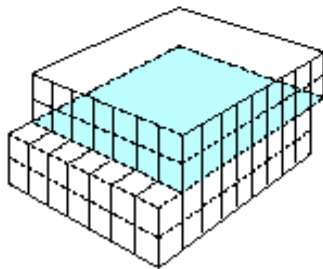
- La formació d'un graó sobre la superfície de les cares d'un cristall es pot produir tant pel moviment d'una dislocació de tascó com pel moviment d'una dislocació helicoidal.
- La línia de dislocació es mou en la mateixa direcció que s'aplica la tensió τ .
- En el cas d'una dislocació helicoidal la línia de dislocació és perpendicular a la direcció de la tensió τ .
- No obstant això, la deformació neta produïda en tots dos casos és la mateixa.



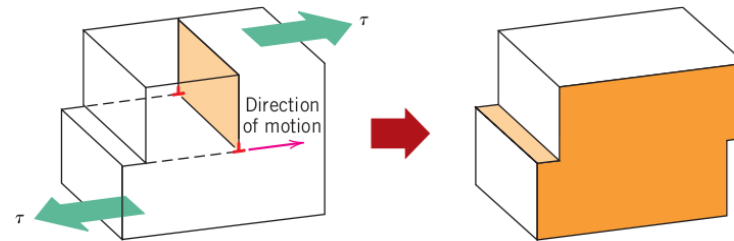
(a)



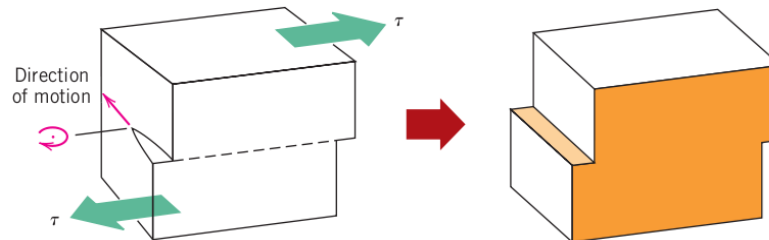
(b)



(c)

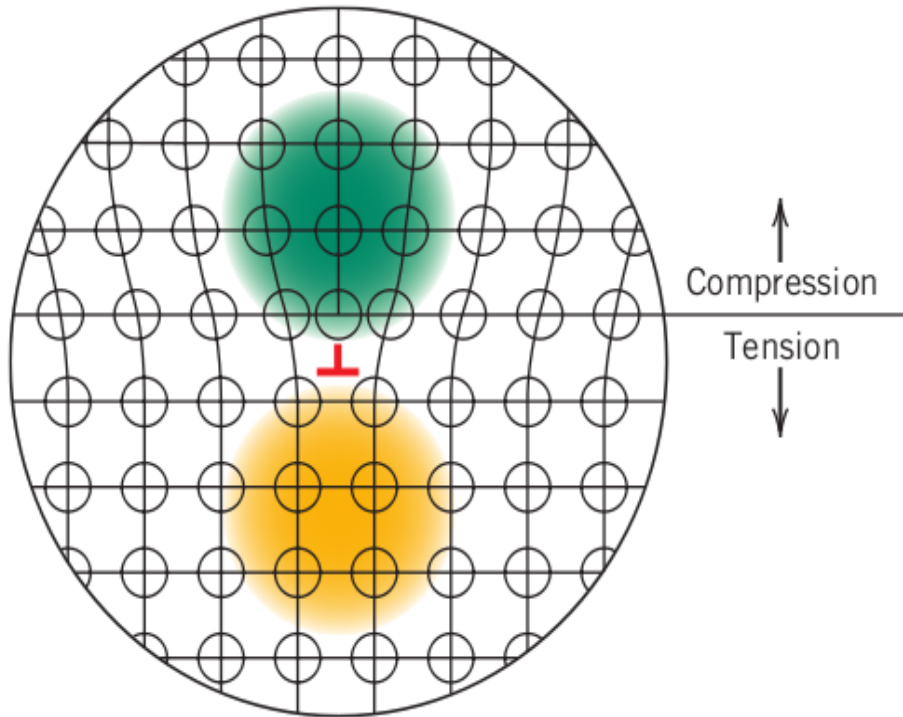


(a)



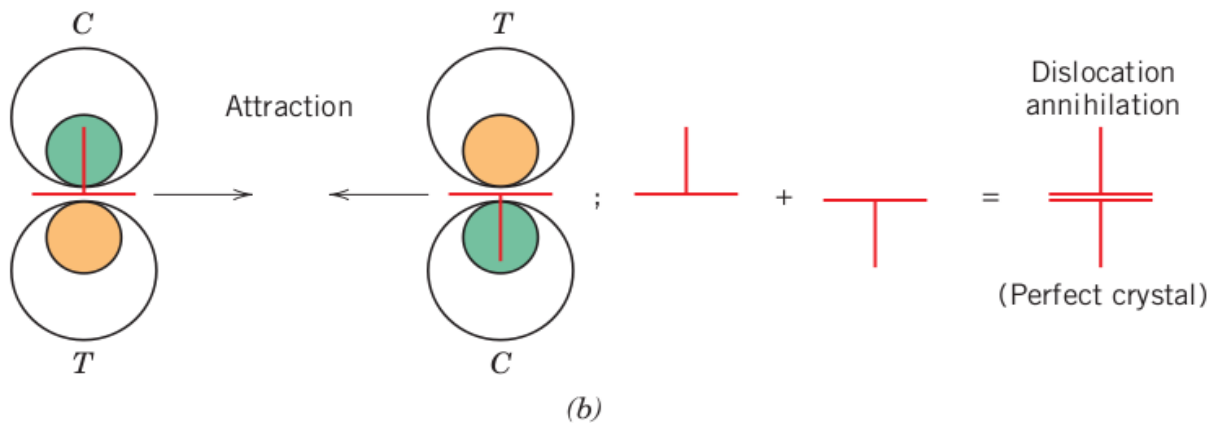
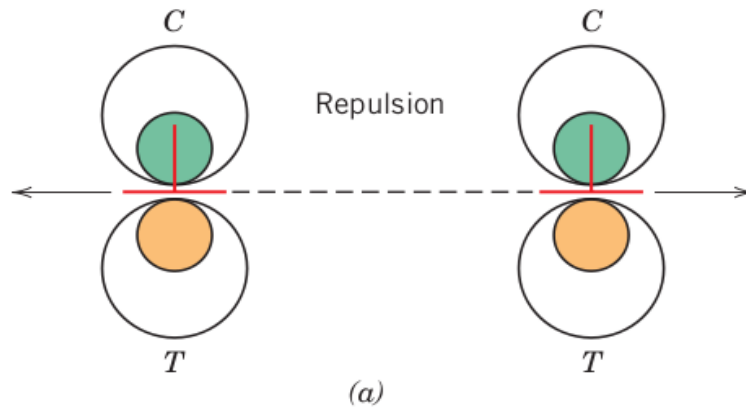
(b)

Efecte de les dislocacions. Interacció entre dislocacions.



- Les dislocacions presents en un cristall representen estats energètics superiors respecte d'un cristall en ordre perfecte.
- Els àtoms situats per sobre de la línia de dislocació estan comprimits, mentre que els que es troben per davall tenen una distància d'enllaç major.

Camps de deformació



- Els camps de deformació que envolten les dislocacions interaccionen mútuament.
- Dues dislocacions lineals en les quals la compressió i la tracció coincidixen en l'espai tendeixen a separar-se.

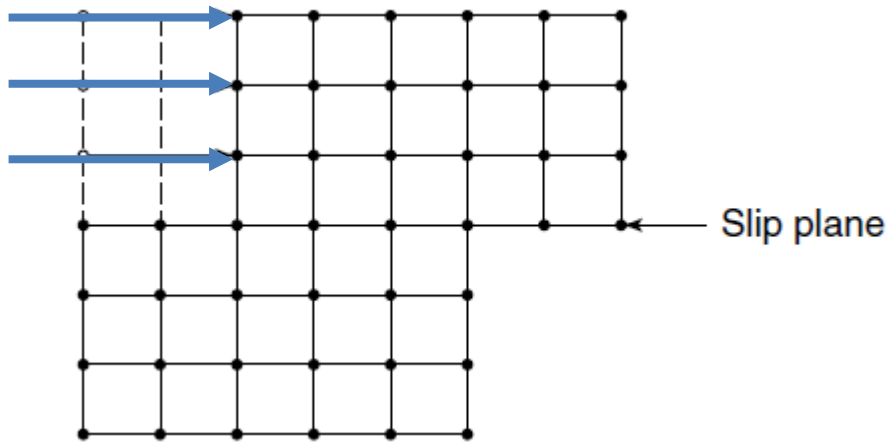
- Dues dislocacions lineals en les quals la compressió i la tracció siguin oposades tendeixen a atraure's, aniquilant-se mútuament.

- Aquests efectes són importants en els mecanismes de reforç o d'enduriment dels metalls.

Sistemes de lliscament

- Les dislocacions no es mouen amb la mateixa facilitat en qualsevol direcció.
- Els plans i les direccions més favorables per al moviment de les dislocacions es coneixen com a plans i direccions de lliscament.
- El conjunt de plans i direccions de lliscament es denomina **sistema de lliscament**.
- El sistema de lliscament depèn del tipus d'estructura cristal·lina.

- Per a una estructura determinada el pla de lliscament és aquell que té **una major densitat planar** d'àtoms i dins d'aquest la direcció de lliscament és la de major densitat lineal d'àtoms.



Definim una tensió crítica de cisalla σ_{cr} com la tensió necessària per provocar el lliscament

• Tensió crítica de cisalla, τ_{cr}

La tensió necessària perquè el pla A es desplace respecte del B és una funció sinusoidal del tipus

$$\tau = \frac{Ga}{2\pi d} \sin\left(\frac{2\pi x}{a}\right)$$

G= mòdul de cisalla
d= distància interplanar
a= distància interatòmica en la direcció del moviment

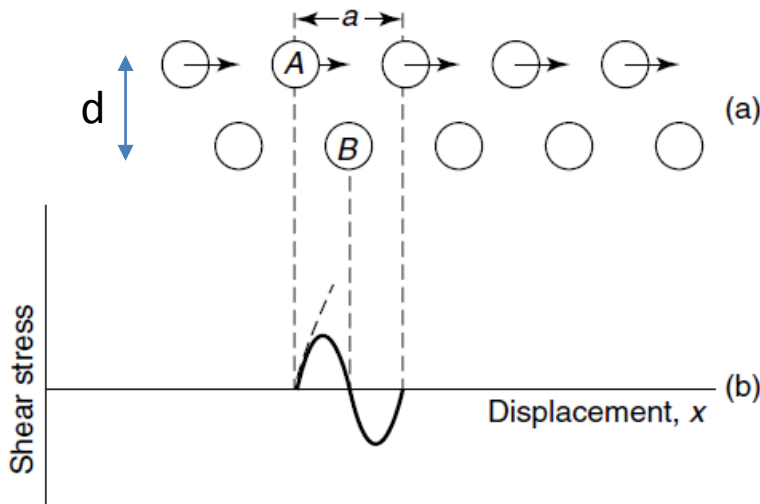
El màxim de tensió és el valor a partir del qual el cristall esdevé inestable i comença la deformació plàstica.

$$\tau_{cr} = \frac{Ga}{2\pi d}$$

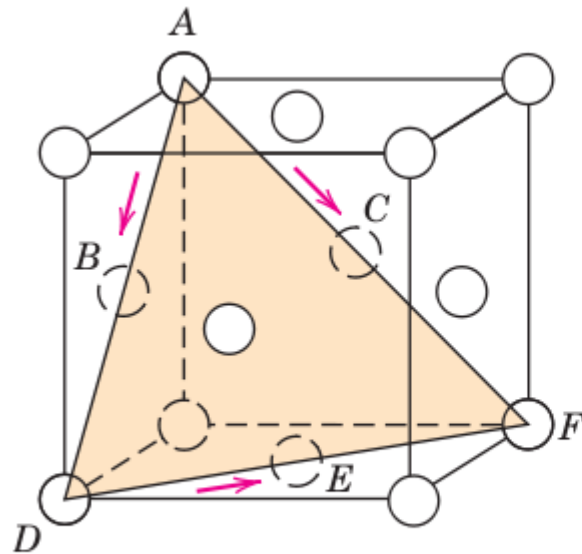
Si $a \approx d$ (raonable en el cas d'estructures cúbiques)

$$\left(\tau_{cr} \approx \frac{G}{2\pi} \approx \frac{G}{6}\right)$$

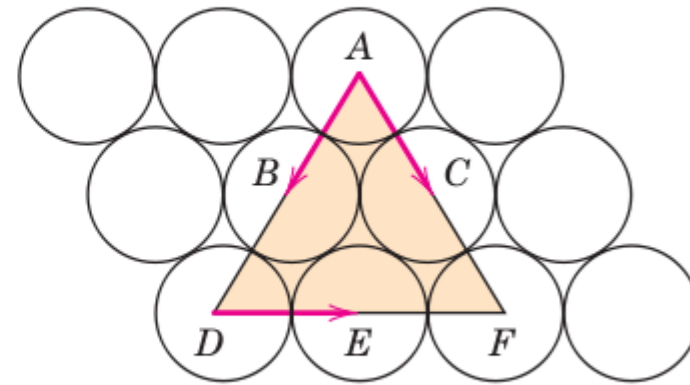
Per a un mateix espaiat interplanar “d”, la mínima tensió crítica es dona en les direccions i plans que tenen una distància interatòmica menor (**màxima densitat planar**).



Sistemes de lliscament per a una estructura FCC



(a)



(b)

La densitat “planar” més alta es dona en el pla **(111)**.

La densitat lineal més alta es dona en les direccions **<110>**.

El sistema de lliscament és: **{111} <110>**.

La família de plans **{111}** està formada per quatre plans.

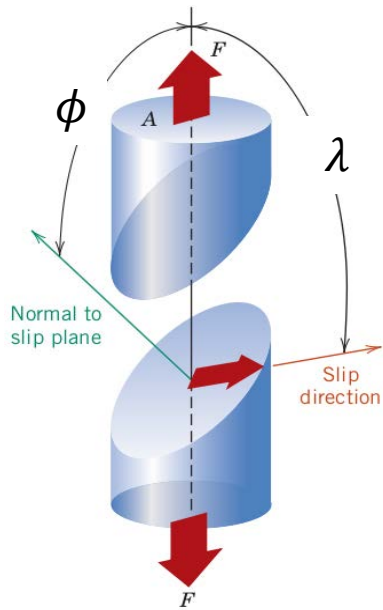
Per cada pla hi ha tres direccions equivalents **110**.

Per tant, tenim 12 sistemes de lliscament diferents.

$(111)[\bar{1}\bar{1}0]$	$(111)[\bar{1}01]$	$(111)[01\bar{1}]$
$(1\bar{1}\bar{1})[\bar{1}\bar{1}0]$	$(1\bar{1}\bar{1})[\bar{1}01]$	$(1\bar{1}\bar{1})[011]$
$(\bar{1}\bar{1}1)[110]$	$(\bar{1}\bar{1}1)[10\bar{1}]$	$(\bar{1}\bar{1}1)[011]$
$(\bar{1}11)[110]$	$(\bar{1}11)[101]$	$(\bar{1}11)[01\bar{1}]$

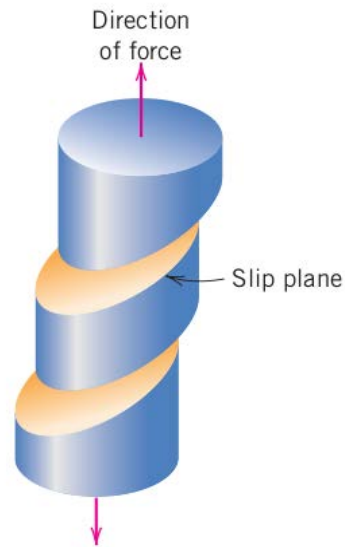
Table 5.1 Slip Systems in FCC, BCC, and HCP Metals

Metals	Slip Plane	Slip Direction	Number of Slip Systems
<i>Face-Centered Cubic</i>			
Cu, Al, Ni, Ag, Au	(111)	$[\bar{1}\bar{1}0]$	12
<i>Body-Centered Cubic</i>			
α -Fe, W, Mo	(110)	$[\bar{1}\bar{1}1]$	12
α -Fe, W	(211)	$[\bar{1}\bar{1}1]$	12
α -Fe, K	(321)	$[\bar{1}\bar{1}1]$	24
<i>Hexagonal Close-Packed</i>			
Cd, Zn, Mg, Ti, Be	(0001)	$[11\bar{2}0]$	3
Ti, Mg, Zr	$(10\bar{1}0)$	$[11\bar{2}0]$	3
Ti, Mg	$(10\bar{1}1)$	$[11\bar{2}0]$	6



Quan apliquem una força F sobre una proveta i sobrepassem el límit elàstic, comença la deformació plàstica per lliscament de la família de plans **millor orientada**.

tensió aplicada	$\sigma = F / A$
Component de F en la direcció de lliscament	$F \cdot \cos\lambda$
Àrea del pla de lliscament	$A / \cos\phi$
Tensió de cisalla real (tensió resolta) ($\cos\phi \cdot \cos\lambda$)=factor de Schmid	$\tau = \frac{F \cdot \cos\lambda}{A / \cos\phi} = \sigma \cdot (\cos\phi \cdot \cos\lambda)$



El lliscament es produirà selectivament en aquells conjunts de plans que estiguen més ben orientats, és a dir, aquells per als quals s'obtinga una tensió resolta màxima:

$$\tau_R(\max) = \sigma \cdot (\cos\phi \cdot \cos\lambda)_{\max}$$

La condició geomètrica $(\cos\Phi \cdot \cos\lambda)_{\max}$ es compleix quan $\Phi, \lambda = 45^\circ$, és a dir $\cos\Phi \cdot \cos\lambda = 0,5$.

Per tant, el límit elàstic el podem definir com a:

$$\tau_{cr} = \text{tensió crítica resolta} \quad \sigma_y = 2 \cdot \tau_{cr}$$

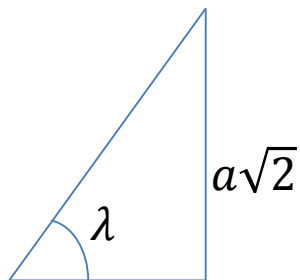
Exemple de càlcul

Considerem un cristall de Fe (BCC) al qual s'aplica una tensió de 52 MPa en la direcció [010].

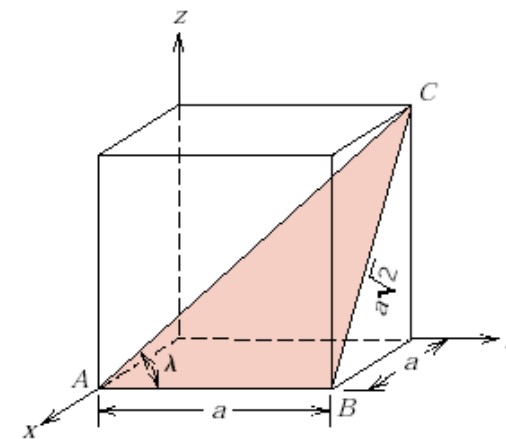
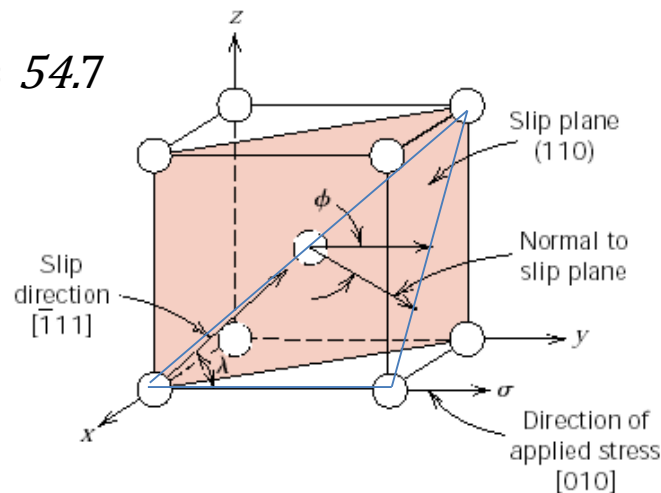
- Calculeu la tensió de cisallament resolta sobre el pla (110) i en una direcció [-111] quan s'aplica un esforç de tracció de 52 MPa.
- Si la tensió de cisallament resolta crítica és de 30 MPa, calculeu la magnitud de la tensió necessària per a iniciar la deformació plàstica.

$$\tau_R = \sigma \cdot \cos\phi \cdot \cos\lambda = 52 \text{ MPa} \cdot \cos(45) \cdot \cos(54,7) = 21,25 \text{ MPa}$$

$$\lambda = \tan^{-1} \left(\frac{a\sqrt{2}}{a} \right) = 54,7$$



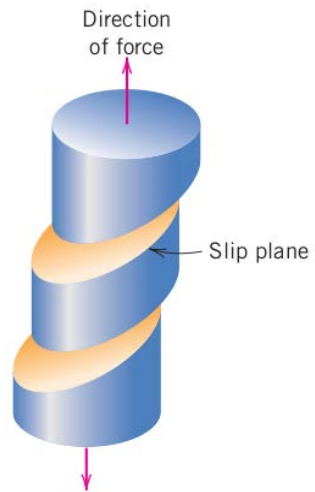
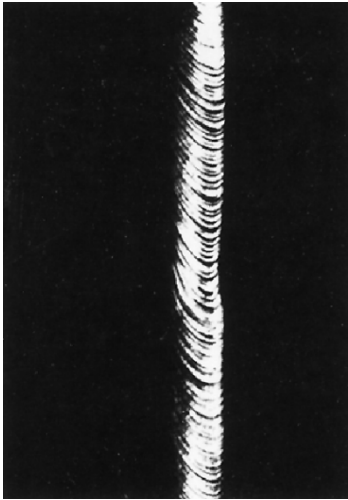
a



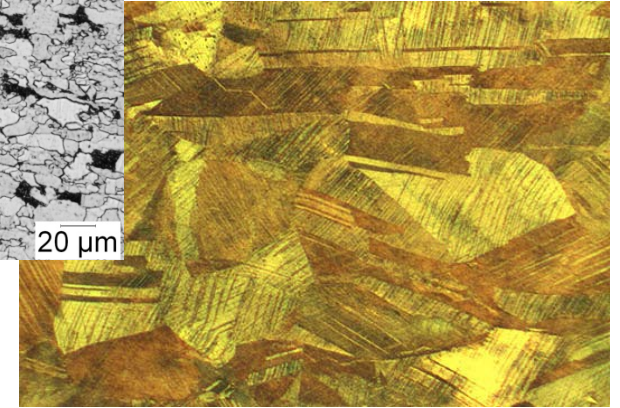
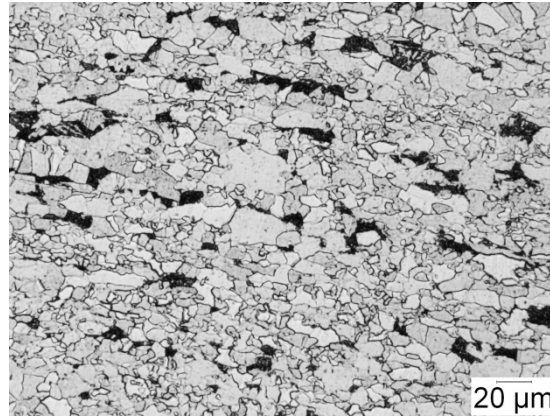
(b)

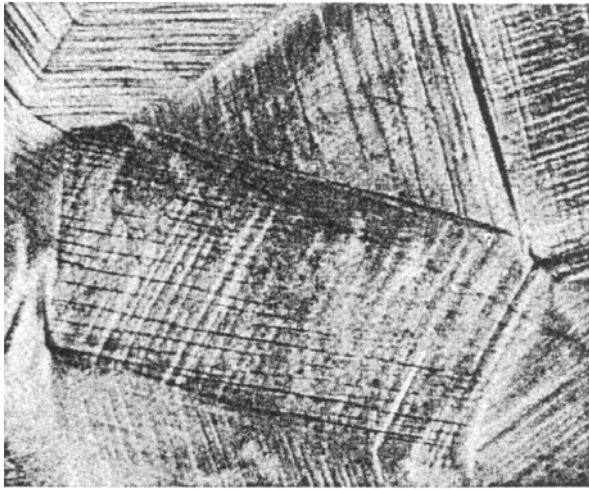
$$\sigma_y = \frac{\tau_{crss}^{(a)}}{(\cos\phi \cdot \cos\lambda)_{max}} = \frac{30 \text{ MPa}}{\cos(45) \cdot \cos(54,7)} = 73,42 \text{ MPa}$$

Monocrystals vs. polycrystals

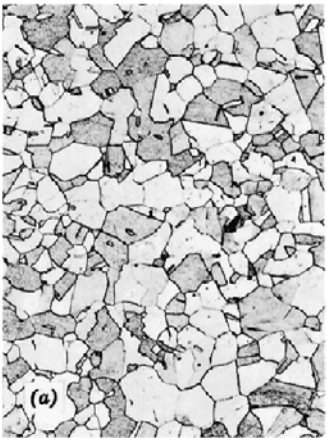


Deformació plàstica d'un monocristall.





Proveta de Cu després d'una deformació plàstica, mostrant dos sistemes de lliscament.



abans



després

Deformació plàstica en materials policristal·lins

- En un material policristal·lí cada gra té una orientació preferent. Normalment aquestes direccions són aleatòries (no texturats).
- En moviment de les dislocacions es produeix en cada gra en el sistema de lliscament que es troba millor orientat.
- Com que sols alguns grans estan ben orientats, la tensió necessària per a produir una deformació plàstica és més gran que en els monocristalls.
- Durant la deformació els límits de gra no se separen. Es manté la **integritat mecànica**. Cada gra està constret per la presència dels veïns.
- Part de la resistència extra dels materials policristal·lins es deu al constrenyiment geomètric imposat pels grans durant la deformació.

Abans de la deformació els grans són equiaxials.
Després s'allarguen en el sentit de la deformació.

Mecanismes d'enduriment dels metalls.

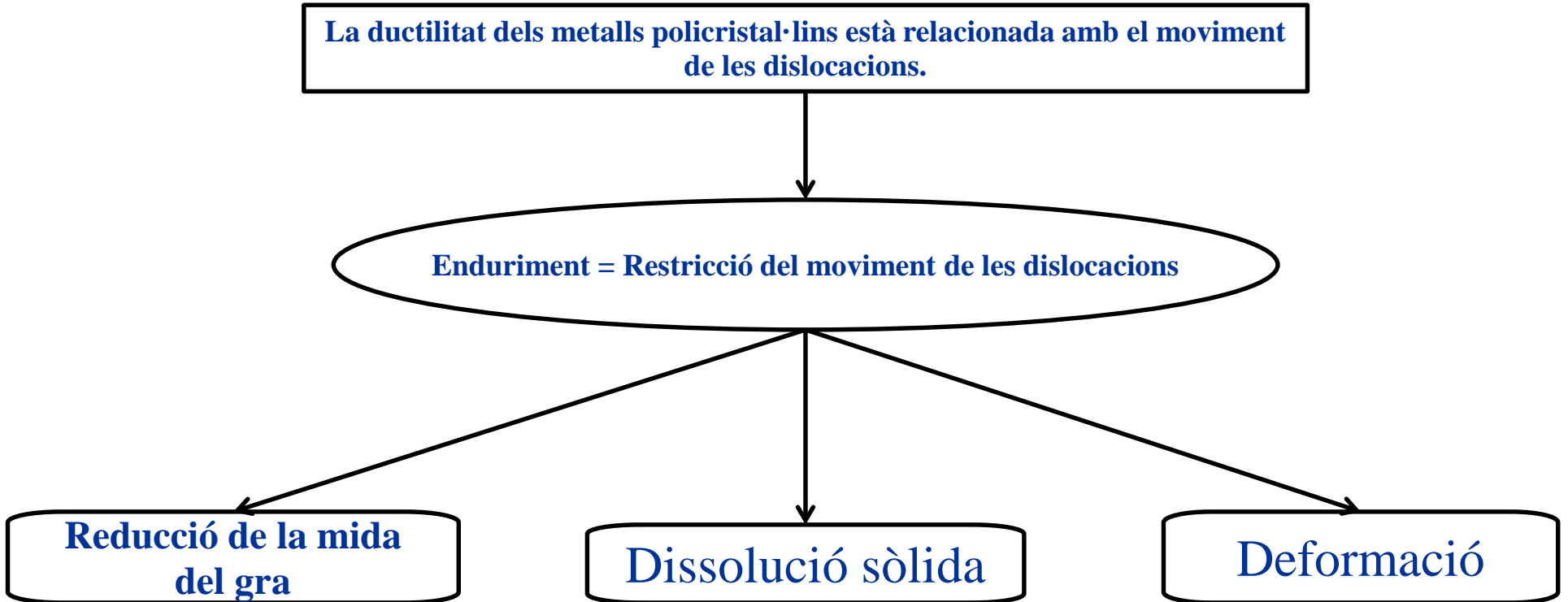
La ductilitat dels metalls policristal·lins està relacionada amb el moviment de les dislocacions.

Enduriment = Restricció del moviment de les dislocacions

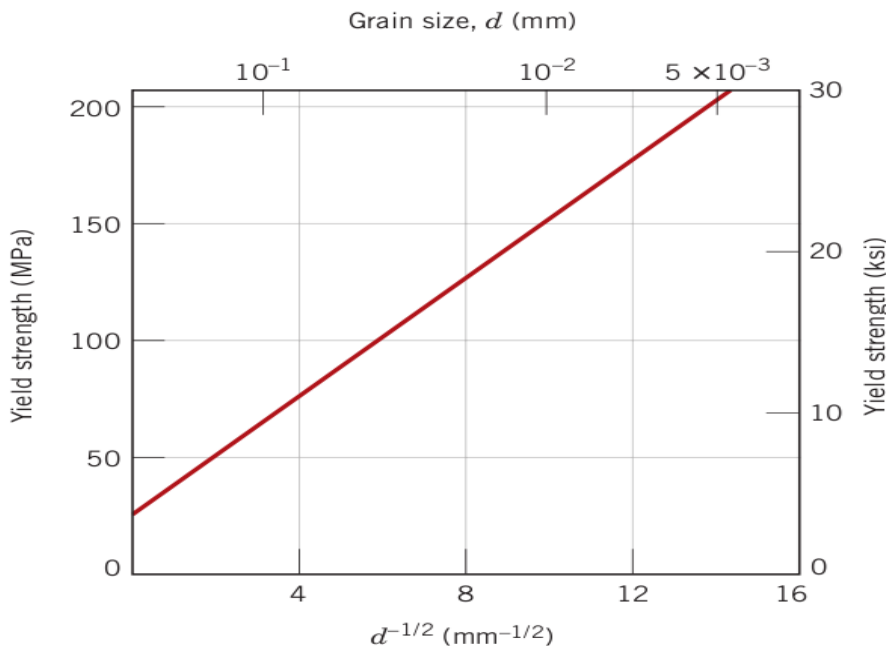
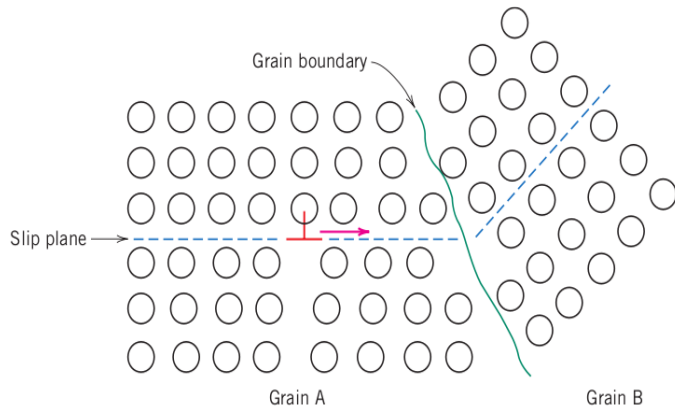
Reducció de la mida del gra

Dissolució sòlida

Deformació



Enduriment per reducció de la mida del gra



- La mida o el diàmetre mitjà dels grans d'un material policristal·lí afecta les seues propietats mecàniques.
- Durant la deformació plàstica el lliscament ha d'ocórrer a través d'un límit de gra comú (p. ex.: des del gra A fins al B).
- Com que els grans tenen orientacions diferents, la dislocació en arribar al gra B en el seu moviment de propagació haurà de canviar de direcció.
- En qualsevol cas sempre d'un gra a un altre es produirà una discontinuïtat dels plans de lliscament.
- Un material amb gra fi és més dur i resistent que un que té els seus grans més grans.
- Hi ha una relació entre la grandària de gra i el límit elàstic:

$$\sigma_y = \sigma_0 + K \cdot d^{-1/2}$$

Relació de Hall-Petch :

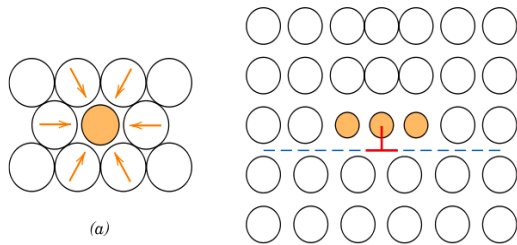
d =diàmetre mitjà del gra **gra**

σ_0 = **Tensió de fricció (resistència al moviment de dislocacions)**

K constant empírica del material **material.**

Enduriment per dissolució sòlida

7



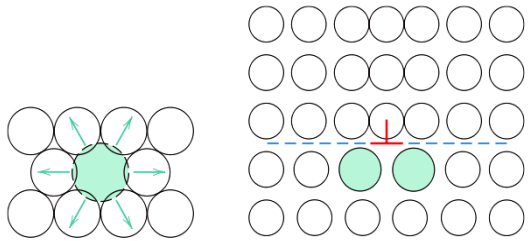
(b)

■ L'augment de la concentració d'impureses produeix un augment de la resistència a la tracció i de la duresa.

■ Les dislocacions de xarxa i les deformacions generades per les impureses poden interaccionar. La conseqüència d'aquesta interacció és que el moviment de les dislocacions es fa més difícil.

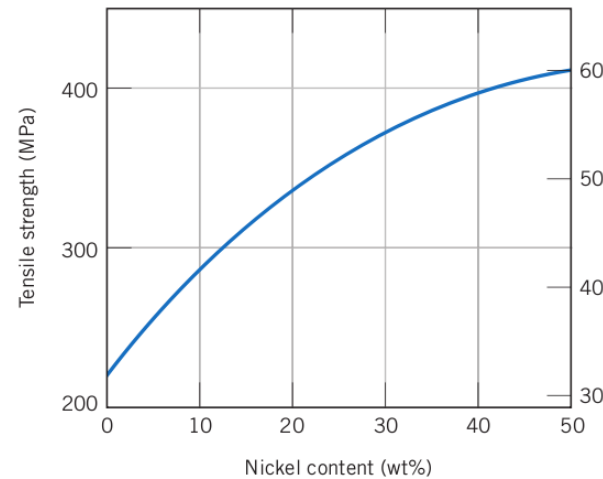
■ Les impureses tendeixen a situar-se al voltant de les dislocacions, de manera que es reduïska l'energia de deformació total.

■ Quan existeixen impureses la resistència al lliscament és major, ja que s'han de vèncer les interaccions entre dislocacions i deformacions de xarxa associades a les impureses.

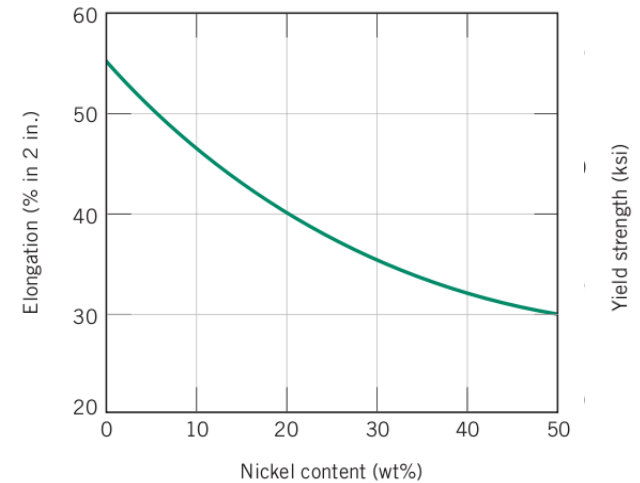


(a)

(b)



(a)



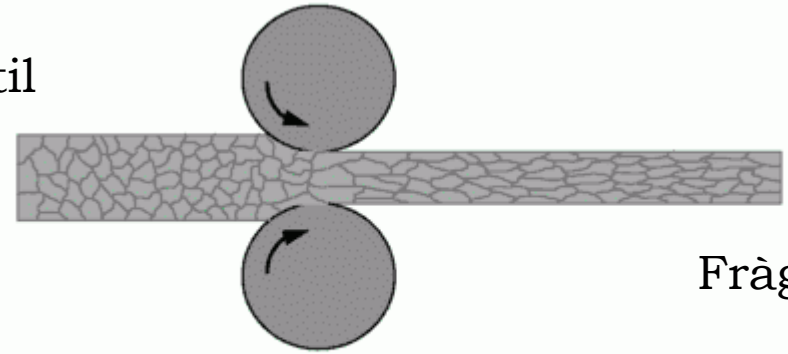
(b)

Aliatges $\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x$

- Treball en fred i reducció de la ductilitat (cold work)



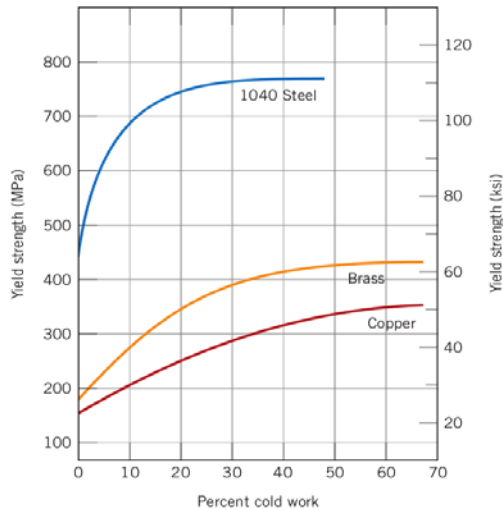
Dúctil



Cold work being rolled into copper alloy strip.



Enduriment per deformació

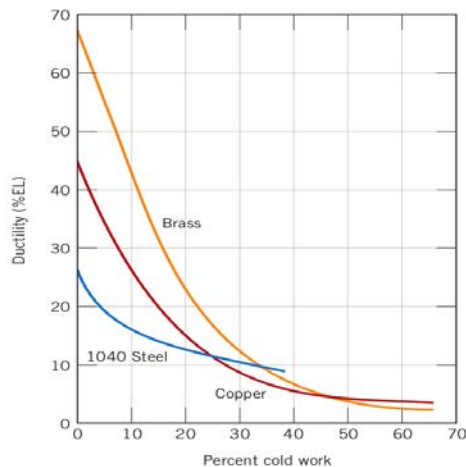


■ És el procés pel qual un material dúctil es fa més dur i resistent a mesura que es deforma plàsticament. Aquest procés també es denomina enduriment per **treball en fred**.

■ Percentatge de treball en fred:

$$CW = \left[\frac{A_0 - A_d}{A_0} \right] \times 100$$

Augment del límit elàstic



■ A_0 = àrea original

■ A_d = àrea després de la deformació.

■ El límit elàstic, resistència a la tracció, etc., augmenten a mesura que augmenta el treball en fred.

■ L'augment de duresa associat al treball en fred implica una disminució en la ductilitat.

■ L'enduriment podria relacionar-se amb:

■ Un **augment en la densitat de dislocacions**.

■ La **disminució de la mobilitat** de les dislocacions per interaccions.

Reducció de la ductilitat

La disminució de la mobilitat de les dislocacions es tradueix en un augment de la tensió de cisalla resolta :

$$\tau_{cr} = \tau_{cr,0} + A\rho^{1/2}$$

A= Cte experimental, ρ densitat de dislocacions

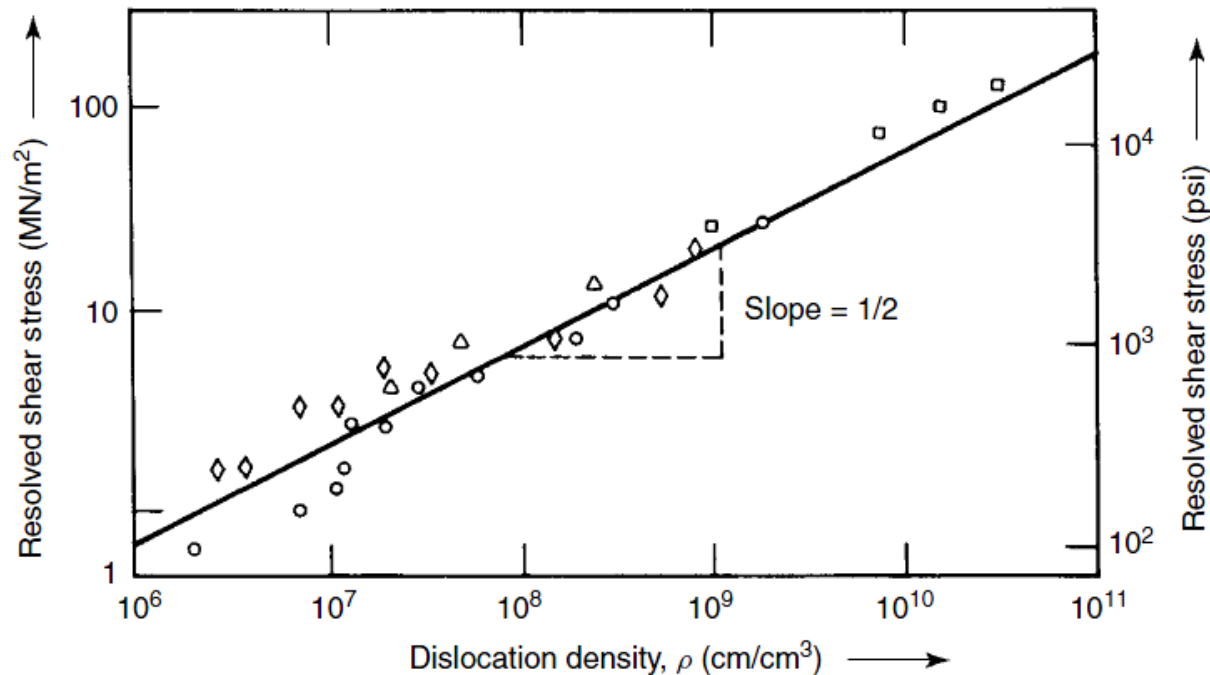
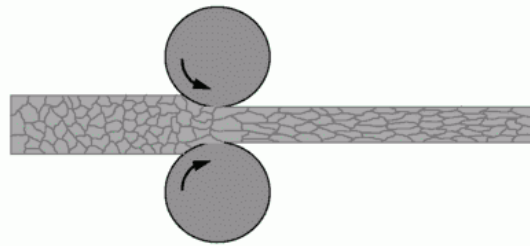


Figure 5.16 Resolved shear stress as a function of dislocation density for copper. Data are for \square polycrystalline copper; \circ single-crystal copper with one slip system operative; \diamond single-crystal copper with two slip systems operative; and \triangle single-crystal copper with six slip systems operative. From K. M. Ralls, T. H. Courtney, and J. Wulff, *Introduction to Materials Science and Engineering*. Copyright © 1976 by John Wiley & Sons, Inc. This material is used by permission John Wiley & Sons, Inc.

Recristal·lització

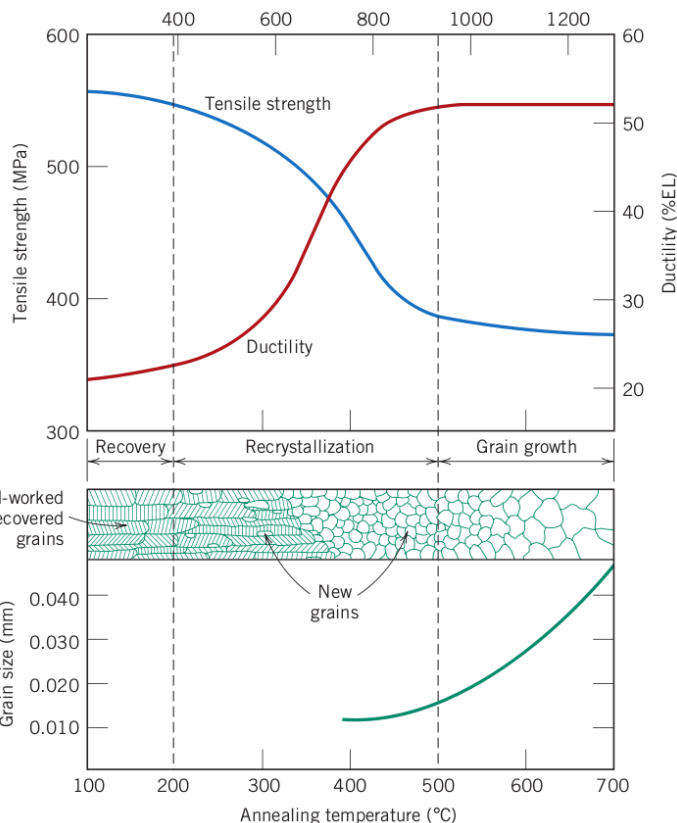


Cold work being rolled into copper alloy strip.

Les propietats originals d'un material deformat es poden recuperar totalment o parcialment mitjançant tractament tèrmic.

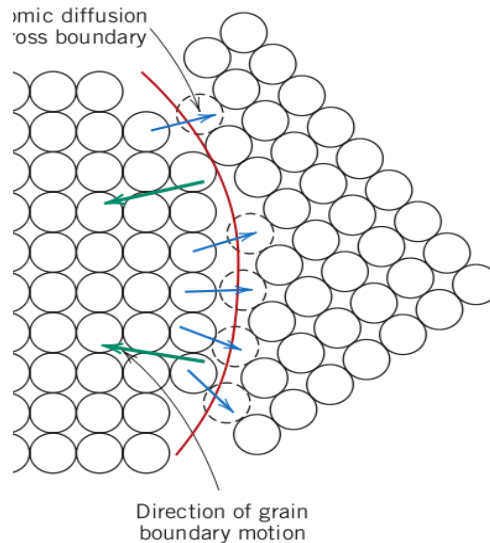
La recristal·lització és el procés de formació d'un nou conjunt de grans lliures de deformació i amb baixa densitat de dislocacions (mòbils).

Els nous grans apareixen com a nuclis i creixen fins a reemplaçar totalment el material deformat.



Cold-worked and recovered grains

New grains

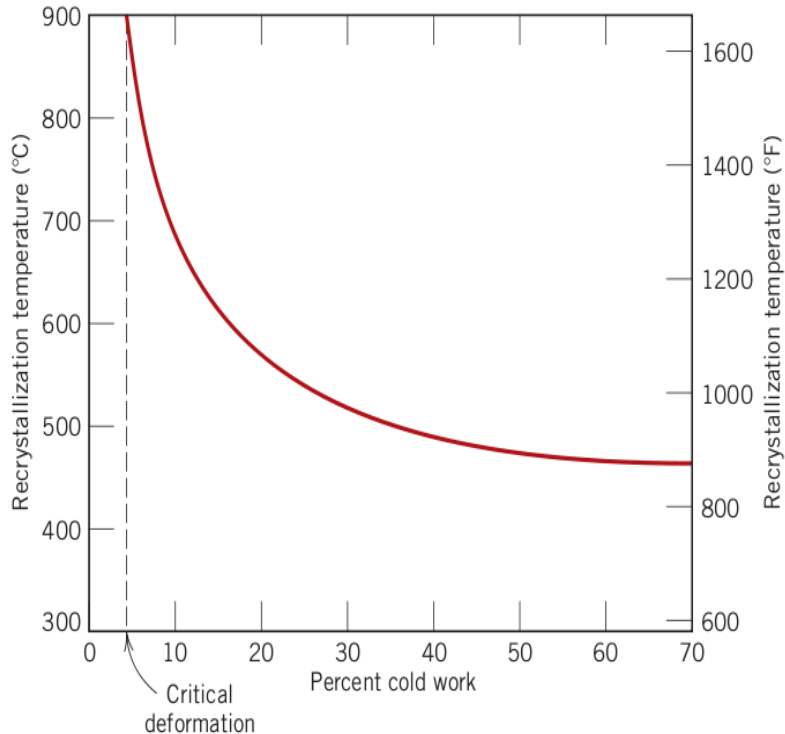


Si es manté una temperatura elevada, els grans continuen creixent.

El creixement del gra es produeix per migració a través del límit de gra.

Uns grans creixen a costa d'uns altres (la grandària mitjana augmenta).

Variacions amb la temperatura



$$T_{recr} \approx \frac{1}{3} T_f (K)$$

La recristal·lització és un procés que depèn de la temperatura i del temps.

