

# EL DIÁMETRO ATÓMICO GOLDSCHMIDT Y LA ECUACIÓN DE PAULING

González, Leonardo

Departamento de Metalurgia, UNEXPO Vicerrectorado Puerto Ordaz,  
correo electrónico davinci@mipunto.com

**Resumen:** El tamaño atómico es un factor muy importante en los procesos de difusión en estado sólido y también en la configuración de estructuras cristalográficas. Sin embargo, una cuestión surge de inmediato, ¿Cómo se determina el tamaño de un átomo? Un aspecto que surge de inmediato es que si los átomos están prácticamente vacíos, debido al tamaño relativo de los electrones y a las distancias de éstos al núcleo, entonces el tamaño atómico debe estar muy relacionado con los átomos que están en su entorno así como con el número de electrones que intervienen en el enlace atómico. Lo primero se llama número de coordinación y lo segundo número de valencia. Cuando el número de coordinación es 12 y el sistema cristalino es hcp, el tamaño atómico así determinado se llama diámetro atómico de Goldschmidt. Linus Pauling desarrolló una sencilla ecuación para calcular el diámetro atómico Goldschmidt en metales que solidifican en el sistema bcc o fcc, o sea con un número de coordinación diferente de doce o doce si éste no es hcp. Como la ecuación de Pauling toma en cuenta la valencia del elemento, Pauling le da a este factor una importancia relevante. Sin embargo, un análisis más cuidadoso de la ecuación de Pauling y de su método de cálculo, empleando una hoja de cálculo Excel, revela que el diámetro Goldschmidt, calculado mediante esta ecuación, es completamente independiente de la valencia. Inspirado en la ecuación de Pauling se propone un nuevo modelo para calcular la longitud del enlace atómico, la cual se ha aplicado con éxito al selenio vítreo y a un nuevo modelo de la transformación eutectoide en aceros hipoeutectoides.

**Palabras Clave:** Número de coordinación / Valencia / Enlaces atómicos / Diámetro atómico Goldschmidt / Ecuación de Pauling.

## GOLDSCHMIDT ATOMIC DIAMETER AND PAULING EQUATION

**Abstracts:** Atomic size is an important factor in processes such as diffusion and also in crystallographic structure configuration. But a question arises. What is the size of an atom? As an atom in practically empty, then its size must be related to their outer electrons and their neighbor atoms. First is called its valency numbers, valency electrons or bond electrons and the second one its coordination number. When the coordination number is twelve (12) and the crystal system is hcp, the atomic diameter so determined is called Goldschmidt atomic diameter. Linus Pauling developed a simple equation to calculate Goldschmidt atomic diameter in bcc and fcc structure. As valency is an important factor in Pauling's equation he gives to this factor a relevant importance. In this paper, Pauling's equation and his method of calculus is carefully analyzed concluding that Goldschmidt atomic diameter calculated by using this equation is independent of valency number. Inspired in the Pauling's equation a new model for length bond calculation is proposed, which has been applied successfully to vitreous selenium and a new model for eutectoid reaction in hypoeutectoid steels.

**Key Words:** Coordination Number/ Electron-Bond/ Atomic bond/ Goldschmidt Atomic Diameter/ Pauling's Equation

### I. INTRODUCCIÓN

El tamaño de los átomos se calcula a partir de datos obtenidos por difracción de rayos X o difracción de electrones. De éstos se obtiene el tipo de celda unitaria y su parámetro de red. En general, consideremos un conjunto de puntos reticulares en el espacio. Haciendo centro en cualquier punto y trazando esferas de radio  $\ell_1, \ell_2, \ell_3, \dots, \ell_n$  se forman las esferas de coordinación. El número de puntos reticulares que se encuentren sobre la superficie de cada esfera es su número de coordinación (NC).

El radio de la primera esfera de coordinación ( $\ell_1$ ) es la longitud del enlace atómico y sus puntos los más cercanos al punto central. Al colocar en cada punto uno o más átomos, iones o moléculas se forman las estructuras cristalinas. Así se pueden colocar átomos de la misma especie para formar los metales, mezcla de átomos para formar soluciones sólidas, iones para formar compuestos iónicos o moléculas para formar sólidos moleculares. En este trabajo consideraremos que en cada punto reticular se colocará un átomo metálico, no metálico o un metaloide para formar un sólido.

