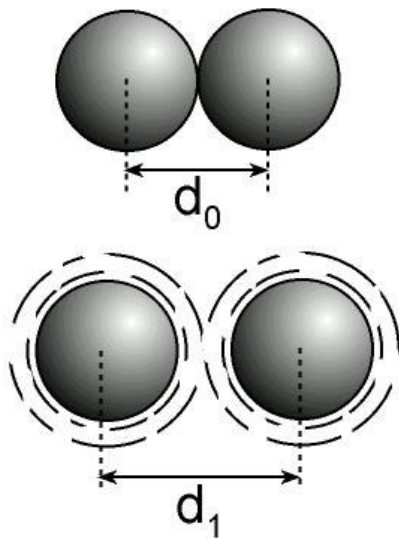


DILATACIÓN TÉRMICA

Cuando la temperatura de un cristal varía, se produce un cambio en sus dimensiones (dilata o contrae), y a menudo deforma, que se conoce como dilatación térmica. Cuando se recupera la temperatura inicial, se recuperan las dimensiones y la forma, y por tanto, el fenómeno es reversible.



Un incremento de temperatura implica, normalmente, un aumento de las distancias interatómicas (y por tanto, una dilatación) debido al incremento de la vibración térmica de cada uno de los átomos. Si imaginamos un sistema sencillo formado por dos átomos enlazados, a 0°K el sistema es estático, no hay vibración térmica y los centros de los átomos se encuentran a una distancia determinada d_0 .

Al aumentar la temperatura, los átomos vibran alrededor de posiciones de equilibrio, y por tanto, la distancia promedio entre los dos centros (d_1) es mayor y el sistema dilata. En la figura, para simplificación se ha representado una vibración esférica alrededor del centro, por bien que en realidad no tiene esta forma). Intuitivamente, es fácil imaginar que a mayor temperatura, más amplia es la vibración, y más grande la distancia entre los átomos, con el límite de estabilidad del sistema (transformación o fusión, en el caso de los cristales).

En los cristales, la situación es más compleja porque el sistema es tridimensional, con enlaces de diferentes energías, y existen interacciones entre los átomos, y por tanto, el aumento de temperatura no siempre implica un aumento de las distancias, si no que, a veces, hay contracción.

Hasta en cristales formados por un solo tipo de átomos, a menudo los enlaces en diversas direcciones son diferentes (este es el caso del grafito o de los polimorfos del azufre, por ejemplo), y por tanto, es de esperar comportamientos diferentes en las diferentes direcciones. Esto lleva a

suponer que el fenómeno puede ser, frecuentemente, anisotrópico.

Siendo la dilatación térmica anisotrópica, las diferentes variaciones de dimensiones en las diversas direcciones puede causar la deformación de los poliedros de coordinación y la variación de las dimensiones de la celda fundamental. De hecho, estas variaciones son del orden de $10^{-5} \text{A}^\circ\text{C}$.

Dilatación de un cuerpo policristalino

En un sólido policristalino la dilatación térmica será homogénea al aumentar la temperatura, por tanto una línea de longitud l se expande δl para un cierto incremento de T , por tanto $\delta l/l$ es independientemente de la longitud inicial l .

Por tanto, a una temperatura $T^\circ\text{C}$, una longitud l en cualquier dirección, pasa a $(l+\delta l)$ a $(T+1)^\circ\text{C}$. Esto permite definir una constante (*coeficiente de dilatación lineal*) que se expresa de la siguiente manera:

$$\alpha = \frac{\delta l}{l}, \text{ y por tanto } \delta l = l\alpha$$

donde α es el cambio de longitud por unidad de longitud, por grado centígrado.

Para una sustancia homogénea e isotrópica, el coeficiente de dilatación térmica es independiente de la dirección, y por tanto cualquier distancia l se transforma en $l(1+\alpha)$ al aumentar 1°C la temperatura.

Si en el rango de temperatura considerado α es constante, el incremento de una longitud l al aumentar $t^\circ\text{C}$ será $l\alpha t$. No obstante, en la mayoría de las sustancias α varía con la temperatura, y solo se puede considerar constante para intervalos limitados, por tanto el incremento de l entre t_1 y t_2 vale

$$\delta l = l \int_{t_1}^{t_2} \alpha_t dt$$

Si el cuerpo policristalino tiene un volumen V y se incrementan 1°C la temperatura, el incremento de volumen es

$$\delta V = \alpha_v V$$

donde α_v es el coeficiente de dilatación volumétrica.