De manera estàndard es considera com T_{recr} la temperatura a la qual es produeix la recristal·lització completa en **1 hora**.

Un augment del treball en fred redueix considerablement la temperatura de recristal·lització.

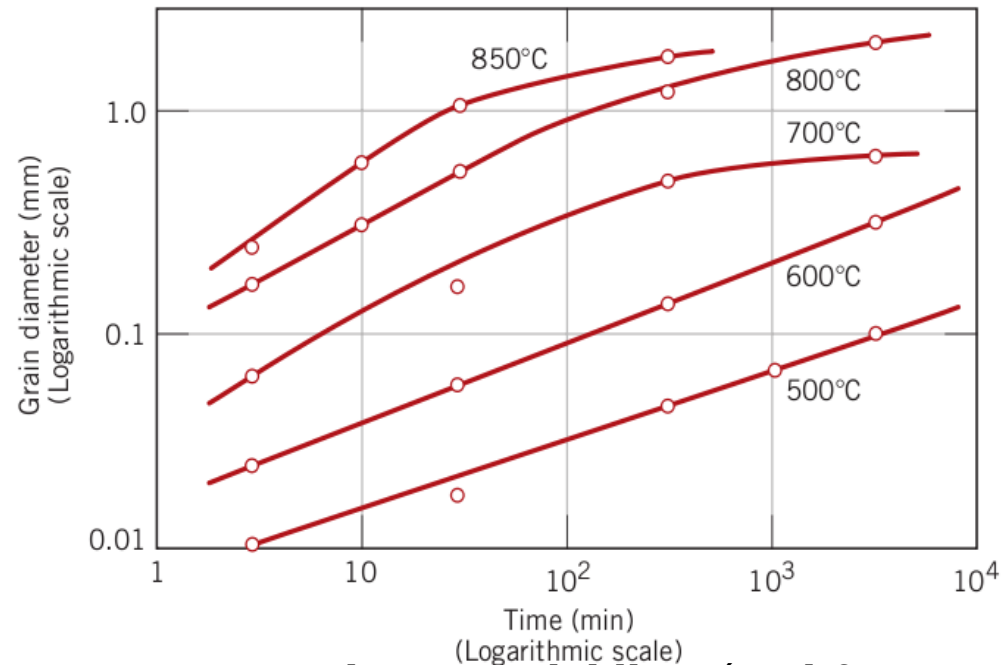
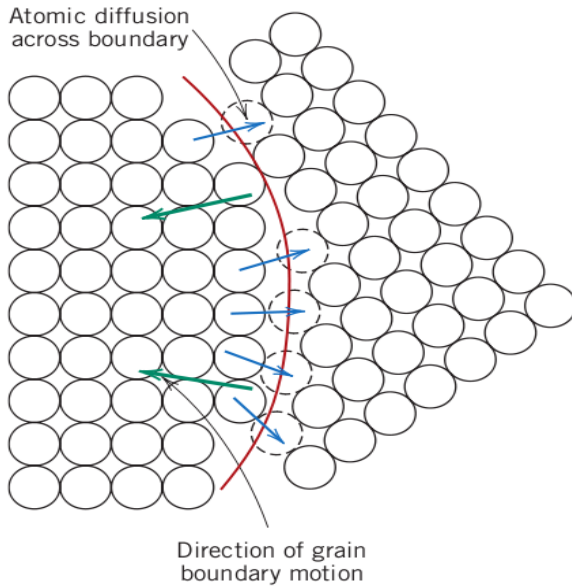
	$T_{(recr)}$ K	T_f (K)
Plomo	269	600
Estany	269	505
Cinc	283	693
Al (99.999%)	353	933
Cobre (99.999%)	393	1358
Latón (60% Cu 40% Zn)	748	1173
Níquel (99.99%)	643	1728
Hierro	723	1811
Wolframio	1473	3683

Creixement de gra

El creixement de grans a través de les interfases requereix el moviment d'àtoms per difusió.

La recristal·lització es produeix més fàcilment en metalls purs que en aliatges perquè les impureses s'acumulen a les fronteres de gra i bloquegen el creixement.

La temperatura accelera el procés de creixement

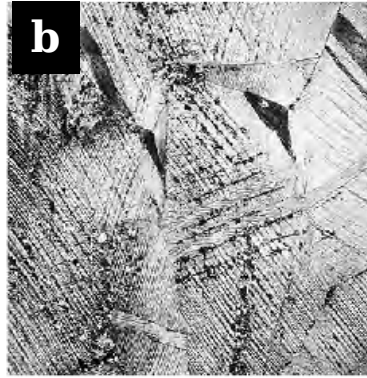


Creixement de grans del llautó a diferents temperatures.

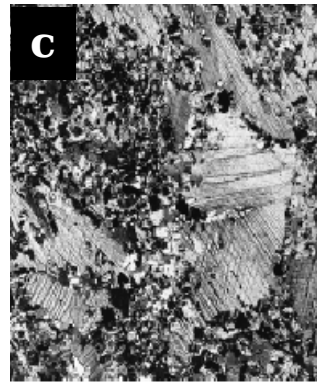
Recristal·lització d'una mostra de llautó (Cu-Zn)



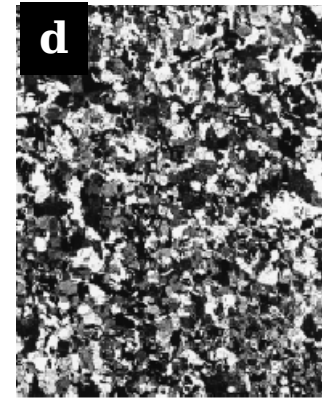
$\%CW = 35$



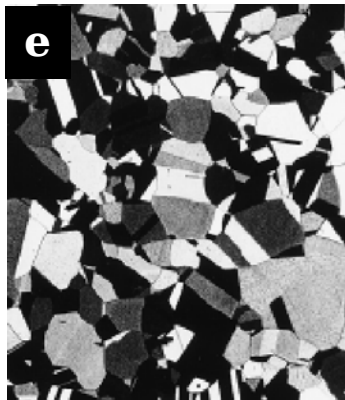
3 s a 580 °C



4 s a 580 °C



8 s a 580 °C



15 min a 580 °C



10 min a 700 °C

Etales de recristal·lització del llautó treballat en fred.

Deformació en fred.

Inici de la recristal·lització (formació de nuclis).

c) Recristal·lització parcial.

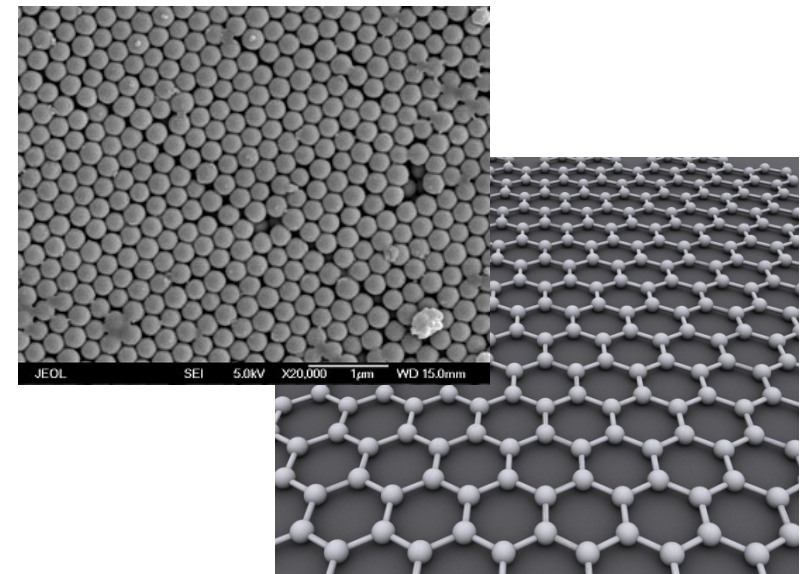
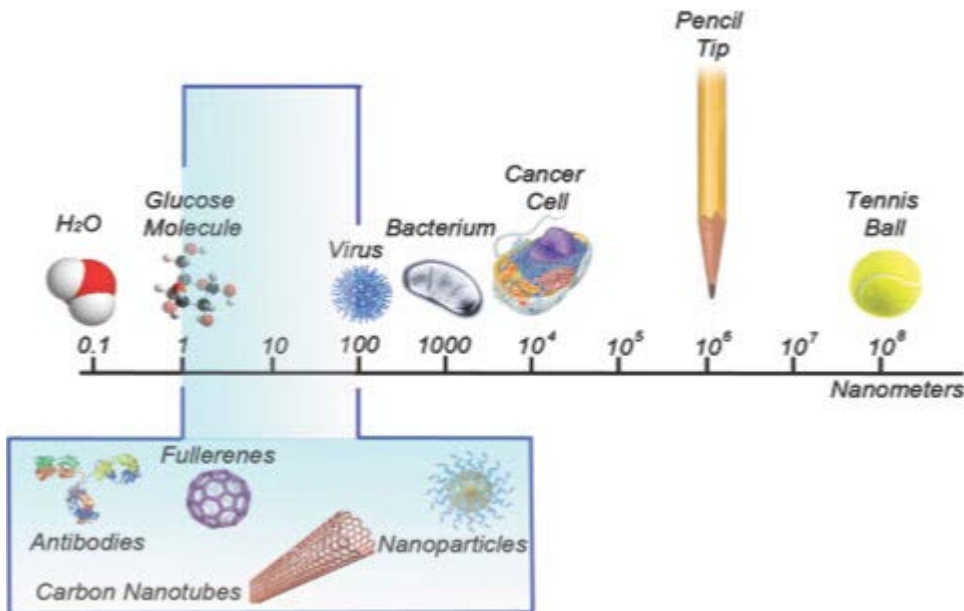
d) Recristal·lització total.

i) Creixement de gra.

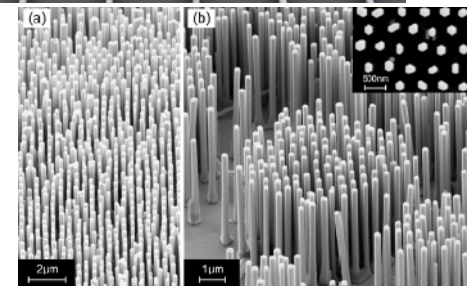
f) Creixement de gra.

• Propietats mecàniques dels nanomaterials

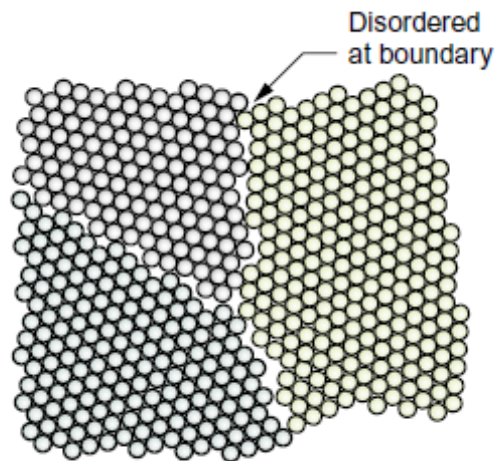
Els materials nanocrystal·lins es caracteritzen estructuralment per posseir una gran fracció de volum en les fronteres de gra, la qual cosa modifica de manera significativa les propietats respecte als mateixos materials en grandària de gra convencional.



DEFINICIÓ: Material que té almenys una de les seues dimensions externes o estructures internes en la nanoescala (1-100 nm).



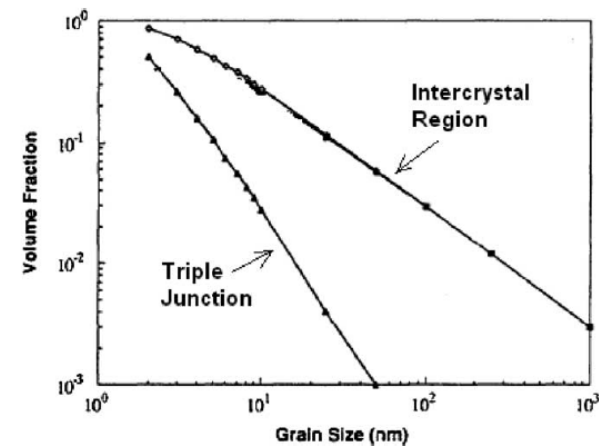
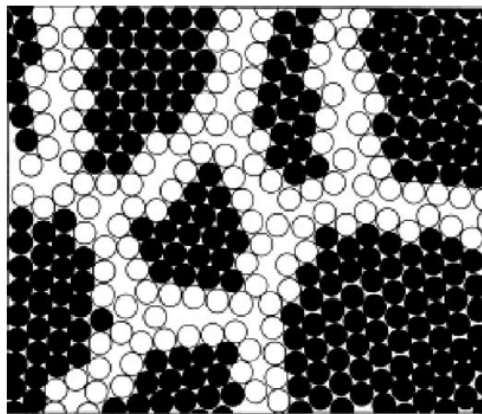
•Propietats



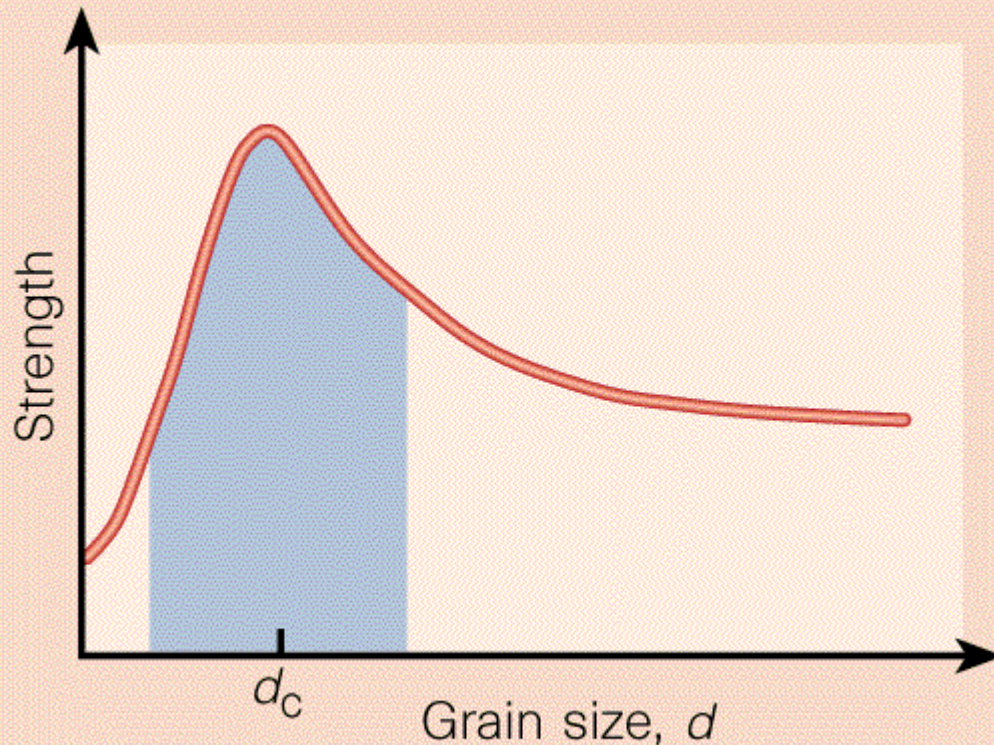
(a)

Les propietats mecàniques dels materials policristal·lins depenen en bona mesura de les propietats dels cristalls que els formen.

En el cas dels nanomaterials, les fronteres de gra són molt importants i determinen les propietats mecàniques.



- Resistència vs. mida de gra.



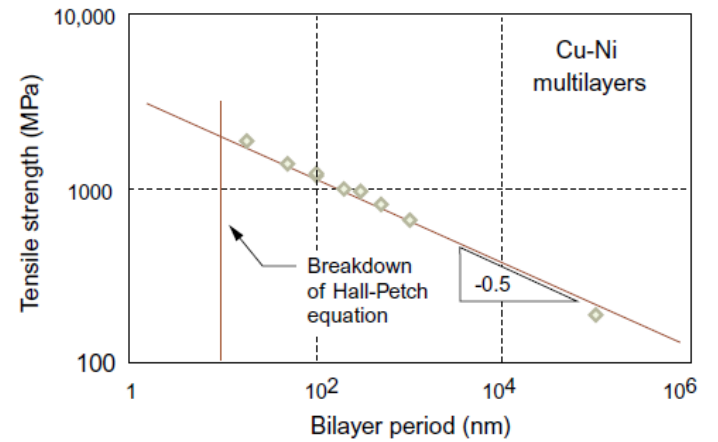
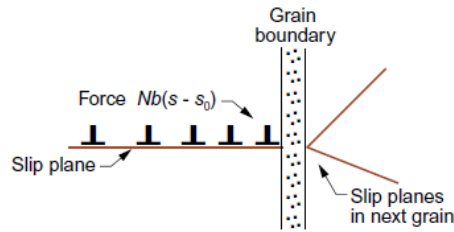
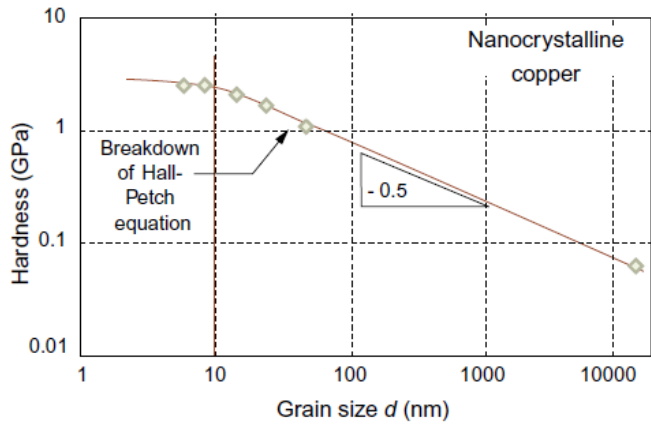
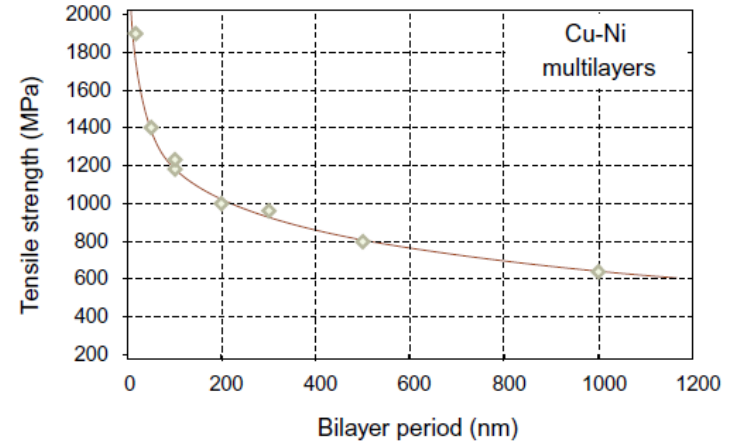
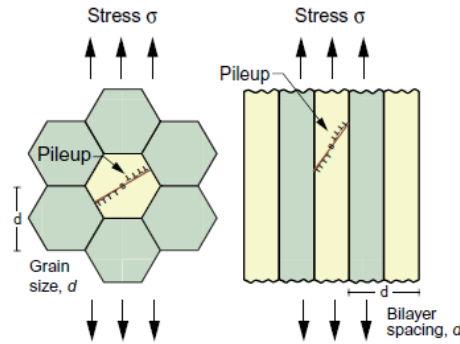
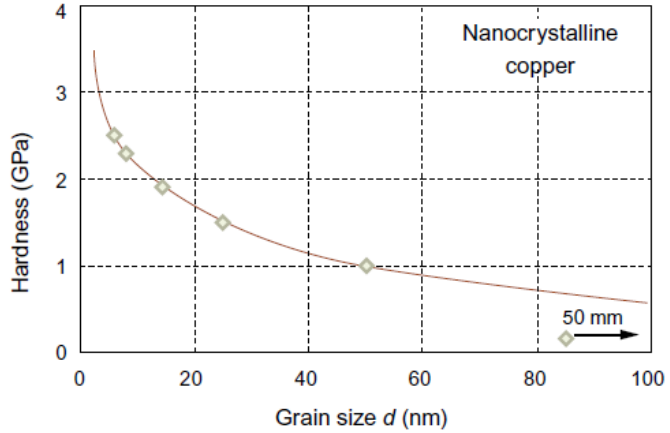
Per a grandàries de gra en la regió nanomètrica, la resistència presenta un màxim.

La disminució de resistència a grandàries petites es deu a lliscament a petita escala d'uns grans respecte d'uns altres.

La relació de Hall-Petch deixa de complir-se per davall d'un diàmetre crític.

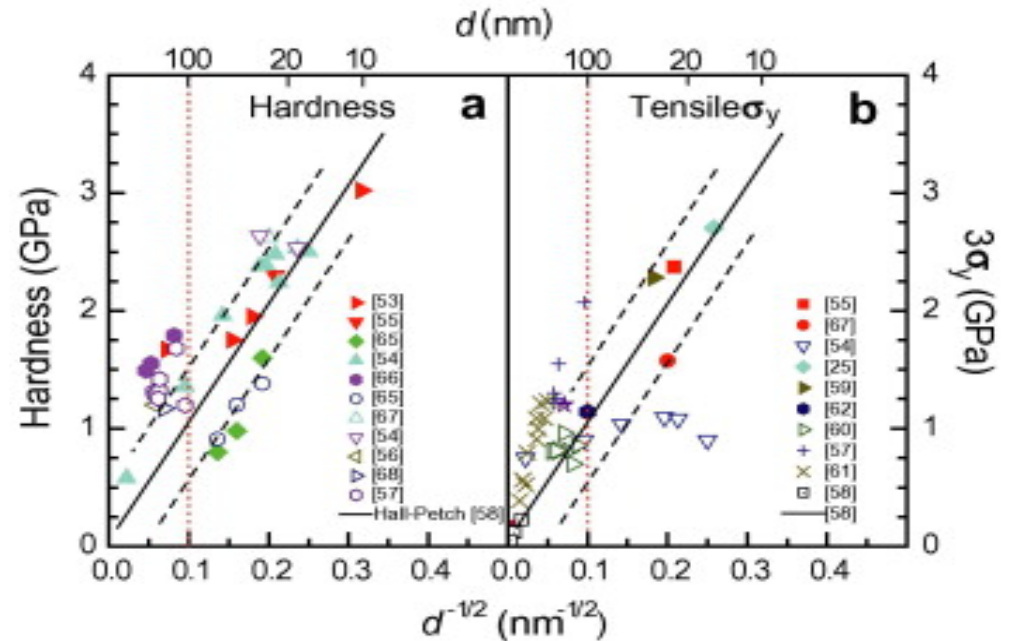
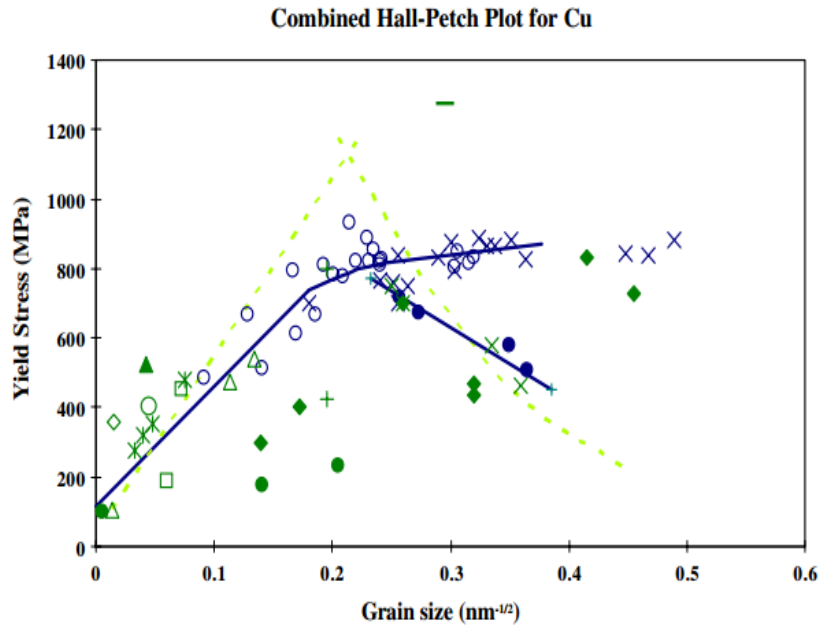
$$\sigma_y = \sigma_0 + K \cdot d^{-1/2} ; d > d_c$$

$$\sigma_y = \sigma_0 + K \cdot d^{-1/2} ; d > d_c$$



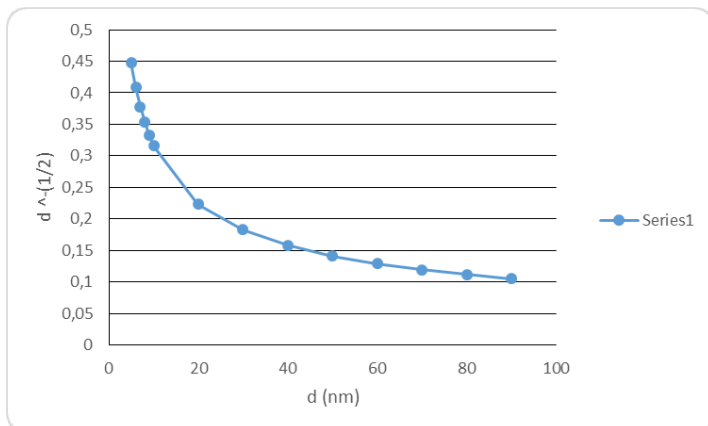
$$\sigma_y = \sigma_0 + K \cdot d^{-1/2} ; d > d_c$$

• Límit elàstic de Cu



M.A. Meyers, A. Mishra, D.J. Benson. Progress in Materials Science
Volume 51, Issue 4, May 2006, Pages 427–556

M. Daoa, L. Lub, R.J. Asaroc, J.T.M. De Hosson, E. Mae. Acta Materialia
Vol. 55, Issue 12, July 2007, Pages 4041–4065



Existeix molta diversitat als resultats publicats
Si les provetes estan lliures de defectes, el límit elàstic no disminueix fins a 10 nm.

Es poden preparar mostres de Cu amb un σ_y de l'ordre d'1 GPa. Enfront dels valors “normals” de 70MP.*

* http://en.wikipedia.org/wiki/Ultimate_tensile_strength

• Nanodispersió de partícules metàl·liques

Mida aprox.: 30 x 2 nm

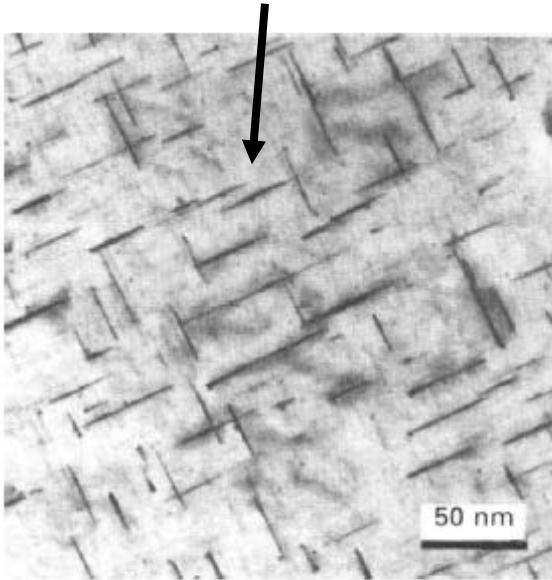
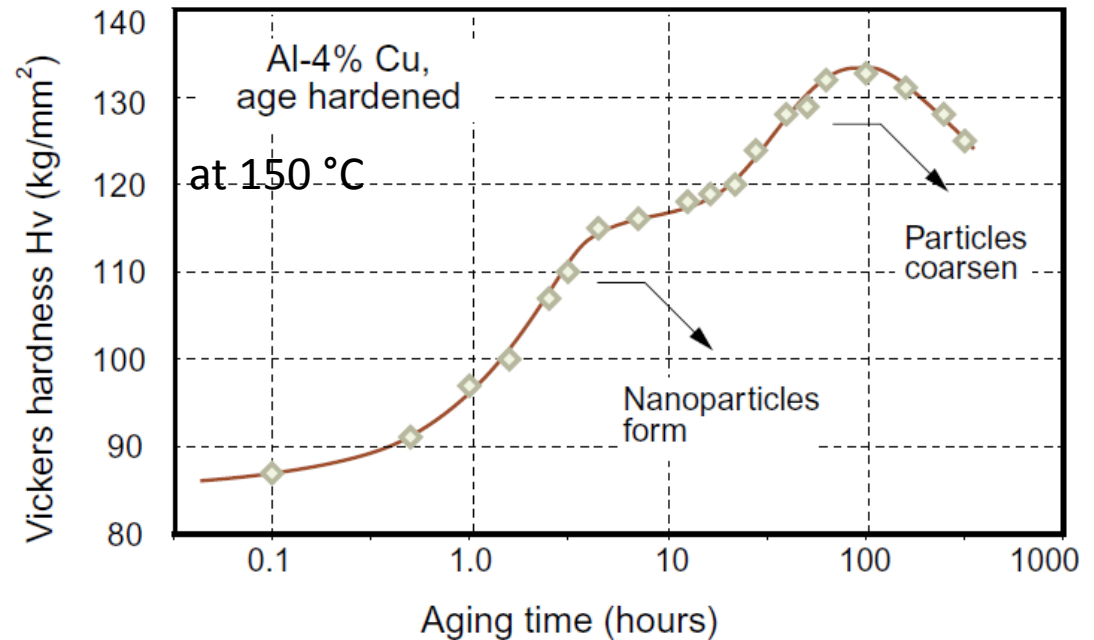


FIGURE 7.3

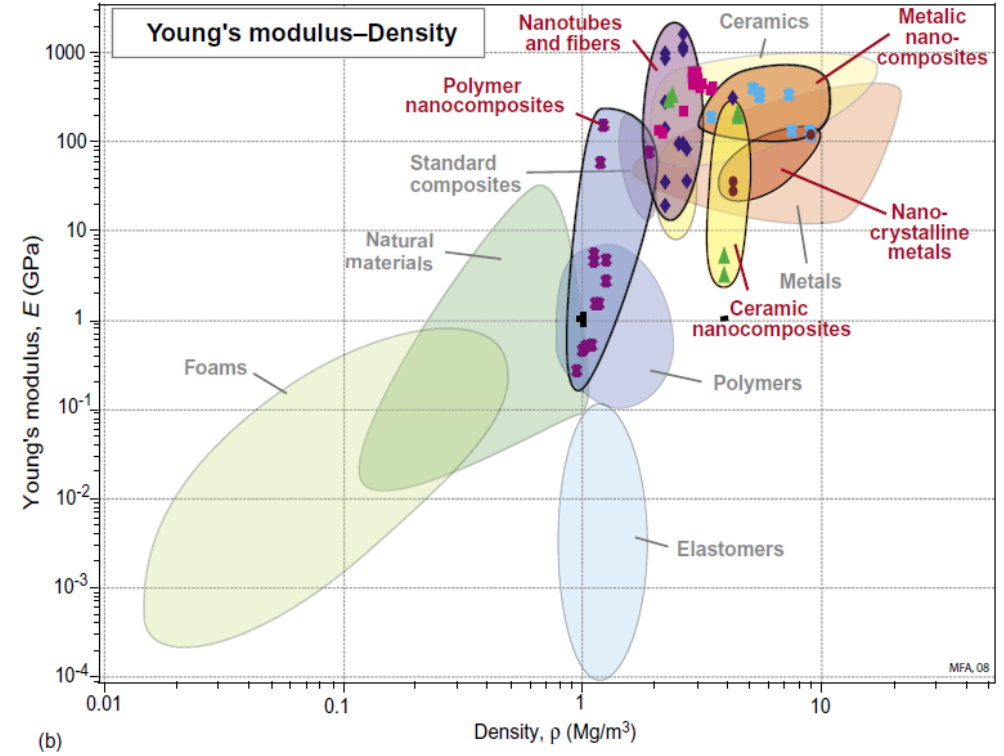
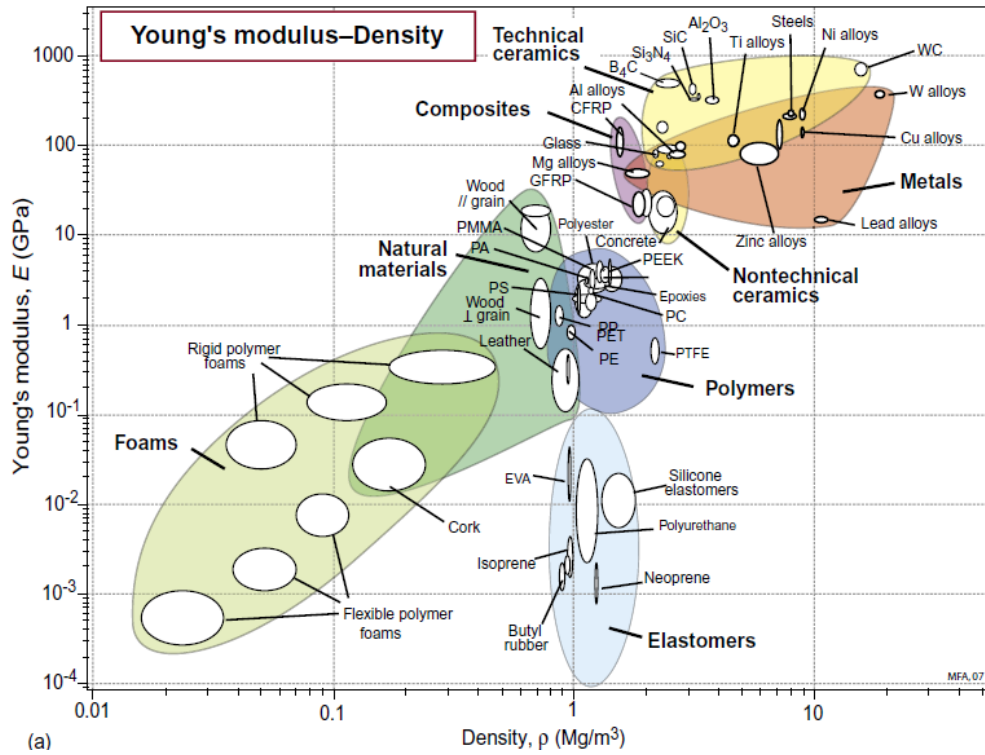
Transmission electron micrograph of an aluminum alloy containing needle-like particles. Hardening by nanoscale particles, the oldest and most successful mechanical application of controlled nanoscale structuring.

Nanopartícules de CuAl_2 precipitades dins d'un aliatge $\text{Al}(96\%)\text{-Cu}(4\%)$.



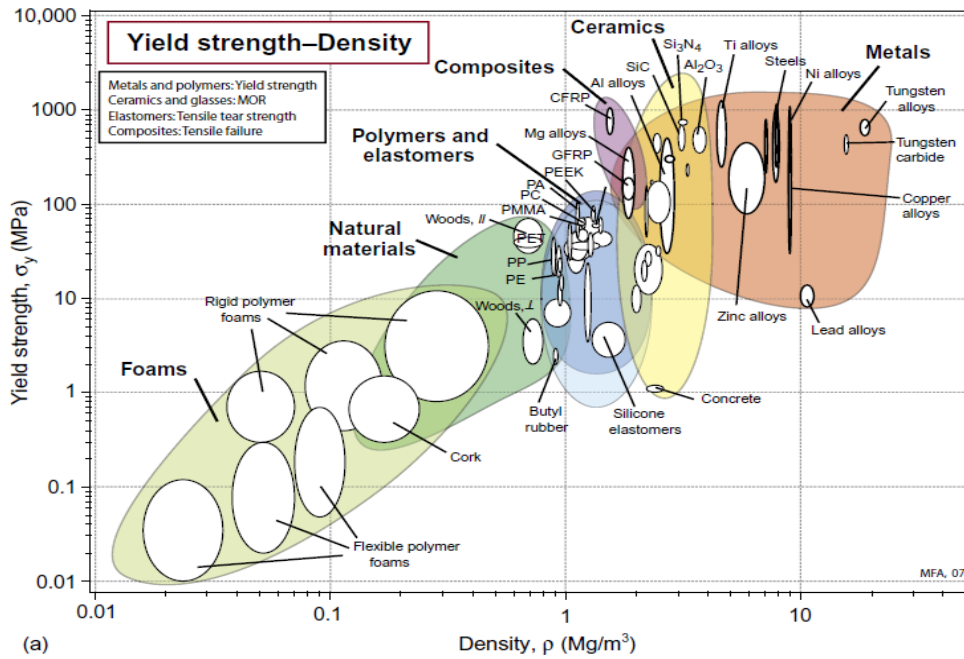
La duresa augmenta com a conseqüència de la precipitació de nanopartícules de CuAl_2 . A partir de 100 hores de tractament les partícules creixen i la duresa torna a disminuir.

Carta de materials i nanomaterials.

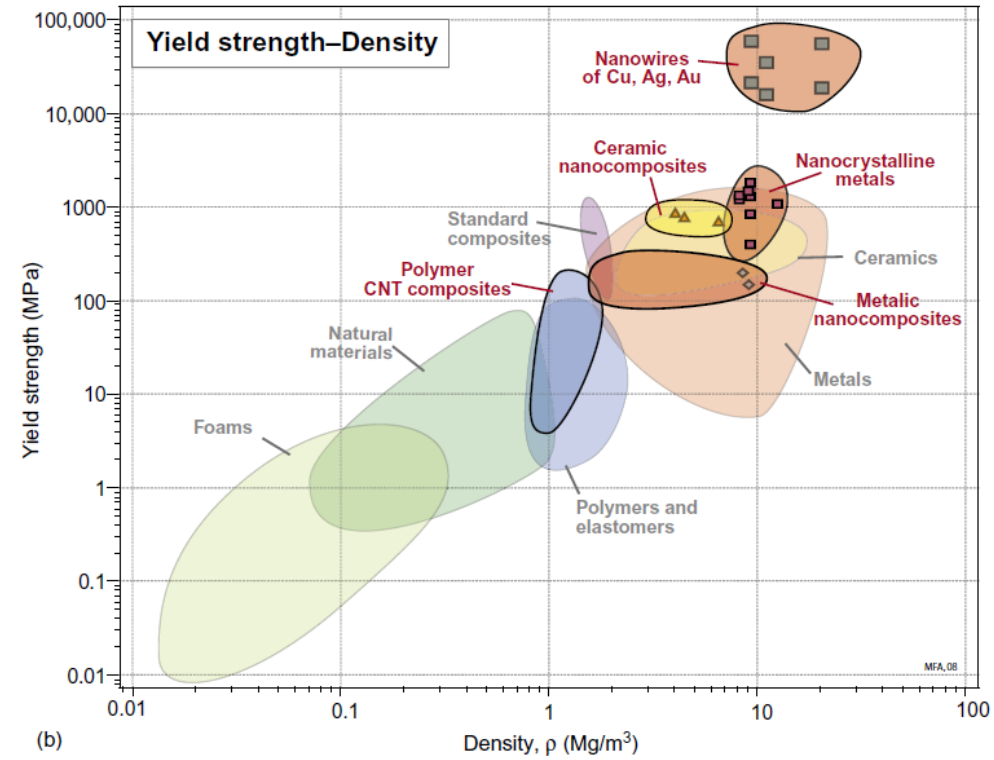


El mòdul de Young, com a propietat intrínseca dels materials no varia.

• Límit elàstic dels nanomaterials

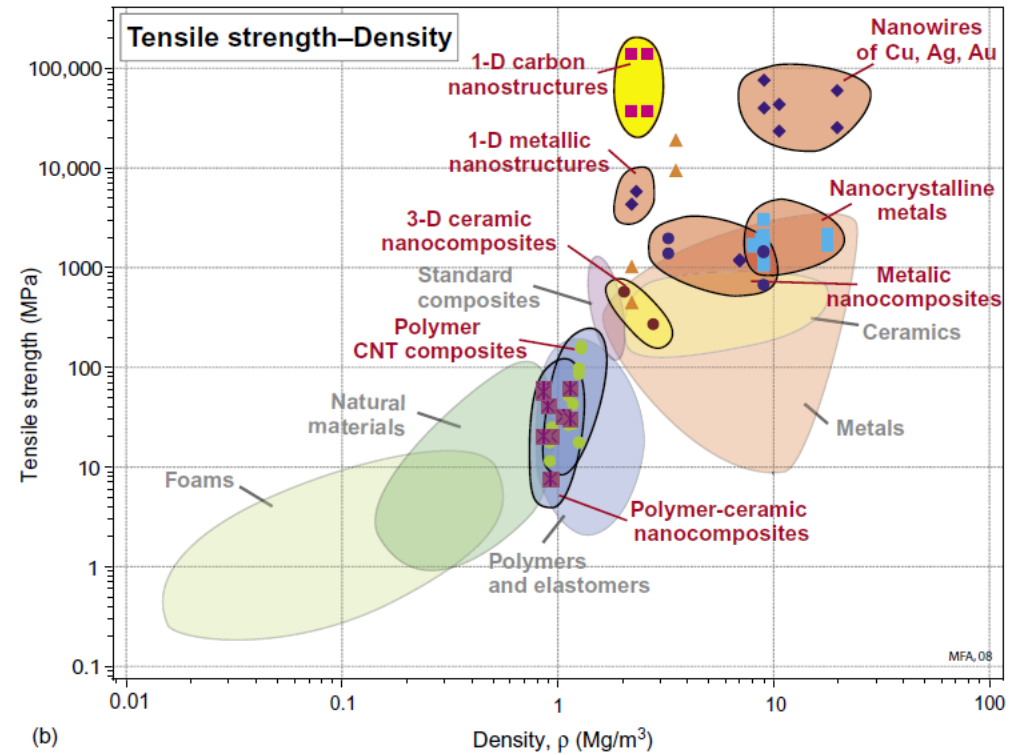
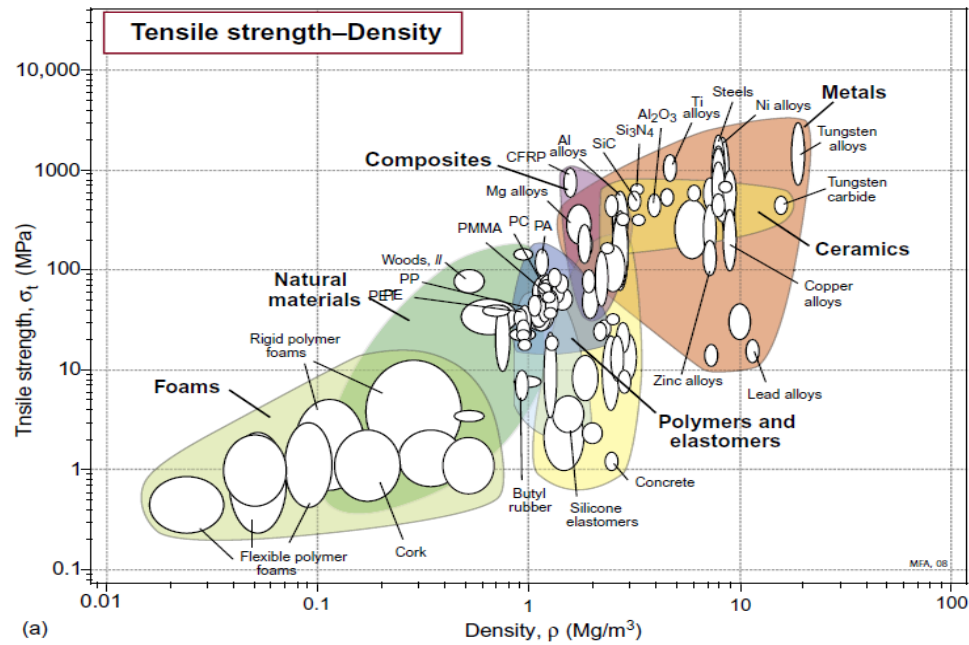


(a)



(b)

Resistència a la tracció



La tenacitat ideal

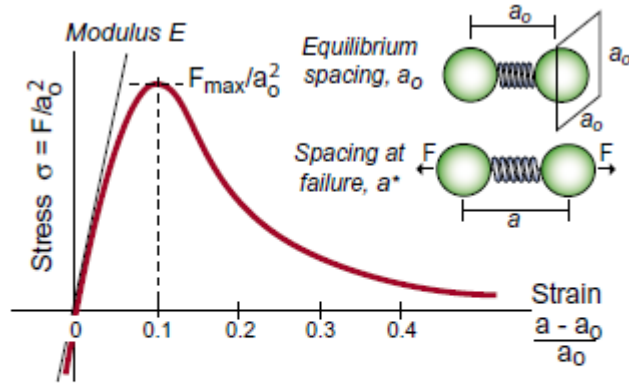


FIGURE 4.36

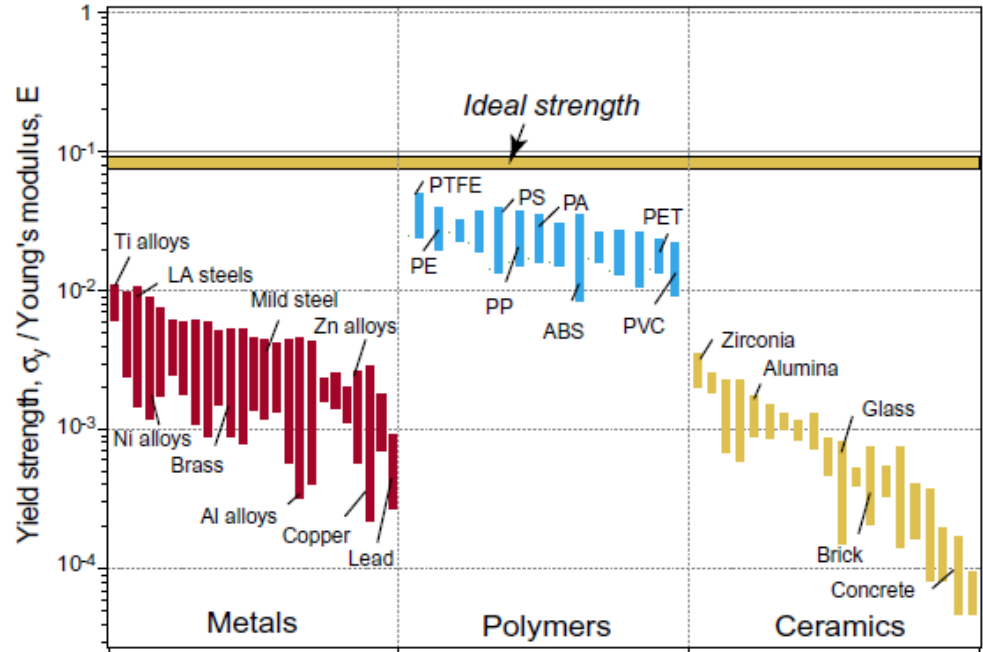
The stress-strain curve for a single atomic bond. (It is assumed that each atom occupies a cube of side a_0 .)

$$\sigma = F / a_0^2 \quad \varepsilon = (a - a_0) / a_0$$

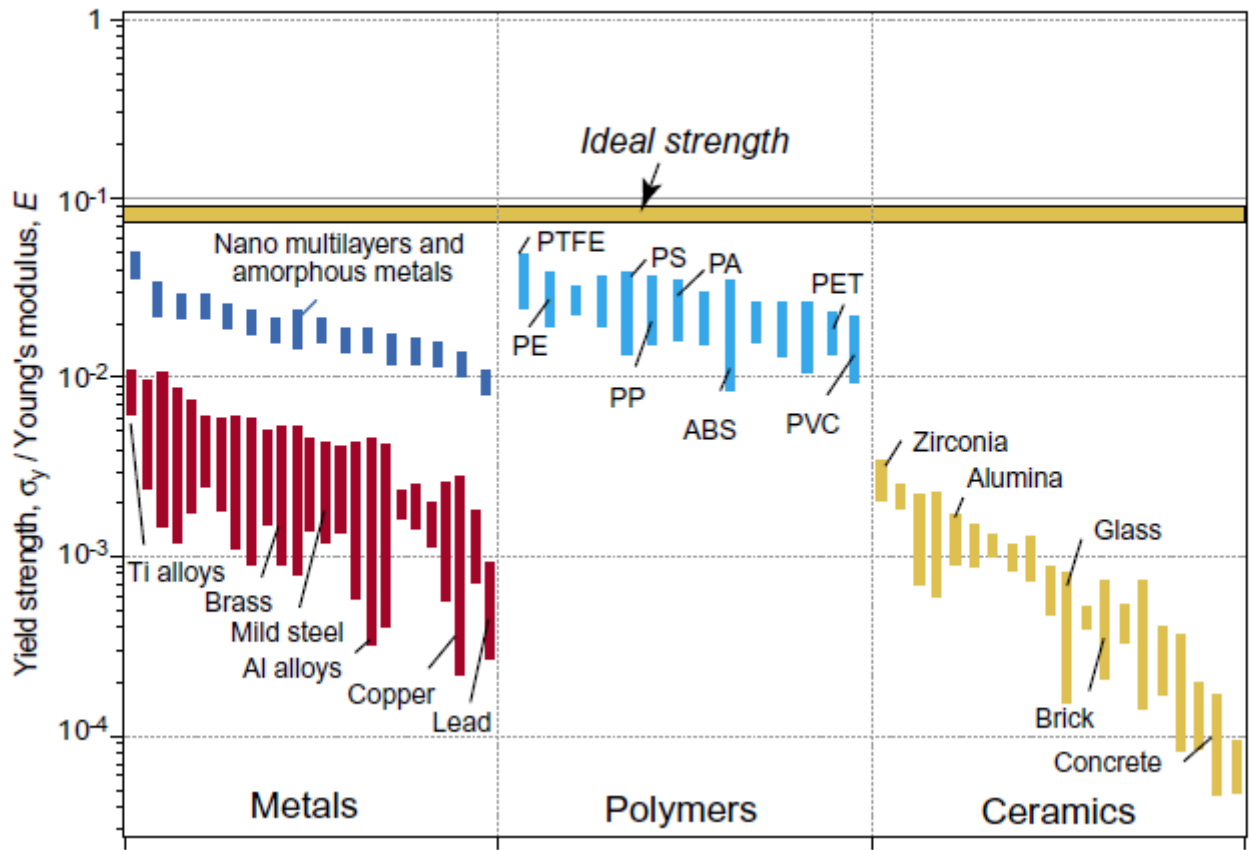
Un enllaç es considera “trencat” si s’allarga més del 10 % de la seua distància original i per tant:

$$F_{\max} \approx S \frac{a_0}{10}$$

$$\sigma = \frac{F_{\max}}{a_0^2} = \frac{E}{10}$$



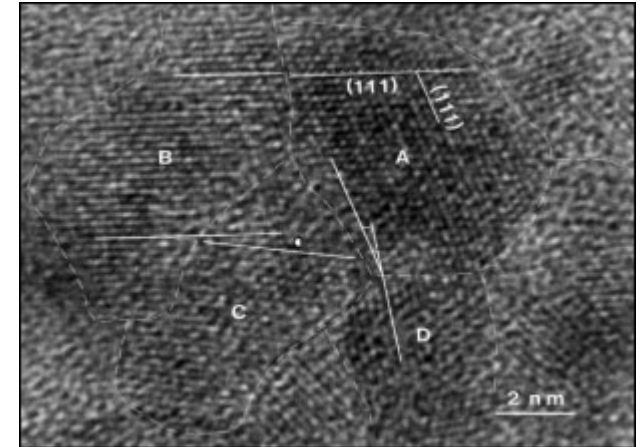
$$\frac{\sigma_{ideal}}{E} \approx \frac{1}{10} \quad (4.15)$$



• Superplasticitat

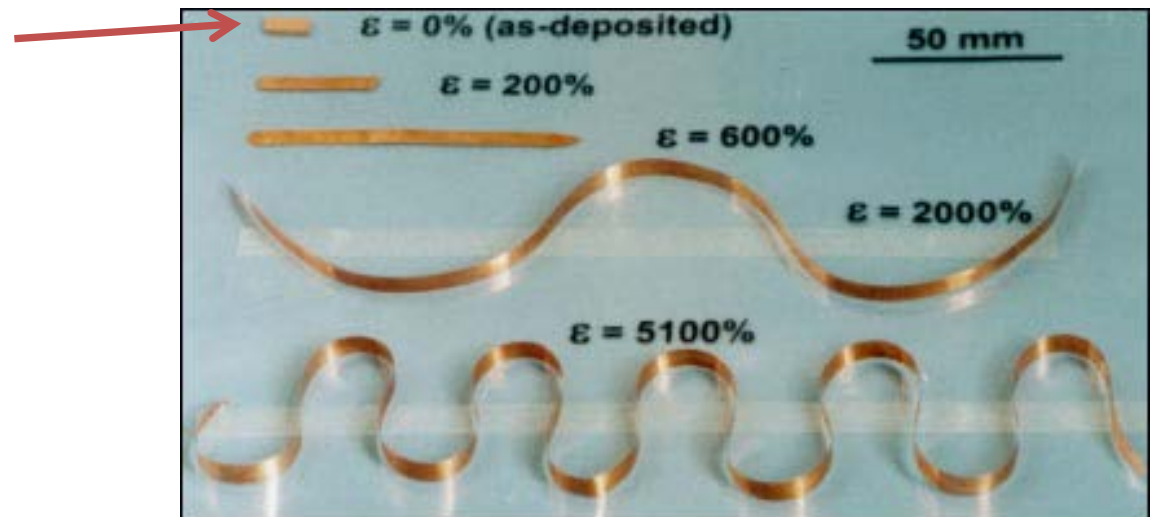
Alguns metalls, dipositats amb mida de partícula molt petita, mostren un comportament “superplàstic” a temperatures elevades ($\approx 0.5 T_f$).

