

CARRERA DE DOCTORADO EN CIENCIA DE MATERIALES

Curso General Obligatorio: Introducción a los Materiales

AÑO 2024

Objetivos: Introducir al alumno en temas generales relacionados a la Ciencia de Materiales, de manera tal que el alumno cuente con conocimientos básicos 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. Enlaces atómicos. Tipos de enlaces. Enlaces primarios. Enlace iónico, covalente y metálico. Enlaces secundarios.

Interacción de Van der Waals. Enlace puente Hidrógeno. Enlaces mixtos. 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. Cristales iónicos, cristales covalentes y cristales metálicos.

B. Estructuras cristalinas

Cristales. Redes espaciales. Celda unitaria. Celda Primitiva. Redes de Bravais. Grupos Espaciales. Modelo de esferas rígidas. 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.

C. Difracción por un cristal

Difracción por un cristal. Condiciones de difracción. Ley de Bragg. Factor de estructura. Difracción de rayos X, de neutrones y de electrones. Análisis de estructuras cristalinas. Difracción de rayos X. Métodos experimentales de análisis de estructuras cristalinas mediante difracción de Rayos X.

D. Termodinámica

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

Defectos 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

Fuerzas impulsoras. Clasificación: Transformaciones difusivas y de desplazamiento. Nucleación homogénea y crecimiento de una segunda fase. Nucleación. Nucleación heterogénea. Solidificación de materiales puros y de aleaciones. Cinética de la interfaz, redistribución de soluto frente a una interfaz plana. Morfologías del 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

El ensayo de tracción. Ensayo de *Creep*. Ensayo de Fatiga. Elasticidad: Elasticidad lineal de sólidos isotrópicos. Módulos elásticos. Plasticidad: Fluencia y deformación plástica. Fractura: Fractura frágil y dúctil. Superficies de fractura. *Creep*: Estadios de *creep*. *Creep* secundario. *Creep* de estado estacionario. Falla por *creep*. Fatiga: Falla por fatiga. Mapas de Micromecanismos de deformación. Mapas de Micromecanismos de fractura.

DOCENTES:

-Dr. Luis Fabietti (Profesor Consulto - Facultad de Matemática, Astronomía, Física y Computación (FAMAF) - Universidad Nacional de Córdoba (UNC); IFEG - CONICET)
-Dra. Silvia Elena Urreta (Profesora Titular - FAMAF - UNC)
-Dr. Carlos Di Prinzio (Profesor Titular Interino - FAMAF - UNC; IFEG - CONICET)

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 $d8$. 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 descriptos como estructuras de empaquetamiento compacto. Sitios intersticiales tetraédricos y octaédricos. Estructuras de compuestos binarios y ternarios descriptas en función de empaquetamientos compactos y sitios intersticiales: sal de roca (NaCl), blenda de zinc (ZnS), antifluorita (Na₂O), wurtzita (ZnS), arseniuro de níquel (NiAs), rutilo (TiO₂), CdI₂, CdCl₂, perovskita (ABO₃). 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 relación de radios. Relación de radios de frontera y estructuras distorsionadas.

Energía de la red cristalina. Ciclo de Born-Haber y cálculos termoquímicos. Efecto de electrones no-enlazantes. Efecto de electrones d: distorsión de Jahn-Teller, coordinación plana-cuadrada y coordinación tetraédrica.

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.

DOCENTE:

-Dr. Raúl E. Carbonio (Profesor Titular Plenario DE. Departamento de Físicoquímica, Facultad de Ciencias Químicas (FCQ), UNC, INFIQC - CONICET)

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. Materiales reticulares cristalinos tales como entramados metal-orgánicos (MOFs) y covalentes orgánicos (COFs). Variedad de unidades constructoras. Porosidad permanente y diseño de afinidad y geometría de poro.

B. Materiales microporosos y materiales reticulares porosos

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 hidrotérmica. Aspectos generales y principales variables. Efecto de los aditivos orgánicos en la síntesis. Efecto "template". Hidrofobicidad.