Supongamos que el cuerpo sea un cubo de arista l , y por tanto $V=l^3$. Se puede escribir que

$$V + \delta V = (l + \delta l)^3$$

y tal como se ha visto

$$V(1 + \alpha_v) = l^3(1 + \alpha)^3$$

por tanto

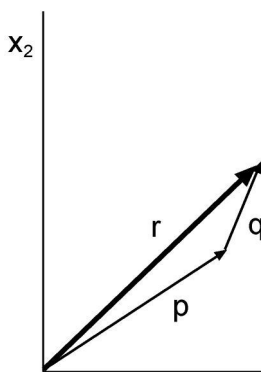
$$\alpha_v = (1 + \alpha)^3 - 1$$

$$\alpha_v = (1 + 3\alpha + 3\alpha^2 + \alpha^3) - 1 \approx 3\alpha$$

porque las segunda y tercera potencia de α se pueden despreciar al ser valores extraordinariamente pequeños.

Dilatación de un cristal

La dilatación térmica de los cristales es un fenómeno homogéneo, pero no necesariamente isotrópico, la cual cosa quiere decir que la variación de dimensiones no será idéntica en todas las direcciones. En un cristal isotrópico, un vector \mathbf{p} se dilata \mathbf{q} en la su misma dirección, de manera que la longitud final es



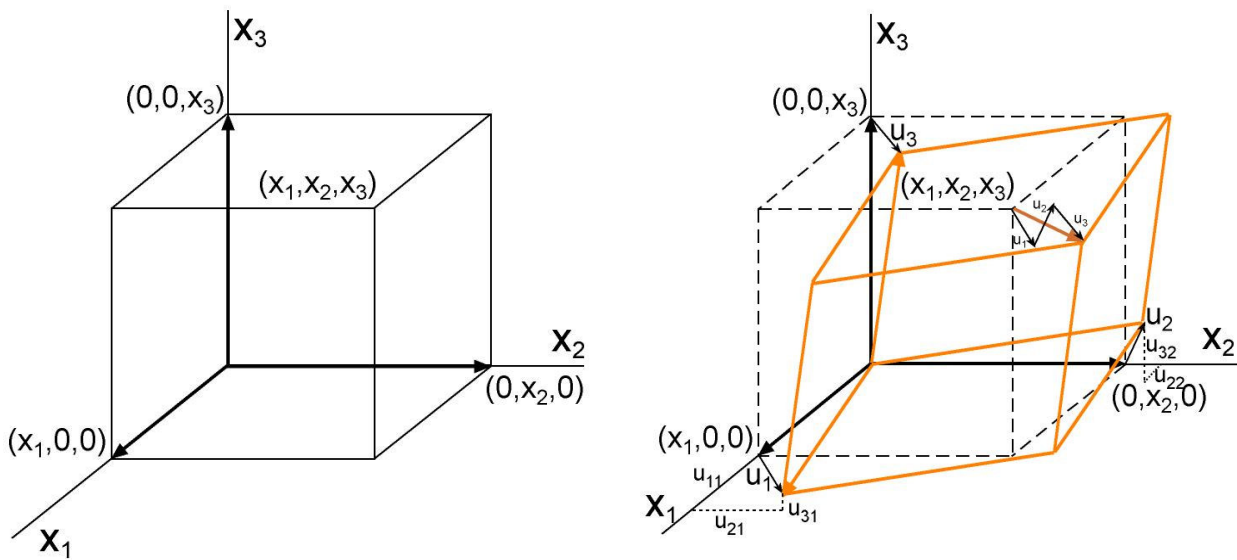
$$\vec{r} = \vec{p} + \vec{q},$$

expresión que es válida para cualquier dirección de \mathbf{p} , x_1 y por tanto, α tendrá el mismo valor en todas direcciones.