Es pensa que aquest comportament es deu a l'elevada difusivitat dels àtoms que es troben en la regió intergranular.



Imatge de HRTEM del coure electrodepositat amb mides de gra de l'ordre de 5 nm.

Peça de coure electrodepositat original.



Fractura



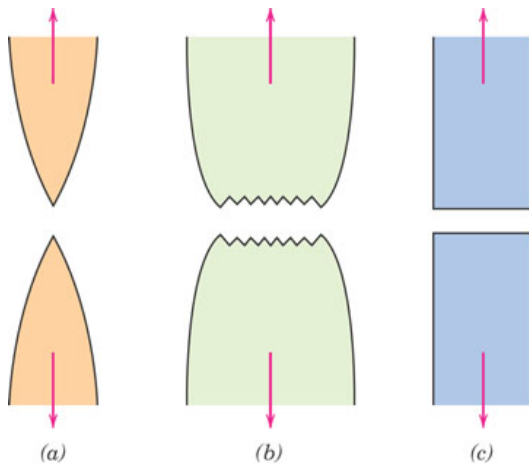
Tipus de fractura.

Mecanismes de la fractura.

Tècniques d'assaig.

Fonaments de la fractura

"La fractura és la separació d'un cos en dues o més peces en resposta a una tensió aplicada i a temperatures relativament baixes respecte de la temperatura de fusió."



Tipus de fractura:

Dúctil: Va precedida per una deformació plàstica considerable. Alta absorció d'energia abans de la fractura (TENACITAT).

Fràgil: no es produeix deformació. Poca absorció d'energia.

Intergranular

Transgranular (plans de clivatge)

Etapes:

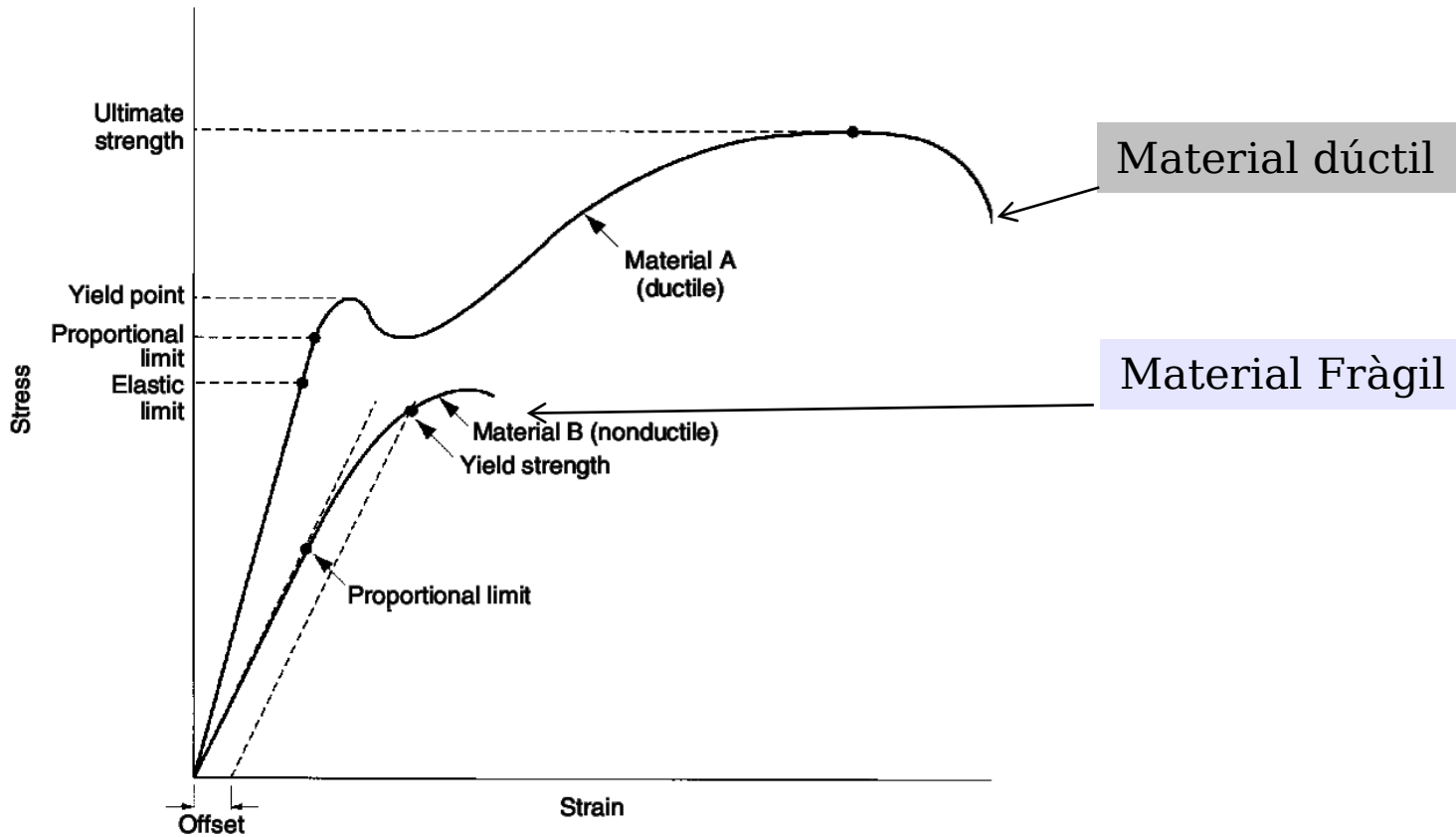
Formació d'una fissura.

Propagació de la fissura: depèn del tipus de fractura.

Fractura dúctil: l'esquerda es propaga lentament (estable).

Fractura fràgil: l'esquerda es propaga molt ràpidament (inestable).

Corbes reals de tensió deformació



Yield: fluència.

Ultimate Strength: resistència màxima a la tracció.

Fractura dúctil – fractura fràgil



(a)



(b)

El tipus de fractura d'un material metàl·lic depèn de:

- **Naturalesa i estat del material:**

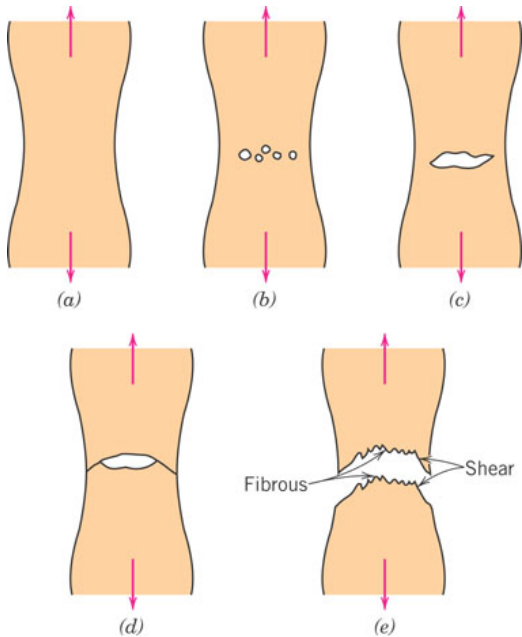
- tipus estructural
- microestructura (grandària de gra, textura)
- forma externa
- treball en fred, envelliment, dissolució de gasos, corrosió, etc.

- **Condicions de la càrrega:**

- tipus de tensió (compressió, cisalla, torsió...)
- velocitat de càrrega
- temperatura

■ Fractura dúctil (esquerra) i fràgil del mateix material (Fe: 0.45% C). S'observen diferents mecanismes de trencament per assajos de tracció, segons la forma de la proveta.

Fractura dúctil



■ Les etapes del procés són:

a) Inici de l'estricció.

b) Aparició de microcavitats.

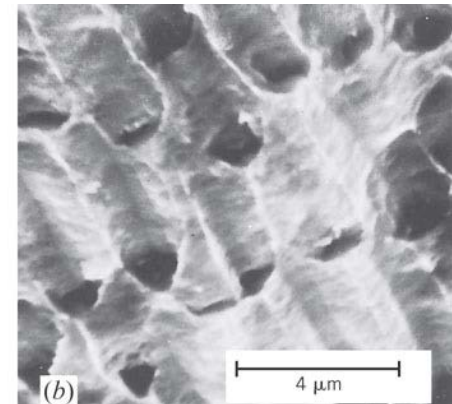
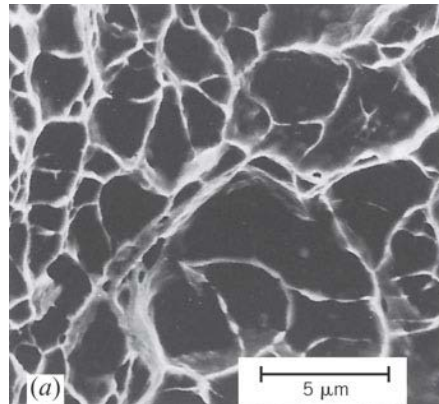
c) Coalescència de cavitats i formació d'un clivell el·líptic perpendicular a la força aplicada.

d) Creixement del clivell fins a l'extrem de la peça.

e) Fractura per cisallament formant un angle de 45° respecte a l'eix de tracció.

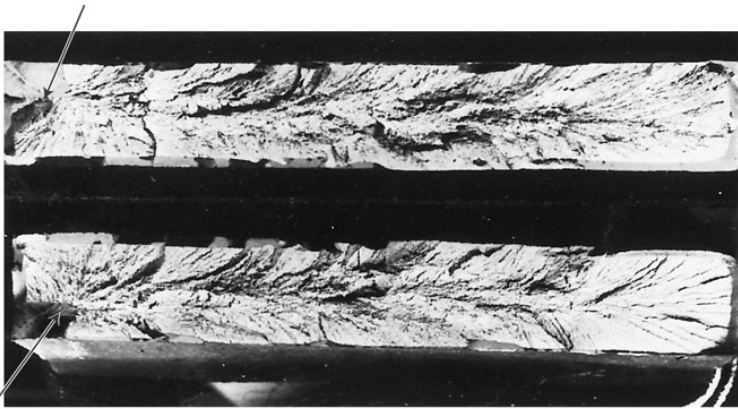
Cavitats produïdes per càrrega axial.

Cavitats parabòliques produïdes per cisallament.

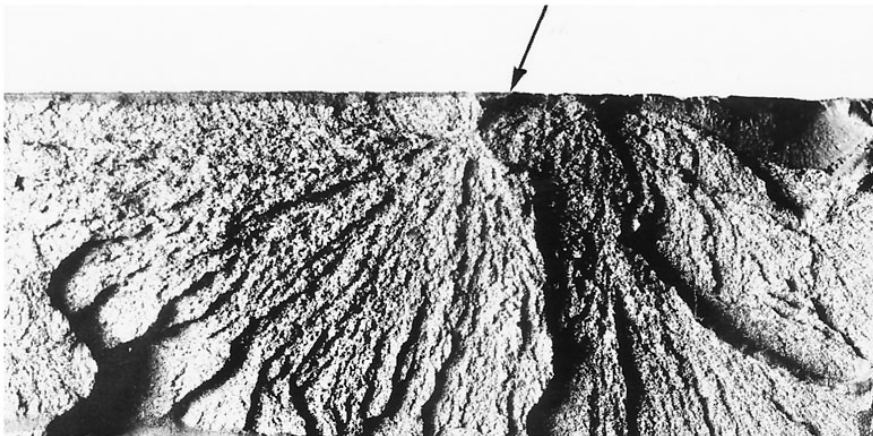


Fractura fràgil

- Ocorre sense deformació plàstica apreciable.
- La superfície corresponent al trencament és molt característica.
- Apareixen marques en forma de línies que irradien en forma de ventall.



(a)



(b)



(b)

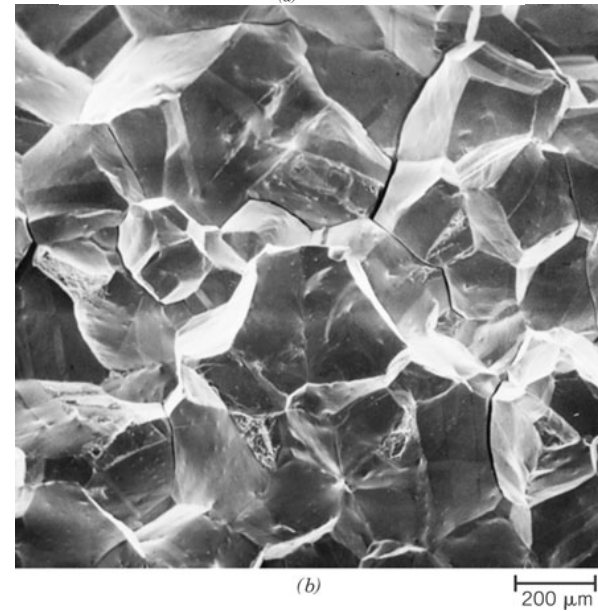
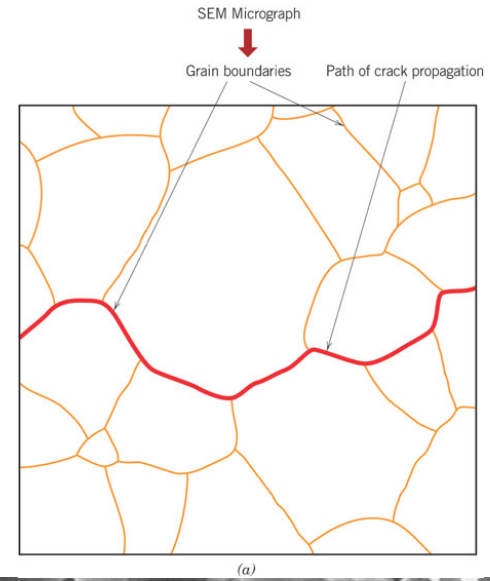
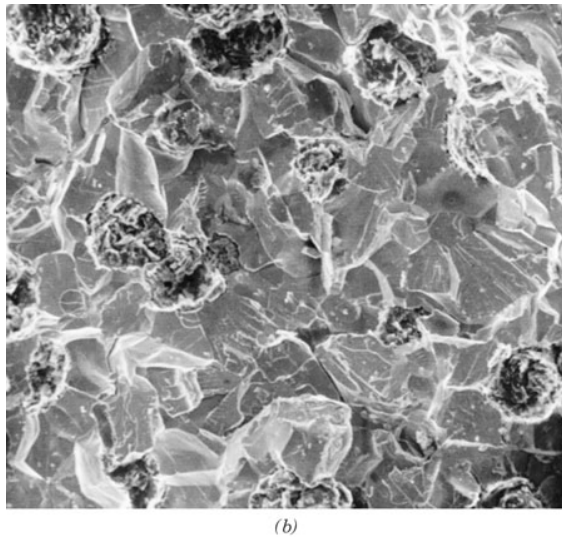
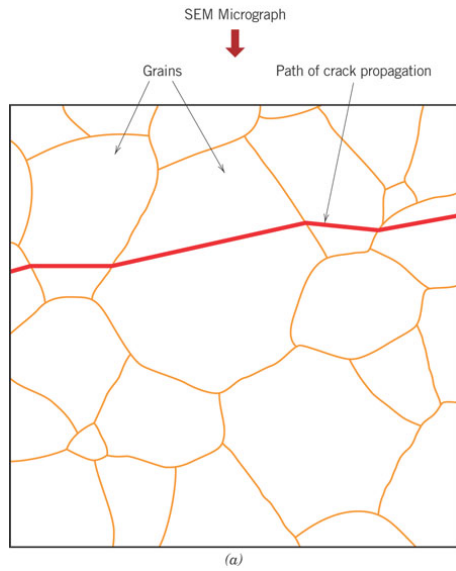
Lliscament i fractura

Els materials que no disposen de sistemes de lliscament adequats (p. ex. alúmina) no sofreixen deformacions plàstiques i la seua fractura és sempre fràgil.

Els materials que posseeixen múltiples sistemes de lliscament actius (p. ex. estructures de metalls FCC) poden sofrir deformacions plàstiques i tenen un trencament dúctil.

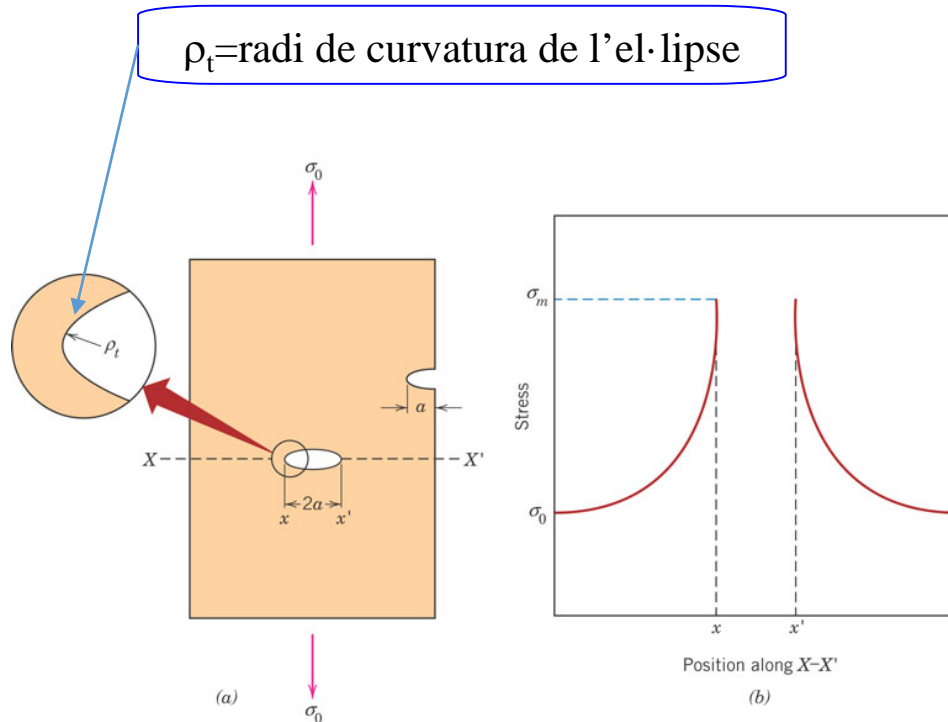
A baixa temperatura es “bloquegen” molts sistemes de lliscament. Molts materials sofreixen una transició dúctil-fràgil.

Fractura fràgil transgranular i intergranular



Mecànica de la fractura (teoria de Griffit)

- La resistència d'un material sòlid a la fractura es veu afectada per la presència de clivells.
- Suposant un clivell el·líptic orientat amb l'eix major perpendicular a la tensió, la tensió és màxima en les vores de l'el·lipse.
- El quocient K_t es denomina factor de concentració de tensions.
- És un indicatiu del grau amb què **una tensió externa és amplificada a l'interior del clivell**.



$$\sigma_m = 2\sigma_0 \left(\frac{a}{\rho_T} \right)^{\frac{1}{2}} \quad \sigma_m \gg \sigma_0$$

La tensió és màxima als extrems del clivell.

$$K_t = \frac{\sigma_m}{\sigma_0} = 2 \left(\frac{a}{\rho_T} \right)^{\frac{1}{2}}$$

Factor de concentració de tensions.

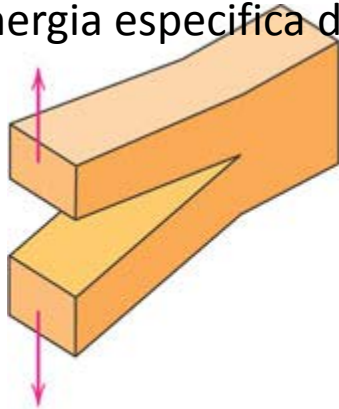
Tensió crítica

La tensió crítica de propagació d'un clivell es defineix com a

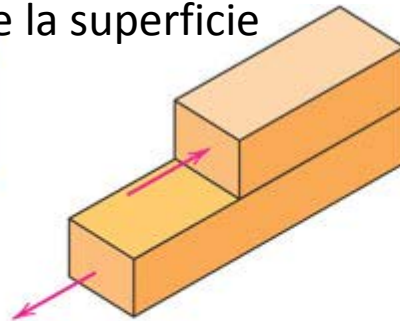
$$\sigma_c = \left(\frac{2E\gamma_s}{\pi \cdot a} \right)^{\frac{1}{2}}$$

Energia específica de la superfície

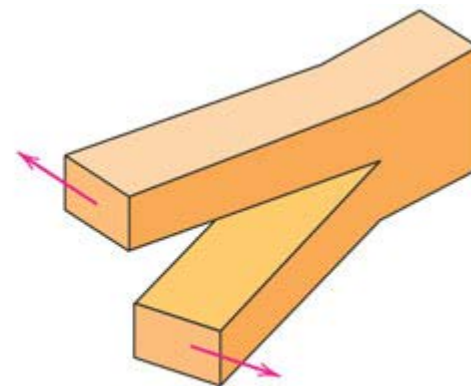
γ_s = Energia específica de la superfície



(a)



(b)



(c)

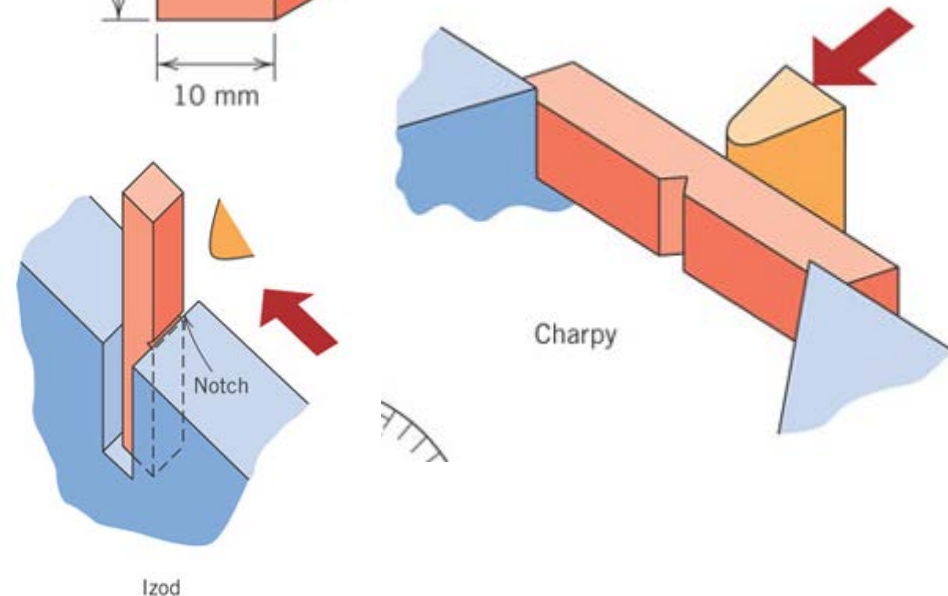
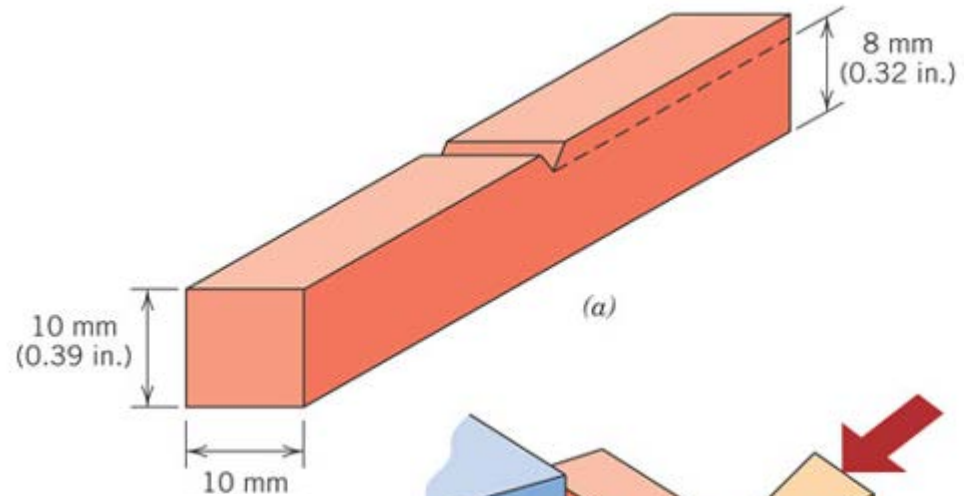
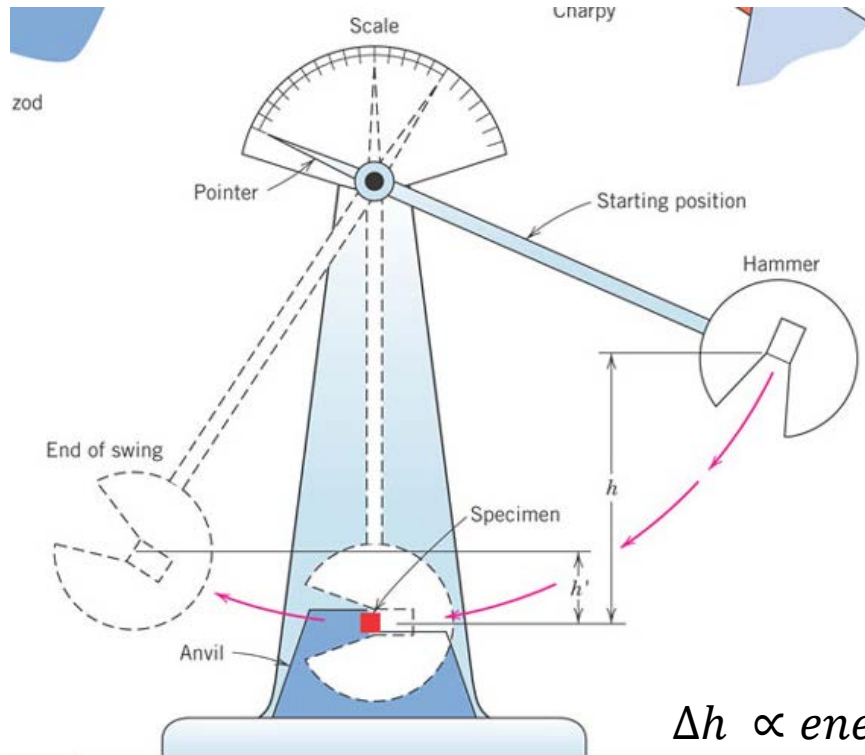
La tensió total es pot considerar com la resultant de diverses components:

σ_x , σ_y , σ_z

Cadascuna d'aquestes components té la seua pròpia tensió crítica en funció de la geometria de la tensió aplicada.

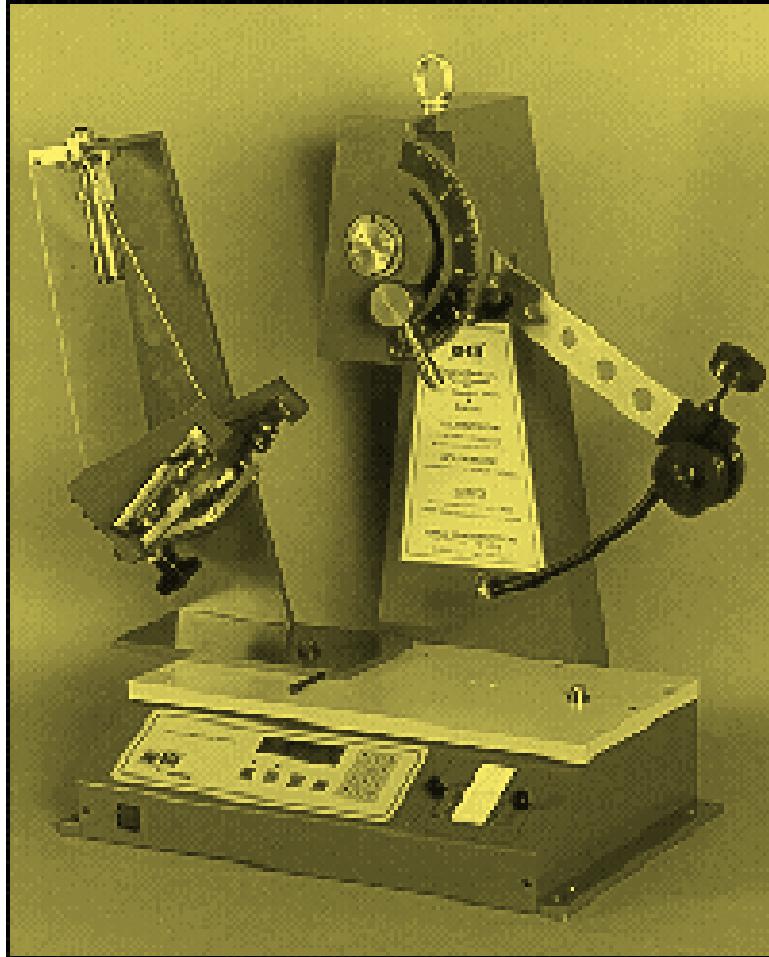
Assajos de fractura E. Charpy i Izod

- Són les condicions més severes respecte a la fractura.
- Velocitat de fractura elevada.
- Valors qualitatius.



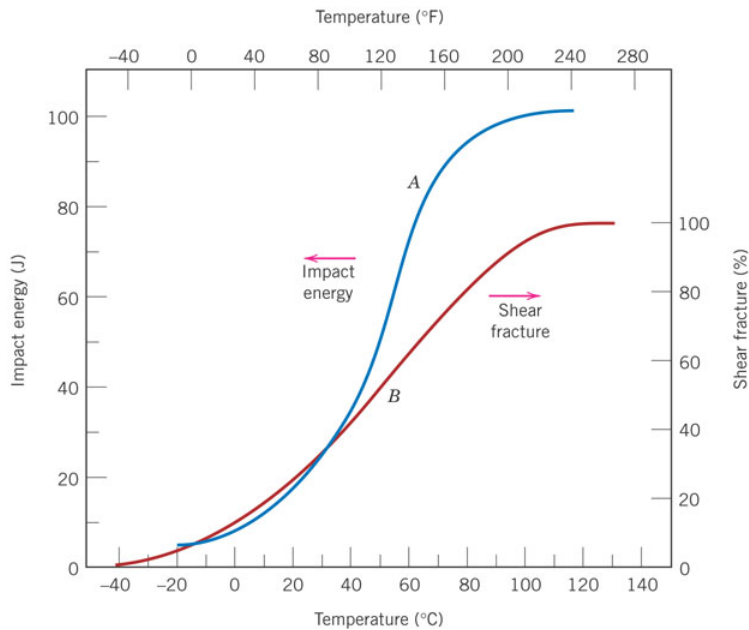
$\Delta h \propto$ energia absorbida per la fractura (resiliència)

Models de pèndols Charpy-Izod

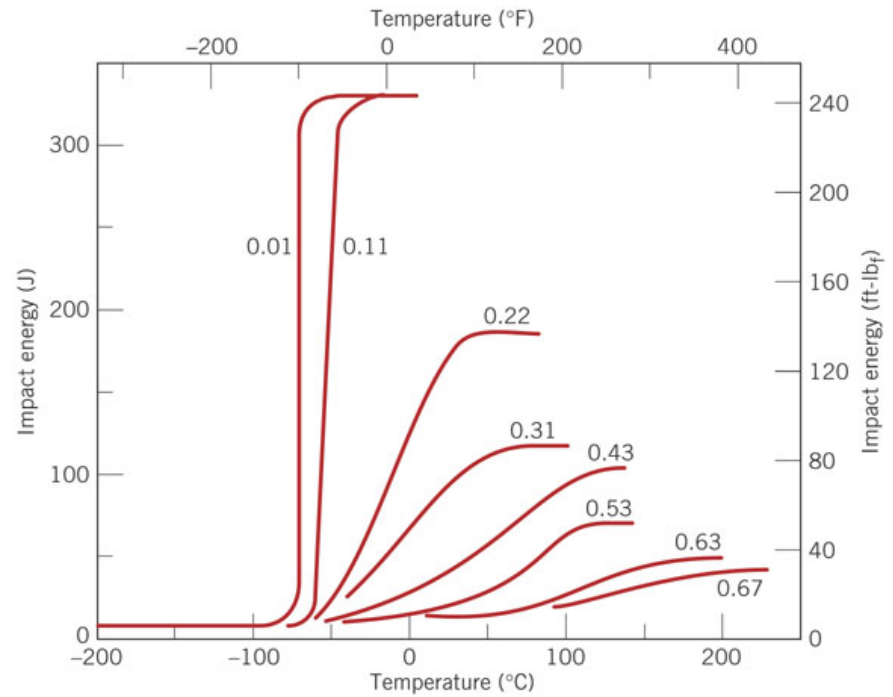


Transició dúctil-fràgil

- Mitjançant les mesures d'energia d'impacte es pot determinar si el material experimenta una transició dúctil-fràgil i en quin interval de temperatura ocorre.
- La transició es pot relacionar amb la dependència de la temperatura que mostra l'energia absorbida en l'impacte.
- Alternativament l'aspecte de la superfície de trencament és un indicatiu del tipus de trencament.
- Els aliatges amb estructura FCC es mantenen dúctils a baixa temperatura, mentre que les BCC i HC experimenten la transició dúctil-fràgil.

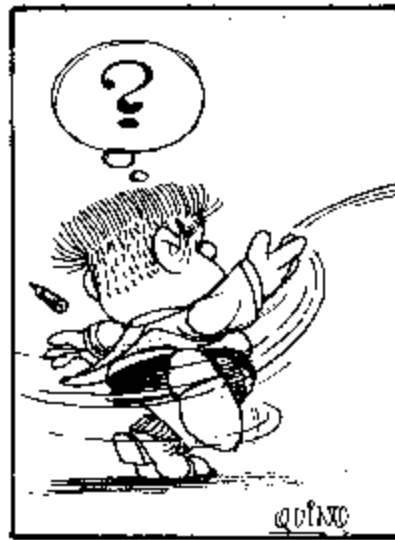


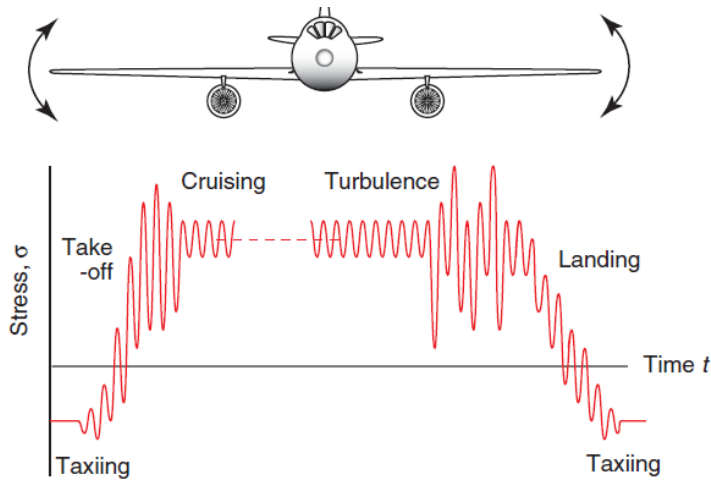
Energia absorbida i % de fractura en funció de T per a un acer (A283).



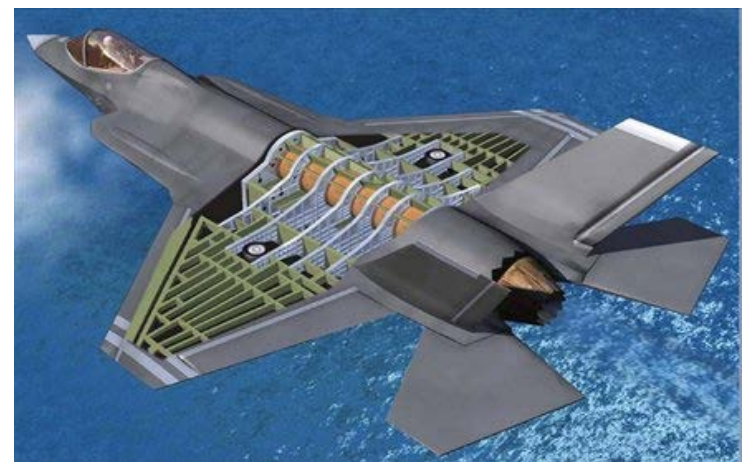
Influència del contingut en C sobre els assajos Charpy de diferents acers en funció de la temperatura.

FATIGA DE MATERIALES





Schematic of stress cycling on the underside of a wing during flight.



La reconeguda publicació internacional *Aviationweek* publica que s'han trobat algunes esquerdes en la mampara de proa del F-35B model BH-1, en els assajos de fatiga de materials. Aquestes esquerdes han aparegut al cap de 1500 h quan LM havia assegurat una duració estructural d'unes 8000 h per a tot l'aparell...

<http://www.aviacionargentina.net/foros/aviacion-general.9/2406-noticias-de-lockheed-martin.html>

Fatiga mecánica

- Tipus de fractura que ocorre com a conseqüència de l'aplicació de tensions dinàmiques fluctuants.
- Pot tenir lloc a tensions inferiors al límit elàstic.
- Aspecte similar a la fractura fràgil fins i tot en materials dúctils.
- Superfície de fractura perpendicular a la direcció de la tensió aplicada.

Paràmetres importants:

Valor mitjà

$$\sigma_m = \frac{\sigma_{m\acute{a}x} + \sigma_{min}}{2}$$

Interval de tensions

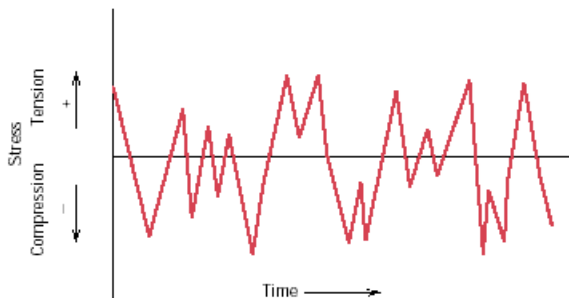
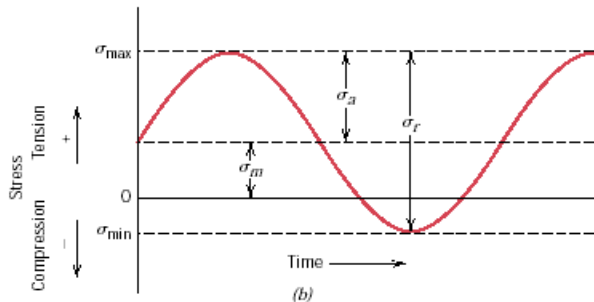
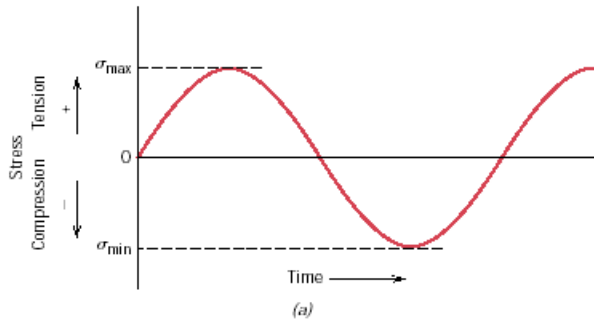
$$\sigma_r = \sigma_{m\acute{a}x} - \sigma_{min}$$

Amplitud de tensió

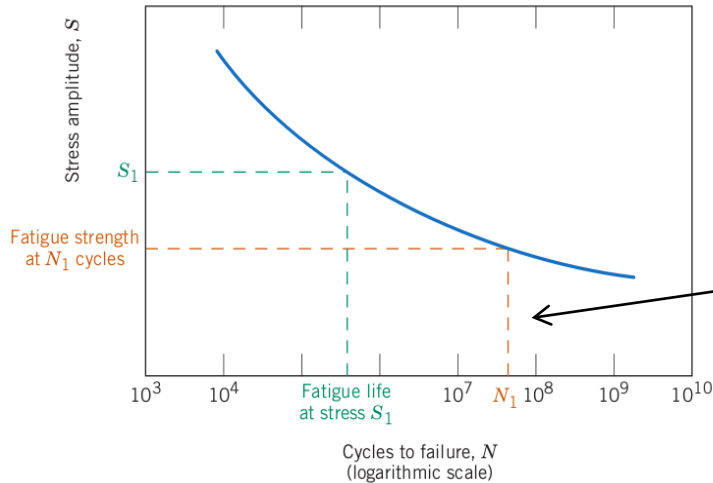
$$\sigma_a = \frac{\sigma_r}{2} = \frac{\sigma_{m\acute{a}x} - \sigma_{min}}{2}$$

Coefficient de tensions

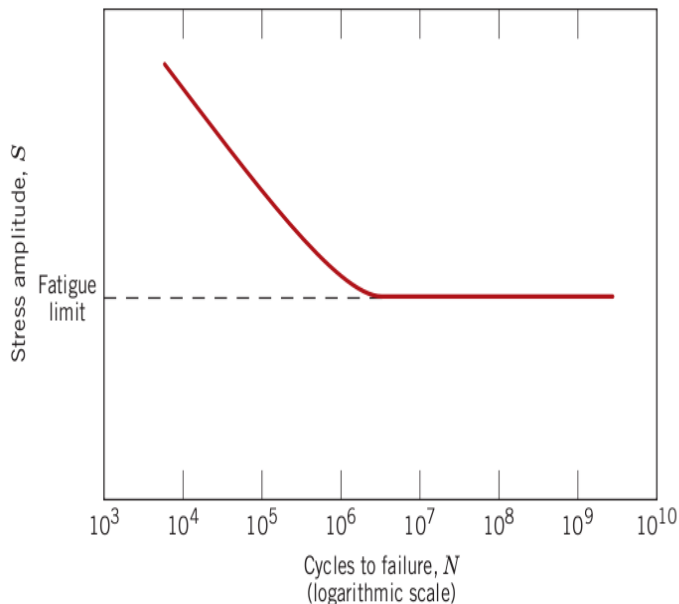
$$R = \frac{\sigma_{min}}{\sigma_{max}}$$



Corbes S-N (estrès – nombre de cicles)

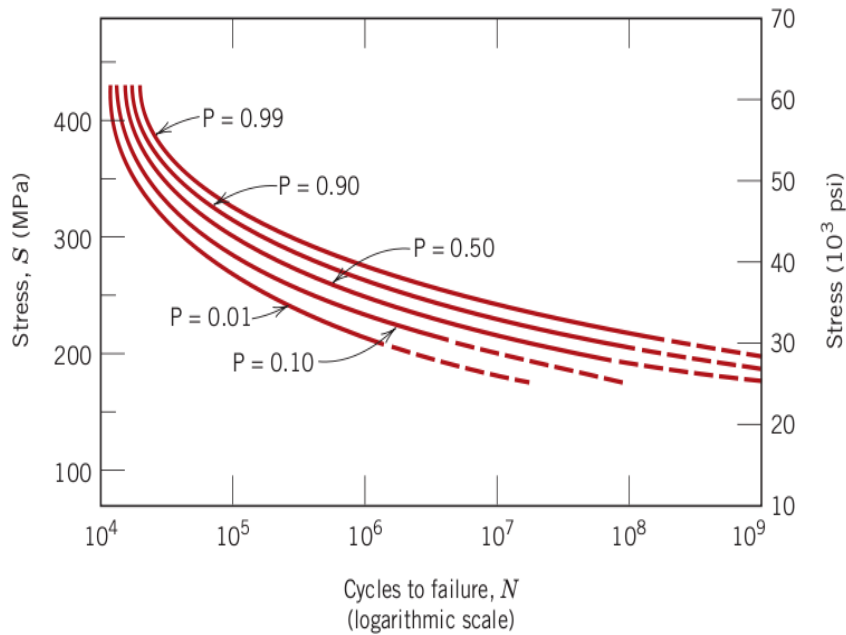


Vida en la fatiga = nombre d'assajos necessaris per a aconseguir el trencament a un nivell de tensions determinat.



- Representen l'amplitud de la tensió enfront del nombre de cicles necessaris per al trencament.

