

CARRERA DE DOTORADO EN CIENCIA DE MATERIALES

Curso General Obligatorio: Introducción a los materiales.

Objetivos: introducir al alumno en temas generales relacionados a la ciencia de materiales. De manera tal que el alumno cuente con las bases del estado sólido, estructuras cristalinas, termodinámica, transformaciones de fases en sólidos y el conocimiento general sobre los distintos tipos de materiales: aleaciones, materiales inorgánicos, materiales mesoporosos ordenados, polímeros y biomateriales; sus propiedades, aplicaciones y en ciertos casos la relación entre la estructura del material y sus propiedades.

El curso se encuentra dividido en 6 bloques de 5 clases cada uno y tres horas cada clase (90 h totales) de la siguiente manera: **I)** La Materia Condensada. Estructuras Cristalinas. Difracción de Rayos. Termodinámica, **II)** Metales y Aleaciones, **III)** Materiales Inorgánicos, **IV)** Materiales Mesoporosos Ordenados, **V)** Materiales Poliméricos, **VI)** Biomateriales.

Bloques I y II:

A. La materia condensada. Sólidos amorfos y cristalinos. Tipos de enlaces. Propiedades de los sólidos dependientes del tipo de potencial de interacción.

La materia condensada. Enlaces atómicos. Tipos de enlaces. Enlaces primarios. Enlace iónico, covalente y metálico. Sólidos amorfos y cristalinos. Ejemplos de cristales iónicos, cristales covalentes y cristales metálicos. Enlaces secundarios. Interacción de Van der Waals. Enlace puente Hidrógeno. Enlaces mixtos. La molécula de polímero, enlace y estructura. Potenciales de interacción de pares. Propiedades de los sólidos dependientes del tipo de potencial de interacción: temperatura de fusión, módulo elástico y coeficiente de dilatación térmica

B. Estructuras cristalinas. Celda unitaria. Redes de Bravais. Grupos Espaciales. Modelo de esferas rígidas. Principales estructuras cristalinas metálicas. Índices de Miller. Número de coordinación. Sitios intersticiales. Alotropía o polimorfismo. Compuestos inorgánicos. Familias estructurales. Análisis de estructuras cristalinas. Difracción de rayos X de neutrones y de electrones. Sólidos amorfos y cristalinos. Cristales iónicos, cristales covalentes y cristales metálicos. Redes espaciales. Celda

unitaria. Celda Primitiva. Redes de Bravais. Principales estructuras cristalinas metálicas. Cristales cúbicos: simples (SC), centrados en las caras (FCC), centrados en el cuerpo (BCC). Estructura Hexagonal (HCP). Otras estructuras cristalinas. Índices de Miller. Índices de planos y direcciones cristalográficas en sistemas cúbicos y hexagonales. Modelo de esferas rígidas. Densidad de distintas estructuras cristalinas. Número de coordinación. Sitios intersticiales, tamaños. Sitios intersticiales en diferentes estructuras. Alotropía o polimorfismo.

C. Difracción de rayos X. Análisis de estructuras cristalinas. Rayos X. Difracción de rayos X. Difracción por un cristal. Condiciones de difracción. Ley de Bragg. Métodos experimentales de difracción. Factor de estructura.

D. Termodinámica. Primera y Segunda Ley de la Termodinámica. Energía Libre de Gibbs. Tercera Ley de la Termodinámica. Soluciones. Equilibrio Entre Fases. Potencial Químico. Diagramas de Fases. La Primera Ley. Cálculo de Trabajo. La función entalpía y capacidad calorífica. Calores de formación. Calores de reacción. Definición de entropía. Entropía en transiciones de fase isotérmicas. Cálculo de entropía cuando la temperatura cambia. Cambio de entropía en procesos irreversibles. La función energía libre. Tercera ley de la termodinámica. Aplicaciones de la tercera ley. Cantidades molares parciales. Algunas relaciones entre cantidades molares parciales. Energía libre de formación de una solución. Solución ideal. Solución diluida no ideal. Potencial químico. Solubilidad de un componente en otra fase. Energía libre versus composición cuando los componentes tienen la misma estructura. Energía libre versus composición cuando los componentes tienen distinta estructura. Líneas líquidas y sólidas para soluciones ideales. Diagramas de fases binarios y ternarios.