Introducción. Diseño y síntesis de MOFs y COFs. Unidades constructoras. Funcionalización pre- y post-sintética. Porosidad Permanente. Caracterización fisicoquímica.

Caracterización fisicoquímica y aplicaciones de los materiales micro- y mesoporosos.

C. Materiales mesoporosos organizados

Introducción. Mecanismos de síntesis de materiales mesoporosos ordenados. Surfactantes. Estructuras mesoporosas silíceas y no silíceas. Estructuras mesoporosas funcionalizadas. Caracterización fisicoquímica de los materiales mesoporosos. Aplicaciones de los materiales mesoporosos. Concepto de zeolitas jerarquizadas. Métodos de jerarquización. Plantillas mesoporosas empleadas para la jerarquización en zeolitas. Caracterización fisicoquímica de zeolitas jerarquizadas. Aplicaciones de las zeolitas jerarquizadas.

DOCENTES:

-Dra. Candelaria Leal Marchena (Investigador Adjunto CONICET, CITEQ (Centro de Investigación y Tecnología Química). Jefa de Trabajos Prácticos (Concursado) –Universidad Tecnológica Nacional (UTN) - Facultad Regional Córdoba)

-Dra. Carla Fermanelli (Becaria Posdoctoral CONICET, CITEQ (Centro de Investigación y Tecnología Química). Auxiliar de Jefe de Trabajos Prácticos de Primera Interino. UTN-Facultad Regional Córdoba)

-Dra. Luciana Bonetto (Becaria Posdoctoral CONICET, CITEQ (Centro de Investigación y Tecnología Química). Auxiliar de Jefe de Trabajos Prácticos de Primera Interino. UTN, Facultad Regional Córdoba)

-Dr. Alejandro M. Fracaroli (Profesor Adjunto Interino, Departamento de Química Orgánica, (DQO), FCQ, UNC; INFIQC – CONICET)

Bloque V: Materiales poliméricos

A. Conceptos generales

Diferencias entre moléculas de bajo y de elevado peso molecular. Características fundamentales de los 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/insolubles; Estudios de caracterización

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. Distintos tipos de materiales poliméricos

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 (IPN). 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 procesado 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.

DOCENTES:

- Dra. Cecilia I. Alvarez Igarzabal (Profesora Titular, DQO, FCQ, UNC; IPQA - CONICET)
- Dra. Marisa Martinelli (Profesora Asociada Interina, DQO, FCQ, UNC; IPQA - CONICET)
- Dra. Miriam Strumia (Profesora Emérita, DQO, FCQ, UNC; IPQA - CONICET)
- Dr. Cesar G. Gomez (Profesor Asociado Interino, DQO, FCQ, UNC; IPQA - CONICET)
- Dr. Facundo Mattea (Profesor Adjunto, DQO, FCQ, UNC; IPQA - CONICET)
- Dr. Marcelo R. Romero (Profesor Adjunto Interino, DQO, FCQ, UNC; IPQA - CONICET)
- Dr. Rafael G. Oliveira (Profesor Asociado Interino, Departamento de Química Biológica Ranwel Caputto, FCQ, UNC; CIQUIBIC - CONICET)
- Dra. Micaela Macchione (DQO, FCQ, UNC; CIT - CONICET)

Bloque 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. Nuevas estrategias de síntesis de biomateriales bioinspirados (biomineralización). 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.

DOCENTES:

- Dra. Laura Valenti (Profesora Asistente (DE), Departamento de Fisicoquímica, FCQ, UNC. INFIQC - CONICET).

- Dr. Ricardo Rojas (Profesor Adjunto (DE), Departamento de Fisicoquímica, FCQ, UNC. INFIQC - CONICET).
- Dra. Cecilia Vasti (Profesora Asistente (DS), Departamento de Fisicoquímica, FCQ, UNC. INFIQC - CONICET).
- Dr. Agustín González (Profesor Asistente - DQO, FCQ, UNC; IPQA - CONICET)
- Dra. Laura Moyano (Profesora Titular - DQO, FCQ, UNC; INFIQC - CONICET)