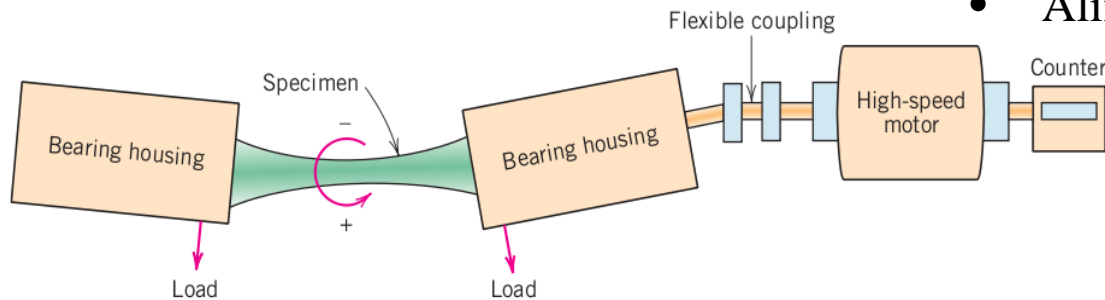
- En la corba s'observa una zona horitzontal que defineix el **límit de fatiga** (valor de tensió per sota del qual no es produeix el trencament per fatiga).



Generalment hi ha una dispersió de resultats important.
Els assajos de vida en la fatiga es fan estadísticament.

Açò es deu al fet que hi ha variables difícils de controlar:

- Fabricació de les provetes.
- Alineament de les provetes.

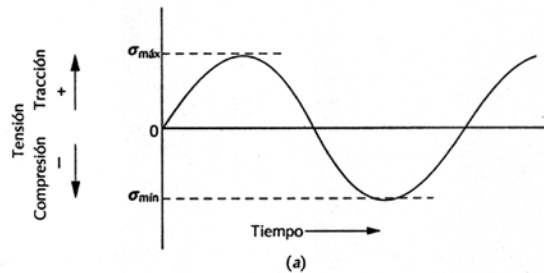
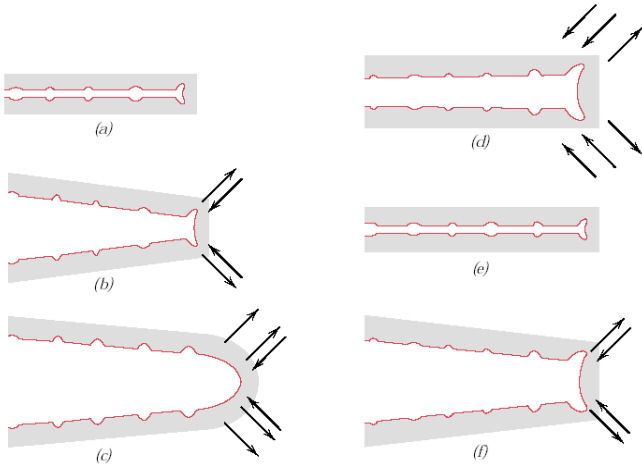


Esquema de màquina d'assajos de fatiga per flexió rotativa.

*Bearing house: caixa amb coixinets.

Etapes del trencament per fatiga $N_f = N_i + N_p$

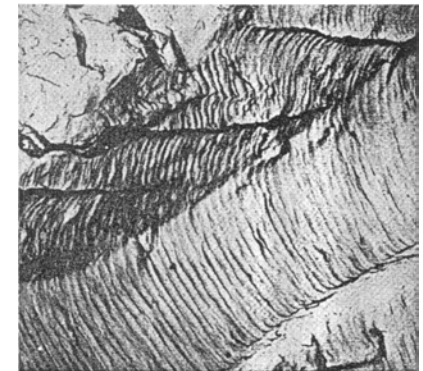
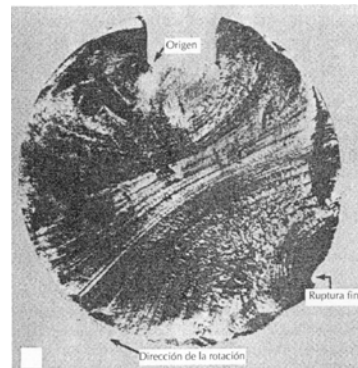
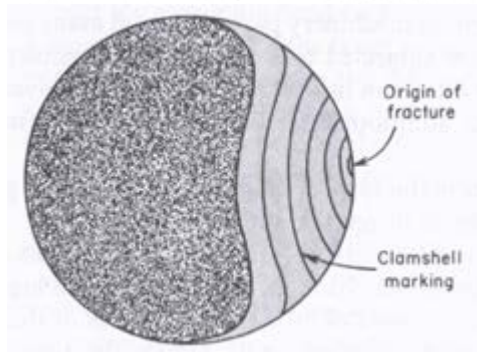
- Formació d'un clivell (N_i)
 - Propagació del clivell (N_p)
 - Trencament (N_f)
-
- Tensions petites $N_i > N_p$
 - Tensions grans $N_p > N_i$

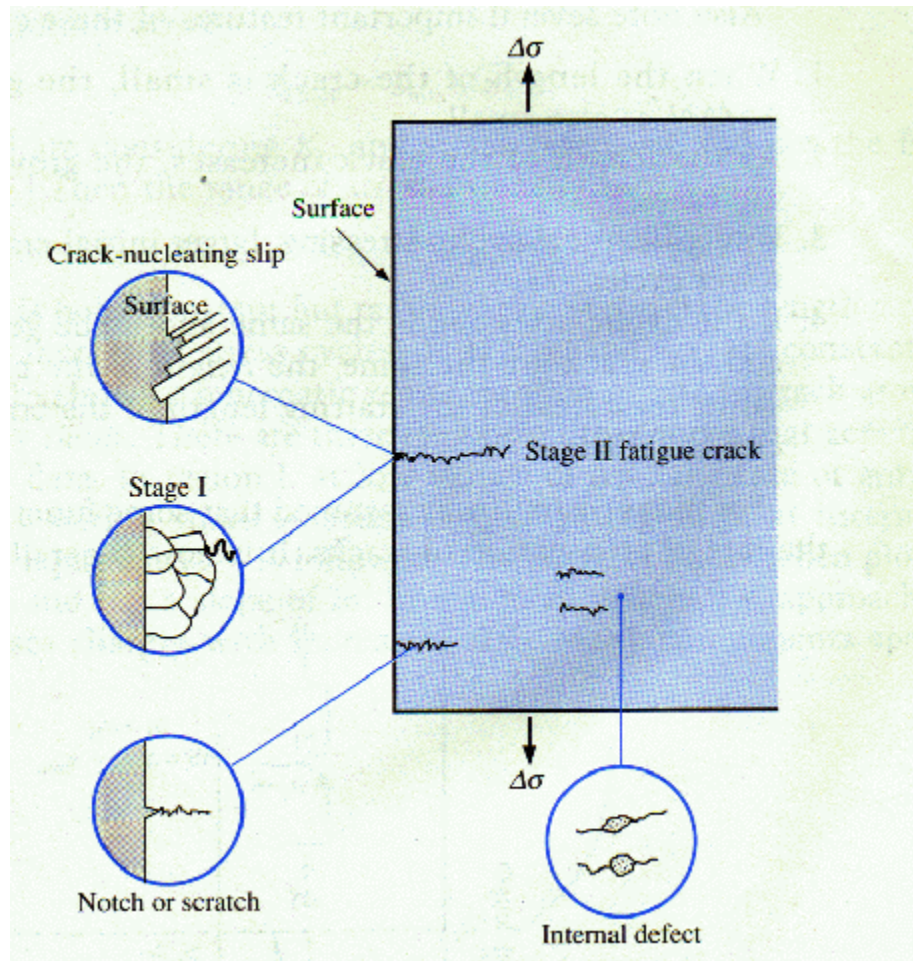


Avanç del clivell

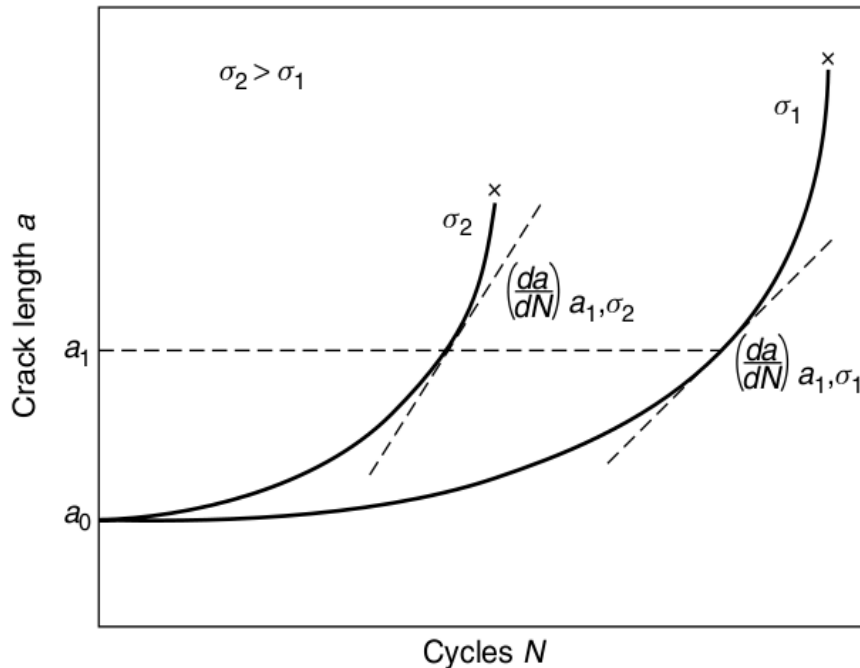
Línies de platja

Estries





Velocitat de propagació d'un clivell



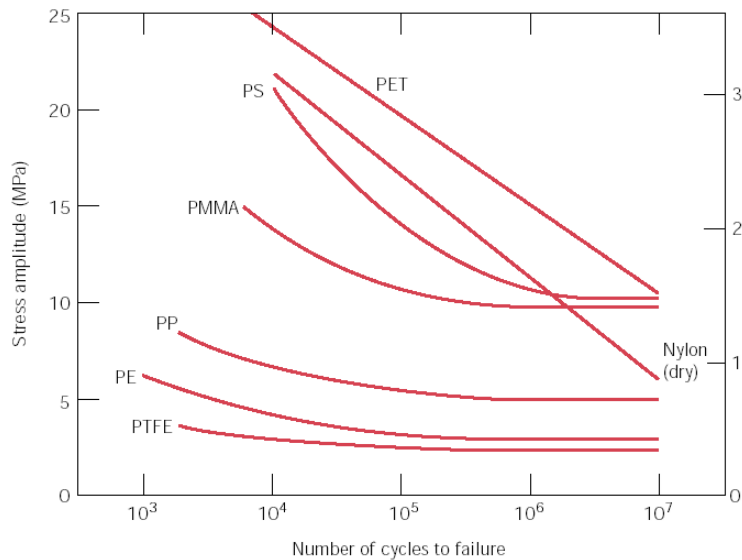
Si representem la longitud del clivell en funció del nombre de cicles:

- La velocitat de creixement d'una esquerda es pot considerar com el pendent de la corba en un punt.
- Inicialment la velocitat de creixement és petita.
- La velocitat de creixement augmenta amb la tensió.
- Per a cada valor de tensió la velocitat augmenta amb el nombre de cicles.

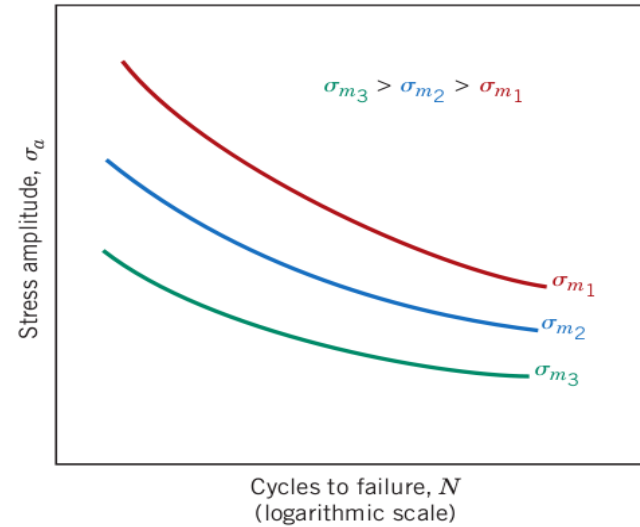
$$V = \frac{da}{dN}$$

Factors que afecten la vida en la fatiga

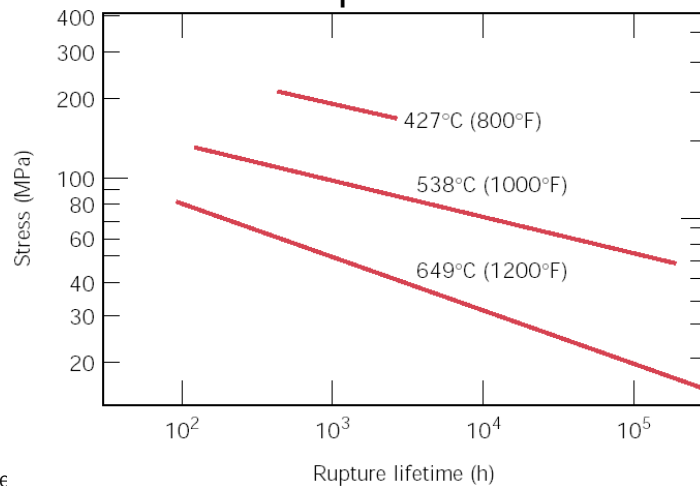
Amplitud de la tensió



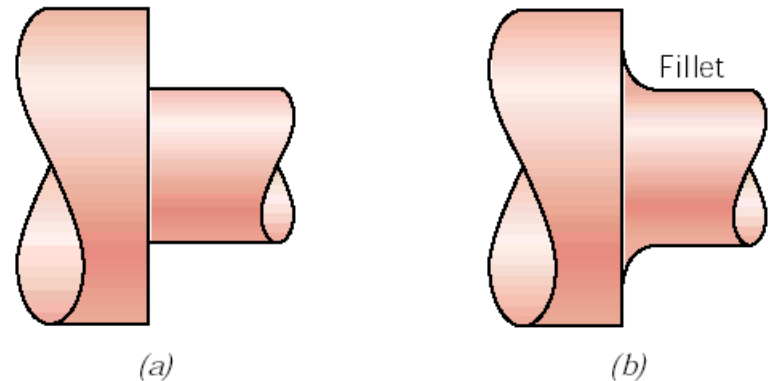
■ Tensió mitjana



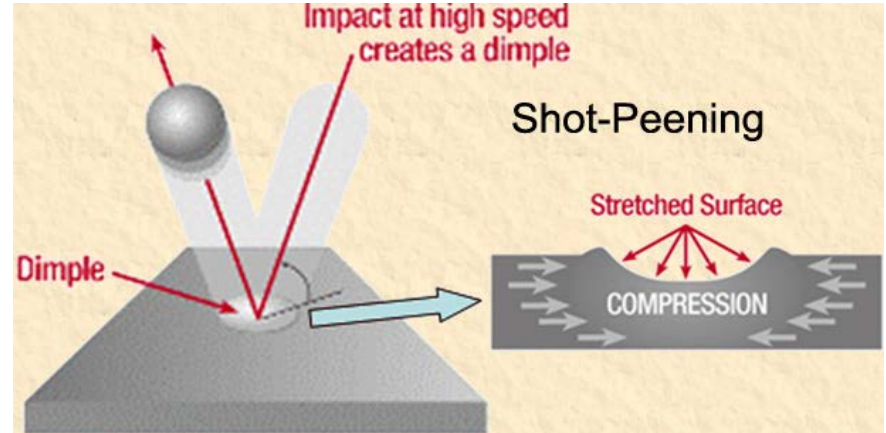
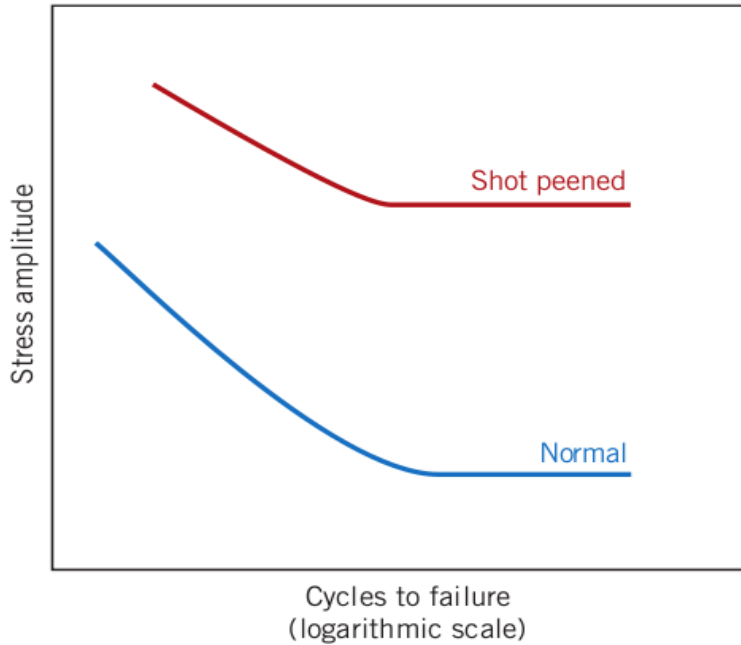
Temperatura



Factors de disseny

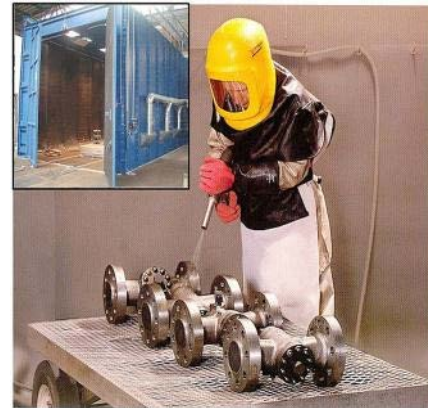


Estat de la superfície (granallament)



Les zones sotmeses a compressió propaguen pitjor els clivells.

Com que el trencament per fatiga comença per la formació de microclivells, els tractaments que endureixen les superfícies milloren la vida en la fatiga.

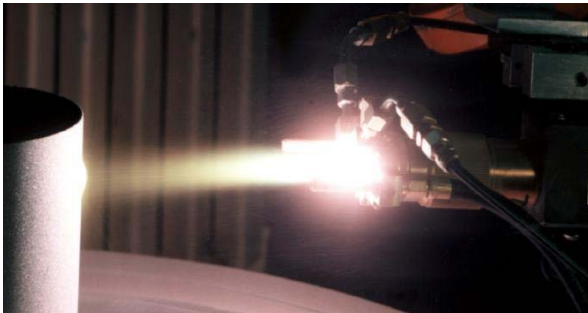


Tractaments superficials

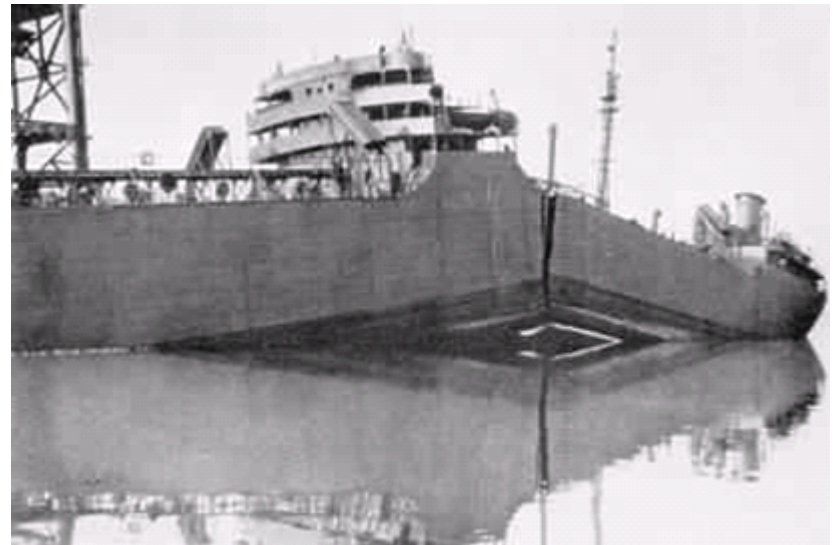
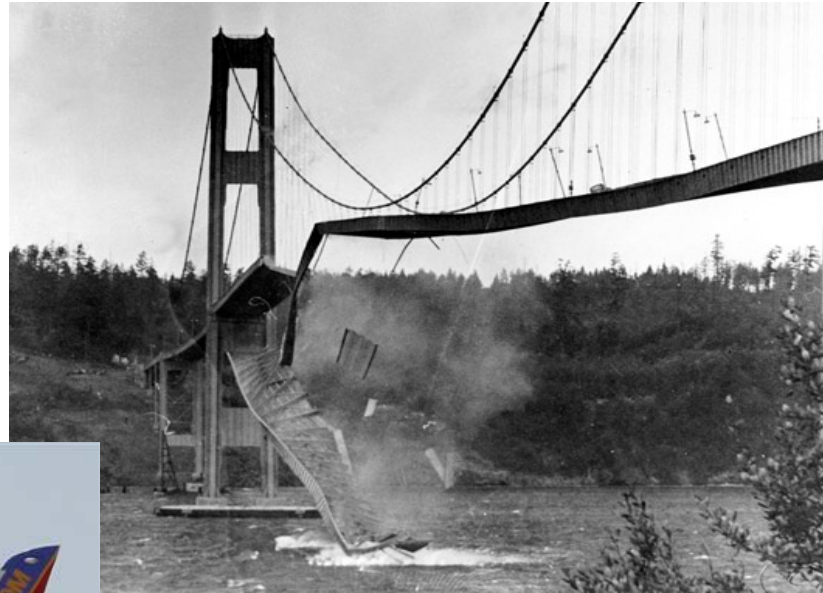
- Els tractaments superficials tenen com a missió:
 - Millora de l'acabat superficial.
 - Enduriment en superfície.
 - Eliminació de marques i ratlles superficials.
 - S'eviten centres de "nucleació" de clivells.

- Modificació "química" de la superfície:
 - Capes primes (TiN).
 - Nitruració, carburació.
 - Recobriments:
 - Capes ceràmiques (resistència alta temperatura).

- La corrosió afecta negativament (es formen picades que poden actuar com a punts de nucleació de tensions).



Fatiga



<http://imechanica.org/node/7705>

CERÀMIQUES I VIDRE, propietats mecàniques



Propietats mecàniques del vidre

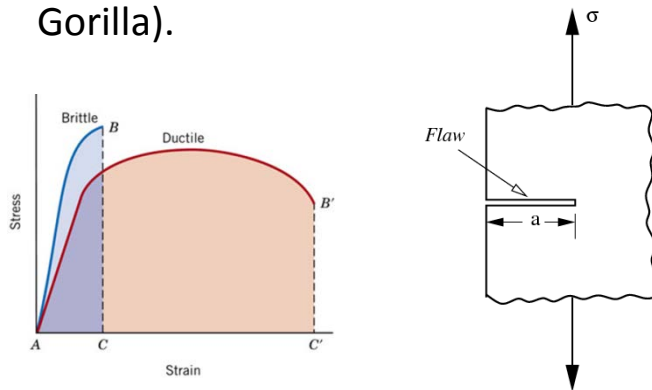
El vidre és un material amorf i per tant mostra un comportament isòtrop. No existeixen mecanismes de deformació per dislocacions com en el cas dels metalls.

Els vidres, per sota de la seua **temperatura de relaxació**, es caracteritzen per presentar únicament un interval de **deformació elàstica** lineal i una **fractura fràgil** que es produeix espontàniament quan se sobrepassa el seu límit d'elasticitat.

La tenacitat teòrica del vidre està calculada a partir de l'energia d'enllaç Si-O (els seus valors estan al voltant de 6-9 GPa, que és molt superior a l'acer).

En la pràctica la tenacitat del vidre és molt baixa (0,1 GPa). L'existència de microclivells a la superfície origina punts de concentració de tensions, que segons el model de Griffith multipliquen la tensió per un factor $K = Y\sigma\sqrt{\pi a}$ (Y és un factor geomètric que depèn de la forma de la proveta).

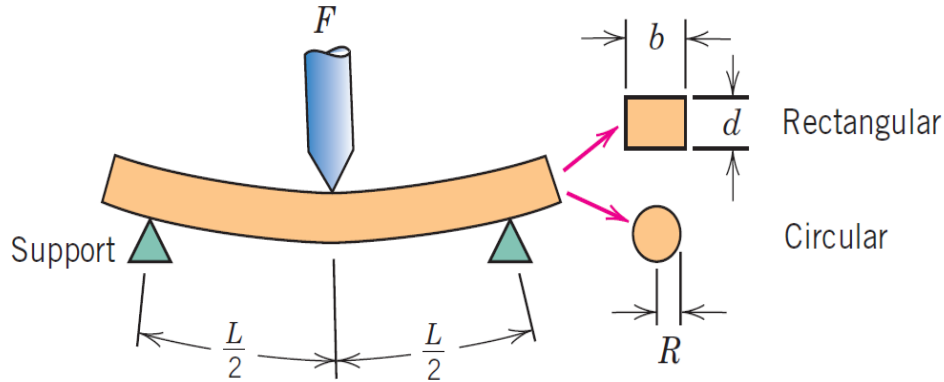
Un vidre sense clivells (polít atacat per àcid) és molt més tenaç que un vidre normal (vidre Gorilla).



21 GPa

Assajos de flexió

Possible cross sections



$$\sigma = \text{stress} = \frac{Mc}{I}$$

where M = maximum bending moment

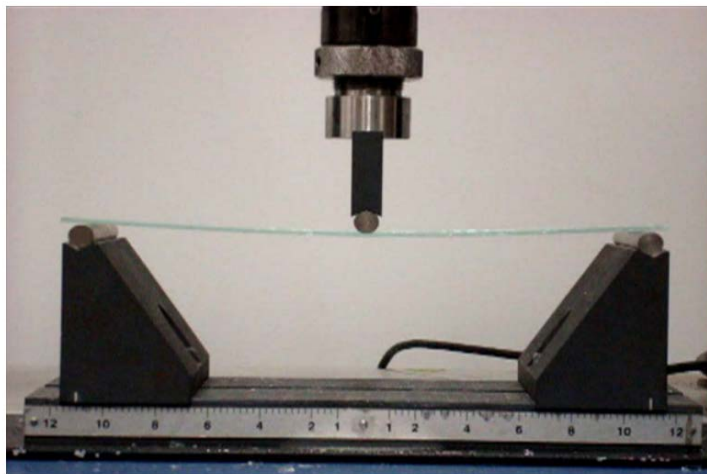
c = distance from center of specimen to outer fibers

I = moment of inertia of cross section

F = applied load

En materials fràgils la màquina de tracció no proporciona informació i qualitat.

L'elasticitat dels vidres i la seua resistència al trencament es determinen mitjançant assajos de flexió.



	$\frac{M}{4}$	$\frac{c}{2}$	$\frac{I}{12}$	$\frac{\sigma}{2bd^2}$
Rectangular	$\frac{FL}{4}$	$\frac{d}{2}$	$\frac{bd^3}{12}$	$\frac{3FL}{2bd^2}$
Circular	$\frac{FL}{4}$	R	$\frac{\pi R^4}{4}$	$\frac{FL}{\pi R^3}$

Table 12.5 Tabulation of Flexural Strength (Modulus of Rupture) and Modulus of Elasticity for Ten Common Ceramic Materials

<i>Material</i>	<i>Flexural Strength</i>		<i>Modulus of Elasticity</i>	
	<i>MPa</i>	<i>ksi</i>	<i>GPa</i>	<i>10⁶ psi</i>
Silicon nitride (Si ₃ N ₄)	250–1000	35–145	304	44
Zirconia ^a (ZrO ₂)	800–1500	115–215	205	30
Silicon carbide (SiC)	100–820	15–120	345	50
Aluminum oxide (Al ₂ O ₃)	275–700	40–100	393	57
Glass-ceramic (Pyroceram)	247	36	120	17
Mullite (3Al ₂ O ₃ -2SiO ₂)	185	27	145	21
Spinel (MgAl ₂ O ₄)	110–245	16–35.5	260	38
Magnesium oxide (MgO)	105 ^b	15 ^b	225	33
Fused silica (SiO ₂)	110	16	73	11
Soda-lime glass	69	10	69	10

^a Partially stabilized with 3 mol% Y₂O₃.

^b Sintered and containing approximately 5% porosity.

Estadística de la fractura

La fractura del vidre es produeix sempre per la concentració de tensions que provoquen els microclivells de la superfície.

El clivell es propaga molt ràpidament, com correspon a un comportament purament elàstic en un material dur.

Les dades de tenacitat han d'obtenir-se de manera estadística a partir d'un gran nombre de provetes.

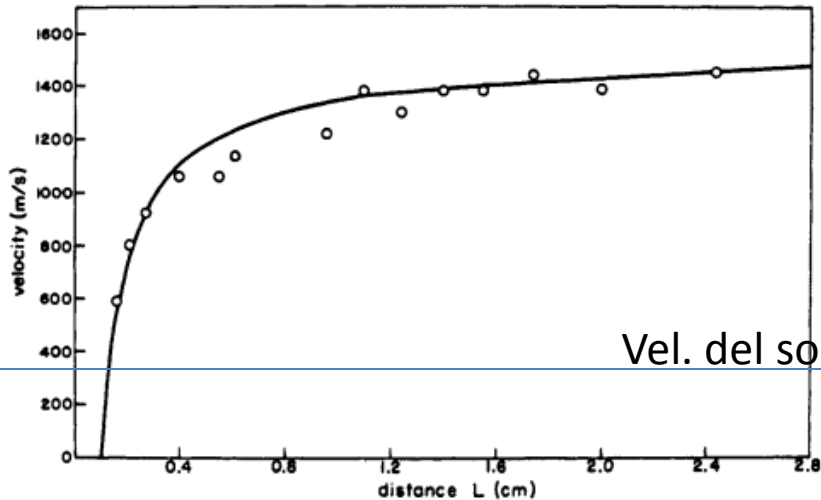


Fig. 8 Velocity of a propagating crack in soda-lime glass versus crack length. Fracture stress 6.7×10^6 Pa; points from Field (Ref. 44, Fig. 11), line from Eq. (33).

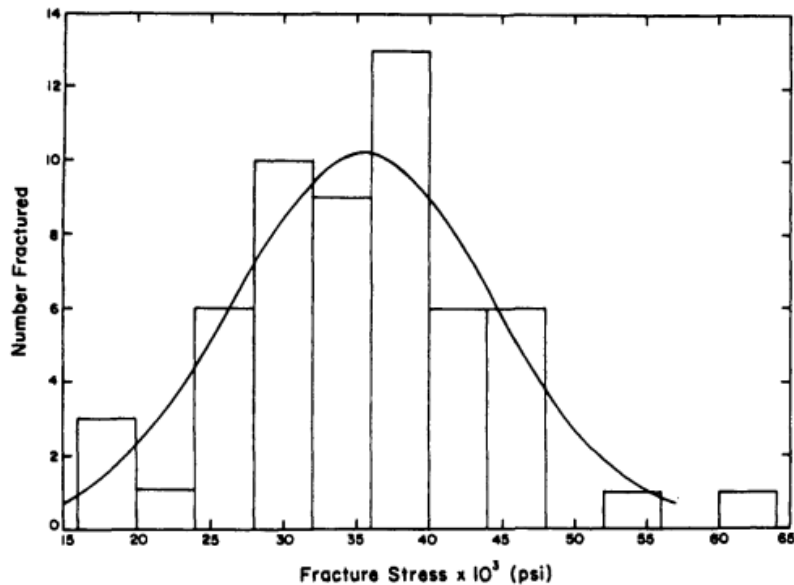
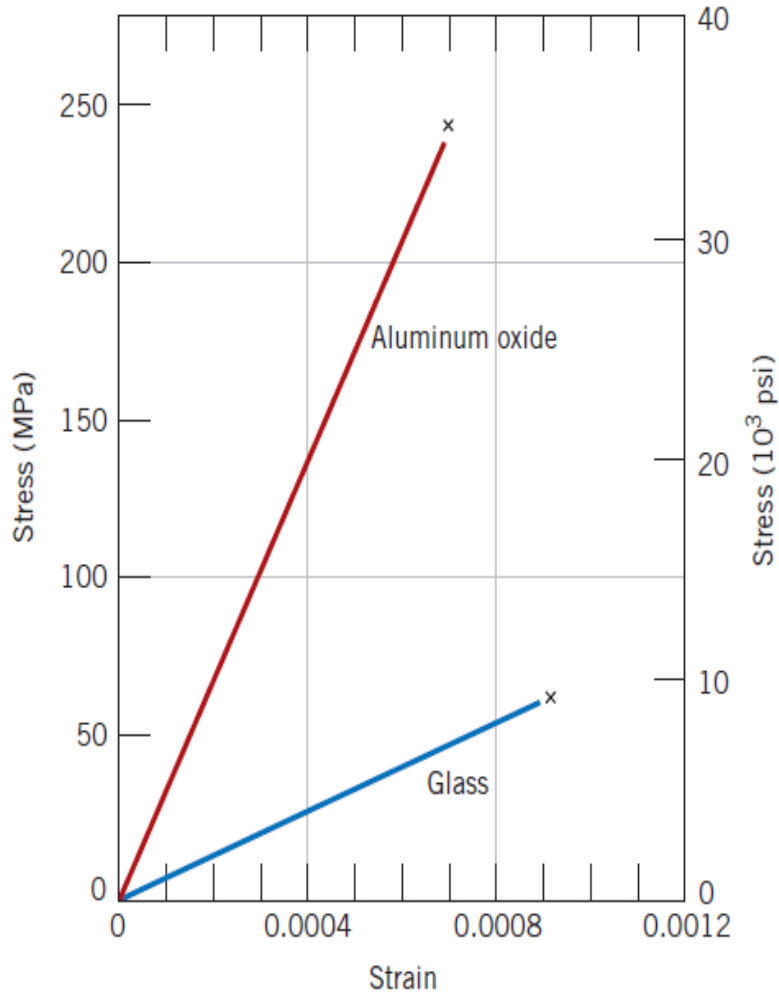


Fig. 1 Distribution of fracture strengths of rods of Pyrex borosilicate glass 3 mm in diameter in four-point bending at -196°C . Line from Eq. 3 with $S_m = 35.5 \times 10^3$ psi and $d = 8.9 \times 10^3$ psi. Ref. 48.



Tant la ceràmica com el vidre tenen comportaments totalment elàstics amb fractura fràgil.

El mòdul de Young depèn de l'estructura del material. No obstant això, en la tenacitat intervenen altres factors com la presència de precipitats (ceràmiques tenaces), els tractaments tèrmics (vidre trempat), etc.

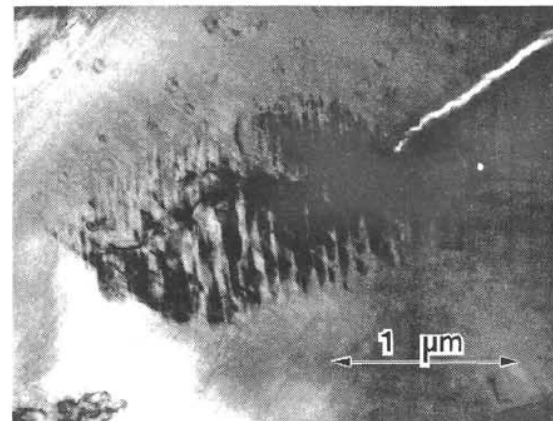


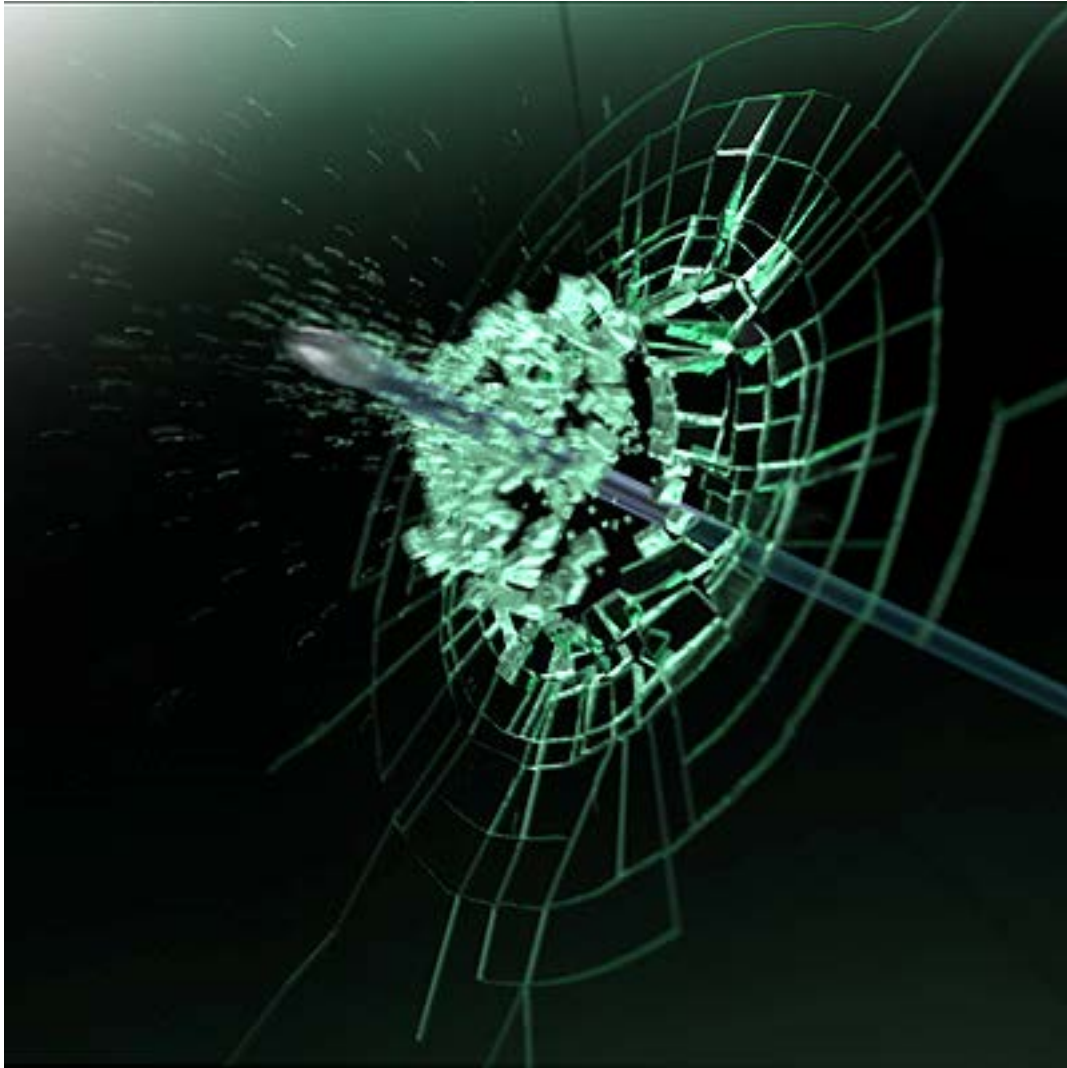
Fig. 3.—Transformación martensítica (tenaz) de un precipitado tetragonal a la fase monoclinica por la acción del campo de tensiones en la punta de una fisura. Monocristal de ZrO_2 -3,5 mol% de Y_2O_3 .

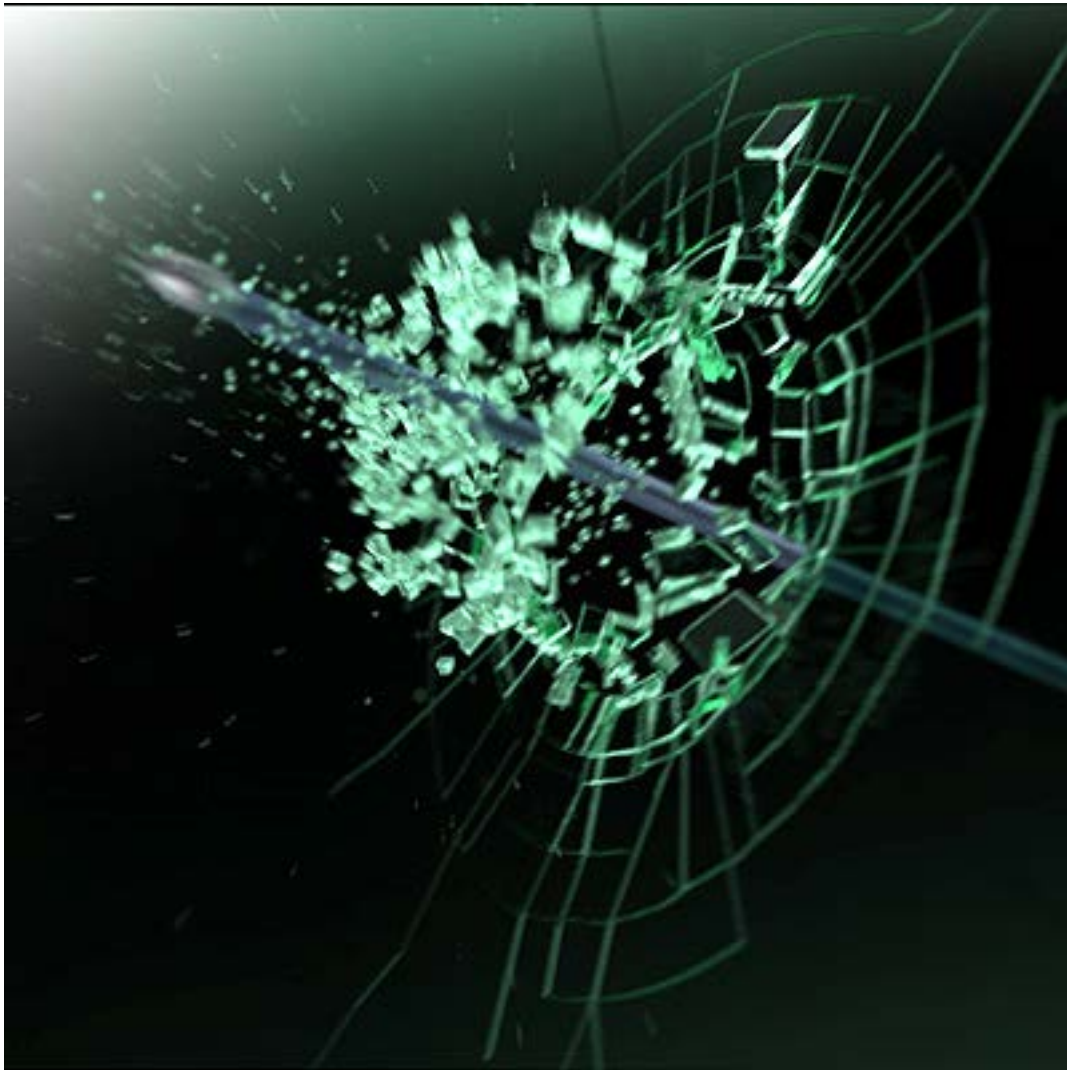
Fractografia en vidre

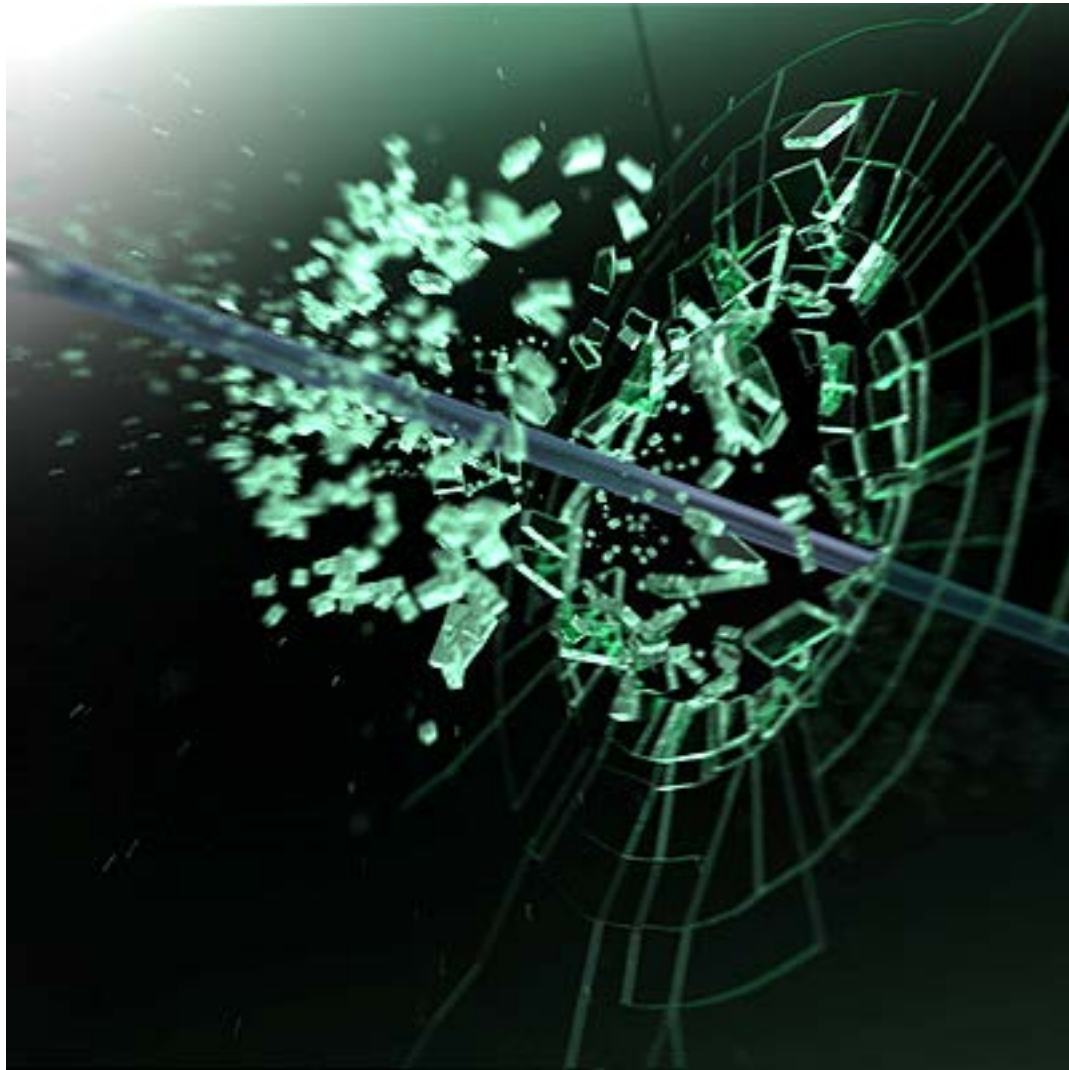


L'impacte inicial provoca l'aparició de línies de fractura radials.

Immediatament es generen fronts d'ones acústiques que poden provocar línies de fractura circulars.

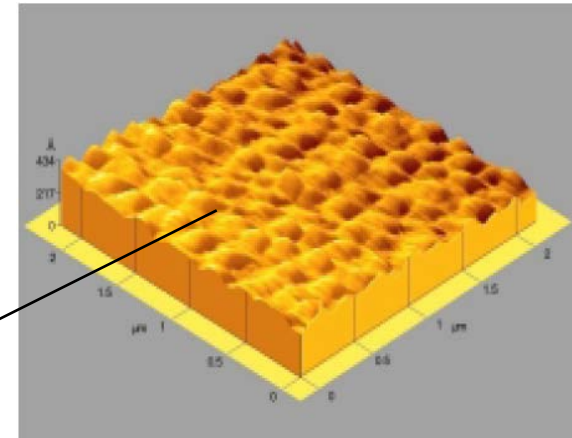
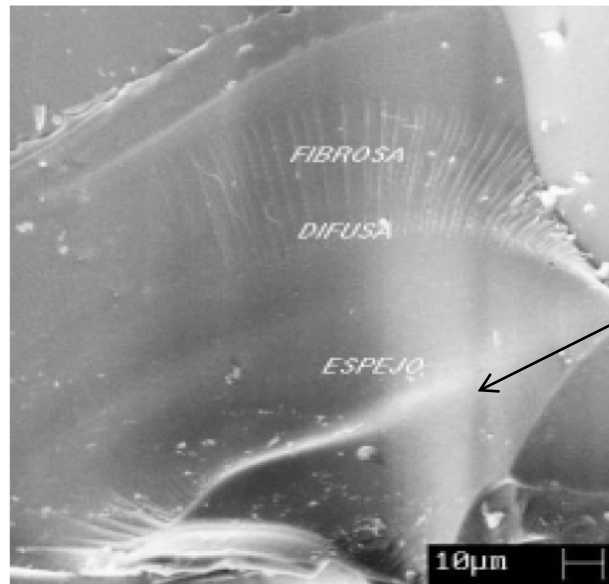
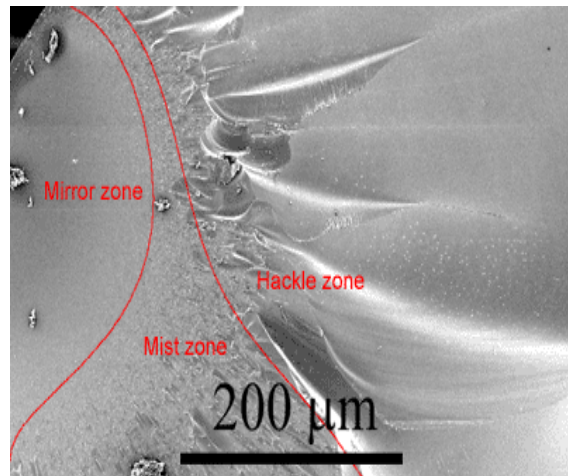
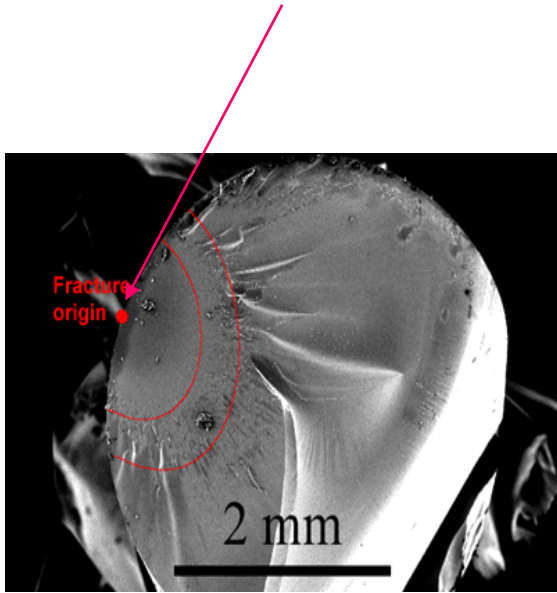






Fractografia microscòpica

PUNT d'origen de la fractura



Fractura concoïdal del vidre



El vidre i alguns minerals com l'obsidiana o el sílex presenten un tipus de fractura característic.