E. Defectos en cristales: puntuales, lineales, superficiales, volumétricos
Defectos puntuales en cristales. Defectos puntuales simples: vacancias, intersticiales e impurezas. Defectos de Frenkel y Shottky. Impurezas sustitucionales

e intersticiales. Energía libre de formación de defectos puntuales. Concentración de equilibrio de defectos puntuales. Defectos lineales en cristales. Dislocaciones. Dislocaciones de borde, de hélice y mixtas. Dislocaciones extendidas. Propiedades de las dislocaciones. Dislocaciones en cristales iónicos. Movimiento de dislocaciones. Trepado y deslizamiento cruzado. Interacción entre dislocaciones. Jogs y kinks. Multiplicación de dislocaciones. Interacción entre dislocaciones y defectos puntuales.

F. Difusión. Naturaleza de la difusión. Mecanismos de difusión atómica en sólidos. El mecanismo de vacancias. Energía libre de formación y migración de vacancias. Autodifusión y difusión de soluto en aleaciones diluidas y concentradas. Efecto Kirkendall. Primera ley de Fick. Segunda ley de Fick. La ecuación de difusión. Difusión en estado estacionario.

G. Transformaciones de Fase. Nucleación. Solidificación. Transformaciones de fase sólido-sólido. Transformaciones controladas por difusión. Transformación martensítica. Diagramas de fases metaestables. Transformaciones Estructurales. Transformaciones de fase. Fuerzas impulsoras. Transformaciones difusivas y de desplazamiento. Transformaciones controladas por difusión en volumen y por difusión en la interfaz. Nucleación homogénea y crecimiento de una segunda fase. Nucleación heterogénea. Solidificación de materiales puros y de aleaciones. Cinética de la interfaz, redistribución de soluto frente a una interfaz plana. Morfologías de la interfaz sólido líquido. Crecimiento dendrítico. Solidificación unidireccional. Cinética de transformaciones de fase difusivas. Ecuación de Avrami. Diagramas TTT. Transformación martensítica. Diagramas de fases metaestables. Cinética de precipitación de fases metaestables.

H. Propiedades mecánicas. Elasticidad. Plasticidad. Fractura. Creep. Fatiga. Elasticidad y anelasticidad. Fluencia y plasticidad. El ensayo tensil. Fractura dúctil. Fractura frágil. Superficies de fractura. Creep. Estadios de creep. Creep secundario.

Falla por creep. Fatiga. Falla por fatiga. Ensayos mecánicos. Micromecanismos de deformación.

Bloque III: Materiales Inorgánicos.

A. Tipos de enlace: Sólidos covalentes y sólidos iónicos. Compuestos de coordinación. Estructura electrónica de los complejos de metales de transición: teorías del campo cristalino (TCC) y del campo ligando (TCL). Propiedades magnéticas y teoría del campo cristalino. Complejos octaédricos con distorsión cuadrada o tetragonal. Efecto Jahn-Teller. Efectos estructurales y termodinámicos de las separaciones producidas por el campo cristalino: Energía de hidratación, energía de complejación y energía reticular. Teoría de los orbitales moleculares (TOM). Complejos sin enlaces π y con enlaces π . Complejos cuadrados de iones d^8 . Comparación entre las teorías TOM Y TCC.

B. Descripción de estructuras cristalinas de compuestos inorgánicos. Estructuras de empaquetamiento compacto. Empaquetamiento cúbico compacto y hexagonal compacto. Materiales inorgánicos que pueden ser descritos como estructuras de empaquetamiento compacto. Sitios intersticiales tetraédricos y octaédricos. Estructuras de compuestos binarios y ternarios descritas en función de empaquetamientos compactos y sitios intersticiales: sal de roca (NaCl), blenda de zinc (ZnS), antifluorita (CaF_2), wurtzita (ZnS), arseniuro de níquel ($NiAs$), cloruro de cesio (CsCl), rutilo (TiO_2), CdI_2 , $CdCl_2$, Cs_2O , perovskita (ABO_3) y silicatos. Estructura de perovskita y su relación con los cupratos superconductores de alta T_c . Descripción de estructuras como poliedros encadenados.