Si el cristal es anisotrópico, en general, cuando se aumenta T el vector \mathbf{p} pasa a ser \mathbf{r} , y también se cumple la anterior expresión, pero esta vez \mathbf{p} , \mathbf{q} y \mathbf{r} no son codireccionales. En este caso, por tanto, la determinación del

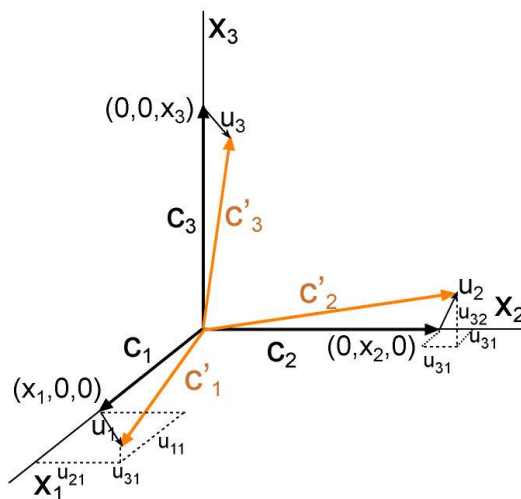
coeficiente de dilatación α es un poco más compleja.

Consideremos que pasa con un cubo infinitamente pequeño situado de manera que tres de las aristas coincidan con un sistema ortogonal de ejes x_1, x_2 i x_3 . Si se aumenta la temperatura 1°C , el cubo se deforma homogéneamente, de manera que una imaginaria esfera situada en el interior del cubo se convertiría en un elipsoide, y dos rectas paralelas se mantendrían como tales.



Después de la deformación cada lado del cubo ha cambiado de longitud y de dirección, como antes se ha mostrado con el vector \mathbf{p} , los nuevos

lados (dibujados en color) son las aristas de un paralelepípedo resultado de la deformación del cubo.



Las aristas que estaban sobre los eje se han deformado según los vectores u_i , que tienen por componentes (u_{1i}, u_{2i}, u_{3i}) sobre los tres ejes de coordenadas. Lógicamente, la diagonal del cubo se ha transformado un vector que es la suma de los vectores u_i de las aristas.

Cada arista del cubo c_i pasa a ser una nueva arista c'_i y se cumple que

$$c_i + u_i = c'_i$$

Cada uno de los vectores u_i que describen la deformación de las aristas tiene unas componentes sobre los ejes

$$u_1 = u_{11} + u_{21} + u_{31}$$

$$u_2 = u_{12} + u_{22} + u_{32}$$

$$u_3 = u_{13} + u_{23} + u_{33}$$

Por tanto, las componentes sobre los ejes de la deformación del punto (x_1, x_2, x_3) son

$$s / x_1 \rightarrow u_{11} + u_{12} + u_{13}$$

$$s / x_2 \rightarrow u_{21} + u_{22} + u_{23}$$

$$s / x_3 \rightarrow u_{31} + u_{32} + u_{33}$$

Como se ha visto antes, $\delta l/l$ es independiente de l , por tanto, conviene definir la *deformación* (*strain*, en inglés) como el desplazamiento dividido por la distancia original.

Así pues, por cada arista del cubo:

$$a_1 = \frac{u_1}{x_1}; a_2 = \frac{u_2}{x_1}; a_3 = \frac{u_3}{x_1}$$

y los componentes de la *deformación* respecto de los ejes valen

$$\text{- para } a_1 \quad a_{11} = \frac{u_{11}}{x_1}; a_{21} = \frac{u_{21}}{x_1}; a_{31} = \frac{u_{31}}{x_1}$$

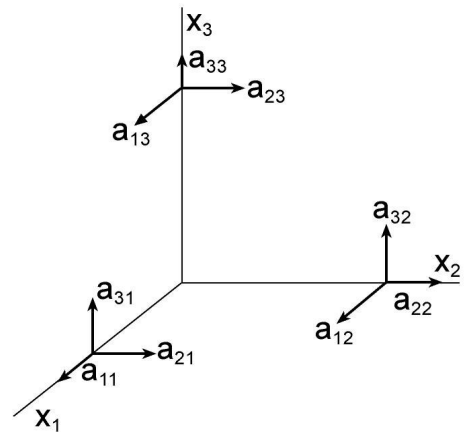
- para a_2 $a_{12} = \frac{u_{12}}{x_2}$; $a_{22} = \frac{u_{22}}{x_2}$; $a_{32} = \frac{u_{32}}{x_2}$

- y para a_3 $a_{13} = \frac{u_{13}}{x_3}$; $a_{23} = \frac{u_{23}}{x_3}$; $a_{33} = \frac{u_{33}}{x_3}$

Estos componentes definen un tensor de 9 (3^2) componentes que describen la deformación causada por un incremento de 1°C

$$\begin{bmatrix} a_{11} & a_{12} & a_{13} \\ a_{21} & a_{22} & a_{23} \\ a_{31} & a_{32} & a_{33} \end{bmatrix}$$

y si se representa sobre los ejes de coordenadas que como en la figura.