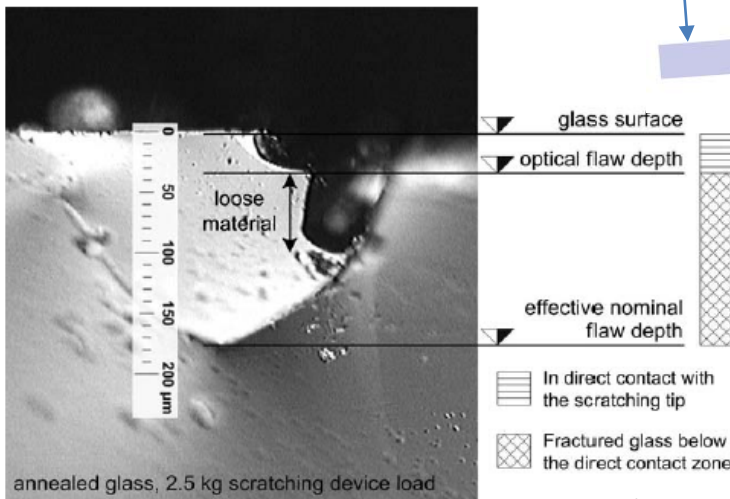
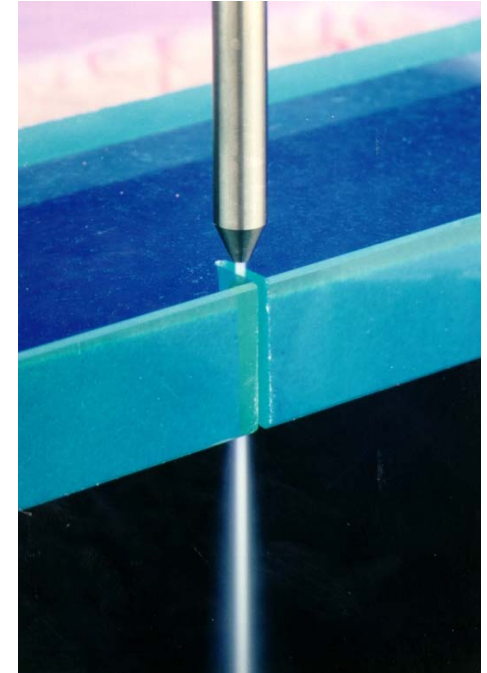
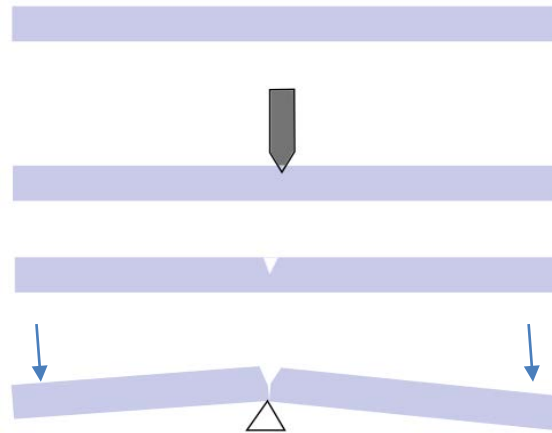
La fractura concoïdal és pròpia de materials fràgils i ISÒTROPS, en els quals no existeix cap direcció preferent de trencament.



Tall del vidre

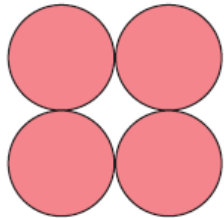


El vidre no es “talla” per cisalla sinó per la propagació d'una fractura induïda en un centre de concentració de tensions.

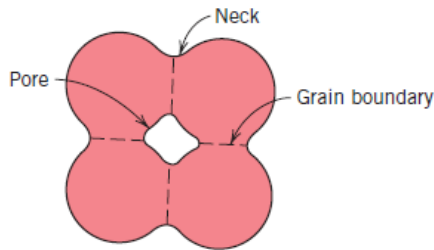


Una altra tècnica emprada és el desbastament per doll d'arena o per serra de diamant.

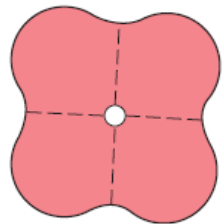
Porositat i fractura en ceràmiques



(a)

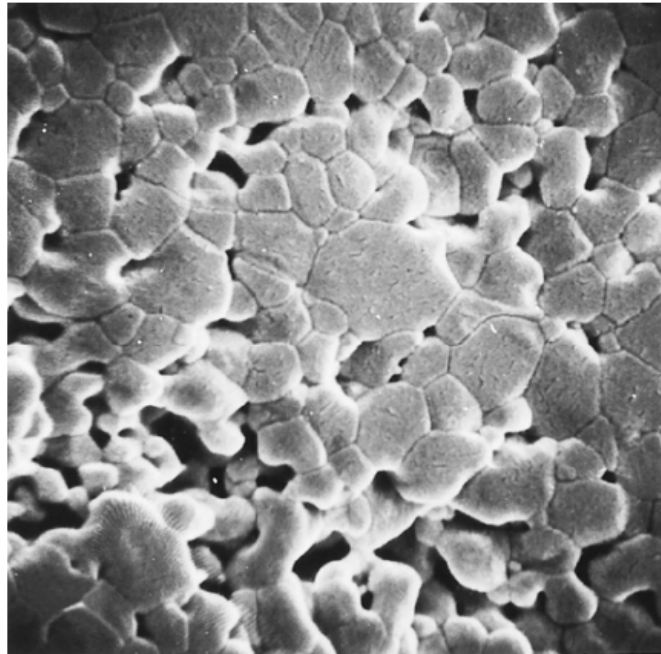


(b)



(c)

Les partícules que constitueixen la ceràmica (òxids, silicats, etc.) es condensen per sinterització a alta temperatura.
Es redueix la porositat.

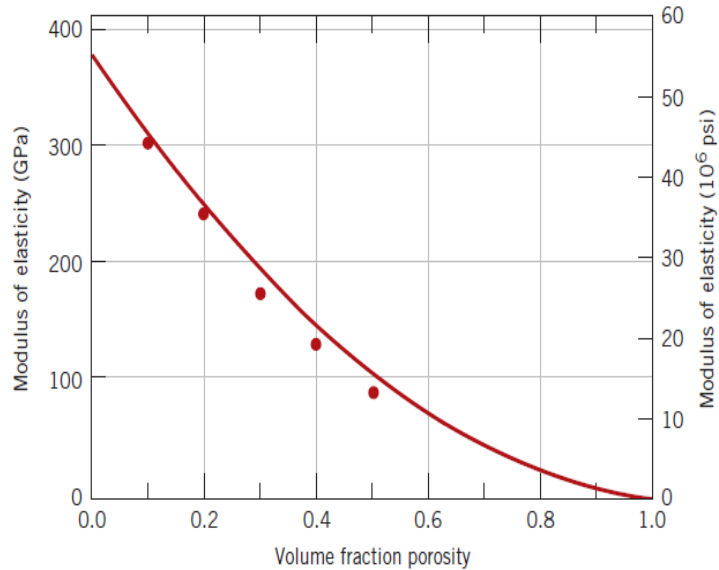


La sinterització no elimina completament la porositat.

Alúmina sinteritzada a 1700 °C durant 6 minuts.

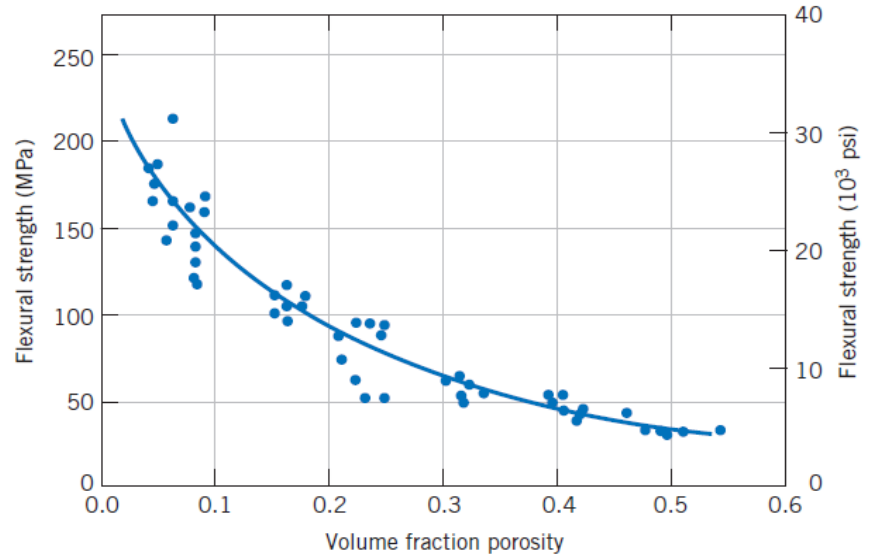
- Porositat i propietats mecàniques

Mòdul d'elasticitat



$$E = E_0(1 - 1.9P + 0.9P^2)$$

Resistència a la flexió



$$\sigma_{fs} = \sigma_0 \exp(-nP)$$

Els porus actuen com a centres de concentració de tensions i afebleixen la peça.

- Ceràmiques tenaces



Rodaments antidesgast (Si_3N_4)



Ganivets de ZrO_2



Discos de fre ceràmics (SiC)



El coneixement de la influència de la microestructura sobre les propietats de les ceràmiques ha sigut determinant en la preparació de ceràmiques avançades.

Les característiques de l'enllaç en ceràmica (iònic-covalent) enfront de l'enllaç metàl·lic deslocalitzat imposa grans diferències en el comportament mecànic. En les ceràmiques no existeixen plans de lliscament i per tant NO són materials dúctils.

La resistència a la fractura de les ceràmiques es pot millorar considerablement amb tècniques de processament especials (reducció de mida de gra, eliminació de porus, etc.).

$$\sigma_f = \frac{H_{1c}}{Y \sqrt{c}}$$

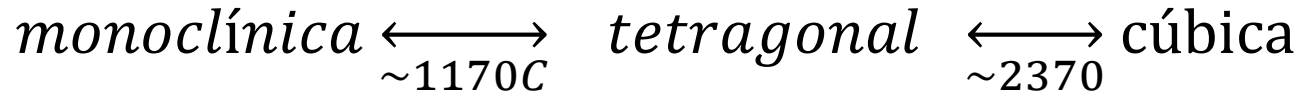
Famílies ceràmiques:

- Silicats: Ceràmiques tradicionals
- Òxids: (Al₂O₃, ZrO₂, ...)
- Carburs: SiC, B₄C
- Nitrurs: Si₃N₄, BN

	Unit	Silicates	Alumina		Zirconium oxide		Silicon carbide	Silicon nitride
Fundamental properties		High insulating properties, low thermal conductivity	High hardness, good wear resistance under abrasion, low electrical conductivity, good value for money		Similar mechanical properties (Young's modulus, thermal longitudinal direction) to steel, making it especially suitable for composite steel/ceramic components; harder than steel, low thermal conductivity, good tribology		Extremely hard, relatively light, good heat-conducting properties, good tribology, resistant to thermal shock	Maximum mechanical strength, extremely fracture resistant, high hardness, relatively light, resistant to thermal shock
Main component		SiO ₂ - MgO	96 - 99.1 % Al ₂ O ₃	99.8 % Al ₂ O ₃	ZrO ₂ -MgO	ZrO ₂ -Y ₂ O ₃	SiC	Si ₃ N ₄ -Y ₂ O ₃
Gross density	g/cm ³	2.2 - 2.8	3.80 - 3.82	3.96	5.74	6.08	3.10	3.21
Flexural strength	MPa	110 - 180	280 - 350	500	500	1000	350	750
Compressive strength	MPa	-	2000	4000	1600	2200	2000	3000
Fracture toughness K _{1C}	Mpa m ^{1/2}	-	4	4.3	8.1	10	3.8	7.0
Young's modulus (dynamic)	GPa	70 - 120	270 - 340	380	210	210	350	305
Vickers hardness	GPa	-	14 - 17	18	13	13	25	16
Thermal conductivity	W/mK	2 - 5	24 - 28	30	3	2.5	100	21
Coefficient of linear expansion (20 - 400°C)	10 ⁻⁶ K ⁻¹	4 - 7	7.1 - 7.3	7.5	10.2	10.4	3.5	3.2
Maximum operating temperature	°C	1000	1400	1500	850	1000	1800	1600

• Zircònia estabilitzada (SZ)

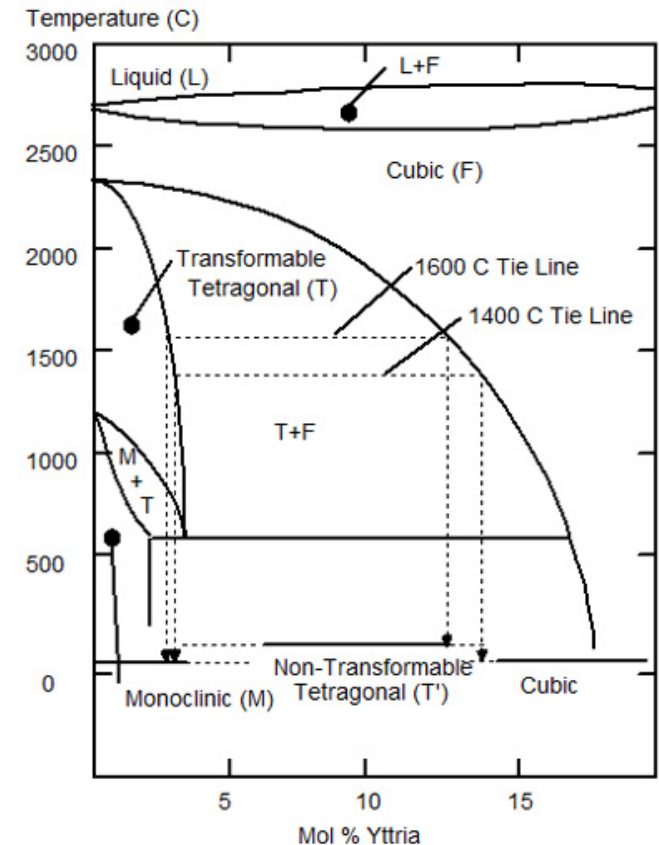
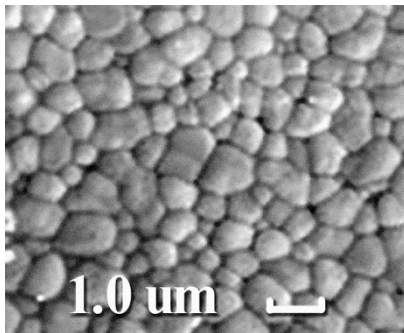
La zircònia (ZrO_2) té tres varietats al·lotròpiques.



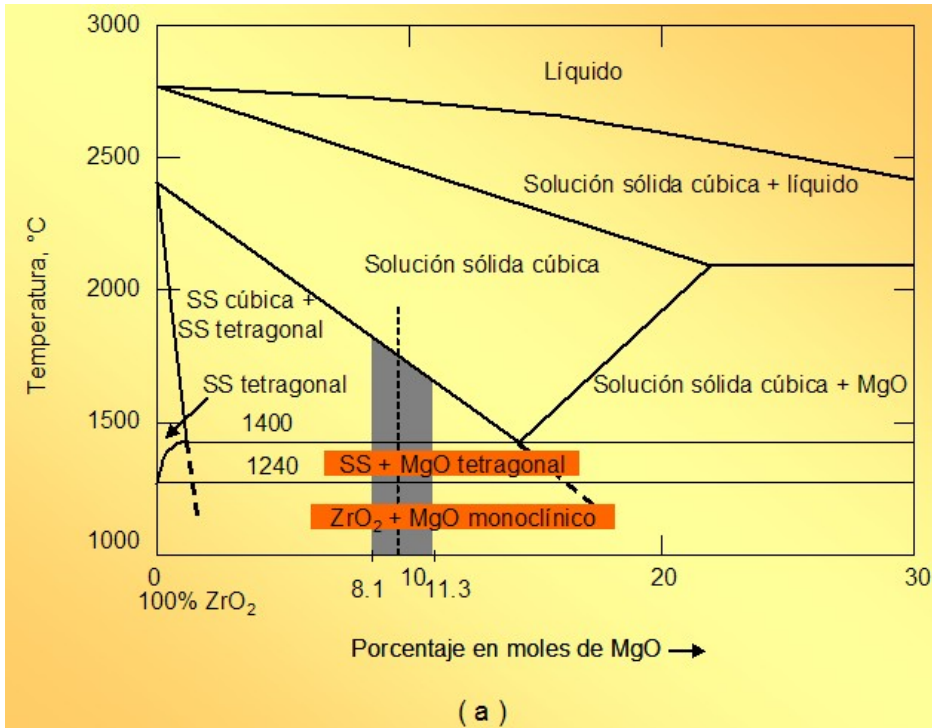
Aquestes transformacions de fase NO impliquen difusió atòmica, sols distorsions de la cel·la unitat.

Amb el dopatge del ZrO_2 amb CaO , MgO o Y_2O_3 s'estabilitzen les fases tetragonal i cúbica a temperatura ambient.

La fase monoclínica és menys densa que la tetragonal (3-5%) (compressió).



• Zircònia parcialment estabilitzada (PSZ)

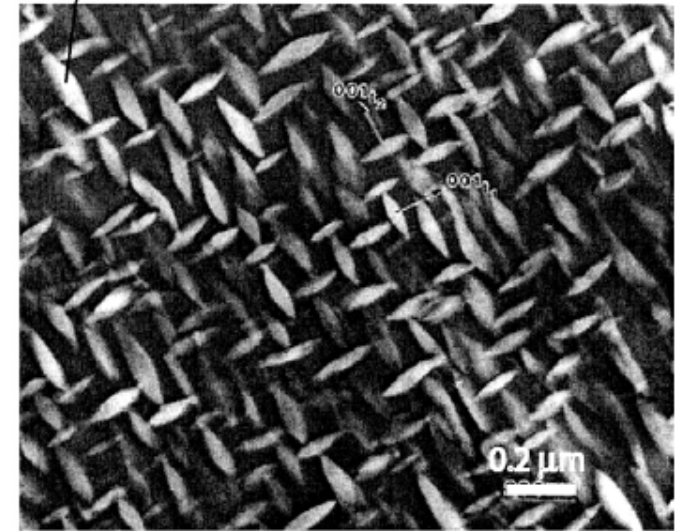


La fase cúbica és metaestable a temperatura ambient. Amb un tractament tèrmic a 1400 °C es precipita la fase tetragonal.

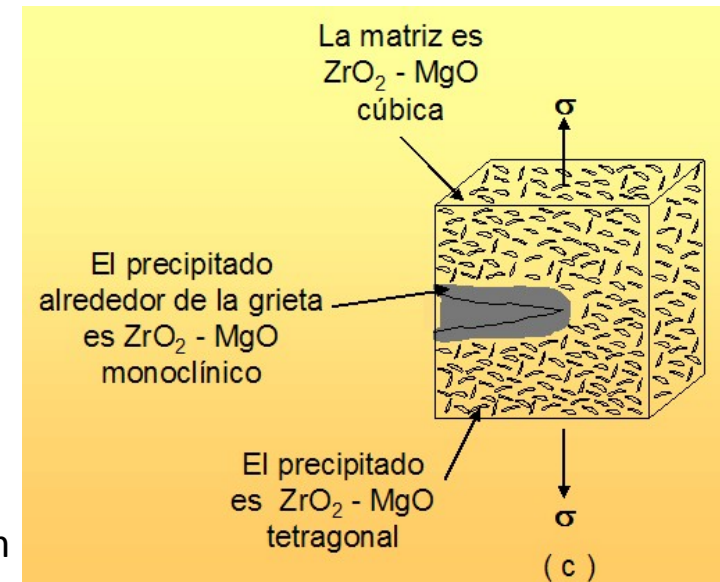
La precipitació de **partícules de fase tetragonal** bloqueja el progrés dels clivells i per tant millora molt la tenacitat de la ZrO_2 .

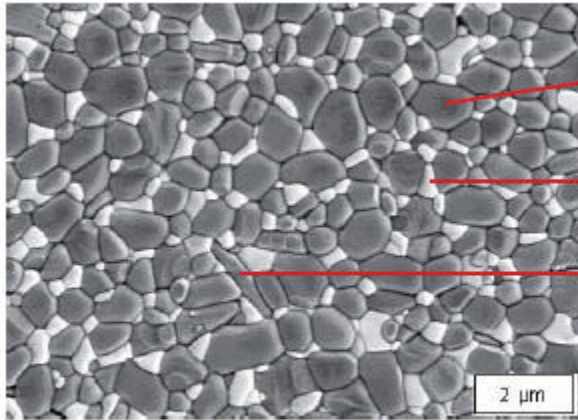
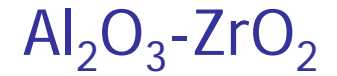
A les proximitats del clivell es produeix una transformació $t \Rightarrow m$ que deté el progrés del front.

lenticular $t-ZrO_2$ precipitates on cubic faces



b. Mg partially-stabilized zirconia (Mg-PSZ)





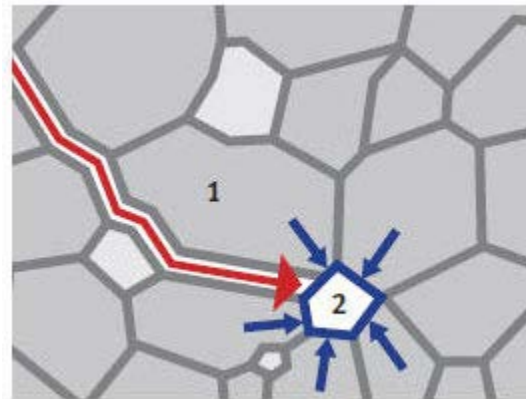
Alumina grain

Zirconia grain

Platelet formed by strontium oxide

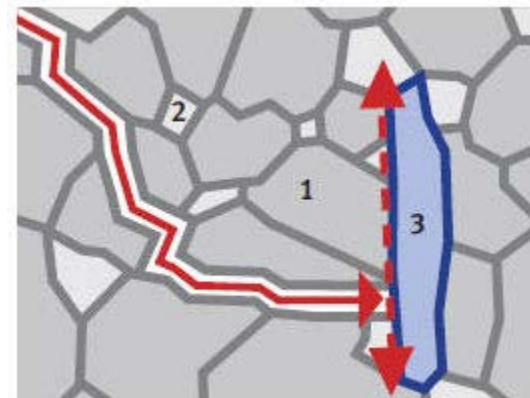


Microstructure of *BIOLOX delta*
Material (courtesy of CeramTec AG)



The principle of transformation toughening by small zirconia particles, which are dispersed in the alumina matrix.

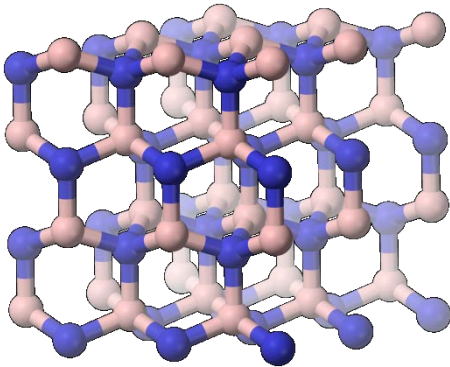
1. Alumina grain
2. Zirconia grain



The principle of reinforcement by platelet-like crystals in an alumina matrix.

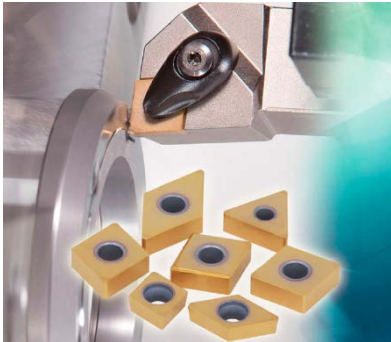
1. Alumina grain
2. Zirconia grain
3. Platelet-like crystal

Nitrur de bor

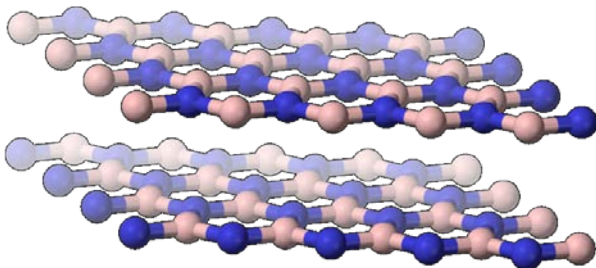


El nitrur de bor és una ceràmica amb enllaços típicament covalents ($\Delta\chi\sim 1$).

Té una estructura tipus wurtzita i una duresa Knoob de l'ordre de 45 semblant a la del diamant. És més estable tèrmicament.



Per les seues propietats mecàniques i gran duresa s'utilitza com a ferramenta de mecanització.

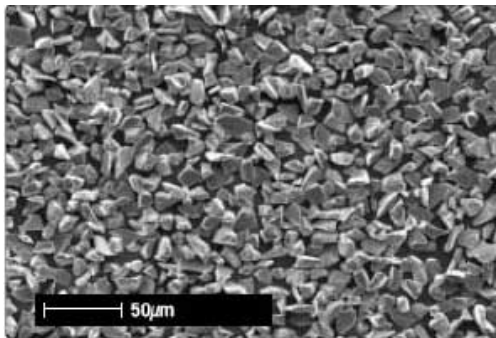


No és conductor elèctric (a diferència del grafit).
Com que les interaccions entre capes són més intenses que en el cas del grafit, les seues propietats lubricants no són tan bones.

Duresa de les ceràmiques

Table 12.6 Approximate Knoop Hardness (100 g load) for Seven Ceramic Materials

<i>Material</i>	<i>Approximate Knoop Hardness</i>
Diamond (carbon)	7000
Boron carbide (B_4C)	2800
Silicon carbide (SiC)	2500
Tungsten carbide (WC)	2100
Aluminum oxide (Al_2O_3)	2100
Quartz (SiO_2)	800
Glass	550



La propietat mecànica més rellevant en les ceràmiques és la seua duresa.

Són els materials sintètics més durs que es coneixen.

Algunes ceràmiques s'utilitzen com a abrasius.

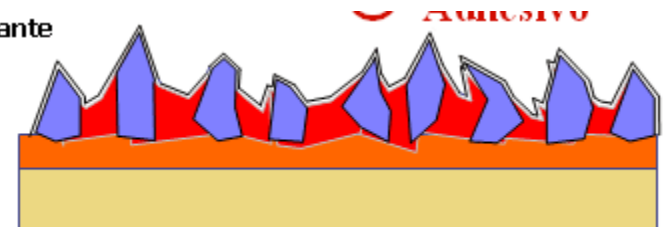
Antiembazante

Adhesivo

Mineral

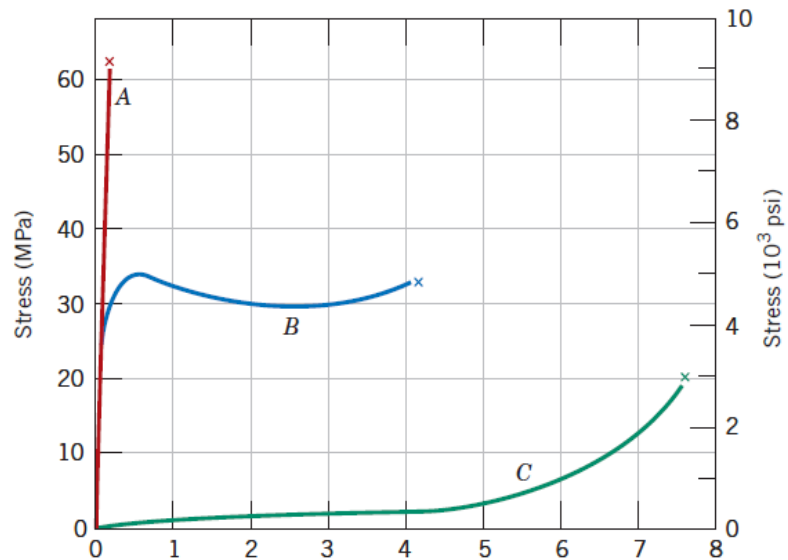
Adhesivo

Soporte



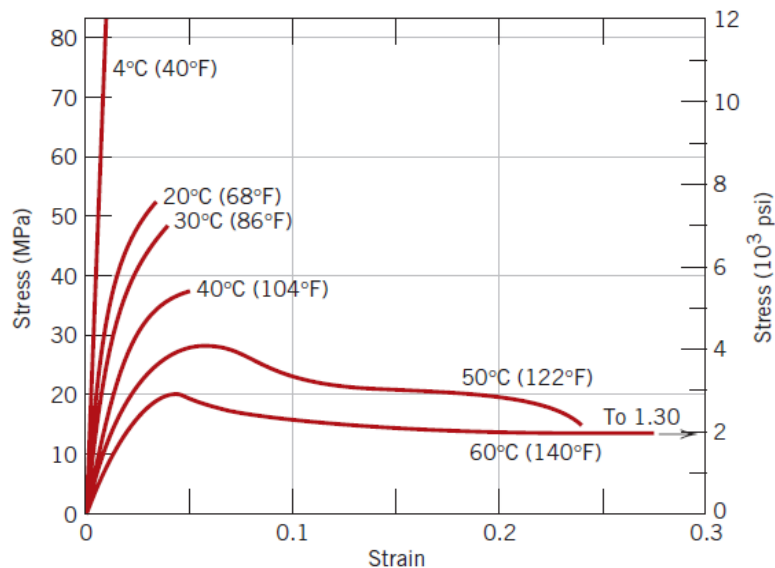
Propietats mecàniques dels polímers

Propietats mecàniques dels polímers



Els polímers presenten una gran diversitat de comportaments mecànics:

- a) elàstic
- b) plàstic
- c) elastòmer



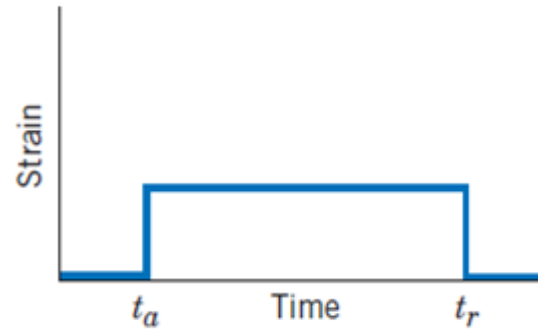
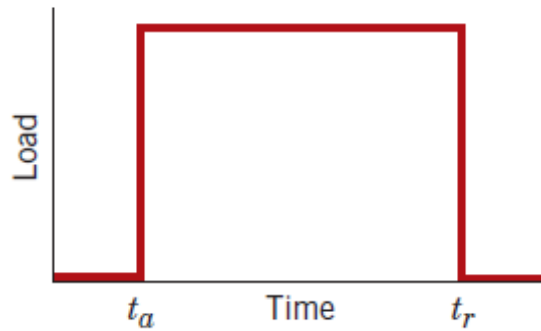
Corbes tensió-deformació del PMMA.

Les propietats mecàniques depenen en gran manera de la temperatura.

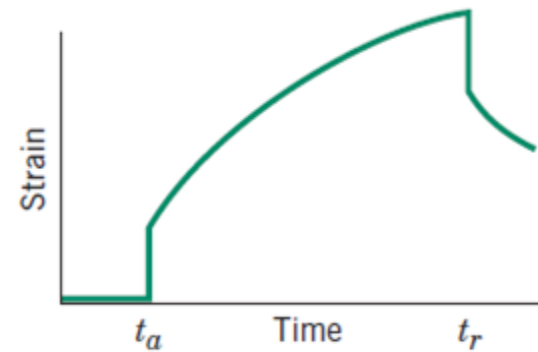
Les propietats mecàniques depenen d'interaccions febles (V d W) entre cadenes de polímer.

Els polímers entrecreuats (baquelita) tenen un comportament elàstic i fractura fràgil.

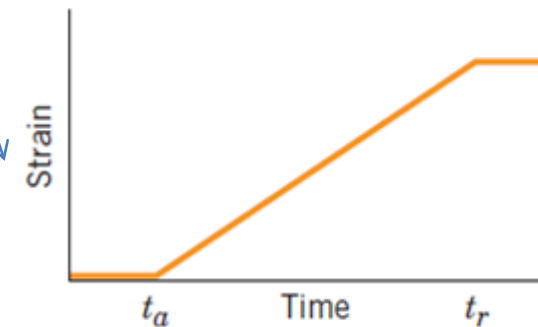
Deformació viscoelàstica



Elàstic



Viscós

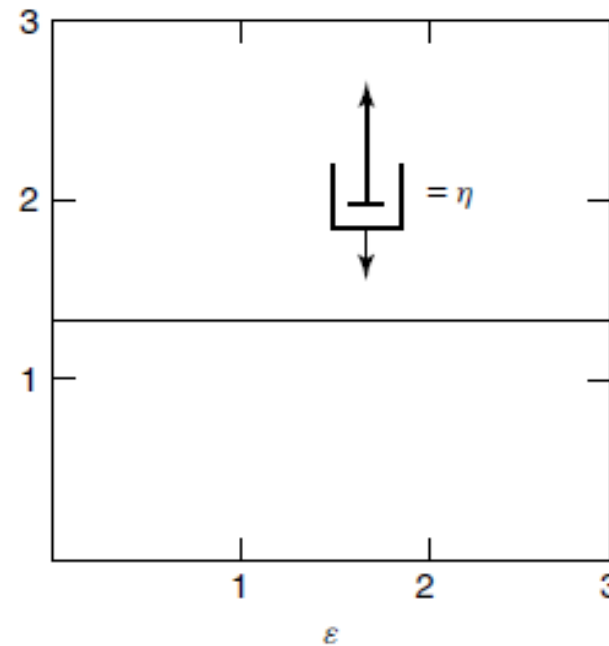
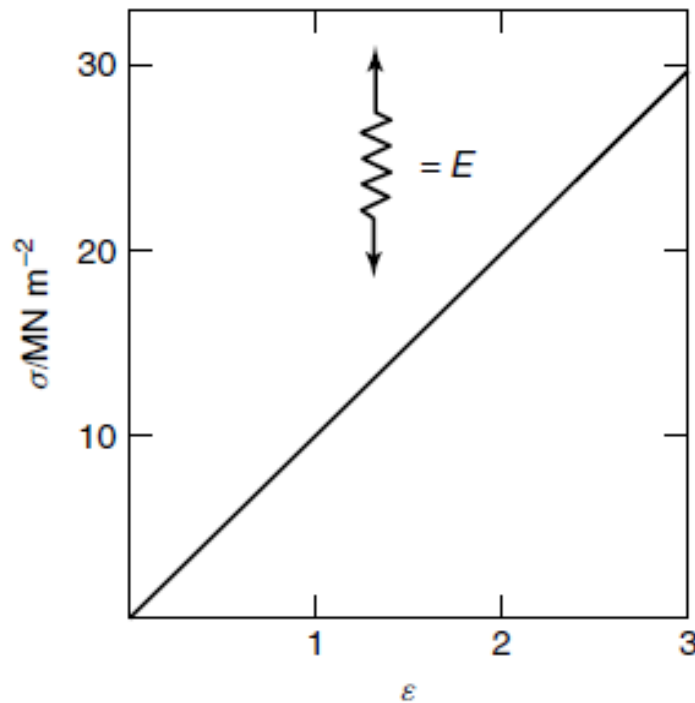


Viscoelàstic

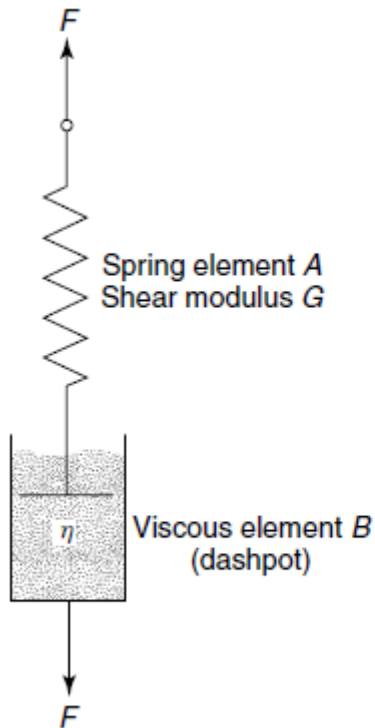
Model de comportament viscoelàstic

Es parametritzen recurrent al formalisme del moll (100% elàstic) i de l'èmbol 100% viscós. La deformació per a qualsevol valor de tensió aplicada és infinita.

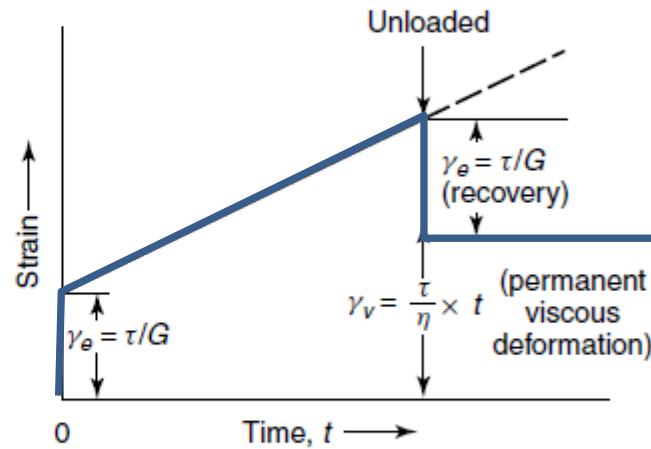
Existeixen diferents tipus de comportament viscoelàstic que se simulen mitjançant la combinació d'aquests dos elements.



Model de Maxwell



(a)



(b)

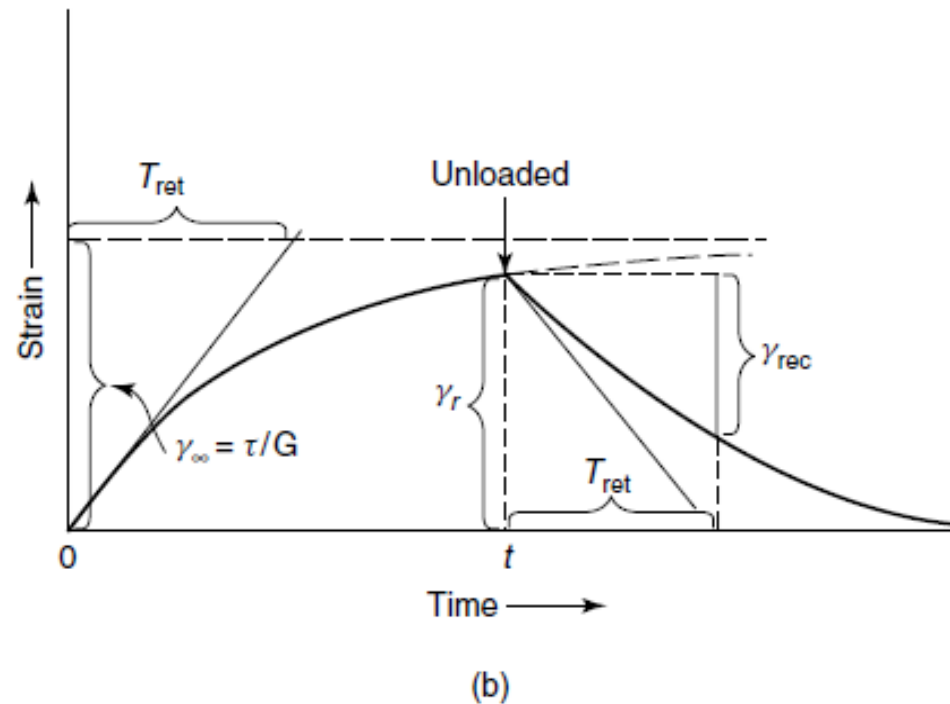
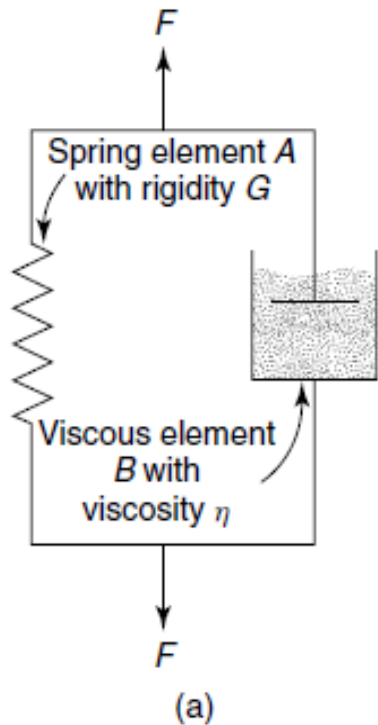
$$\tau = \tau_e = \tau_v$$

$$\varepsilon = \varepsilon_e + \varepsilon_v$$

$$\frac{d\varepsilon}{dt} = \frac{d\varepsilon_e}{dt} + \frac{d\varepsilon_v}{dt}$$

La deformació elàstica és independent del temps, és a dir, es produeix a temps zero.
La recuperació de la forma no és total.

Model de Kevin-Voigt



La deformació no té un component elàstic pur.

En la relaxació es recupera completament l'estat inicial per l'energia acumulada en el moll.

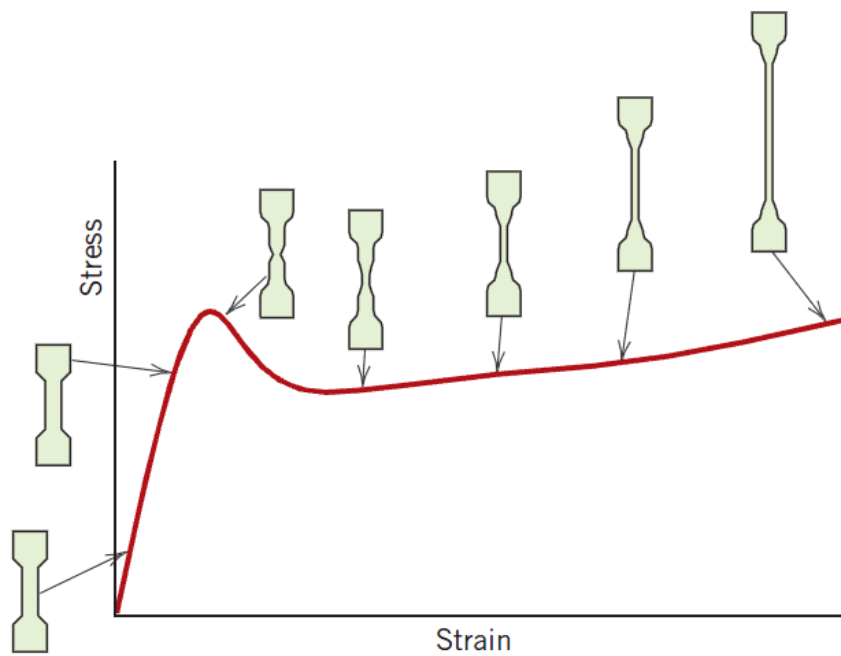
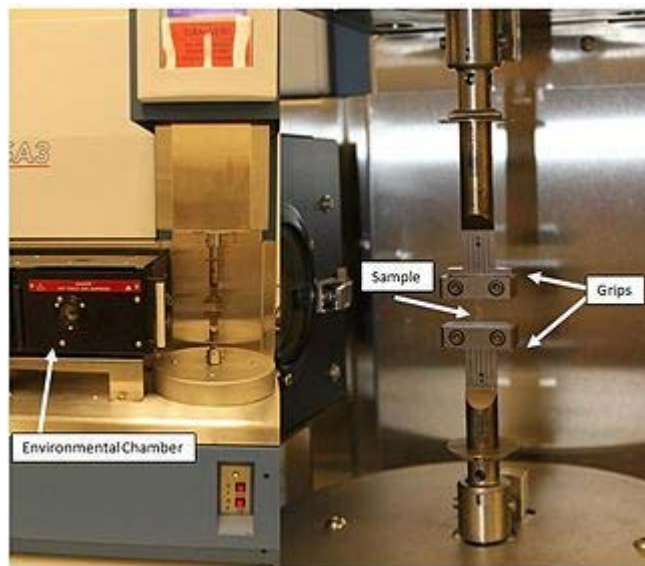
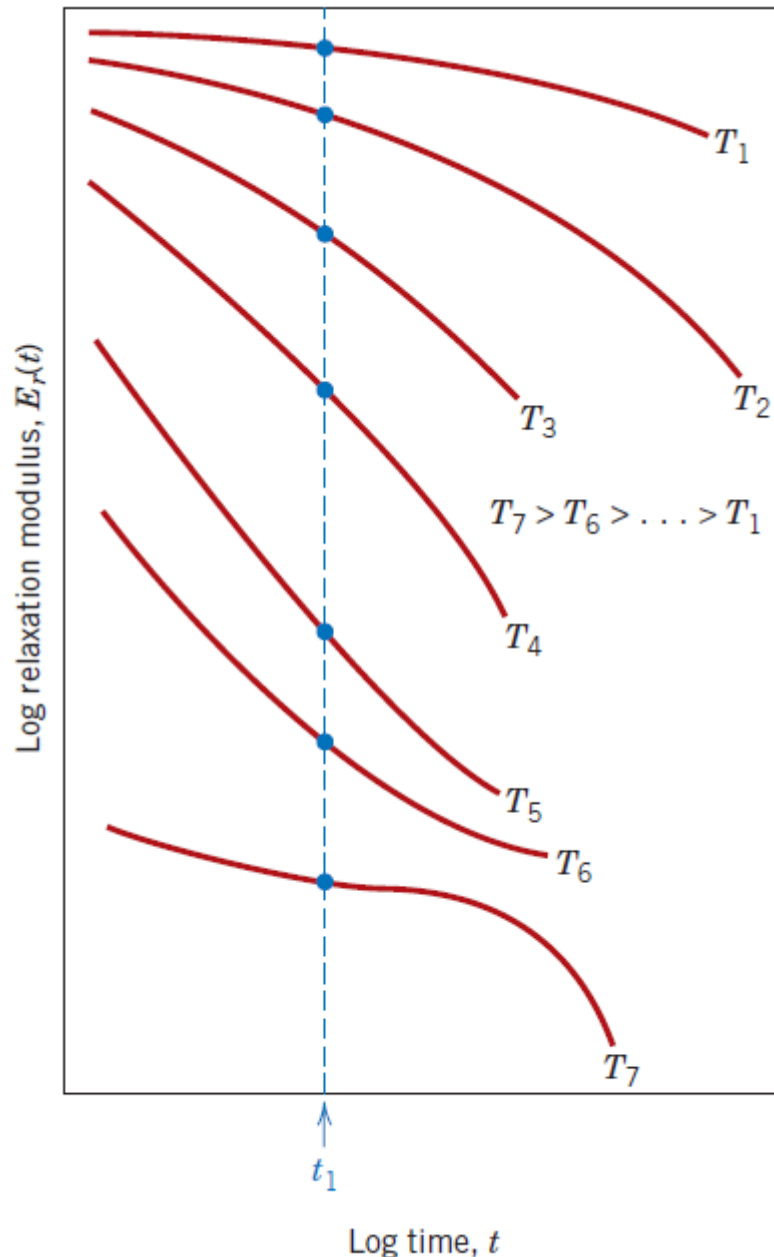


Figure 15.4 Schematic tensile stress–strain curve for a semicrystalline polymer. Specimen contours at several stages of deformation are included. (From Jerold M. Schultz, *Polymer Materials Science*, copyright © 1974, p. 488. Reprinted by permission of Prentice Hall, Inc., Englewood Cliffs, NJ.)