C. Factores que afectan las estructuras cristalinas. Fórmula general, valencia y números de coordinación. Tamaños atómicos e iónicos. Estructuras iónicas: principios generales. Regla de la valencia electrostática de Pauling. Regla de la relación de radios. Relación de radios de frontera y estructuras distorsionadas. Energía de la red cristalina. Ciclo de Born-Haber y cálculos termoquímicos. Valencia

y longitud de enlace: regla de la suma de valencia. Efecto de electrones no-enlazantes. Efecto de electrones d: distorsión de Jahn-Teller, coordinación plana-cuadrada y coordinación tetraédrica. Efecto de par no-enlazante.

D. El enlace químico en Sólidos Inorgánicos. Estructura de bandas. Aislantes, semiconductores y conductores. Semiconductores intrínsecos y extrínsecos. Semiconductores tipo n y p. Semiconductores de valencia controlada. Materiales dieléctricos. Ferroelectricidad, piroelectricidad y piezoelectricidad. Comportamiento de sustancias en un campo magnético. Efecto de la temperatura: leyes de Curie y Curie-Weiss. Paramagnetismo. Cálculo de momentos magnéticos de iones de metales de transición. Mecanismos de ordenamiento ferro- y antiferromagnético. Superintercambio. Ferromagnetismo y antiferromagnetismo. Ciclos de histéresis.

E. Ejemplos de materiales magnéticos: Óxidos de metales de transición, espinelas, granates y perovskitas. Aplicaciones: Materiales superconductores, magnetoresistentes, ferroeléctricos, magnetoeléctricos. Materiales laminares. Nanomateriales y reactividad superficial.

Bloque IV: Materiales Mesoporosos Ordenados.

A. INTRODUCCIÓN AL ESTUDIO DE LOS MATERIALES POROSOS.

Aspectos generales. Clasificación y generalidades de los materiales porosos. Estructuras macro, meso y microporosas. Química del silicio. Propiedades del enlace Si-O y estructura de silicatos. Tipos de silicatos. Química del carbono. Estructuras y formas del carbono. Precursores de materiales de carbono.

B. MATERIALES MICROPOROSOS.

Estructura. Materiales microporosos tipo zeolitas. Sustitución de Al por Si. Cavidades, canales y ventanas. Zeolitas naturales y sintéticas. Clasificación

estructural. Sustitución de Al y/o Si por otros elementos. Síntesis. Síntesis hidrotérmica. Aspectos generales y principales variables. Química de los silicatos en disolución acuosa. Efecto de los aditivos orgánicos en la síntesis. Efecto "template". Hidrofobicidad. Caracterización fisicoquímica de los materiales microporosos. Aplicaciones de los materiales microporosos.

C. MATERIALES MESOPOROSOS ORGANIZADOS.

Introducción. Aspectos generales. Mecanismos de síntesis de materiales mesoporosos. ordenados. Surfactantes. Condiciones de síntesis. Estructuras mesoporosas silíceas. Estructuras mesoporosas no silíceas. Estructuras mesoporosas funcionalizadas. Caracterización fisicoquímica de los materiales mesoporosos. Aplicaciones de los materiales mesoporosos.

Bloque V: Materiales poliméricos.

A. Conceptos generales. Diferencias entre moléculas de bajo y de elevado peso molecular. Características fundamentales de polímeros. Distintos tipos de polímeros. Clasificación. Estructuras. Síntesis de polímeros. Reacciones en etapas, reacciones por adición, polimerización Ziegler-Natta, polimerización por apertura de anillo. Polimerizaciones aniónicas, catiónicas y radicalarias. Polimerización en masa, en solución, por suspensión y en emulsión. Reacciones de co-polimerización. Reactividades relativas.

B. Polímeros solubles. Fraccionamiento y distribución macromolecular. Determinación de pesos moleculares. Polímeros insolubles. Polímeros entrecruzados: diferentes tipos de entrecruzamientos. Reacciones de entrecruzamiento. Purificación, métodos de identificación y caracterización de polímeros: espectroscópicos, microscópicos, mecánicos, ensayos físicos y químicos. Estudio de grupos funcionales. Comportamiento térmico de los polímeros.