Cada uno de los componentes ha sido definido, por un incremento de un grado como $a_{ij} = \frac{u_{ij}}{x_i}$, y habiendo definido $\alpha = \frac{\delta l}{l}$, podemos admitir

que

$$a_{ij} = \alpha_{ij}$$

siendo α el coeficiente de dilatación lineal, y por tanto se puede escribir el tensor de dilatación térmica

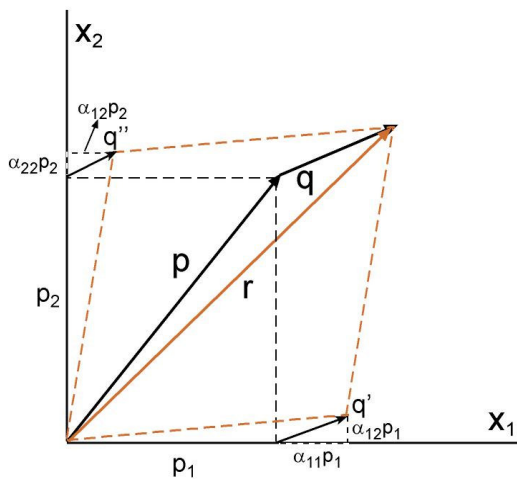
$$\begin{bmatrix} \alpha_{11} & \alpha_{12} & \alpha_{13} \\ \alpha_{21} & \alpha_{22} & \alpha_{23} \\ \alpha_{31} & \alpha_{32} & \alpha_{33} \end{bmatrix}$$

Como la dilatación térmica es centrosimétrica $\delta[uvw] = \delta[\overline{u}\overline{v}\overline{w}]$

el tensor queda

$$\begin{bmatrix} \alpha_{11} & \alpha_{12} & \alpha_{13} \\ & \alpha_{22} & \alpha_{23} \\ & & \alpha_{33} \end{bmatrix}$$

Significado físico de los componentes α_{ij}



Para mejor comprensión, imaginemos en primer lugar un espacio bidimensional y supongamos un vector \mathbf{p} referido a dos ejes x_1 y x_2 , que es la diagonal de un rectángulo de lados p_1 y p_2 . Después de un incremento de temperatura de 1°C , se deforma el vector \mathbf{q} y el rectángulo se transforma en otro paralelogramo de diagonal \mathbf{r}

$$\vec{r} = \vec{p} + \vec{q}$$

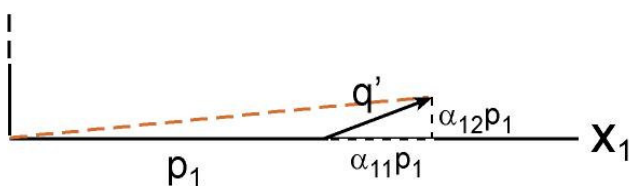
En dos dimensiones, el tensor dilatación térmica queda

$$\begin{bmatrix} \alpha_{11} & \alpha_{12} \\ & \alpha_{22} \end{bmatrix}$$

Por tanto, el vector deformación \mathbf{q} resulta del producto

$$\begin{bmatrix} q_1 \\ q_2 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \alpha_{11} & \alpha_{12} \\ & \alpha_{22} \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} p_1 \\ p_2 \end{bmatrix},$$

es decir $q_1 = \alpha_{11}p_1 + \alpha_{12}p_2$
 $q_2 = \alpha_{21}p_1 + \alpha_{22}p_2$, como el tensor es simétrico, $\alpha_{12} = \alpha_{21}$.