Mesura del mòdul viscoelàstic d'un material per DMA.

Mòdul viscoelàstic



Corbes d'esforç a deformació constant en funció del temps.

Ley de Hooke materiales elásticos

Per a mesurar-lo es deforma una proveta un determinat valor ϵ_0 i es mesura la tensió aplicada per a mantenir la deformació.

La relaxació de les molècules de polímer fa que a mesura que avança el temps aquest esforç siga menor (deformació plàstica).

Mòdul de relaxació viscoelàstica

$$E_r(t) = \frac{\sigma(t)}{\epsilon_0}$$

El valor d'aquest mòdul depèn molt de la temperatura.

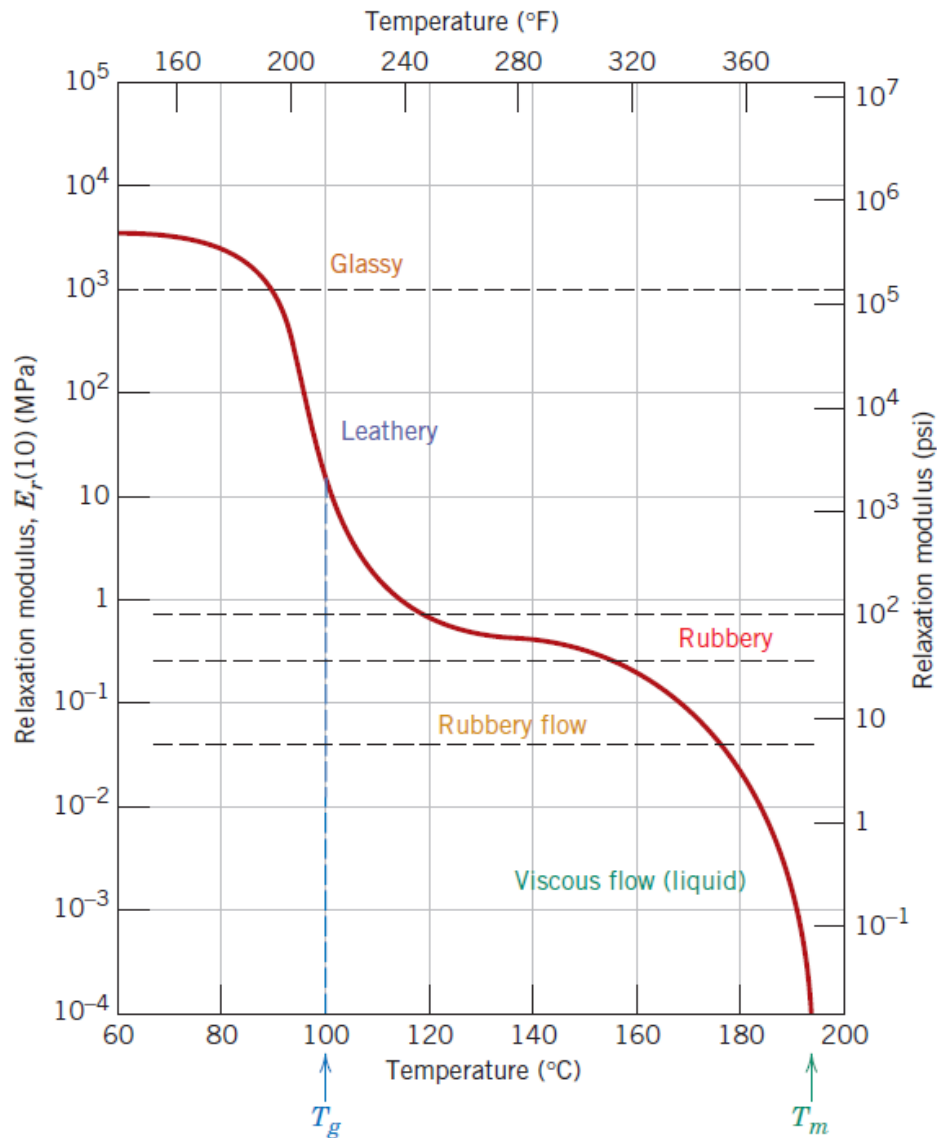
$$T \uparrow \Rightarrow E_r \downarrow \downarrow$$

Mòdul de relaxació vs. temperatura

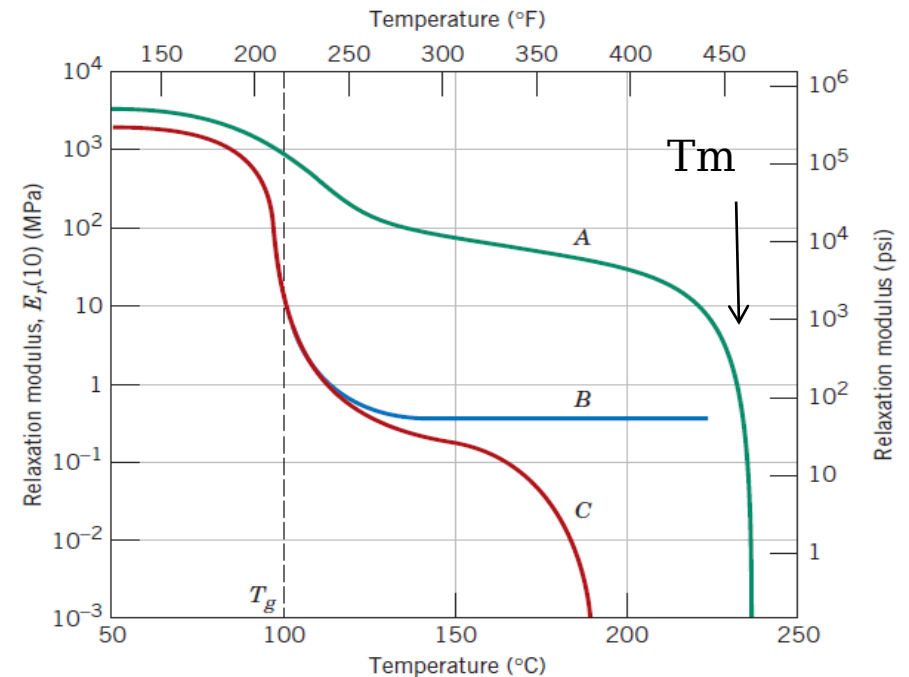
Representació del mòdul de relaxació viscoelàstic del PS enfront de la temperatura per a un temps de deformació constant.

($t = 10s$)

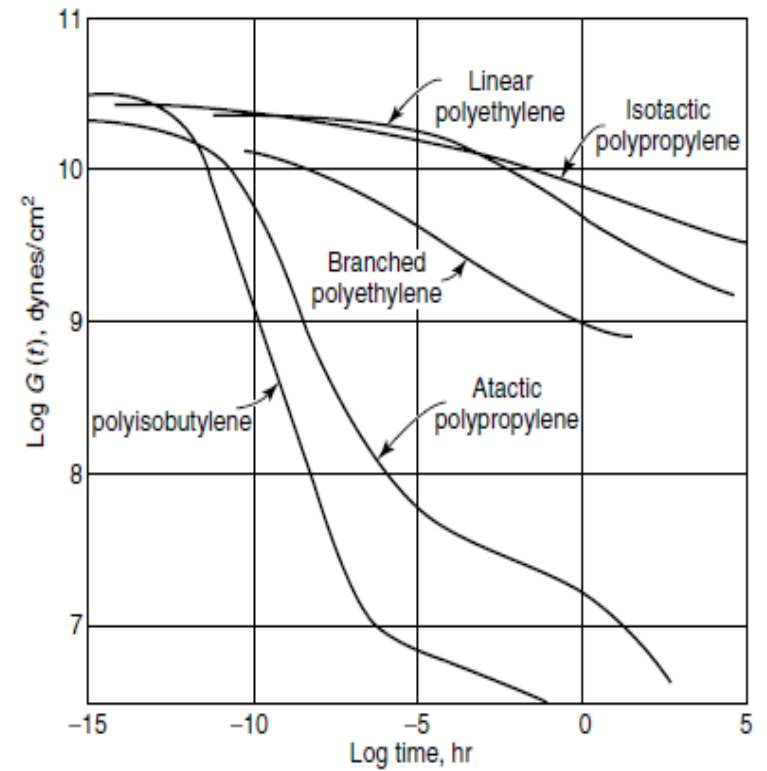
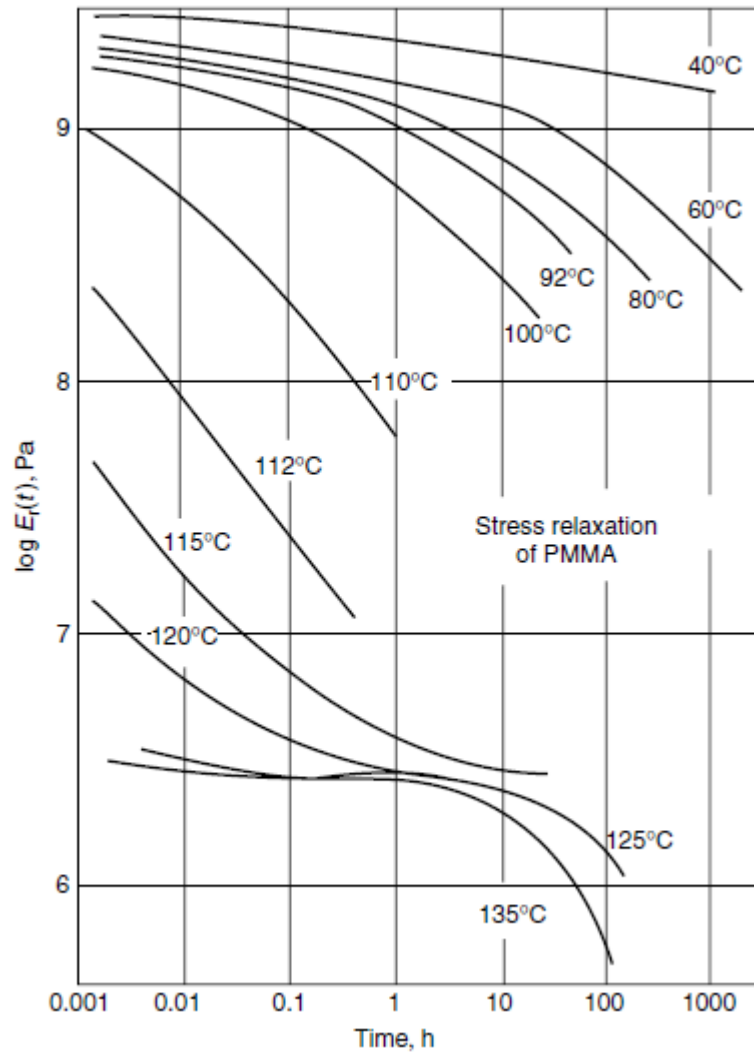
- a) PS isotàctic (cristal·lí)
- b) PS atàctic
- c) PS amorf



Leathery= corretjós
 Rubbery= gomós



Exemples



Mòdul de relaxació de diferents polímers.

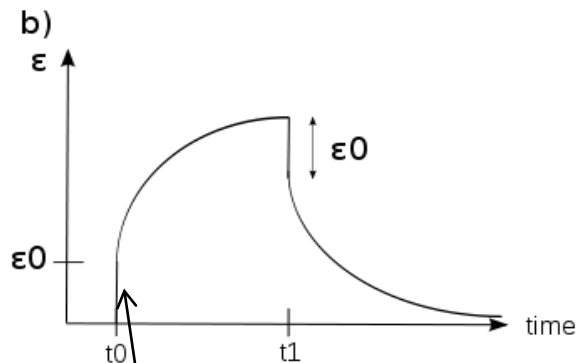
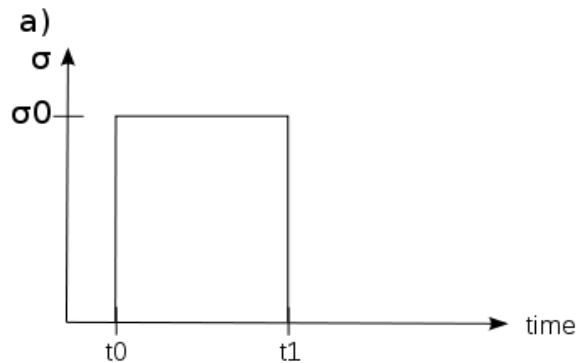
Mòdul de relaxació del PMMA a diverses temperatures.

Fluència viscoelàstica (*viscoelastic creep*)

Quan es manté una tensió constant (σ_0) amb el temps molts polímers sofreixen el fenomen de la fluència viscoelàstica.

$$E_c(t) = \frac{\sigma_0}{\varepsilon(t)}$$

Mòdul de fluència



Deformació elàstica

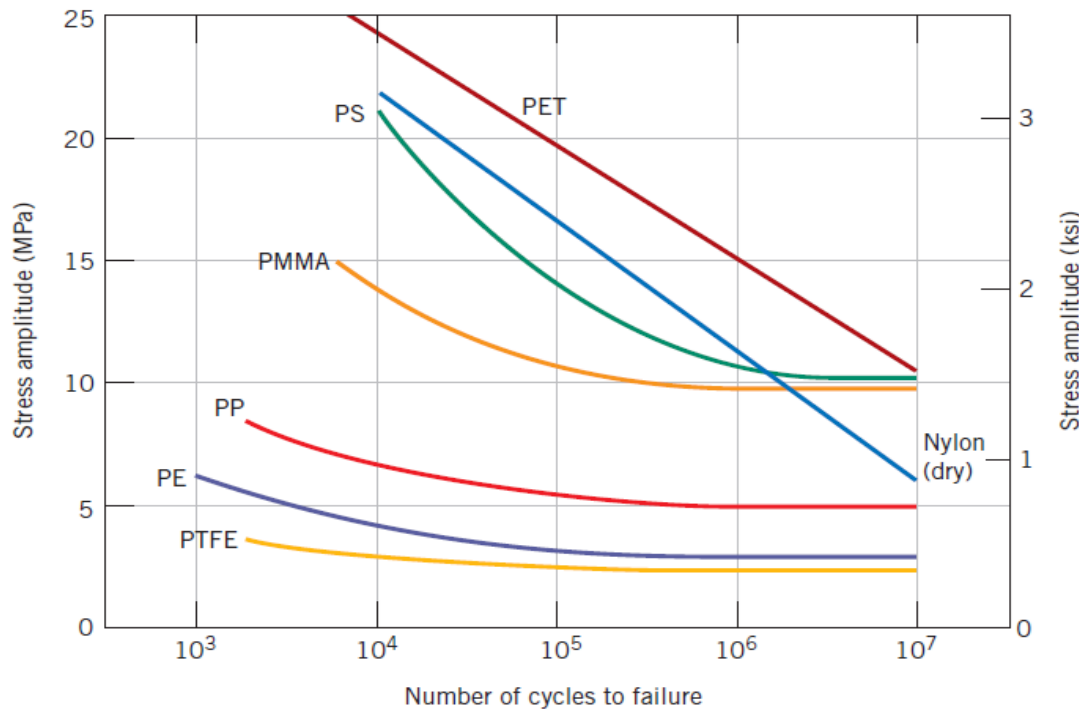
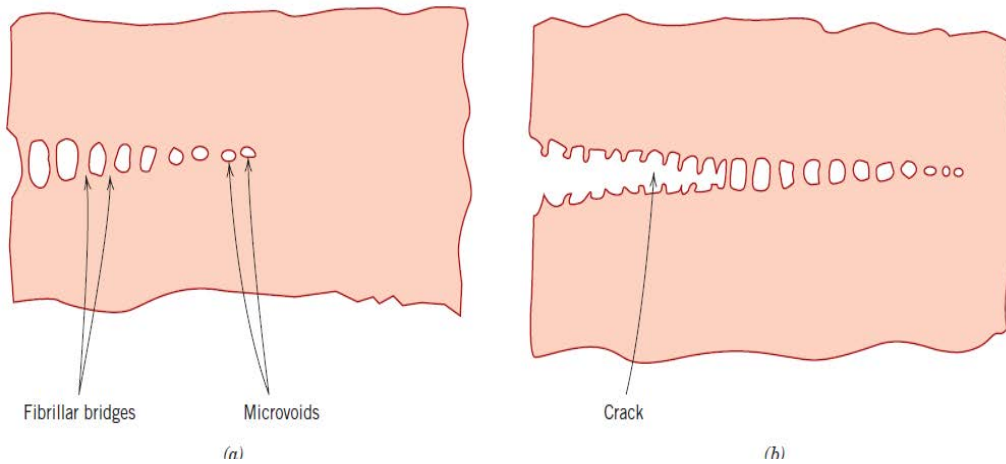
Fractura i fatiga

La fractura dels polímers pot ser dúctil o fràgil, depenent de la seua naturalesa i de la temperatura.

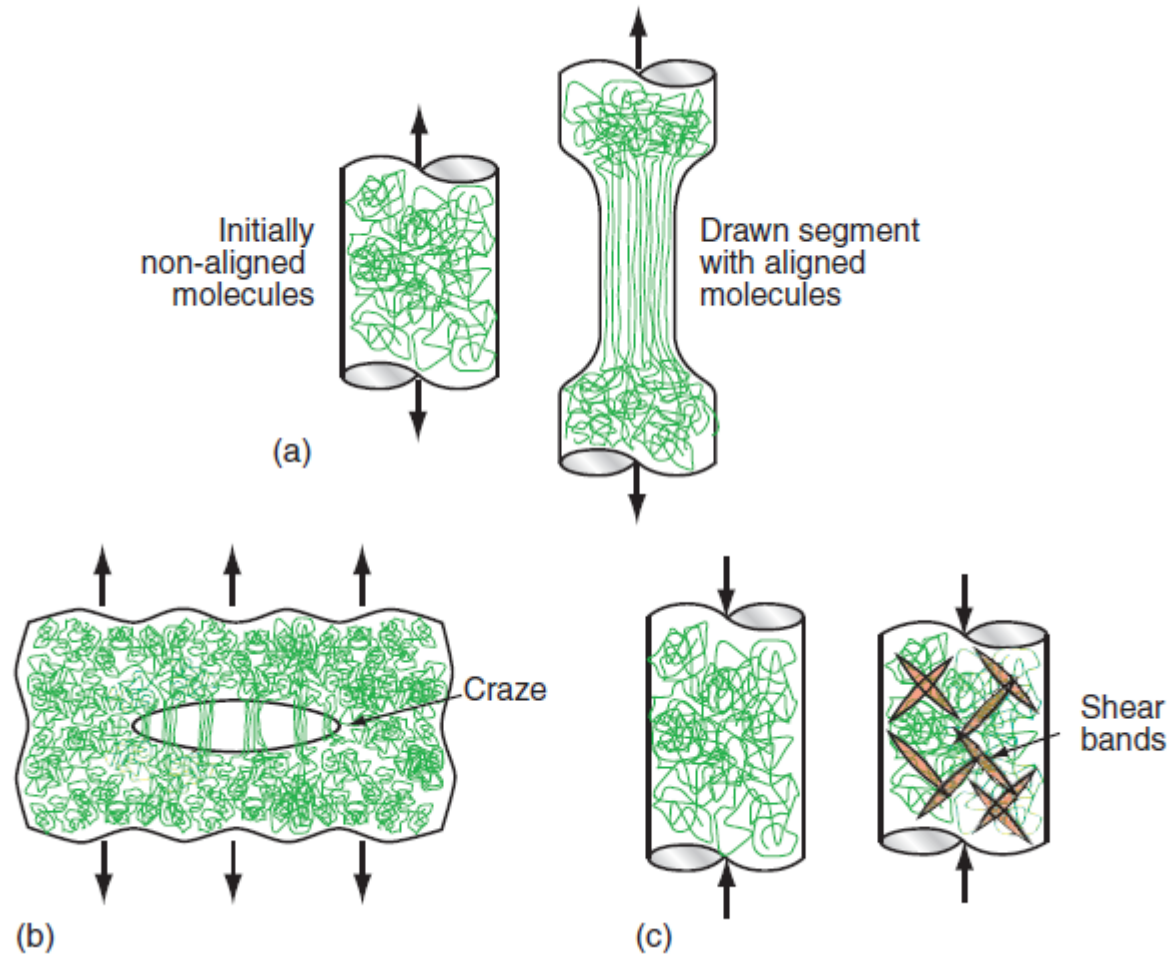
En general es considera que un polímer es comporta de forma fràgil si la temperatura és inferior a $0.75 T_g$

Els polímers pateixen la **fatiga** de manera molt **acusada** fins i tot per a valors de tensió baixos.

Açò es deu al fet que la deformació plàstica en la punta de l'esquerda provoca molt fàcilment la coalescència de les microcavitats.

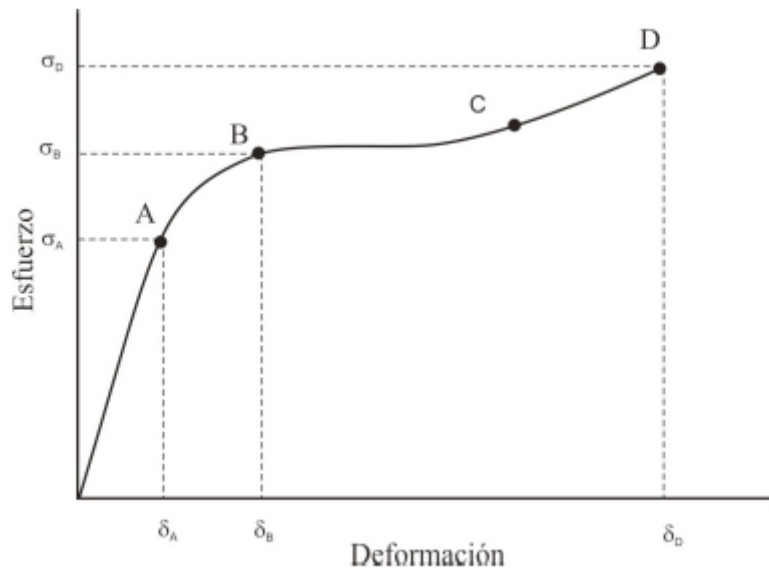


• Deformació en els polímers



- Deformació plàstica en termoplàstics (PE, PS): alineament de macromolècules.
- Deformació per formació de cavitats (PMMA).
- Deformació per compressió: formació de bandes de cisalla.

• Corbes tensió-deformació per a polímers termoplàstics



Es distingeixen quatre zones de comportament diferent:

O-A: Deformació elàstica. És 100 % recuperable.

A-B: Deformació pseudoelàstica per estirament parcial de cadenes. És recuperable amb el temps.

B-C: El punt B és l'equivalent al límit elàstic, encara que en polímers se sol denominar com a "**límit de fluència**". A partir d'aquest punt es produeix un lliscament net de les cadenes.

C-D: Quan la majoria de les cadenes estan allargades *es pot* produir un reforç de les interaccions VdW perquè les distàncies poden ser menors.

Figura 1.18. Curva típica esfuerzo-deformación de un plástico.

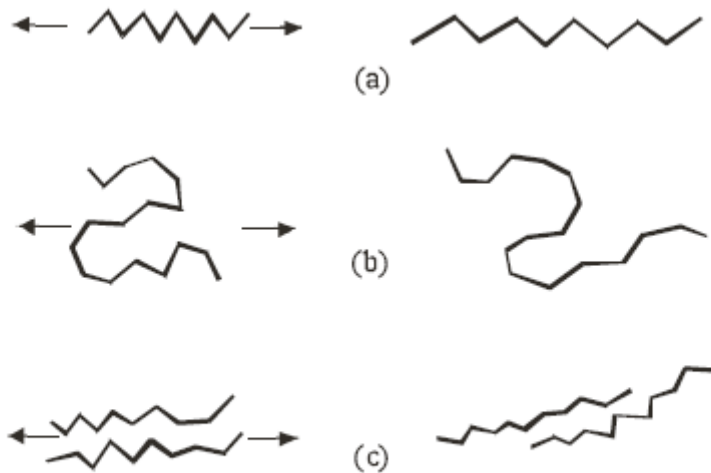
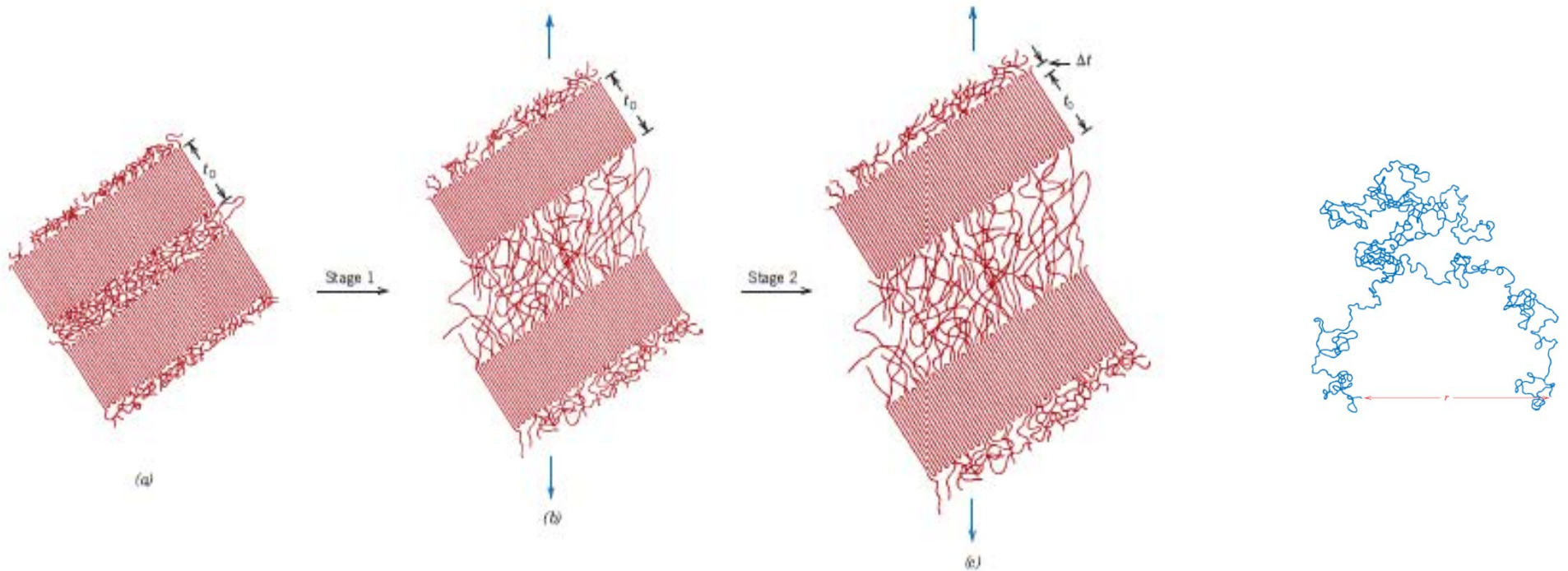


Figura 1.19. Tipos de deformación de las moléculas: (a) por extensión de enlaces, (b) por desenrollamiento de moléculas, (c) por desplazamiento.

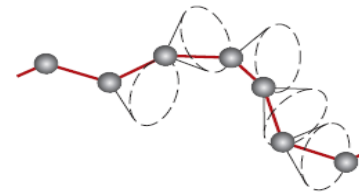
Deformació elàstica dels polímers



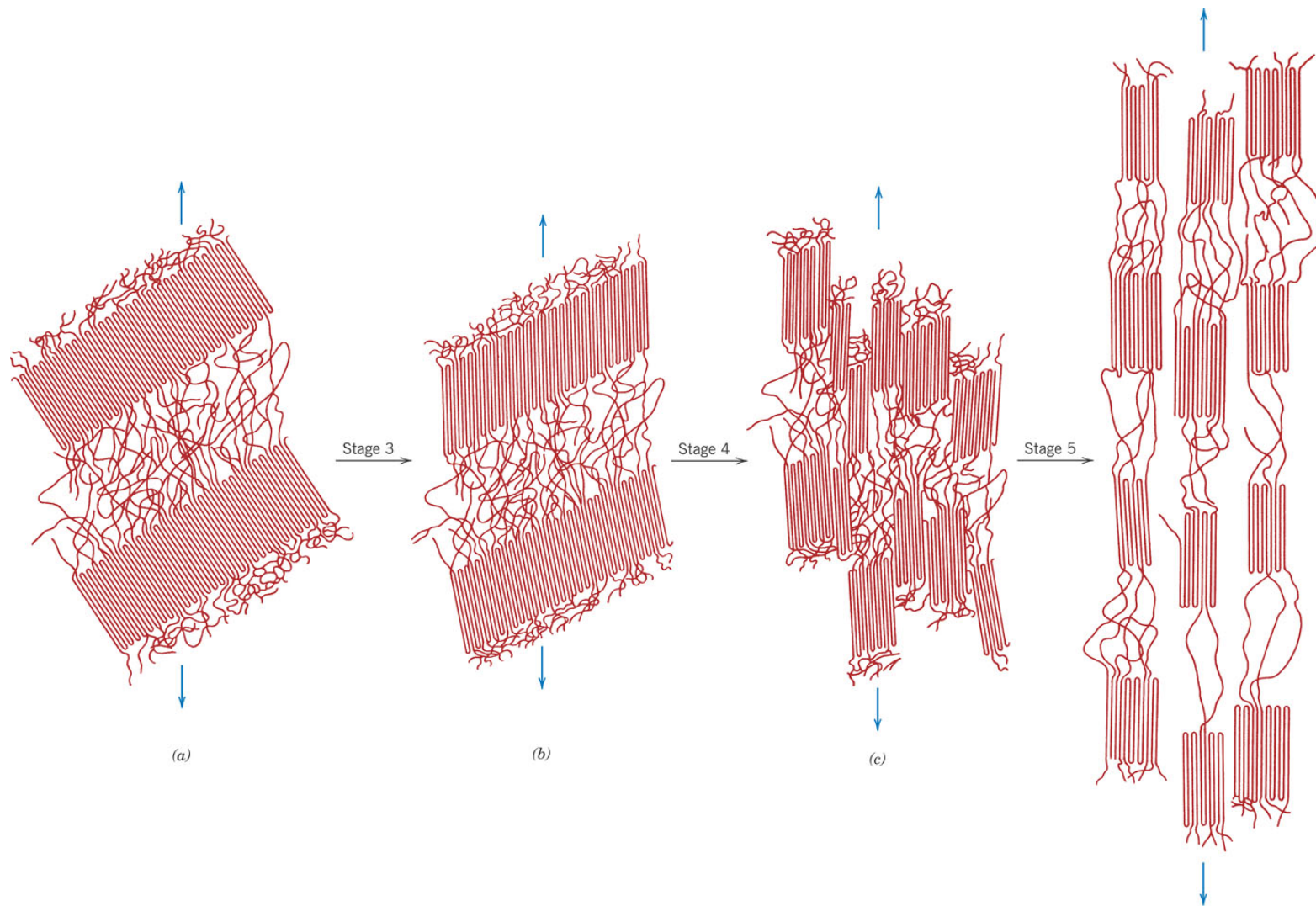
Polímer semicristal·lí:

La deformació elàstica no afecta les zones ordenades (interaccions fortes).

Les cadenes "pont" s'allarguen en la direcció de l'esforç i tornen a contraure's per torsió.



Deformació plàstica



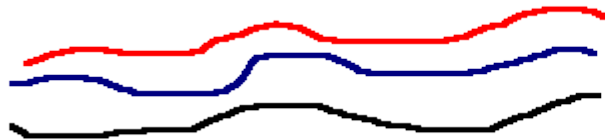
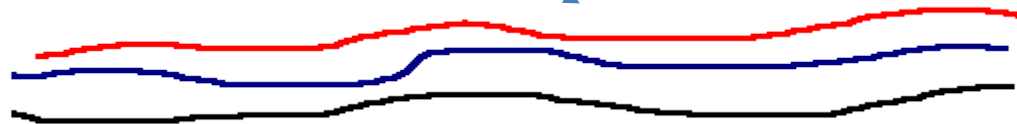
- 3) Les cadenes a l'interior dels microcristalls s'orienten en la direcció de la tensió aplicada.
- 4) Els blocs cristal·lins se separen en segments.
- 5) Els segments es reorienten i es reorganitzen en la direcció de la tensió.

Polímers termoretràctils

PVC bags can shrink 50% from their oriented size. Their tensile strength also increases. In addition to PVC, various polyesters are used for shrink wrap.



Deformació mecànica



Heat



What is heat shrink tubing made of?

Heat shrink tubing can be made of any one of a range of thermoplastics, including polyolefin, polyvinyl chloride (PVC), [Viton®](#) (for high-temp and corrosive environments), [Neoprene®](#), polytetrafluoroethylene (PTFE), fluorinated ethylene propylene (FEP) and [Kynar](#)

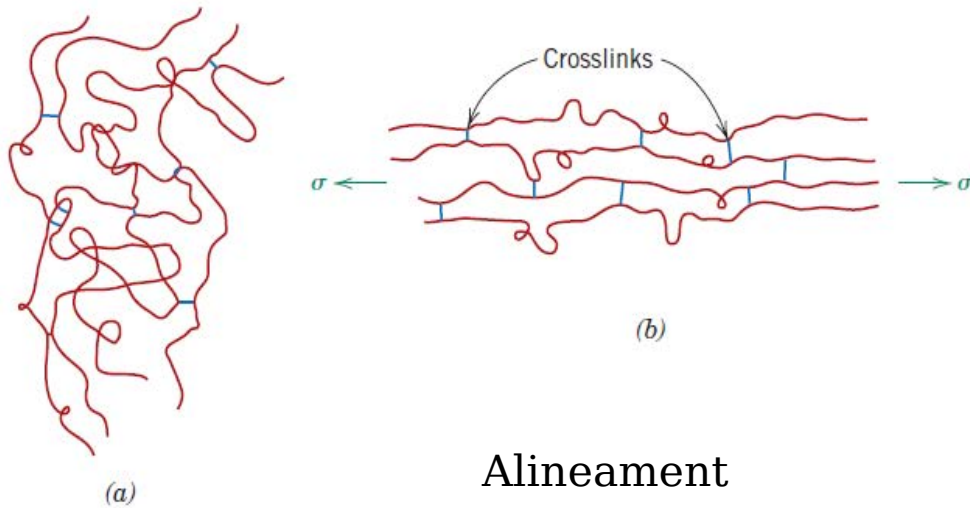
http://en.wikipedia.org/wiki/Shrink_wrap

ethylene and vinyl acetate (EVA)

Deformació en els elastòmers

La força motriu de la recuperació és l'entropia del sistema.

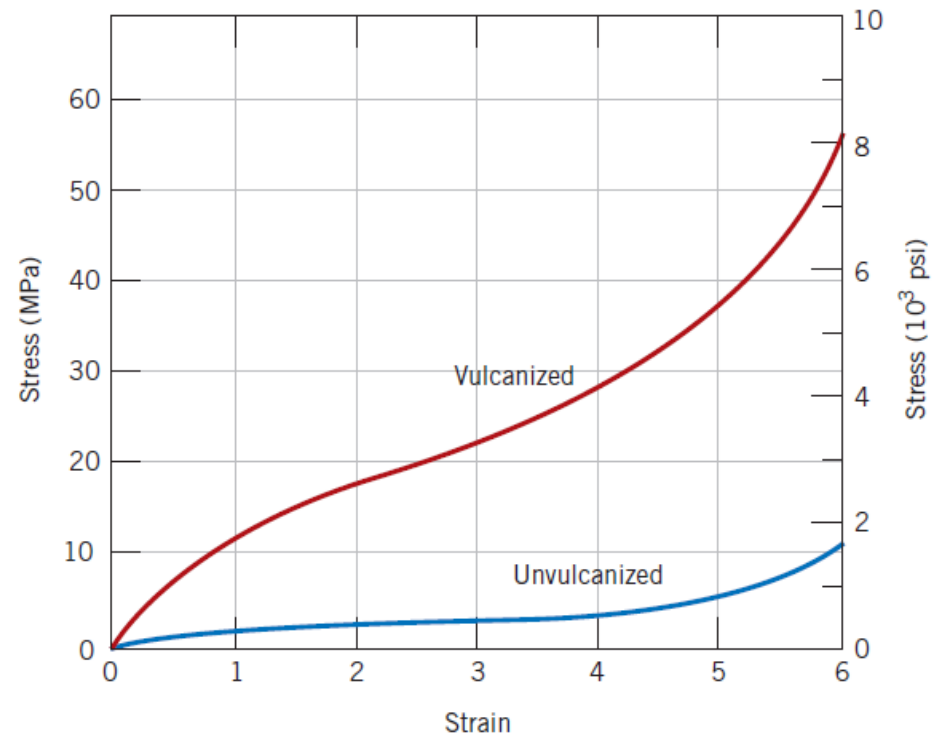
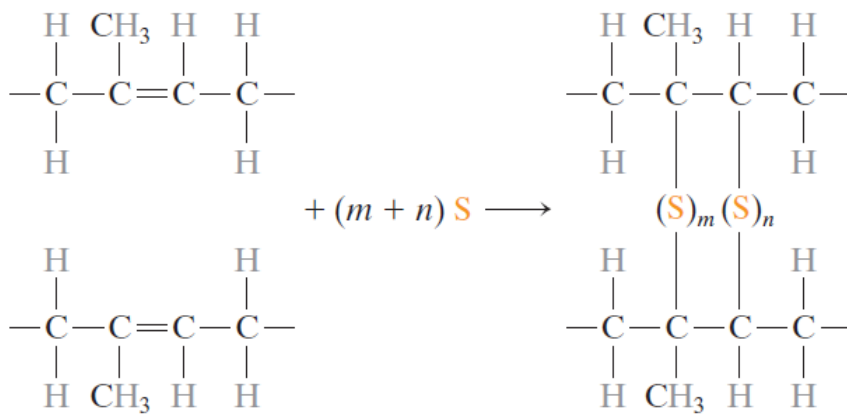
A $T \approx T_g$ es transformen en rígids i fràgils.



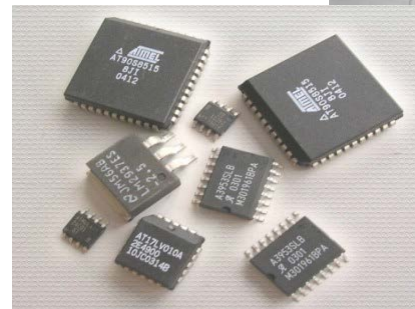
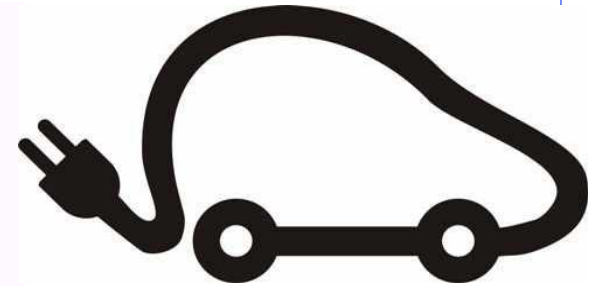
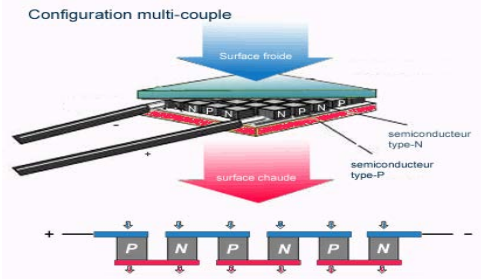
Alineament

Desordre configuracional

Vulcanització



PROPIETATS ELÈCTRIQUES



Materials elèctrics

Conductors

Semiconductors

Aïllants

Tipus

Gap

Piezoelèctrics

No piezo

Intrínsecs

Extrínsecs

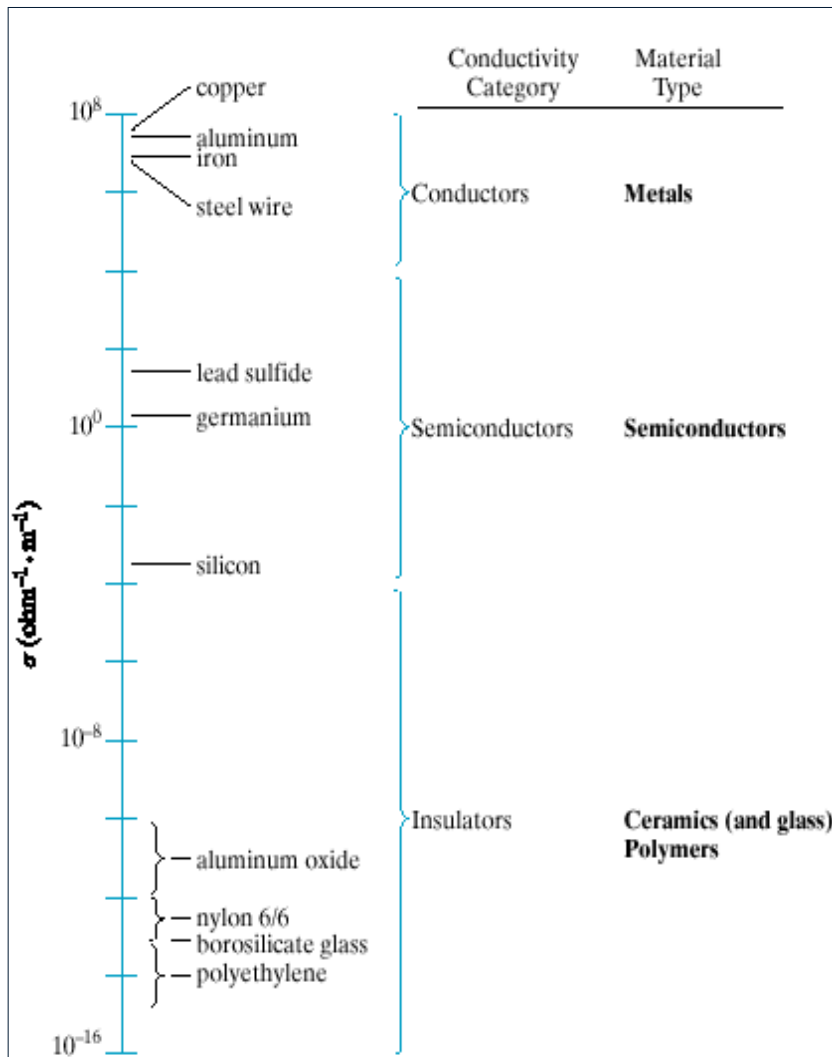
Directe

Indirecte

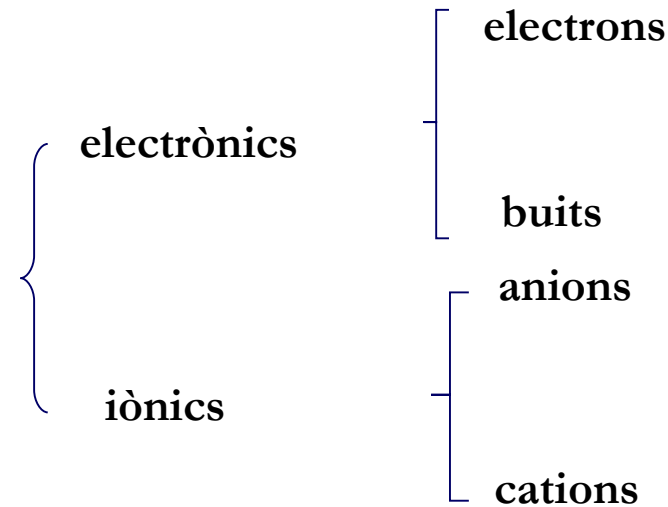
Piroelèctrics

Ferroelèctrics

Conductivitat elèctrica



- Les propietats elèctriques dels materials són una manifestació del comportament dels electrons davant d'un camp.
- El corrent elèctric és el resultat del moviment de càrregues com a resposta a l'acció d'un camp.
- La càrrega elèctrica és sempre un múltiple sencer de $0,16 \cdot 10^{-18}$ coulombs (càrrega de l'electró) (experiment de Millikan).
- Els portadors de càrrega poden ser:



No són realment una partícula, encara que a efectes pràctics es tracten com a tals.

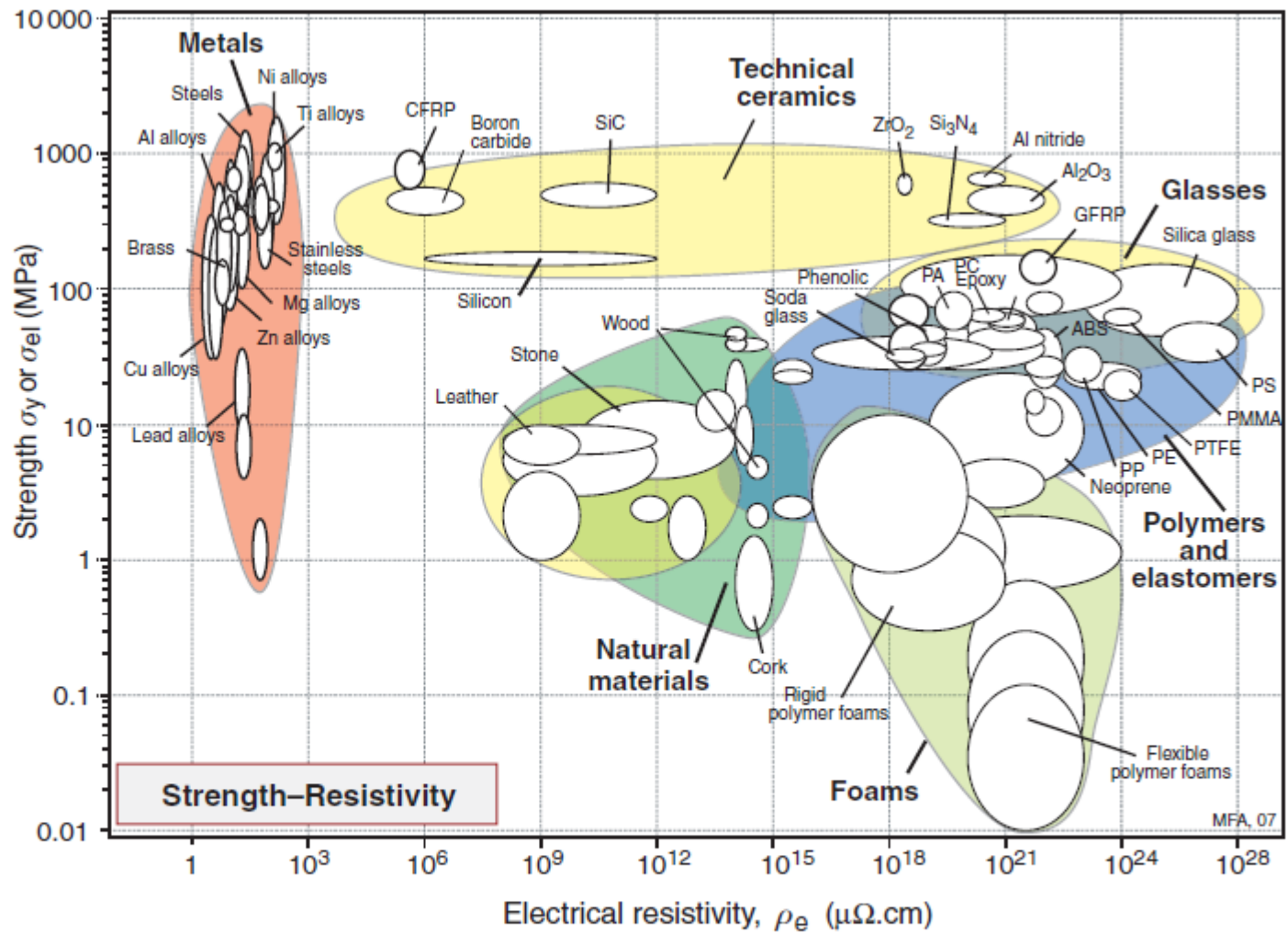


Figure 14.6 Material property chart for electrical resistivity ρ_e and yield strength σ_y or elastic limit σ_{el} .