Temperatura de transición vítrea. Temperatura de fusión. Estados amorfos y cristalinos. Polímeros termoplásticos y termoestables.

C. Geles químicos. Geles físicos. Preparación; Características y propiedades de geles. Hidrogeles y Nanogeles. Aplicaciones. Diseño molecular y síntesis de soportes porosos: estructura; propiedades físico-químicas. Redes poliméricas interpenetradas. Polímeros impresos. Reactivos y catalizadores soportados sobre polímeros. Materiales nanoestructurados. Síntesis. Nanoestructuras obtenidas mediante autoensamblado. Tipos de nanopartículas. Caracterización. Aplicaciones.

D. Modificación superficial de polímeros; Polímeros funcionalizados; Métodos de modificación superficial, Reacciones de Injerto; Análisis de superficies modificadas; Ejemplos. Aplicaciones. Métodos de procesamiento de polímeros: moldeo, extrusión, hilado, vulcanización, rellenos, plastificantes y aditivos. Propiedades de los polímeros comerciales. Relación Estructura-Propiedad.

E. Cristales líquidos: Clasificación estructural. Mesomorfismo termotrópico y liotrópico. Propiedades ópticas. Parámetro de orden. Sistemas de capas: capas auto-ensambladas, Tensión superficial, monocapas de Gibbs y de Langmuir, filmes de Langmuir-Blodgett. Bicapas, multicapas, biomembranas, fases micelares, cúbicas y hexagonales.

VI) Biomateriales.

A. Introducción. Conceptos, características, clasificación de acuerdo al tipo de material y de la aplicación. Estado del arte. Investigación y desarrollo de biomateriales. Biocompatibilidad: concepto, evaluación de interacción biomaterial-sistema biológico mediante ensayos in vitro e in vivo (biología de la respuesta del huésped, inmunología, toxicología y tecnología médica)

B. Biomateriales metálicos y sus aleaciones. Análisis y modificación de superficies metálicas. Estructura en distintos niveles y propiedades. Degradación de materiales metálicos. Corrosión. Nanopartículas metálicas. Síntesis, caracterización, toxicidad. Efecto de la esterilización sobre los biomateriales metálicos. Aplicaciones de los biomateriales metálicos (vectorización de drogas y genes, diagnóstico de cáncer y terapia, dispositivos implantables y bionanotecnología).

C. Biomateriales cerámicos. Clasificación. Técnicas espectroscópicas y microscópicas de caracterización. Recubrimientos cerámicos. Bioactividad. Interacción con sistemas biológicos. Adhesión e integración con los tejidos. Efecto de la esterilización sobre los biomateriales cerámicos. Aplicaciones de los biomateriales cerámicos (vectorización de drogas y genes, diagnóstico de cáncer y terapia, dispositivos implantables y bionanotecnología, bioimpresión 3D, Ingeniería de tejidos).

D. Biomateriales compuestos. Efecto de la esterilización sobre los biomateriales compuestos. Aplicaciones de los biomateriales compuestos (vectorización de drogas y genes, diagnóstico de cáncer y terapia, dispositivos implantables y bionanotecnología, bioimpresión 3D, Ingeniería de tejidos).

E. Materiales de origen natural. Obtención de materiales a partir de biomasa lignocelulósica y no-lignocelulósica. Diferentes técnicas de transformación de biomasa para la obtención de biocarbón y biosílica. Aplicación de materiales carbonosos y silíceos, o compósitos de éstos, en el área agronómica, energética y alimentos. Relación estructura-aplicación de los diferentes materiales. Utilización de residuos de la industria agroalimentaria para el desarrollo de biomateriales, Desarrollo sustentable a partir de la utilización de subproductos o residuos de industrias agroalimentarias, Utilización de proteínas y polisacáridos extraídos de residuos / sub-productos agroalimentarios para la obtención de películas biodegradables, Utilización de residuos / subproductos para la obtención de

materiales de refuerzo, Compuestos activos extraídos de residuos para el desarrollo de envases activos e inteligentes