Analicemos la deformación de una línea, un de los lados del rectángulo de la anterior figura: p_1 expande q' , de componentes sobre los ejes

$$q'_1 = \alpha_{11}p_1, \quad i \quad q'_2 = \alpha_{21}p_1$$

- α_{11} representa la dilatación por unidad de longitud de la línea inicialmente paralela a x_1

- α_{12} representa el ángulo de rotación de la línea hacia el eje x_2 , dado que en ser un número muy pequeño el ángulo, el sinus y la tangente se igualan

De la misma manera, una línea p_2 paralela a x_2 , expande

$$q''_1 = \alpha_{22}p_2 \quad \text{y gira} \quad q''_2 = \alpha_{12}p_2$$

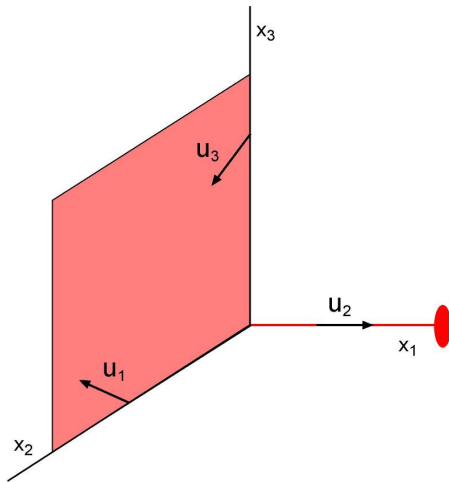
El rectángulo considerado hasta ahora, de lados p_1 y p_2 se ha distorsionado para dar lugar a otro paralelogramo, y como el tensor es simétrico ($\alpha_{12}=\alpha_{21}$ y en general $\alpha_{i\varphi}=\alpha_{\varphi i}$), el nuevo paralelogramo está dispuesto simétricamente respecto de los ejes x_1 y x_2 , y los ángulos entre los lados pasan de ser 90° a $(90 \pm 2 \arctg \alpha_{12})$, y como α_{ij} son muy pequeños, $(90 \pm 2\alpha_{12})$. La línea \mathbf{p} , que era la diagonal del rectángulo, pasa a ser \mathbf{r} , la diagonal del nuevo paralelogramo, que en general, no son coincidentes.

De manera general, cualquier línea que no coincida con los ejes de la cuádrlica representativa del tensor, rota respecto de un punto fijo y cambia de longitud. Solo en los ejes del elipsoide el cambio queda limitado a un cambio de tamaño, sin rotación.

Conviene tener presente, no obstante, que los componentes del tensor de la dilatación térmica son del orden de 10^{-5} , por tanto, la rotación es menor de un segundo de grado por grado centígrado. En la mayor parte de los trabajos prácticos, esta desviación es despreciable.

Efecto de la simetría

Si uno de los ejes x_i coincide con un eje de simetría o se encuentra sobre un plano de simetría, el tensor queda notablemente simplificado, como en otros casos considerados en anteriores capítulos.



Supongamos un cristal del sistema monoclinico, en el cual el eje binario coincide con x_2 . Como la dilatación térmica es centrosimétrica, el grupo de Laue es $2/m$. En estas condiciones,

- u_2 coincide con el eje binario y por tanto,

$$u_{12}=u_{32}=0$$

- u_1 y u_2 están sobre el plano m , por tanto sus componentes sobre x_2 se anulan: $u_{21}=u_{23}=0$

Consecuentemente, el tensor queda

$$\begin{bmatrix} \alpha_{11} & 0 & \alpha_{13} \\ & \alpha_{22} & 0 \\ & & \alpha_{33} \end{bmatrix}$$

Para los cristales rómbicos, en los cuales x_1 , x_2 y x_3 coinciden con los tres binarios del grupo de Laue mmm , el tensor queda

$$\begin{bmatrix} \alpha_{11} & 0 & 0 \\ & \alpha_{22} & 0 \\ & & \alpha_{33} \end{bmatrix}$$

Para los cristales trigonales, tetragonales y hexagonales, que contienen un eje de simetría de orden superior a 2 en la dirección de c , los módulos de u_1 y u_2 se igualan, y el tensor queda como

$$\begin{bmatrix} \alpha_{11} & 0 & 0 \\ & \alpha_{11} & 0 \\ & & \alpha_{33} \end{bmatrix}$$

Y en el caso de los cristales cúbicos, la presencia de los tres ejes binarios en las direcciones $[111]$ y equivalentes, los módulos de las tres componentes u_i son iguales, y además coinciden con ejes de simetría, por tanto el tensor se simplifica de la siguiente manera:

$$\begin{bmatrix} \alpha_{11} & 0 & 0 \\ & \alpha_{11} & 0 \\ & & \alpha_{11} \end{bmatrix}$$

Representación gráfica

La variación de la expansión térmica de un cristal en función de la dirección se puede representar de diversas formas. Una de ellas es considerar la variación de una esfera de radio unitario al calentarla 1°C.