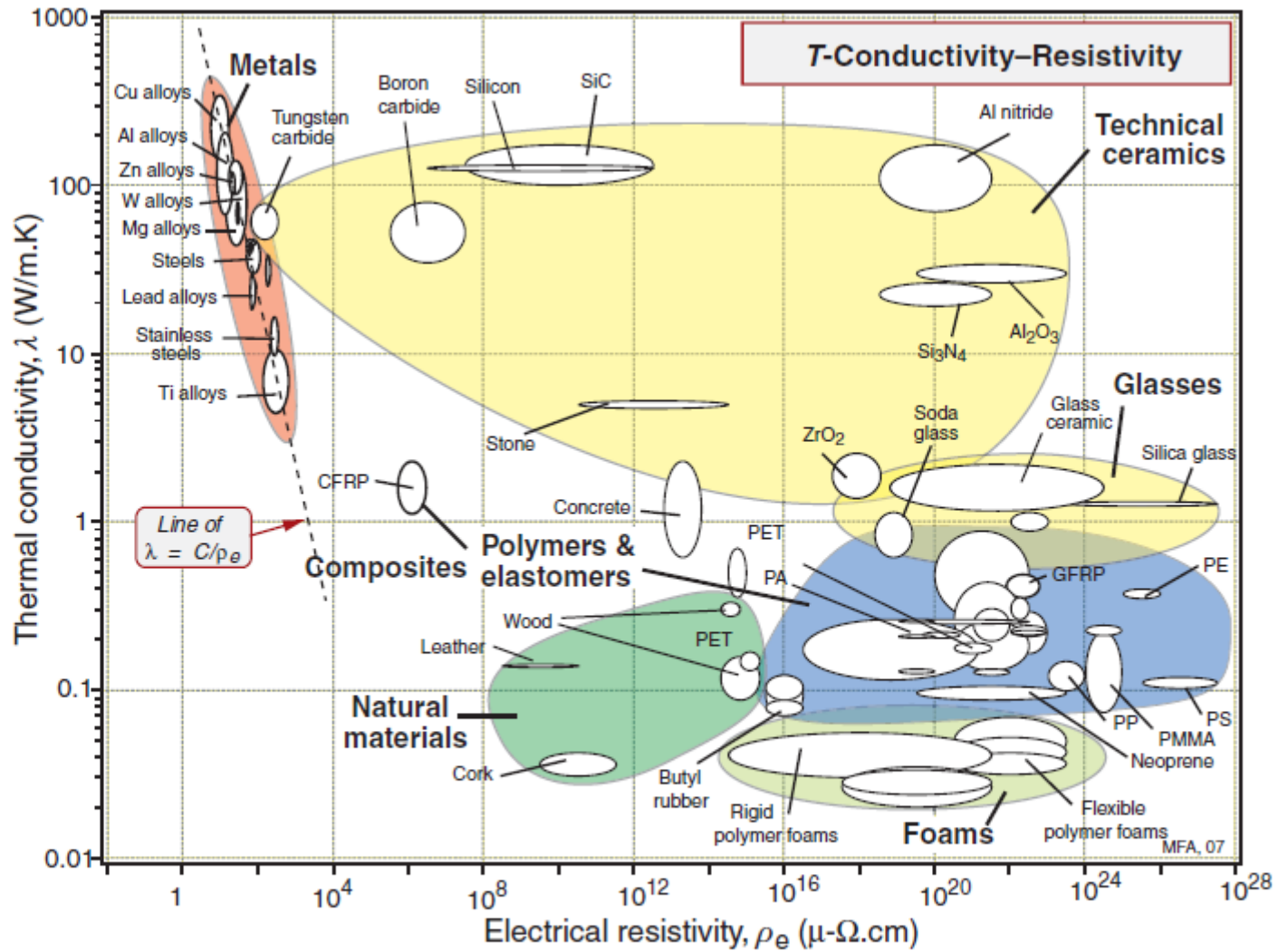
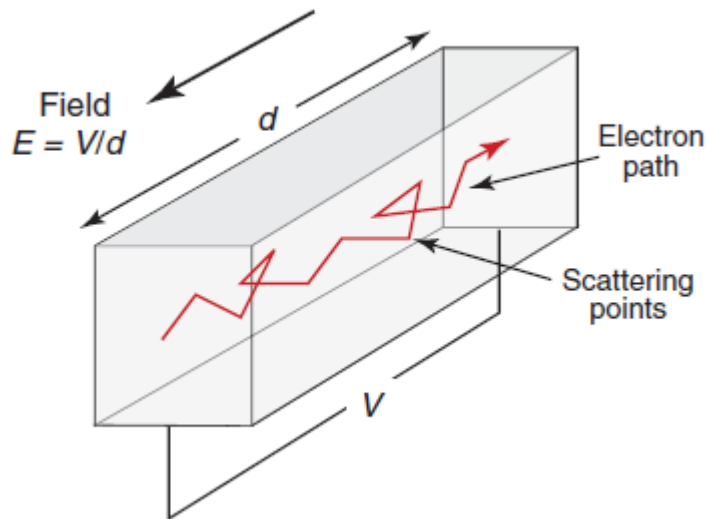
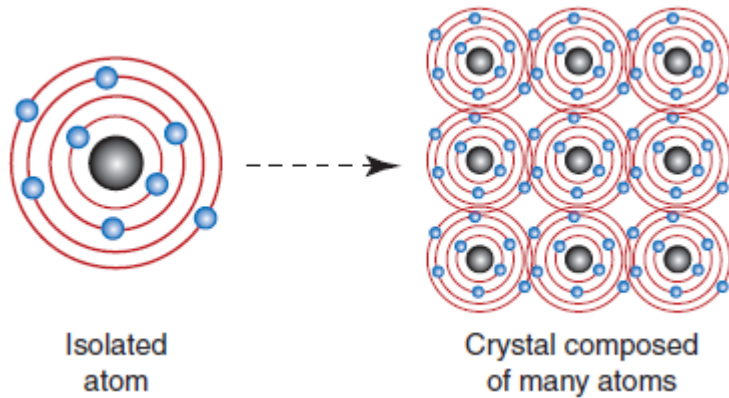


Figure 14.5 Electrical resistivity ρ_e and thermal conductivity λ .



La cohesió dels sòlids (materials) requereix la constitució de qualsevol tipus d'enllaç.

Qualsevol partícula amb una càrrega elèctrica (ne) en presència d'un camp elèctric E (volts/m) experimenta una força

$$F = E \cdot ne$$

Les propietats elèctriques dels materials (conductors/aïllants) depenen del comportament dels electrons de les capes de valència en presència d'un camp extern aplicat.

Per a interpretar la "mobilitat macro" dels electrons necessitem estudiar les seues interaccions amb el potencial del medi.

Ens interessa especialment el comportament dels electrons de major energia (els interns no es desplacen).

- Drude, 1900: Es tracta d'un model anterior al desenvolupament de la mecànica quàntica.
- En aquesta època ja estava desenvolupada la teoria cinètica dels gasos de Maxwell.

•Postulats de Drude:

•Els electrons en els metalls poden dividir-se en:

Electrons de valència

Electrons interns (*core*)

- Les “restes atòmiques” que inclouen els electrons “core” poden tractar-se com un conjunt de càrregues positives immòbils.
- Els electrons de valència no interaccionen amb les restes atòmiques ni amb els altres electrons.
- L'única interacció que es reconeix és l'existència de “col·lisions” esporàdiques, que ocorren cada cert temps (τ).



Donat que no interaccionen, els electrons estarien “nadant” en un mar de càrrega positiva, l'atracció de la qual els impediria eixir dels límits del metall.

“Gelatinio”

Aquest model tan bast, permet explicar “raonablement” propietats com:

- la llei d'Ohm,
- la conductivitat tèrmica dels metalls,
- l'efecte Hall en els semiconductors,
- la llei de Wiedemann-Franz.

No aconsegueix donar una explicació correcta a:

- aparició de **bandes permeses i prohibides** en els sòlids,
- calor específica dels metalls, etc.

D'altra banda, tracta l'electró com una partícula clàssica, la qual cosa s'oposa al principi d'indeterminació de Heisenberg:

$$\Delta x \cdot \Delta p \approx h$$
$$h = 6.626 \times 10^{-34}$$

Model de l'electró "quasi lliure" (N.F.E.) - (I)

Aquest model té el seu origen en l'intent de donar explicació a la **conductivitat electrònica** dels metalls.

En l'origen es planteja l'existència d'un gas d'electrons que ocuparia totalment el reticle i es mouria lliurement (gas de Fermi).

Com a model senzill es descriu el comportament d'un gas de Fermi monodimensional. En aquest cas:

- L'electró de massa m està limitat en un segment de longitud L .
- La funció d'ona $\Psi(x)$ ha de ser una solució vàlida de l'equació de Schrödinger:

$$\hat{H}\Psi(x) = E\Psi(x)$$

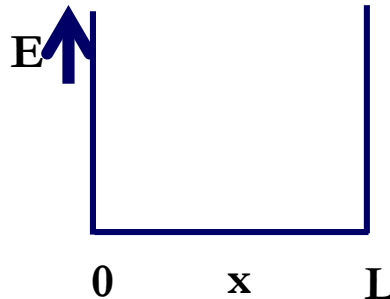
Model de l'electró "quasi lliure" (N.F.E.) - (II)

El hamiltonià que s'ha d'aplicar en aquest cas és el de l'energia cinètica:

$$\hat{H}\Psi_n = \frac{-\hbar^2}{2m} \cdot \frac{d^2\Psi_n}{dx^2} = \varepsilon_n \cdot \Psi_n$$

D'acord amb les condicions de contorn, la barrera de potencial és infinita en els límits de la caixa:

$$\Psi_n(0) = \Psi_n(L) = 0$$



La solució de l'equació de Schrödinger per a aquestes condicions és:

$$\Psi_n = A \cdot \text{sen}\left(\frac{n\pi}{L} \cdot x\right) \Rightarrow \Psi_n = A \cdot \text{sen}(\mathbf{k}_x \cdot x)$$

Com sempre que s'imposen unes condicions de contorn, apareix un nou nombre quàntic (n = enter positiu).

Model de l'electró "quasi lliure" (N.F.E.) - (III)

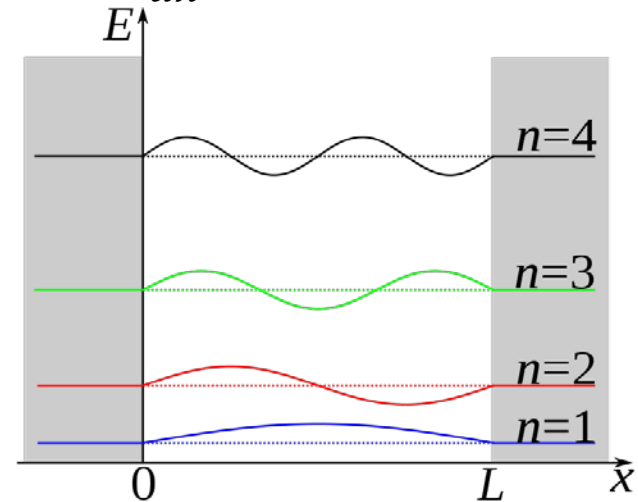
Derivant la funció d'ona respecte a x:

I substituint en l'equació de Schrödinger obtenim els valors de l'energia per a cada valor de n (k).

$$\frac{-\hbar^2}{2m} \cdot [-A \cdot k_x^2 \cdot \text{sen}(k_x \cdot x)] = \varepsilon_n \cdot A \cdot \text{sen}(k_x \cdot x)$$

$$\varepsilon_n = \frac{\hbar^2}{2m} k_x^2 = \frac{\hbar^2}{2m} \left[\frac{n \cdot \pi}{L} \right]^2$$

$$\begin{cases} \frac{d\Psi}{dx} = A \cdot k_x \cdot \cos(k_x \cdot x) \\ \frac{d^2\Psi}{dx^2} = -A \cdot k_x^2 \cdot \text{sen}(k_x \cdot x) \end{cases}$$



Com que en cada nivell poden existir dos electrons ($m_s = \pm 1/2$), si volem allotjar N electrons, haurem d'ocupar N/2 nivells i per tant l'energia de l'últim nivell ocupat (energia de Fermi*) seria:

$$\varepsilon_F = \frac{\hbar^2}{2m} k_F^2 = \frac{\hbar^2}{2m} \left[\frac{N \cdot \pi}{2L} \right]^2$$

*Més avant donarem una altra definició més precisa del terme energia de Fermi.

Model de l'electró "quasi lliure" (N.F.E.) - (IV)

El pas a tres dimensions es fa fàcilment. En aquest cas, la funció d'ona ha de satisfer l'equació:

$$\frac{-\hbar^2}{2m} \left[\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right] \cdot \psi_k(r) = \varepsilon_k \cdot \psi_k(r) \quad 1$$

Les condicions de contorn són, igual que en el cas anterior, que la funció d'ona s'anul·le en els límits de la caixa.

Les funcions que compleixen aquesta condició i són funcions pròpies del hamiltonià són **ones estacionàries** del tipus:

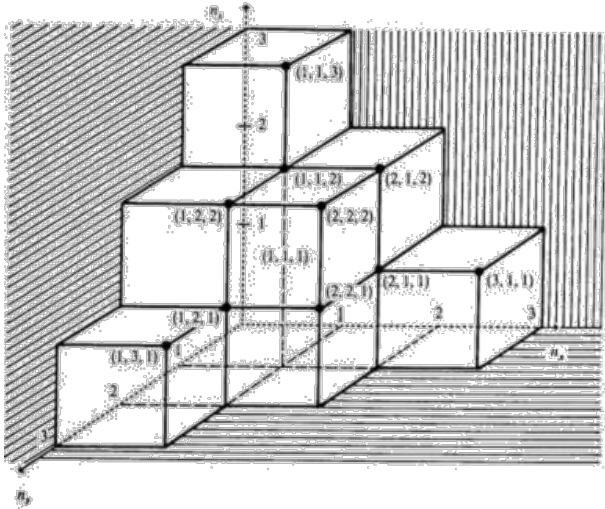
$$\begin{aligned} \psi_k &= A \cdot \text{sen}(k_x x) \cdot \text{sen}(k_y y) \cdot \text{sen}(k_z z) \\ \text{on } k_x &= \frac{\pi \cdot n_x}{L}, k_y = \frac{\pi \cdot n_y}{L}, k_z = \frac{\pi \cdot n_z}{L} \end{aligned} \quad 2$$

Substituint en l'equació obtenim el valor de l'energia en funció del vector **k**:

$$\varepsilon_k = \frac{\hbar^2}{2m} (k_x^2 + k_y^2 + k_z^2) = \frac{\hbar^2}{2m} k^2 \quad \vec{k} = \vec{k}_x + \vec{k}_y + \vec{k}_z$$

$$\varepsilon_k = \frac{\hbar^2}{2m} (k_x^2 + k_y^2 + k_z^2)$$

“L'espai de K”



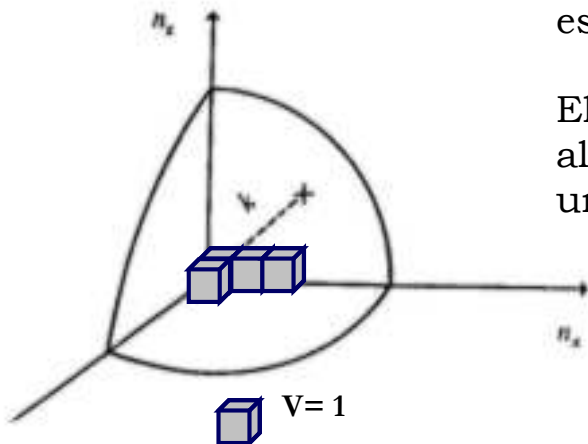
$$k_x = \frac{\pi \cdot n_x}{L}, k_y = \frac{\pi \cdot n_y}{L}, k_z = \frac{\pi \cdot n_z}{L}$$

Les components del **vector k**, (k_x, k_y, k_z) (en unitats de π/L) serveixen per a **definir un espai** en el qual a cada punt li correspon un valor d'energia.

Com que n és per definició un nombre sencer i positiu, només tenim valors en un octant.

Tots els punts definits per vectors k del mateix mòdul posseeixen la mateixa energia. En l'espai de k , aquests estats es localitzen sobre una esfera de radi $|k|$.

El nombre d'estats “possibles” des de l'estat fonamental fins al que considerem, és igual al nombre d'elements de volum unitat continguts en l'octant d'esfera (de radi n).



$$V = \frac{1}{8} \left[\frac{4}{3} \pi \cdot n^3 \right] = \frac{\pi \cdot n^3}{6}$$

Densitat d'estats (I)

Com que, per altra banda, $k_i = \frac{n_i \pi}{L_i}$, $k^3 = \frac{n^3 \pi^3}{V}$, i $k_x = k_y = k_z$:

$$G(k) \equiv \frac{\pi n^3}{6} = \frac{V \cdot k^3}{6\pi^2}$$

G(k) és el nombre d'estats possibles des de k=0 fins a k.

El nombre de nivells total serà el doble si considerem els estats de spin $\pm \frac{1}{2}$.

En termes d'energia l'expressió anterior queda:

$$G(E) = \frac{V(2m \cdot E)^{3/2}}{3\pi^2 \cdot \hbar^3}$$

La densitat d'estats en funció de l'energia l'obtidrem diferenciant aquesta expressió

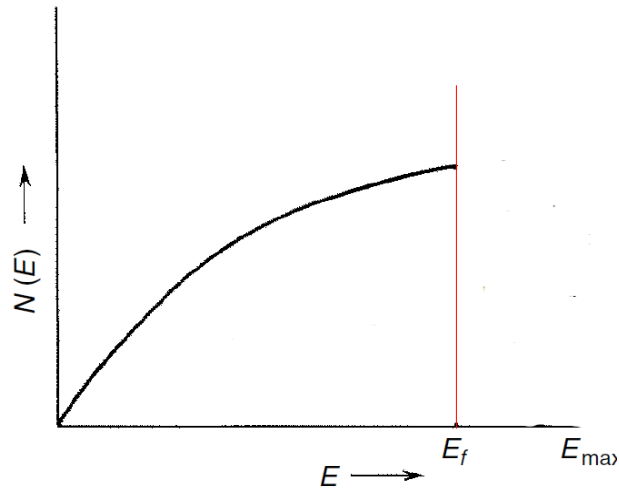
$$g(E) = \frac{V(2m)^{3/2} \cdot E^{1/2}}{2\pi^2 \cdot \hbar^3} = \frac{3}{2} G(E)/E$$

Conclusions:

Com més gran és l'energia, major és el nombre d'estats disponible.

La Densitat d'Estats (DOS) augmenta amb l'arrel quadrada de l'energia.

Densitat d'estats (II)



L'ompliment d'aquests nivells es fa en sentit d'energies creixents des de l'origen.

Si hem de col·locar **N electrons**, l'energia màxima que s'aconseguirà és:

$$N = \frac{V(2m \cdot E_{max})^{3/2}}{3\pi^2 \hbar^3} \Leftrightarrow E_{max} = \left[\frac{3\pi^2 \hbar^3 N}{V} \right]^{2/3} \cdot \frac{1}{2m}$$

E_{max} (Cu):

$$M_a = 63.546 = 0.063546 \text{ Kg}$$

$$\rho = 8.96 \text{ g/cm}^3 = 8960 \text{ Kg/m}^3$$

$$N_e \text{ val./mol} = 11 \cdot 6.022 \times 10^{23}$$

$$V = M_a / \rho = 7.0922 \times 10^{-6} \text{ m}^3$$

$$E_{\square_{max}} = 36.46 \times 10^{-2} \left(\frac{N}{V} \right)^{2/3} = 36.46 \times 10^{-2} \left(11 \times \frac{6.022 \times 10^{23}}{7.0922 \times 10^{21}} \right)^{2/3}$$

E _{max} (eV)	E _{max}		
	Na	Mg	Al
Calc.	3.15	7.12	11.7
Exp.	2.8	7.6	11.8

$$N = \frac{V(2m \cdot E_{max})^{3/2}}{3\pi^2 \hbar^3} \Leftrightarrow E_{max} = \left[\frac{3\pi^2 \hbar^3 N}{V} \right]^{2/3} \cdot \frac{1}{2m} = \frac{h^2}{8m} \left[\frac{3N}{\pi V} \right]^{2/3}$$

N = Nombre d'electrons en un volum V

$M_a = 63.54 \text{ g/mol}$

$\rho = 8,96 \text{ g/cm}^3$

Si ens referim al volum ocupat per 1 mol de Cu:

$$N = 1 \times 6.022 \times 10^{23} \text{ (e/mol)}$$

$$V = \frac{63.54 \left(\frac{\text{g}}{\text{mol}} \right)}{8.96 \left(\frac{\text{g}}{\text{cm}^3} \right)} = 7,092 \frac{\text{cm}^3}{\text{mol}} = 7,092 \times \frac{10^{-6} \text{m}^3}{\text{mol}}$$

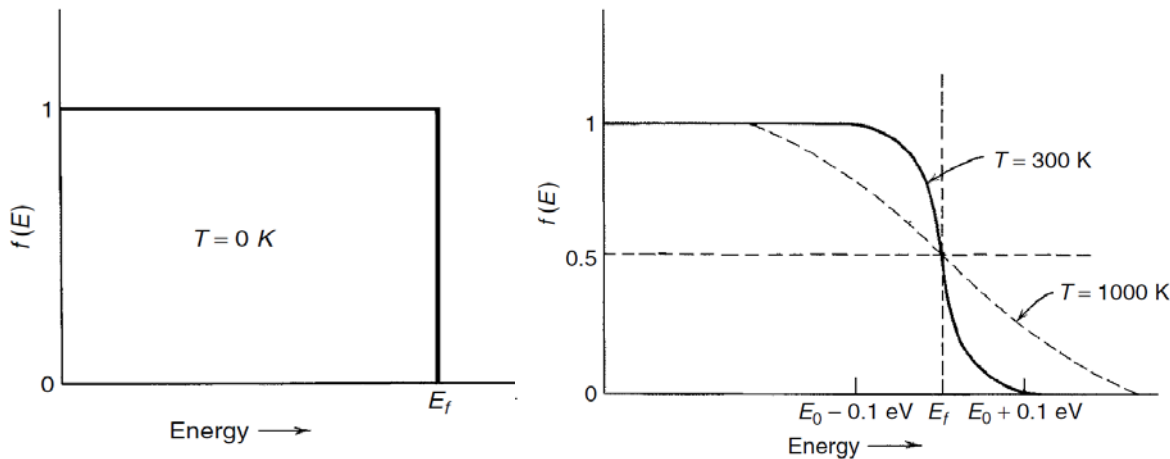
$$\left. \begin{array}{l} N \\ V \end{array} \right\} \frac{N}{V} = 8,5 \times 10^{28} \text{ e/m}^3$$

$$E_{max} = \frac{h^2}{8m} \left[\frac{3N}{\pi V} \right]^{2/3} = \frac{(6,63 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s})^2}{8(9.11 \times 10^{-31} \text{ Kg})} \left[\frac{3}{\pi} 8,5 \times 10^{28} \text{ m}^{-3} \right]^{2/3} = 1,1 \times 10^{-18} \text{ J} = 6,9 \text{ eV}$$

"Gas de Fermi"

Els electrons no són partícules "clàssiques".

En posseir un spin $\frac{1}{2}$, han de ser tractats com a **fermions** i com a tals se'ls ha d'aplicar l'estadística de Fermi-Dirac:



$$f(E) = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{E - E_F}{kT}\right)}$$

$f(E)$ representa la probabilitat que un estat d'energia E estiga ocupat a la temperatura T .

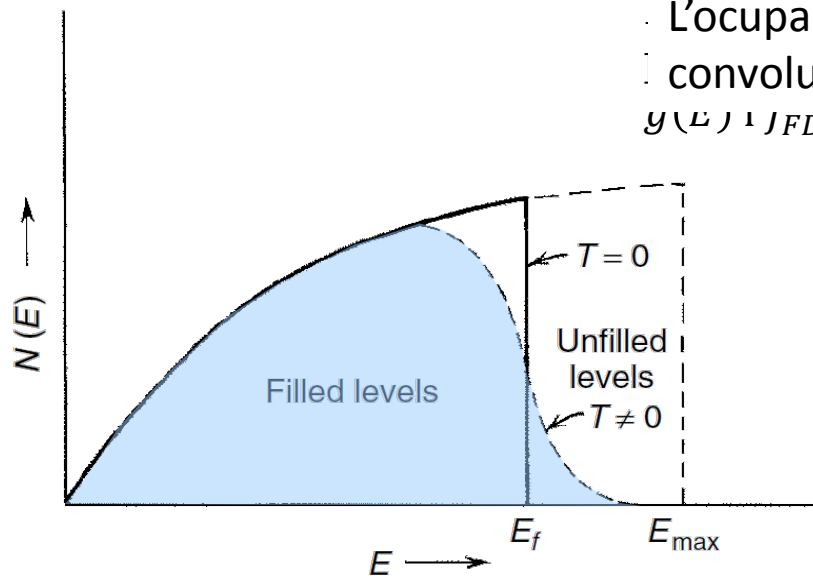
E_f en els metalls és de l'ordre de 10 eV.

A 298 K el terme kT és aprox. 0.025 eV.

Densitat d'estats N.F.E.

La funció de Fermi solament dóna la probabilitat d'ocupació d'un estat (sense prejutjar la seua existència) mentre que la funció de densitat d'estats assenyalava el nombre d'estats sense informar sobre la seua ocupació

L'ocupació real dels estats d'energia s'obté amb la convolució de les dues funcions $g(E)$ i $f_{FD}(E)$:



$$N(E) = g(E) \cdot f_{FD}(E)$$

$$N(E)dE = g(E) \cdot f_{FD}(E)dE$$

L'energia màxima dels electrons en un conductor metàl·lic solament coincideix amb la de Fermi per a $T=0$ K.

Conductivitat tèrmica

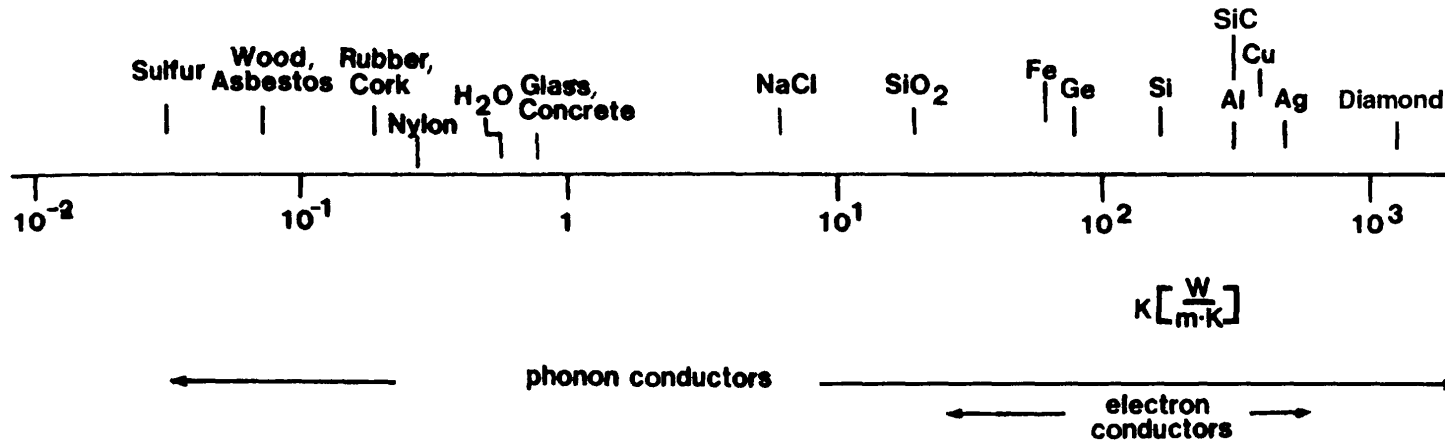
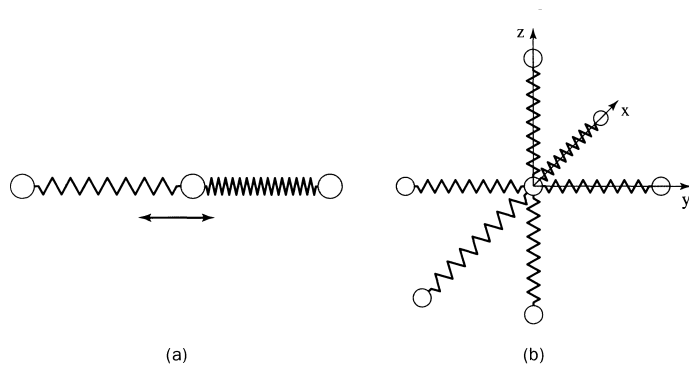


Figure 18.1. Room-temperature thermal conductivities for some materials.



La mobilitat electrònica contribueix a la conductivitat tèrmica dels materials.

En els materials aïllants, la conducció de calor es produeix únicament per mecanismes de vibracions reticulars (fonons).

Conductivitat tèrmica

La conductivitat tèrmica d'un sistema de partícules independents ve donada per l'expressió:

$$K = \frac{1}{3} C \cdot v \cdot l$$

On C és la calor específica per unitat de volum, v la velocitat mitjana de les partícules i l el recorregut lliure mitjà.

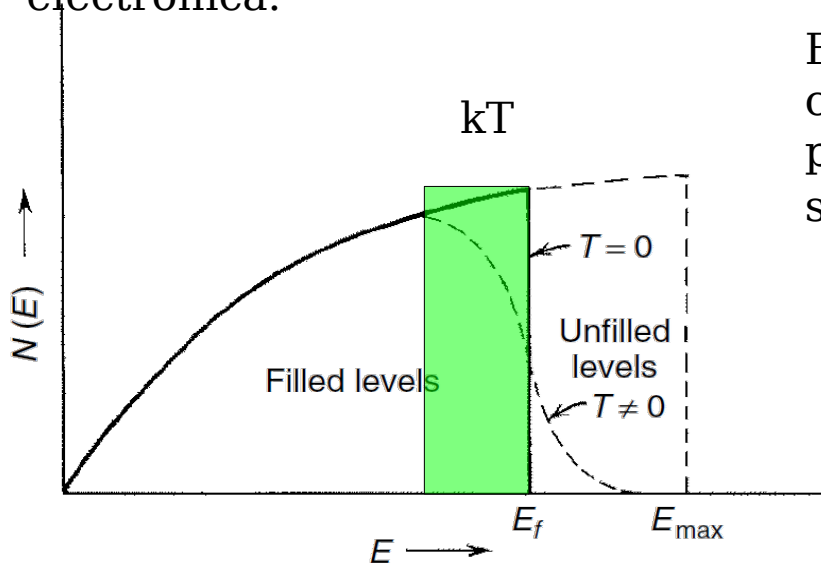
Si usem el C_{el} , la velocitat de Fermi i el recorregut lliure mitjà a la velocitat de Fermi ($v_F \tau$), aquesta expressió queda:

$$K_{el} = \frac{\pi^2}{9} D(E_F) k^2 \cdot T \cdot (v_F \tau)$$

En els metalls, la contribució electrònica a la conductivitat tèrmica domina sobre les vibracions reticulars.

Calor específica electrònica

- L'estadística de Maxwell-Boltzmann prediu que la contribució electrònica a la calor específica (C_{el}) ha de ser de l'ordre de $3Nk/2$.
- Aquest seria el valor de calor específica d'un gas que continguera N partícules per unitat de volum.
- En realitat, la magnitud observada és tan sols de l'ordre de l'**1 %** d'aquesta quantitat.
- La clau està a considerar que només els electrons que es troben a una distància del nivell de Fermi d'aprox. kT poden contribuir a la calor específica electrònica.



Els que estan en nivells profunds no contribueixen, ja que no disposen d'estats permesos als quals puguem promocionar-se.

Llei de Wiedemann-Franz

És un dels majors èxits de la teoria de Drude.

Es tracta d'una llei empírica que estableix una relació entre la conductivitat elèctrica i tèrmica dels metalls en funció de la temperatura.

$$K_{el} = \sigma \cdot L \cdot T$$

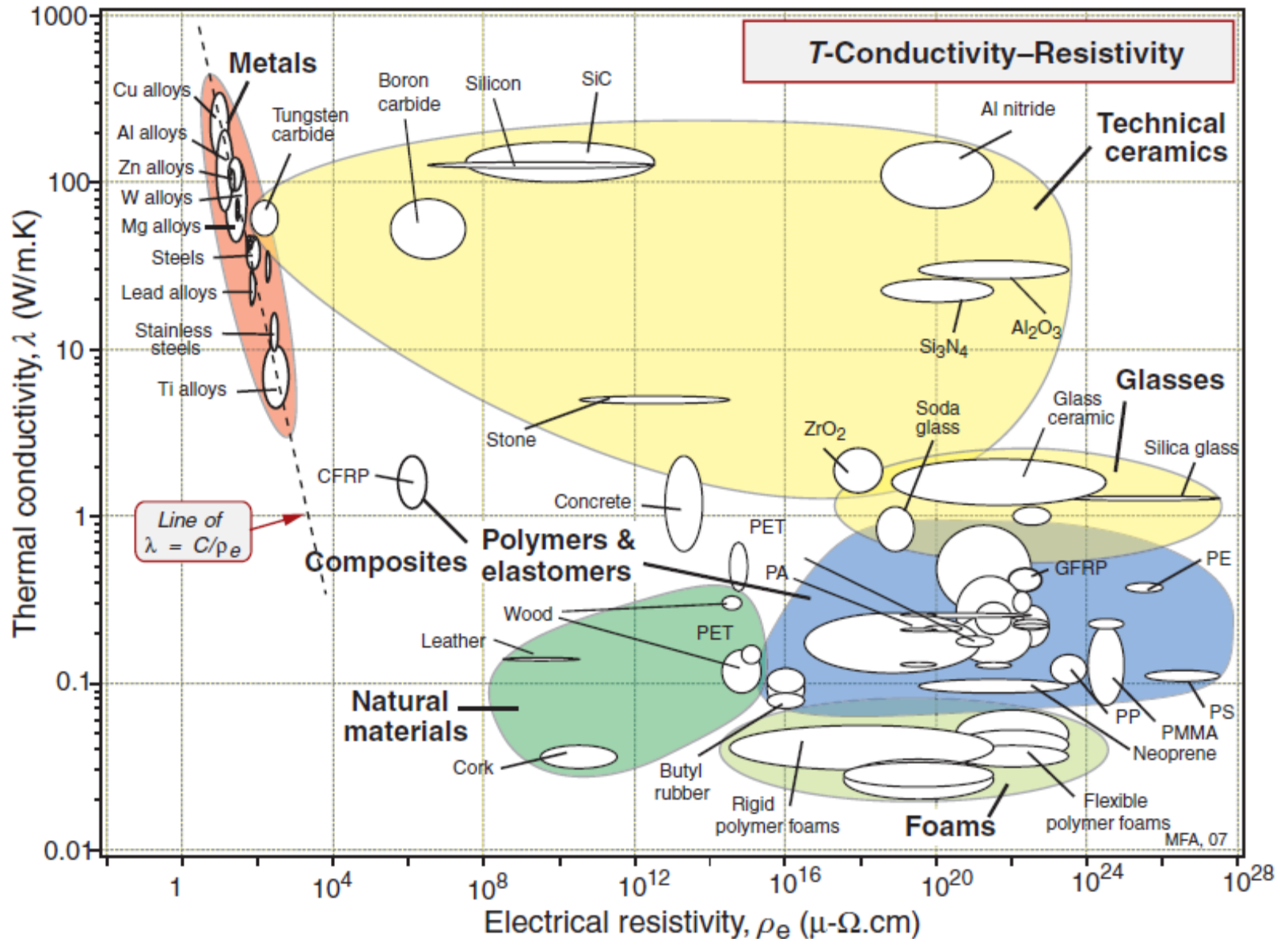
La constant L (constant de Lorentz) té un valor teòric* de $2,45 \times 10^{-8} \text{ (J} \cdot \Omega/\text{K}^2 \cdot \text{s)}$.

Els valors experimentals oscil·len entre $2,30 \times 10^{-8}$ i $3,20 \times 10^{-8}$.

- $L = \frac{\pi^2 k_B^2}{3e^2}$

- *Vegeu R. E. Hummel. *Electronic properties of materials*. Springer IV, ed. 2011.

Conductivitat tèrmica vs. resistivitat elèctrica



Conducció elèctrica (II)

L'acceleració d'una partícula sotmesa a un camp elèctric és: eE/m

$$F = m a = e E = m dv/dt$$

Si integrem sobre el període entre dues col·lisions (τ):

$$eE \tau = m (v_f - v_i) = m v_d$$

v_d és la “velocitat diferència”.

Com que $\tau = \lambda/v_F$ (λ = recorregut lliure mitjà),

$$E_F = \frac{1}{2} m \cdot v_F^2$$

La intensitat de càrrega transportada serà:

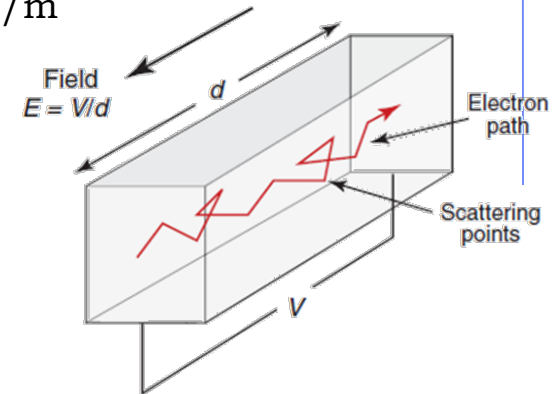
$$I = N e v_d = \frac{N e^2 E \lambda}{m v_F} = \sigma \cdot E$$

On N = nombre d'electrons de conducció per unitat de volum.

$$\sigma = \frac{1}{\rho} = \frac{N e^2 \lambda}{m v_F}$$

La intensitat és directament proporcional al camp (E).

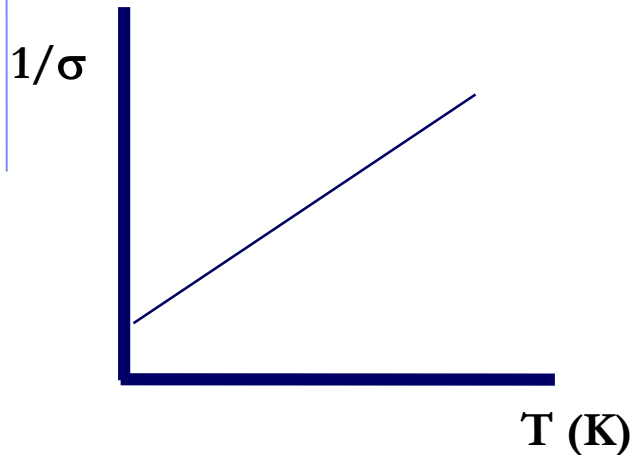
La constant de proporcionalitat (**σ**) rep el nom de conductivitat i és una propietat del material. (Generalment s'utilitza la inversa (**ρ**) que es denomina resistivitat)



Conducció elèctrica en els metalls (III)

$$\sigma = \frac{1}{\rho} = \frac{Ne^2\lambda}{mv_F} = N \cdot e \cdot v_d$$

$$T \uparrow \Leftrightarrow \lambda \downarrow \Leftrightarrow \sigma \downarrow$$



La resistivitat del Cu a 300 K determinada experimentalment val $\rho = 2 \cdot 10^{-8} \text{ ohm} \cdot \text{cm}$.

Si $v_F = 10^6 \text{ m/s}$ i $N = 7 \cdot 10^{18} \text{ e/m}^3$

De l'equació anterior obtenim per a λ un valor de $2,5 \cdot 10^{-8} \text{ m}$ (250 \AA) que equival a 100 vegades la distància interatòmica en el Cu.

Aquesta distància, calculada a 4 K és de l'ordre de 3 mm!!!

En un cristall perfecte, la resistivitat ha de tendir a 0 amb la temperatura.

$$\rho_2 = \rho_1 [1 + \alpha(T_2 - T_1)]$$

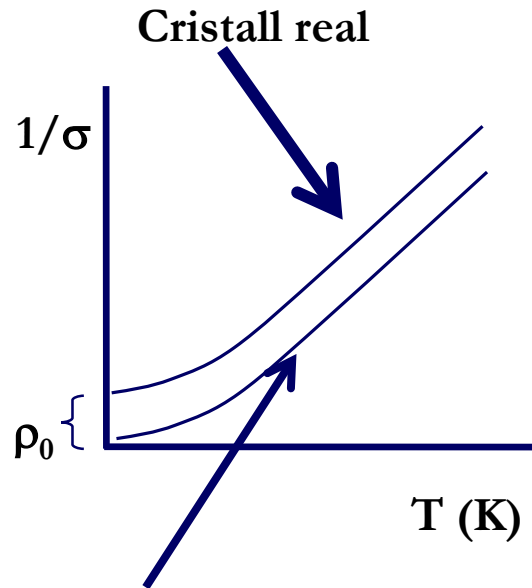
Resistivitat elèctrica dels metalls

	Ohm.m	(Ohmio.m)-1	Coef. De temperatura (1/C)
Aluminio	2.700E-08	3.70E+07	0.0039
Cobre	1.600E-08	6.25E+07	0.0039
Oro	2.600E-08	3.85E+07	0.0034
Hierro	9.000E-08	1.11E+07	0.0045
Plomo	1.900E-07	5.26E+06	0.0039
Magnesio	4.200E-08	2.38E+07	0.004
Niquel	6.900E-08	1.45E+07	0.006
Plata	1.500E-08	6.67E+07	0.0038
Wolframio	5.000E-08	2.00E+07	0.0045
Zinc	5.300E-08	1.89E+07	0.0037
Latón	6.000E-08	1.67E+07	0.002
Bronce	1.350E-07	7.41E+06	0.001
Constantan	5.000E-07	2.00E+06	0.00001
Nonel	4.500E-07	2.22E+06	0.002
Nicrom	1.000E-06	1.00E+06	0.0004

El coeficient de temperatura de quasi tots els metalls “purs” és similar.

Hi ha aliatges, com el nicrom o el constantan que presenten una variació molt menor.

Conductivitat en els metalls



Cristall ideal

$$\rho_0 = \rho_i + \rho_d$$

•Els electrons que es mouen en un potencial periòdic tenen una ona associada.

•La presència d'irregularitats en el potencial periòdic induïx la dispersió d'aquesta ona (reduint el recorregut lliure).

•El recorregut lliure mitjà d'un electró a l'interior d'un cristall metàl·lic disminueix en augmentar el nombre de “defectes”, la qual cosa implica un augment de la resistivitat.

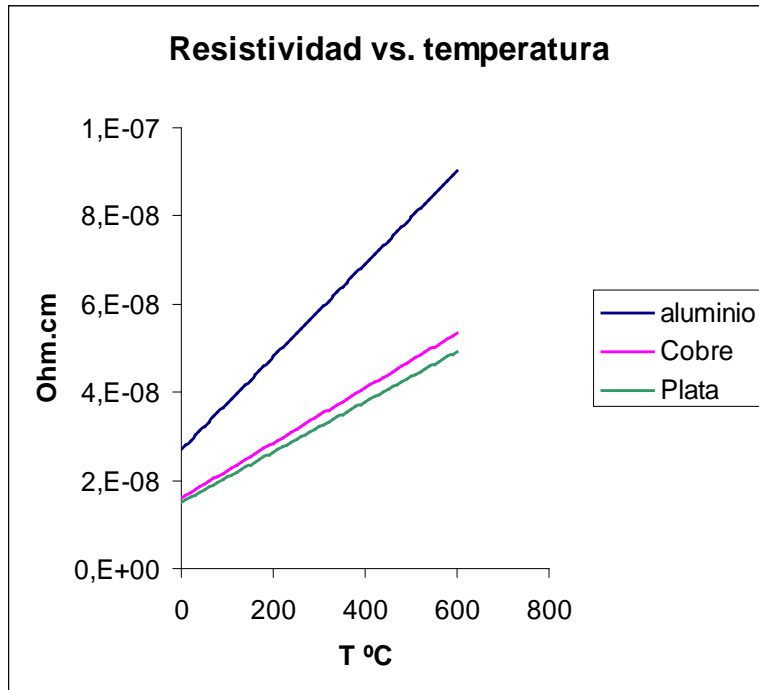
•Els “defectes” que afecten en major mesura la resistivitat són:

- impureses
- vibracions tèrmiques
- deformacions (defectes i dislocacions)

L'efecte d'aquestes tres contribucions és additiu, per la qual cosa:

$$\rho_{total} = \rho_t + \rho_i + \rho_d$$

Resistivitat vs. temperatura

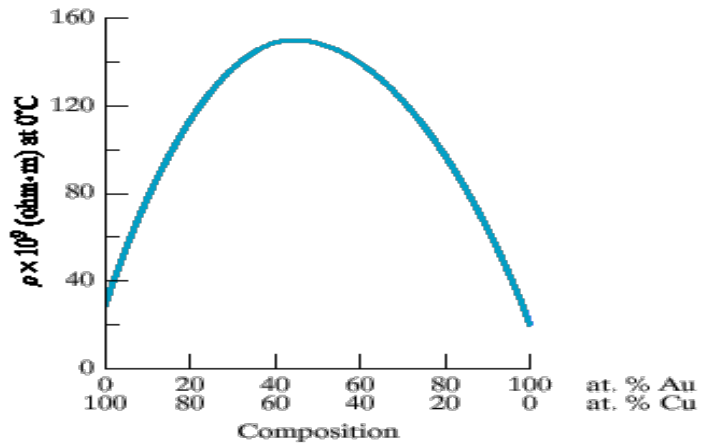


•La resistivitat dels metalls augmenta amb la temperatura.

•Aquest fet es deu a la disminució de la mobilitat, ja que el nombre de portadors de càrrega no varia sensiblement. ¿Varia? ¿Per què?

•Per a $T > 100$ K aquesta variació és lineal.

Resistivitat dels aliatges

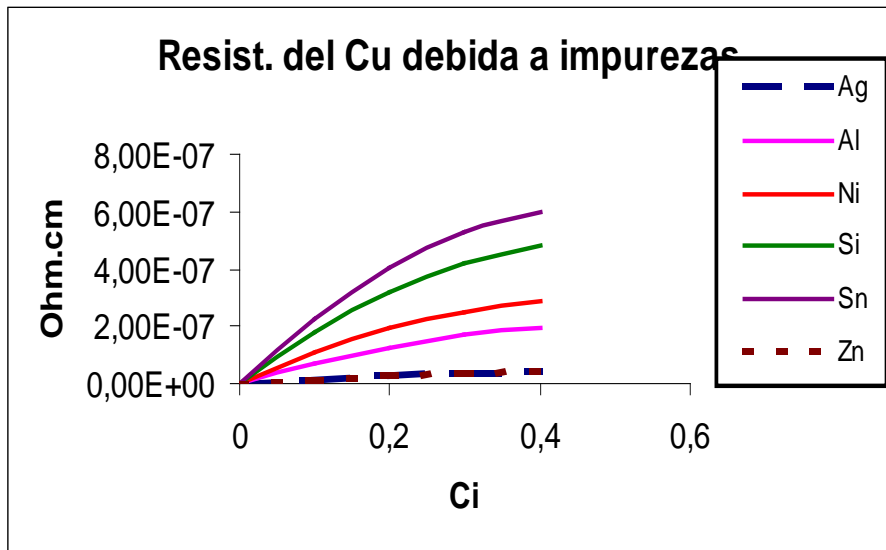


- La presència d'impureses en la xarxa implica alteracions locals del camp elèctric, per la qual cosa la resistivitat augmenta.
- La resistivitat deguda a les impureses (ρ_i) pot expressar-se en funció de la fracció molar d'aquestes de la següent manera:

$$\rho_i = A \cdot C_i(1 - C_i)$$

- A és una constant característica de l'aliatge.

- Aquesta expressió es compleix per a valors de C_i petits.



Propietats dels portadors de càrrega elèctrica

Electrons:	Càrrega:	-e	$1.602 \cdot 10^{-19} \text{ C}$
	Massa inercial,	m_e	$9.11 \cdot 10^{-31} \text{ kg}$
	Mida:	partícula puntual	
Ions:	Càrrega:		+/- q
	Massa.	P.A.	$\approx 1000 m_e$
	Mida		$\approx 1 \text{ \AA}$

La mobilitat dels electrons és molt major que la dels ions.

$$\mu_e \gg \mu_I$$

La conducció iònica està regida per les lleis de la difusió i suposa un transport de massa molt important.

Efecte Hall

Quan un corrent elèctric I_x passa a través d'un conductor, que es troba sota l'acció d'un camp magnètic perpendicular B_z , es genera un camp elèctric en la perpendicular a tots dos (V_H).

$$V_H = \frac{R_H I_x B_z}{d}$$

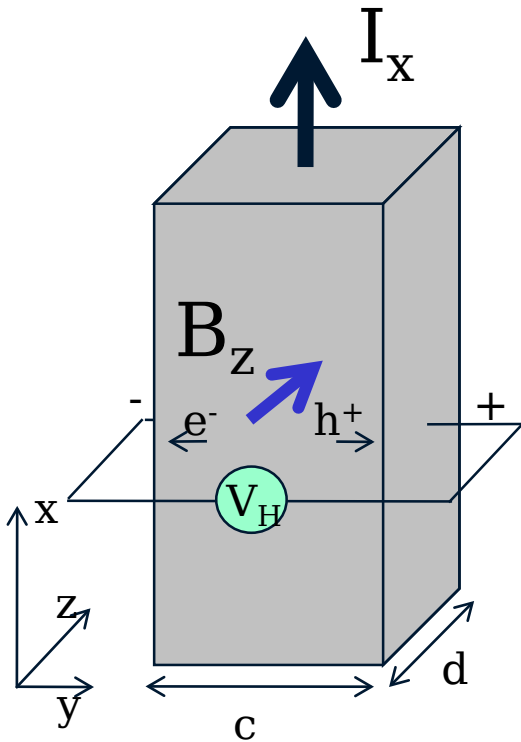
R_H = coeficient Hall, és una propietat característica del material

Si la conducció es fa per electrons, R_H és negatiu i té un valor donar per la relació:

$$R_H = \frac{1}{n |e|}$$

On n és el nombre de portadors i e la càrrega de l'electró.