La ecuación de la esfera de radio unidad es

$$x_1^2 + x_2^2 + x_3^2 = 1 \quad \text{y corta los ejes en } x_1, x_2 \text{ y } x_3$$

el incremento de la temperatura en 1°C causa la dilatación de las líneas en la dirección de los ejes de la siguiente manera

$$\begin{aligned} x'_1 &= (1 + \alpha_{11})x_1 \\ x'_2 &= (1 + \alpha_{22})x_2 \\ x'_3 &= (1 + \alpha_{33})x_3 \end{aligned}$$

y aislando x_1 , x_2 y x_3 ,

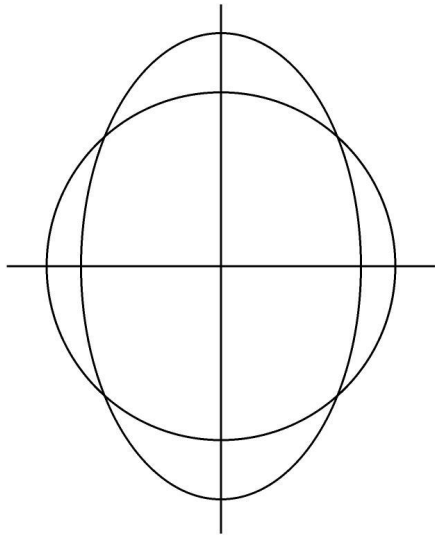
$$x_1 = \frac{x'_1}{(1 + \alpha_{11})}, \quad x_2 = \frac{x'_2}{(1 + \alpha_{22})}, \quad \text{y} \quad x_3 = \frac{x'_3}{(1 + \alpha_{33})}$$

y sustituyendo estos valores en la ecuación de la esfera,

$$\frac{x_1'^2}{(1 + \alpha_{11})} + \frac{x_2'^2}{(1 + \alpha_{22})} + \frac{x_3'^2}{(1 + \alpha_{33})} = 1$$

que es la ecuación de un tensor de semiejes $(1+\alpha_{11})$, $(1+\alpha_{22})$ y $(1+\alpha_{33})$, Evidentemente, en los cristales tetragonales, trigonales y hexagonales dos de los semiejes son iguales y el elipsoide es de revolución, y en los cristales cúbicos es una esfera mayor o menor que la de partida.

Este elipsoide representa la variación de una esfera, por tanto, no es

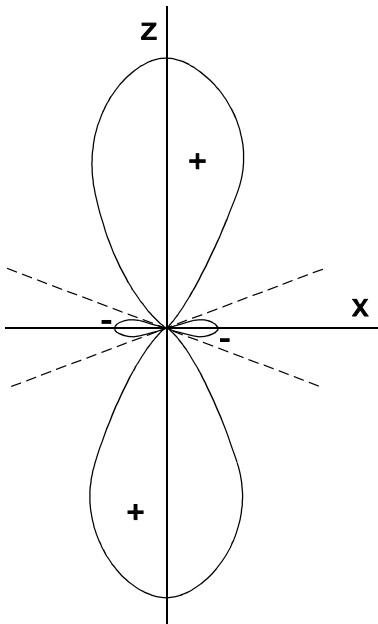


proporcional a la deformación, únicamente muestra la evolución de esta.

Otra forma de representación es la cuádrica representativa del tensor

$\alpha_{11}x^2 + \alpha_{22}y^2 + \alpha_{33}z^2 = 1$, donde el radio vector es $\sqrt{\alpha_{ii}}$

en la cual, si todos los coeficientes son positivos, es un elipsoide, y si uno o dos son negativos resulta un hiperboloide de una o dos hojas, respectivamente.



Tomando como ejemplo la dilatación térmica de la calcita (forma trigonal del CaCO_3), al aumentar la temperatura, este mineral dilata en algunas direcciones, mientras que en otras se contrae (algunos de los coeficientes son negativos). La primera de las representaciones propuesta (evolución de una esfera de radio unitario) es un elipsoide de revolución (es del sistema trigonal) de sección circular menor que el radio de la esfera porqué contrae en las direcciones próximas al plano (001).

En la figura se ha representado una sección paralela a c, en la cual la variación de las dimensiones se ha exagerado para mejor comprensión del dibujo. Una sección similar de la cuádrica muestra que, como dos de los coeficientes son negativos, se trata de un paraboloides.