La majoria dels metalls tenen R_H negatiu. No obstant això, en Al, In, Zn, Cd aquest coeficient és positiu (els portadors de càrrega són buits). En els semimetalls (Bi, As, Sb...), "n" és molt petit i el valor de R_H és molt gran. La mesura de l'efecte Hall és fonamental per a la caracterització dels semiconductors.



Densitat de corrent

Com en altres fenòmens de transport, la conductivitat elèctrica s'expressa en termes de flux:

Flux = constant x força motriu

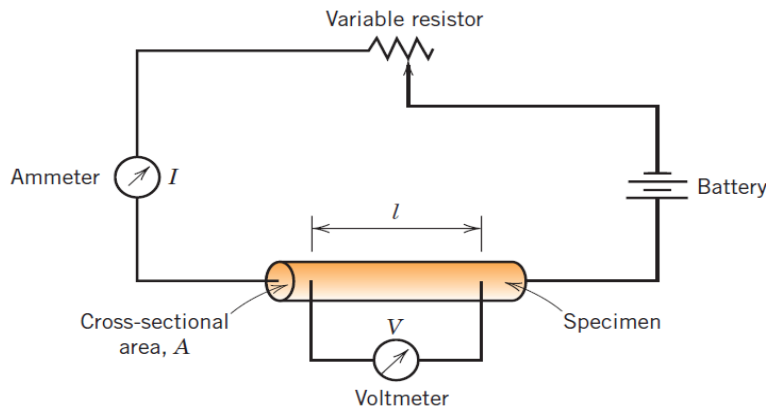
$$\mathbf{J} = \sigma \boldsymbol{\xi}$$

J = Densitat de corrent (amp/m²)

σ = Conductivitat elèctrica del material (ohm⁻¹ m⁻¹)

ξ = Intensitat de camp elèctric (volts/m)

$$J = \frac{I}{A} = \sigma \xi = \sigma \frac{V}{L}$$



$$\left. \begin{aligned} \xi &= V/l \\ J &= I/A \end{aligned} \right\}$$

$$V = I \left(\frac{l}{\sigma A} \right) = I \times R$$

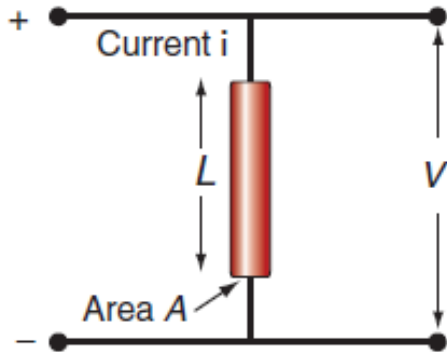
$$\sigma = n_e \cdot q_e \cdot \mu_e$$

n_e = nre. de portadors de càrrega

q_e = càrrega de l'electró

μ_e = mobilitat dels electrons

Conductivitat elèctrica (Llei d'Ohm)



$$\varepsilon = V/L$$

Portadors

Càrrega, “q”
densitat de portadors, “n”
velocitat mitjana, “v”

Densitat de corrent:

$$J = I/A = nqv$$

Cada portador sofreix una acceleració proporcional al producte de la càrrega per la intensitat del camp “qε”.

$$v = \mu \cdot \varepsilon$$

$$J = I/A = n \cdot q \cdot \mu \cdot \varepsilon = n \cdot \mu \cdot q \cdot V/L$$

$$\frac{I}{A} = n \cdot q \cdot \mu \frac{V}{L}$$



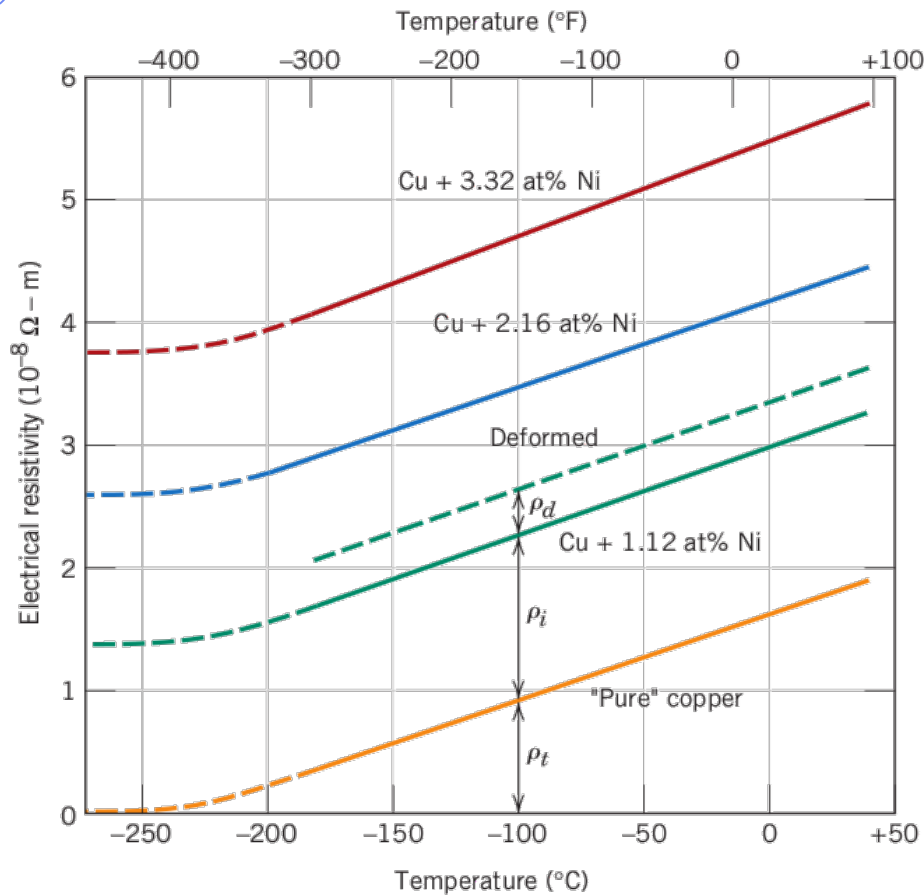
$$V = \frac{1}{n \cdot q \cdot \mu} (L/A)I = \rho(L/A)I = I \cdot R$$

$$\sigma = n \cdot q \cdot \mu$$

Conductivitat:

La resistència elèctrica R inclou un factor geomètric (L/S) i una constant pròpia del material (la resistivitat).

Resistivitat i deformació plàstica



- La deformació plàstica induïx l'aparició de dislocacions en els cristalls.
- Les dislocacions representen discontinuïtats per la mobilitat de l'electró, per la qual cosa augmenta la resistivitat.
- No existeix expressió matemàtica simple per a simular aquesta variació de propietats
- La recristal·lització del material (que fa desaparèixer algunes dislocacions) millora la conductivitat, el valor "normal" de la resistivitat.

Resistivitat i deformació plàstica

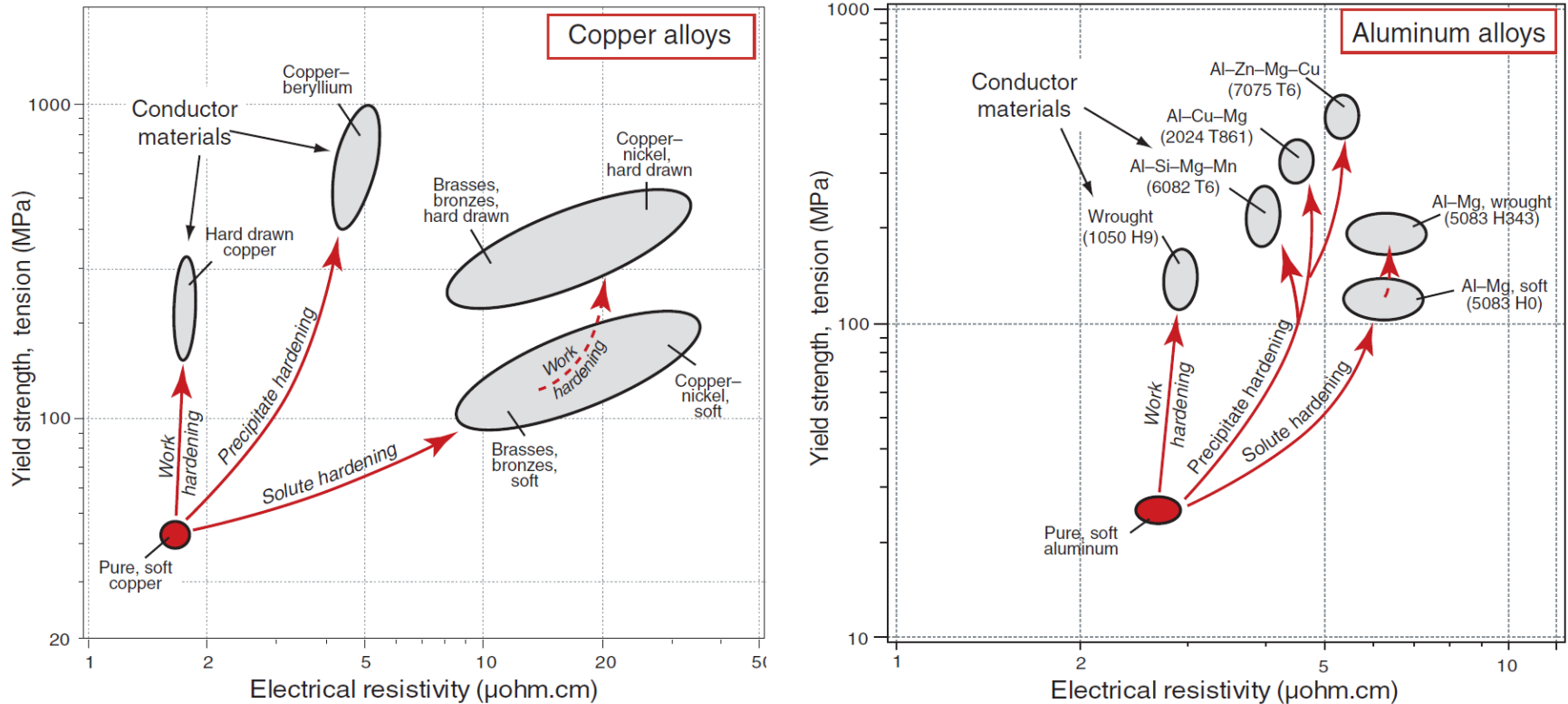


Figure 14.11 The best choice of material for a cable is one with high strength and low resistivity, but strengthening mechanisms increase resistivity. Work hardening and precipitation hardening do so less than solute hardening.

¿Quina és la probabilitat que un estat amb una energia $E = E_F + 0,1 \text{ eV}$ estiga ocupat a 200 K?

$$k_B = 1,38 \times 10^{-23} \text{ (J/K)}$$

$$f(E) = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{E - E_F}{kT}\right)}$$

$$k_B \cdot T = 1,38 \times 10^{-23} \text{ (J/K)} \cdot 200 \text{ K} = 2,76 \times 10^{-21} \text{ J} \left(\frac{1 \text{ eV}}{1,6 \times 10^{-19} \text{ J}} \right) = 0,017 \text{ eV}$$

$$f(E) = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{0,1 \text{ eV}}{0,017 \text{ eV}}\right)} = 2,7 \times 10^{-3}$$





corbisimages.com

Una rostidora amb resistència de Nicrom (Ni-Cr) consumeix 500 W a 220 V a temperatura de servei 870 °C. ¿Quants amperis consumeix?. Calcula la intensitat de corrent a la temperatura ambient(20° C). ($\rho_{0^\circ\text{C}} = 1000$, coeficient de temperatura $\alpha = 0.0004 \text{ C}^{-1}$.)

$$P = V \times I, \quad V = I R$$

$$P = I^2 \cdot R$$

a) $I = 500 \text{ W} / 220 \text{ V} = 2,27 \text{ A}$

b) $R_{870^\circ\text{C}} = 220\text{V} / 2.27 \text{ A} = 96,91 \Omega$

$$\rho_2 = \rho_1 [1 + \alpha(T_2 - T_1)]$$

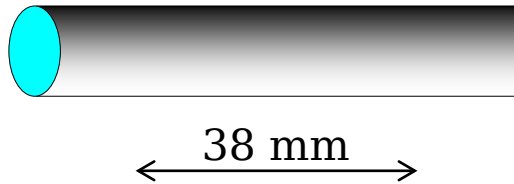
Si no considerem l'elongació per la dilatació podem considerar L i S constants. Com que $R = \rho(L/S)$ podem escriure

$$R_{20} = R_{870} [1 + \alpha(20 - 870)]$$

$$R_{20} = 63,96$$

Intensitat de corrent a T. Amb: $I = \frac{V}{R} = \frac{220}{63,96} = 3,44 \text{ A}$

Calculeu la conductivitat elèctrica d'una mostra de silici de 5 mm de diàmetre i 50 mm de longitud per la qual es fa passar un corrent de 0,1 A. Sobre aquest material es mesura el voltatge mitjançant dues sondes situades a 38 mm l'una de l'altra, i resulta de 12,5 V.



$$A = \pi \cdot r^2$$
$$A = \pi \cdot (2.5 \cdot 10^{-3})^2 = 1,963 \cdot 10^{-5} m^2$$

$$V = I \cdot R = I \cdot \rho \frac{l}{A}$$

$$12.5 = 0.1 \cdot \rho \cdot \frac{38 \cdot 10^{-3}}{1.963 \cdot 10^{-5}}$$

$$\sigma = \frac{1}{\rho} = 15,48 (\text{ohm} \cdot m)^{-1}$$

Un conductor de coure de 100 m de longitud ha de tenir com a màxim una caiguda de potencial inferior a 1,5 V quan suporta el pas d'un corrent de 2,5 A. Calculeu el diàmetre mínim que ha de tenir aquest conductor de Cu.

Dades: $\sigma_{Cu} = 6 \cdot 10^7 (\text{ohm} \cdot \text{m})^{-1}$

$$V = I \cdot R = I \cdot \frac{1}{\sigma} \cdot \frac{l}{A}$$

$$1,5 \leq 2,5 \cdot R = 2,5 \cdot \frac{1}{6 \cdot 10^7} \cdot \frac{l}{A}$$

$$A \geq 2,78 \cdot 10^{-6} \text{m}^2$$

$$r = \sqrt{\frac{A}{\pi}} = 0,94 \text{mm} \quad \text{per tant, } \Phi \geq 1,88 \text{mm}$$

Un conductor de Cu té un diàmetre de 5 mm i una longitud de 2 m. a) Calculeu-ne la resistència. b) Si la tensió entre els extrems d'aquest conductor és de 0,05 V, ¿com serà la intensitat del corrent? c) Calculeu el camp elèctric en els extrems.

Dades: $\sigma_{Cu} = 6 \cdot 10^7 (\text{ohm} \cdot \text{m})^{-1}$

$$A = \pi \cdot r^2$$

$$A = \pi \cdot (2.5 \cdot 10^{-3})^2 = 1,963 \cdot 10^{-5} \text{m}^2$$

$$\text{a) } R = \frac{1}{\sigma} \cdot \frac{l}{A} = \frac{2}{6 \times 10^7 \cdot 1,963 \times 10^{-5}} = 1.7 \times 10^{-3} \Omega$$

$$\text{b) } V = I \cdot R \rightarrow I = 0.05 / 1.7 \times 10^{-3} = 29,4 \text{A}$$

$$\text{c) } J = \sigma \cdot \varepsilon = \sigma \cdot \frac{V}{l}$$

$$= 6 \cdot 10^7 (\Omega \cdot \text{m})^{-1} \cdot 0.025 \text{Vm}^{-1} = 1,5 \cdot 10^6 \text{A/m}^2$$

Demostreu que les dues expressions següents de la llei d'Ohm són equivalents.

$$V = I \cdot R \qquad J = \sigma \cdot \varepsilon$$

Sabem que $\varepsilon = \frac{V}{l}$

I d'altra banda J és una densitat de corrent, és a dir, intensitat per unitat de superfície:

$$J = \frac{I}{A} \qquad J = \sigma \cdot \varepsilon = \sigma \cdot \frac{V}{l}$$

$$\frac{I}{A} = \sigma \cdot \frac{V}{l}$$

Reordenant termes: $V = \left(\frac{1}{\sigma} \cdot \frac{l}{A} \right) \cdot I = R \cdot I$

La conductivitat elèctrica i la mobilitat electrònica a temperatura ambient per al Cu són, respectivament, $6 \times 10^7 (\Omega\text{m})^{-1}$ i $0.003 \text{ m}^2/\text{V}\cdot\text{s}$.

a) Calculeu el nombre d'electrons lliures del Cu per metre cúbic.

b) Calculeu el nombre d'electrons lliures per àtom.

Densitat del Cu = 8,9 g/cm³. Pes atòmic = 63,54.

Càrrega del e = 1,602 x 10⁻²⁹ C

Sabem que la conductivitat dels metalls pot expressar-se com a:

$$\sigma = n \cdot q \cdot \mu$$

$$6 \cdot 10^7 (\sigma \cdot \text{m})^{-1} = n \left(\frac{1}{\text{m}^3} \right) \cdot 1.602 \cdot 10^{-29} (\text{A/s}) \cdot 0.003 (\text{m}^2/\text{v}\cdot\text{s})$$

$$n = 1,248 \cdot 10^{29} \text{ electrones}/\text{m}^3$$

Ara calcularem el nombre d'àtoms per metre cúbic:

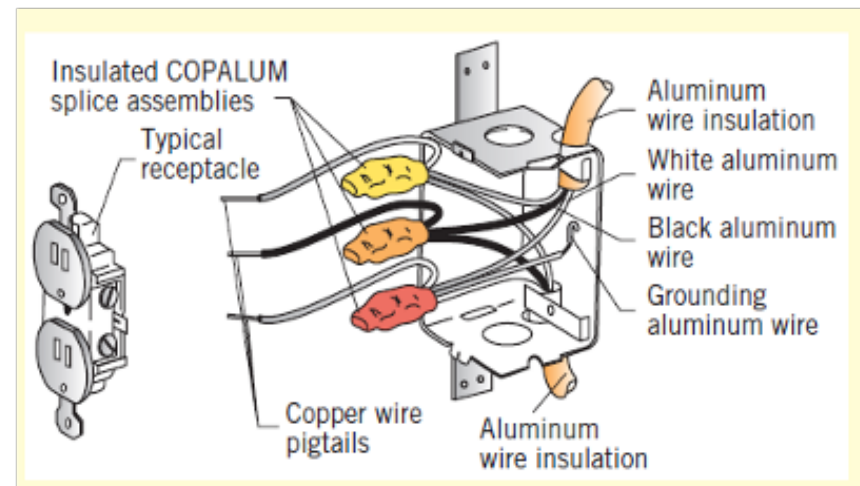
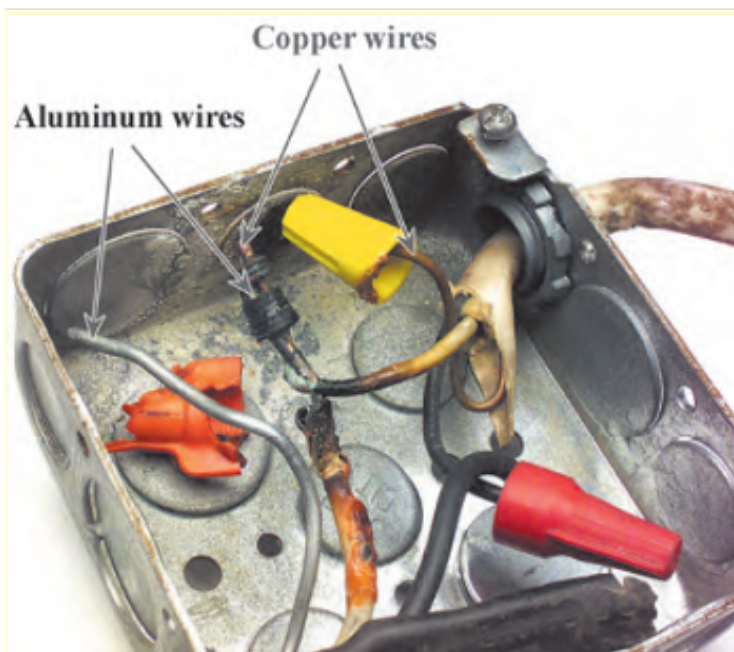
$$\text{atoms}/\text{m}^3 = 8.9 \cdot 10^6 \frac{\text{g}}{\text{m}^3} \cdot \frac{1}{63,54(\text{g}/\text{mol})} \cdot 6.023 \cdot 10^{23} (\text{at}/\text{mol}) = 8,4363 \cdot 10^{28} \text{ at}/\text{m}^3$$

$$\text{num. el}/\text{àtom} = \frac{1,248 \cdot 10^{29} \text{ el}/\text{m}^3}{8,4363 \cdot 10^{28} \text{ at}/\text{m}^3} = 1,48 (\text{el}/\text{at})$$

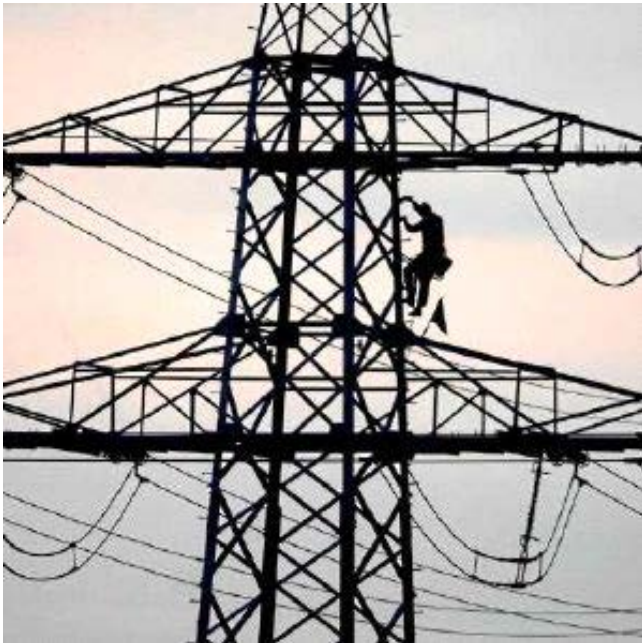
Contactes elèctrics

Table 18.2 Tabulation of Compositions, Electrical Conductivities, and Coefficients of Thermal Expansion for Aluminum and Copper Alloys Used for Electrical Wiring

Alloy Name	Alloy Designation	Composition (wt%)	Electrical Conductivity $[(\Omega\text{-m})^{-1}]$	Coefficient of Thermal Expansion $(^{\circ}\text{C})^{-1}$
Aluminum (electrical conductor grade)	1350	99.50 Al, 0.10 Si, 0.05 Cu, 0.01 Mn, 0.01 Cr, 0.05 Zn, 0.03 Ga, 0.05 B	3.57×10^7	23.8×10^{-6}
Copper (electrolytic touch pitch)	C11000	99.90 Cu, 0.04 O	5.88×10^7	17.0×10^{-6}



Per a una conducció de corrent d'alta tensió cal minimitzar el pes del cable conductor, mantenint la densitat de corrent. Seleccioneu, justificadament, el millor material entre els metalls de la següent taula.



Metal	Conductivida d ($\Omega \cdot m$) ⁻¹	Densidad (g/cm ³)
Plata	6,80E+007	10,49
Cobre	6,00E+007	8,94
Oro	4,30E+007	19,32
Aluminio	3,80E+007	2,71
Hierro	1,00E+007	7,87
Platino	9,40E+006	21,45



$$V = I \cdot R$$

$$R = \frac{1}{\sigma} \times \frac{l}{A}$$

$$R_{Cu} = R_{Al}$$

$$(\sigma \cdot A)_{Cu} = (\sigma \cdot A)_{Al}$$

$$\frac{\sigma_{Cu}}{\sigma_{Al}} = \frac{A_{Al}}{A_{Cu}} = 1,647$$

$$M_{Al} = \rho_{Al} \cdot A_{Al} \cdot l$$

$$M_{Cu} = \rho_{Cu} \cdot A_{Cu} \cdot l$$

$$\frac{M_{Al}}{M_{Cu}} = \frac{\rho_{Al}}{\rho_{Cu}} \frac{A_{Al}}{A_{Cu}}$$

$$\frac{M_{Al}}{M_{Cu}} = \frac{2,71}{8,94} 1,647 = 0,5$$

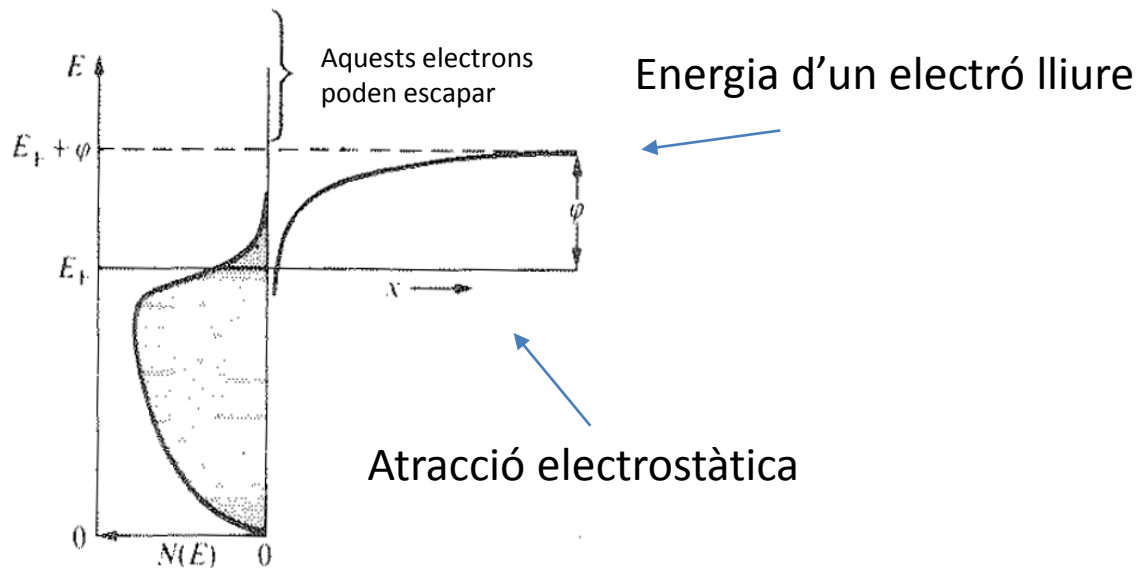
	σ ((ohm.m) ⁻¹)	ρ (g/cm ³)
Cu	$5,88 \times 10^7$	8,94
Al	$3,57 \times 10^7$	2,71

Funció de Treball

És la quantitat d'energia que hem de transmetre a un electró perquè escape de la superfície d'un metall.

El seu valor depèn de E_F i de l'electroafinitat del metall.

$$W = E_{\text{vac}} - E_F$$

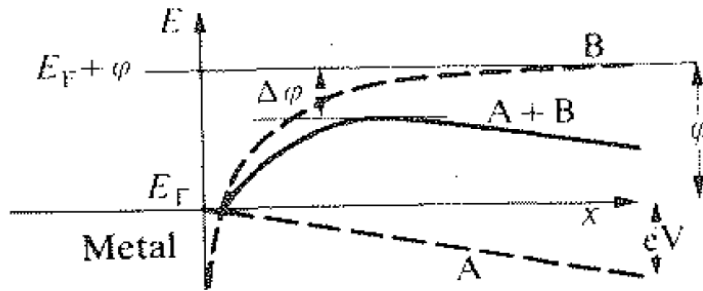


Work function of elements, in units of electron volt (eV).

Ag	4.26 – 4.74	Al	4.06 – 4.26	As	3.75
Au	5.1 – 5.47	B	~4.45	Ba	2.52 – 2.7
Be	4.98	Bi	4.31	C	~5
Ca	2.87	Cd	4.08	Ce	2.9
Co	5	Cr	4.5	Cs	2.14
Cu	4.53 – 5.10	Eu	2.5	Fe:	4.67 – 4.81
Ga	4.32	Gd	2.90	Hf	3.9
Hg	4.475	In	4.09	Ir	5.00 – 5.67
K	2.29	La	3.5	Li	2.3
Lu	~3.3	Mg	3.66	Mn	4.1
Mo	4.36 – 4.95	Na	2.36	Nb	3.95 – 4.87
Nd	3.2	Ni	5.04 – 5.35	Os	5.93
Pb	4.25	Pd	5.22 – 5.6	Pt	5.12 – 5.93
Rb	2.261	Re	4.72	Rh	4.98
Ru	4.71	Sb	4.55 – 4.7	Sc	3.5
Se	5.9	Si	4.60 – 4.85	Sm	2.7
Sn	4.42	Sr	~2.59	Ta	4.00 – 4.80
Tb	3.00	Te	4.95	Th	3.4
Ti	4.33	Tl	~3.84	U	3.63 – 3.90
V	4.3	W	4.32 – 5.22	Y	3.1
Yb	2.60 ^[11]	Zn	3.63 – 4.9	Zr	4.05

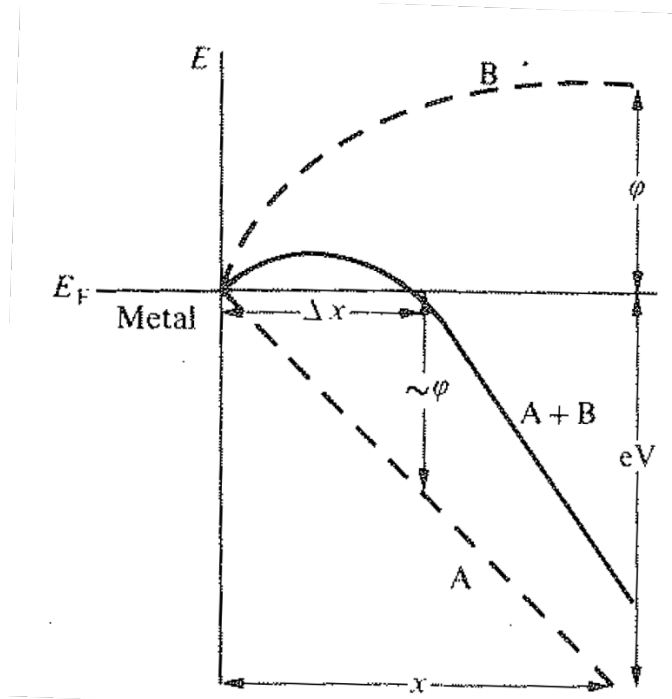
Element	eV	Element	eV	Element	eV	Element	eV	Element	eV
Ag:	4.52-4.74	Al:	4.06-4.26	As:	3.75	Au:	5.1-5.47	B:	~4.45
Ba:	2.52-2.7	Be:	4.98	Bi:	4.34	C:	~5	Ca:	2.87
Cd:	4.08	Ce:	2.9	Co:	5	Cr:	4.5	Cs:	2.14
Cu:	4.53-5.10	Eu:	2.5	Fe:	4.67-4.81	Ga:	4.32	Gd:	2.90
Hf:	3.9	Hg:	4.475	In:	4.09	Ir:	5.00-5.67	K:	2.29
La:	3.5	Li:	2.93	Lu:	~3.3	Mg:	3.66	Mn:	4.1
Mo:	4.36-4.95	Na:	2.36	Nb:	3.95-4.87	Nd:	3.2	Ni:	5.04-5.35
Os:	5.93	Pb:	4.25	Pd:	5.22-5.6	Pt:	5.12-5.93	Rb:	2.261
Re:	4.72	Rh:	4.98	Ru:	4.71	Sb:	4.55-4.7	Sc:	3.5
Se:	5.9	Si:	4.60-4.85	Sm:	2.7	Sn:	4.42	Sr:	~2.59
Ta:	4.00-4.80	Tb:	3.00	Te:	4.95	Th:	3.4	Ti:	4.33
Tl:	~3.84	U:	3.63-3.90	V:	4.3	W:	4.32-5.22	Y:	3.1
Yb:	2.60 [2]	Zn:	3.63-4.9	Zr:	4.05				

Efecte túnel

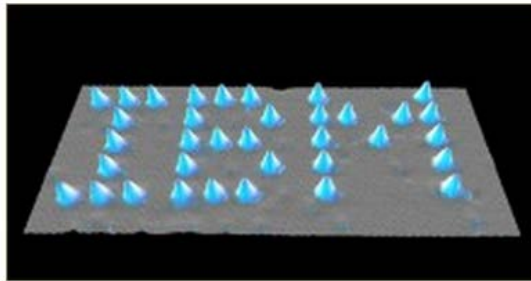
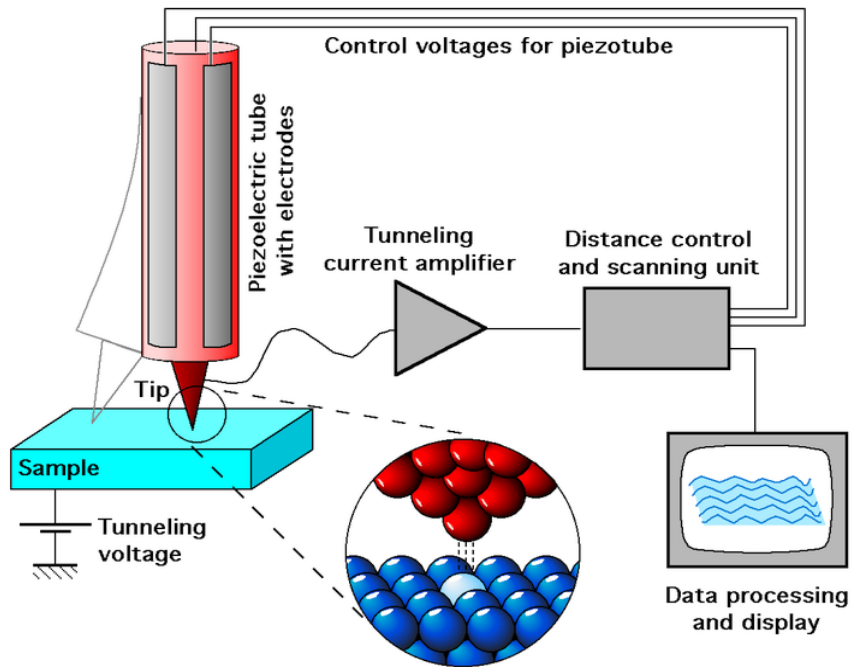


En presència d'un camp elèctric la funció de treball es redueix.

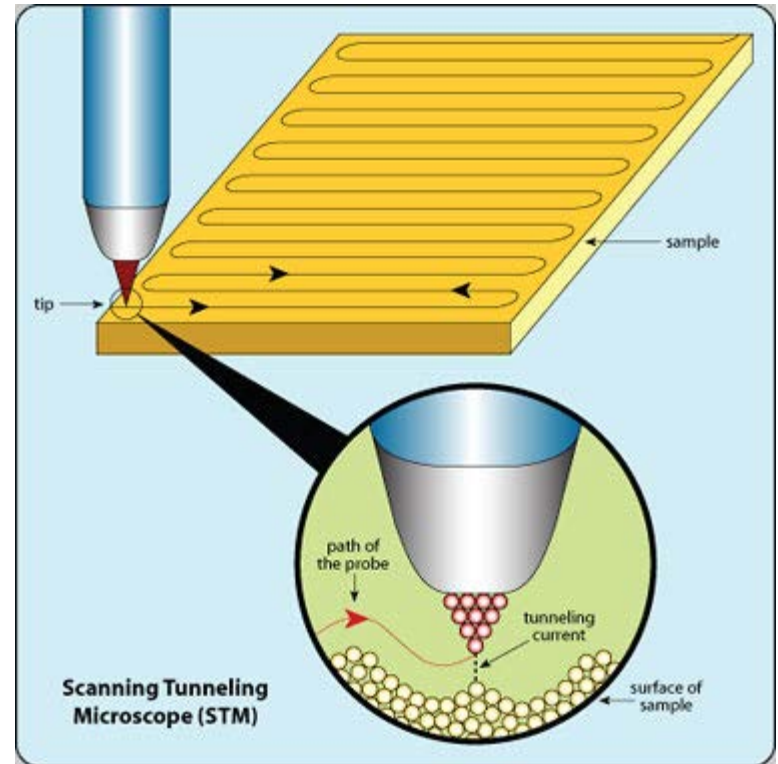
En el cas que Δx siga de l'ordre d'1 nm els electrons poden travessar la barrera de potencial (EFECTE TÚNEL).



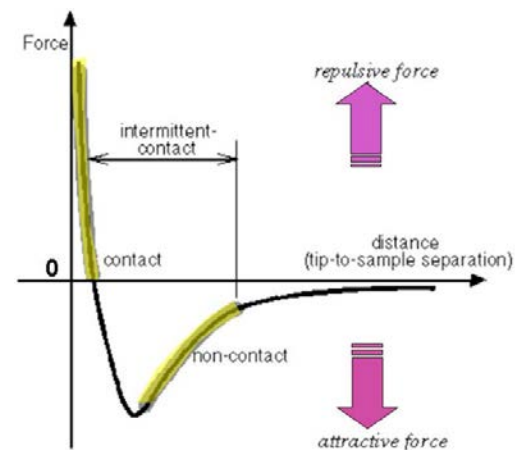
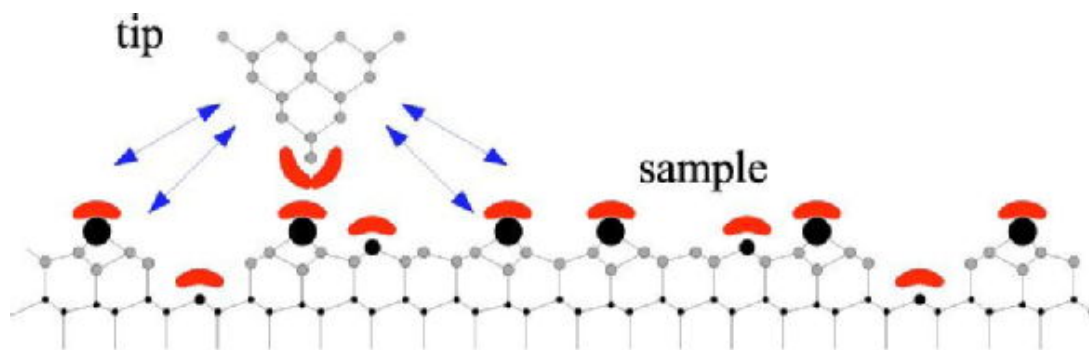
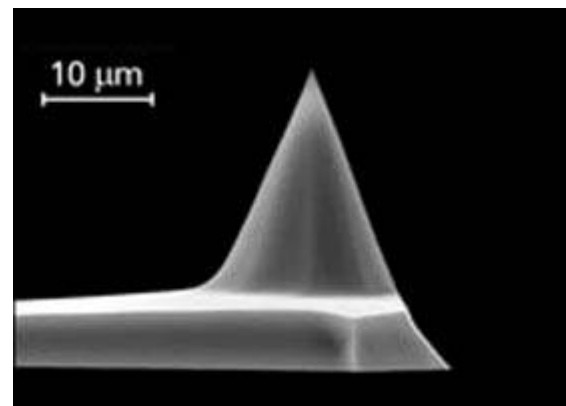
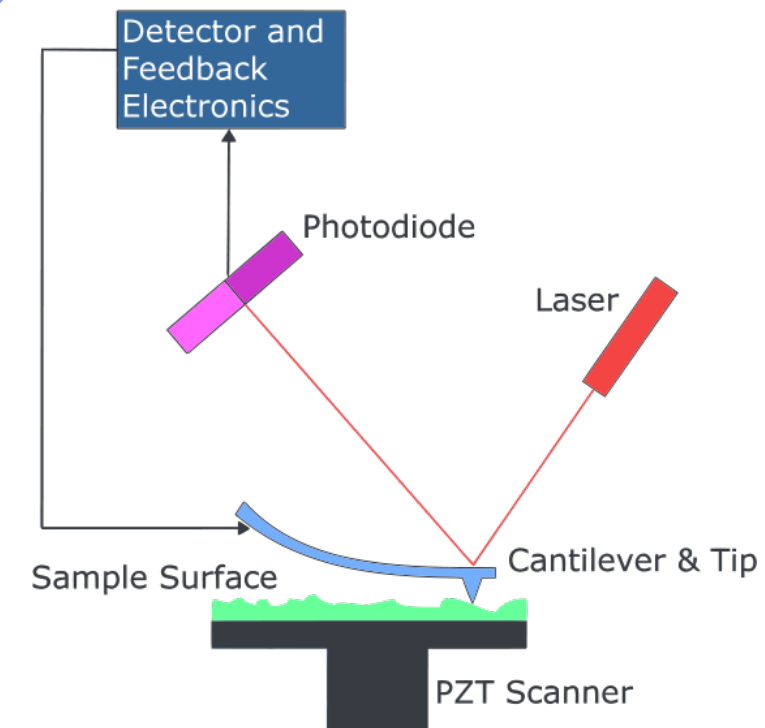
Microscopi d'efecte túnel



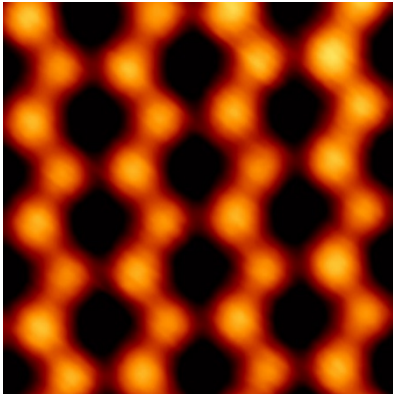
IBM in Xenon Atoms: In 1989, Eigler and Schweizer spelled "IBM" by positioning thirty-five xenon atoms on a nickel surface.



AFM



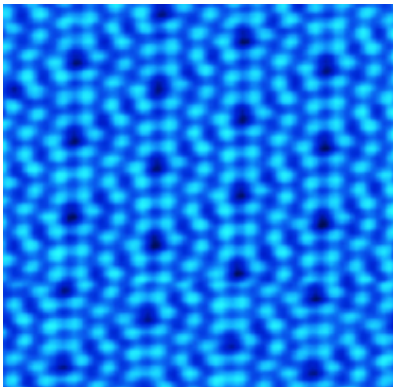
Imatges AFM



Àtoms de Si en un pla (100)

T = 63 K

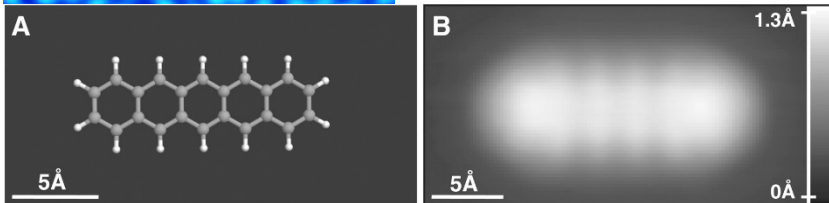
Àrea d'observació 3 x 3 nm



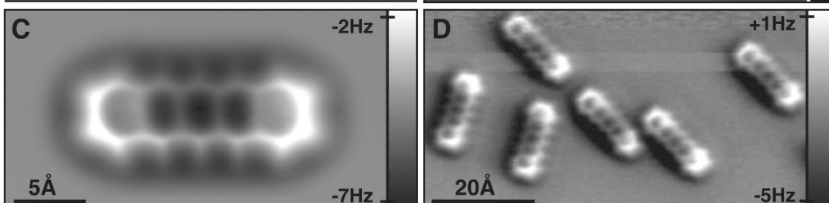
Àtoms de Si en un pla (100)

T = 4,2 K

Àrea d'observació 10 x 10 nm

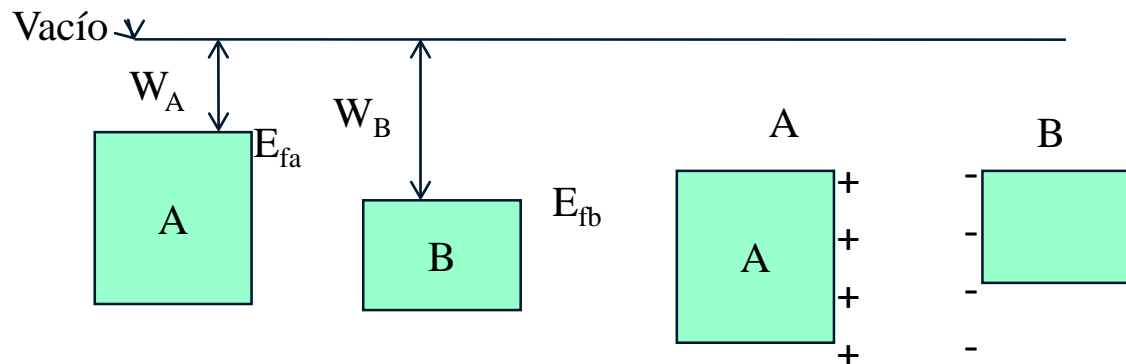
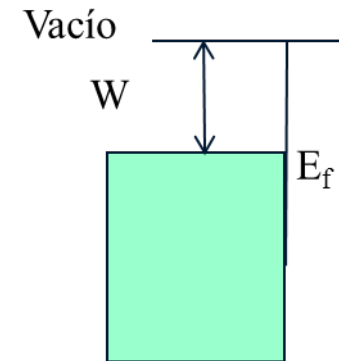


Observació directa del pentacè ($C_{22}H_{14}$)



Potencial de contacte

La “funció de treball” (W) d'un metall és la diferència total d'energia entre un electró en el buit i un electró a l'energia de Fermi en un metall.

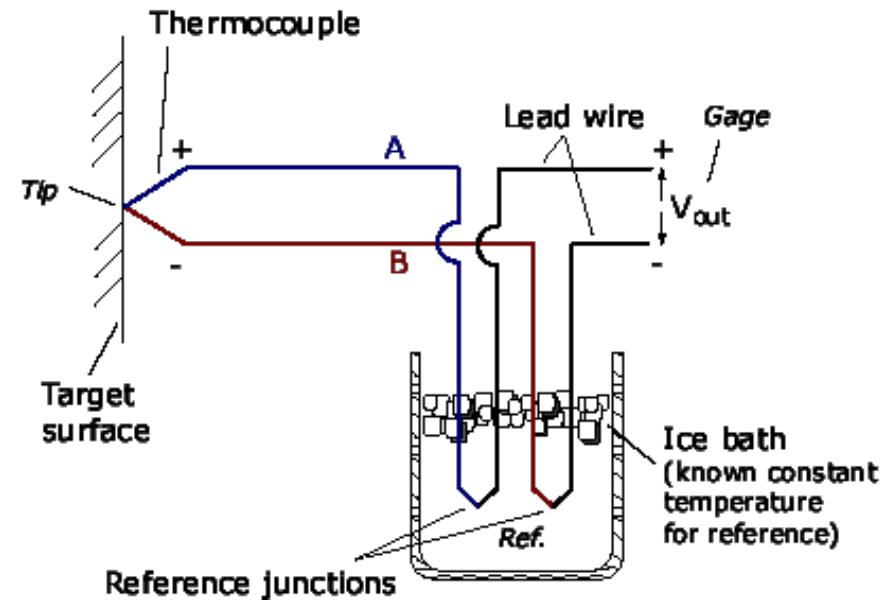
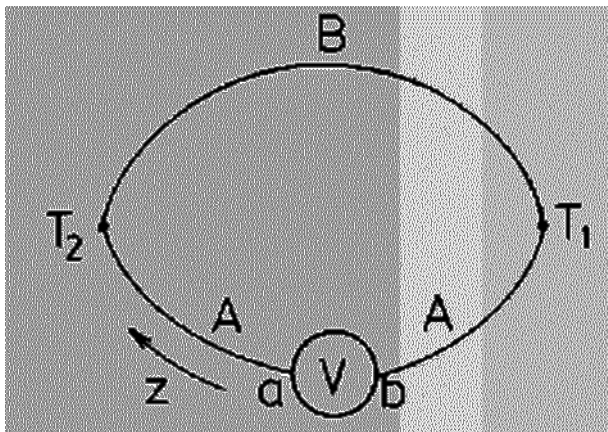


Quan dos metalls amb diferents W (o E_f) s'uneixen, les energies de Fermi s'igualen. A la superfície de contacte apareix un dipol elèctric.

El potencial de contacte es defineix com a $(E_{fA} - E_{fB})/e$.

Aquest potencial de contacte és l'origen d'algunes aplicacions tecnològicament importants: efecte termoparell.

- Termopar: efecto Seebeck



$$V_{out} = (S_A - S_B) \cdot (T_{tip} - T_{Ref})$$