Los enlaces atómicos pueden ser esencialmente iónicos o covalentes. El enlace iónico requiere que orbitales externos cedan o capten electrones, modificándose así el radio atómico: los cationes (pérdida de electrones) se hacen más pequeños y los aniones (ganancia de electrones) se hacen más grandes. Por esta razón este tipo de compuesto químico no sirve para medir el tamaño atómico. El enlace covalente requiere de orbitales externos vacíos o semillenos, de modo que un electrón del átomo central pase al orbital de un átomo de la esfera de coordinación, y recíprocamente, con lo cual, manteniendo el principio de exclusión de Pauli, los electrones forman lazos orbitales alrededor de los núcleos constituyendo la ligadura atómica. Este tipo de enlace no modifica el tamaño de los átomos. Por esta razón los radios atómicos, *considerando los átomos esféricos*, también se llaman radios covalentes. Los electrones que son responsables de los enlaces químicos se llaman electrones de valencia ( $v$ ).

Los metales reúnen propiedades muy singulares, entre las que destacan: elevada conductividad eléctrica y térmica; ser opacos a la luz visible, a diferencia de los no metales para los cuales existe un espesor para el cual el sólido se hace transparente, dando lugar a la ciencia de la petrografía. Los electrones de valencia permanecen unidos a sus respectivos átomos en los compuestos iónicos y covalentes, mientras que los metales requieren que los electrones se muevan de un orbital de un átomo al siguiente y al siguiente y así sucesivamente, respetando el principio de exclusión de Pauli, con lo que un electrón enlaza varios átomos. Este tipo de electrón de valencia recibe el nombre de electrón libre.

La naturaleza del enlace metálico hace que, en esencia, no se modifique el radio atómico, razón por la cual Linus Pauling, premio Nobel de química 1954 y de la paz 1962, le asocia un carácter covalente a este enlace. Por esta razón la longitud del enlace metálico se vincula también con el radio atómico.

Los metales que cristalizan en la red Bravais bcc tienen un NC=8 en la primera esfera de coordinación y NC=6 en la segunda; redes Bravais fcc tienen un NC=12 en la primera esfera de coordinación y NC=6 en la segunda; redes Bravais hcp tienen un NC=12 en la primera y NC=2 en la segunda esfera de coordinación. En primera instancia, pareciera que la longitud del enlace atómico es función de NC y " $v$ ". Se comprende que a medida que NC crece " $l$ " aumenta, por cuanto que los electrones libres tienen que hacer más recorrido para enlazar los átomos; a medida que " $v$ " crece " $l$ " disminuye, por cuanto hay más electrones enlazantes. En consecuencia, en primera instancia, pareciera que  $l = f(\text{NC}/v)$ , razón por la cual para comparar las longitudes de los enlaces metálicos, y de aquí los radios atómicos, los átomos deberían tener el mismo NC y el mismo " $v$ ". Esto no es fácil. Por ejemplo: el carbono en el diamante tiene un NC=4; el vanadio cristaliza en bcc con un NC=8 y el carburo de vanadio cristaliza en la red tipo cloruro de sodio con un NC=6. Si se

quisiera estandarizar el radio atómico para un NC=6 se requeriría preparar muchos compuestos y realizar muchas difracciones. Por ello, contar con una ecuación que permita estandarizar los radios atómicos a partir de pocos compuestos simples es de gran utilidad. El diámetro atómico para un NC=12 en un sistema hcp recibe el nombre de diámetro atómico Goldschmidt.

Linus Pauling desarrolló una ecuación muy simple para establecer un estándar de diámetros atómicos Goldschmidt. El modelo considera que los átomos son esféricos. Sin embargo, esta ecuación cuando se analiza con cuidado, haciendo uso de una hoja de cálculo Excel, resulta que  $l \neq f(1/v)$ , hecho que pasó inadvertido por Pauling y sus seguidores. Inspirado en este modelo, el autor propone una nueva ecuación para calcular la longitud de los enlaces atómicos en metales, metaloides, no metales y aleaciones metálicas.

En el trabajo se presenta un estudio detallado de la geometría, y la relación de tamaños atómicos, para los números de coordinación de 3, 4, 6, 8 y 12, así como la metodología de Pauling para calcular el diámetro atómico Goldschmidt; luego se desarrolla la ecuación propuesta y se aplica a la transformación eutectoide de un acero hipoeutectoide, al cálculo de la longitud del enlace en el selenio vítreo y se predice la longitud del enlace en el telurio vítreo.

## II. DESARROLLO

### 1. Metodología de Investigación

El trabajo es una investigación del número de coordinación, de la ecuación de Linus Pauling sobre radios atómicos y de su método de cálculo para calcular el diámetro atómico Goldschmidt.

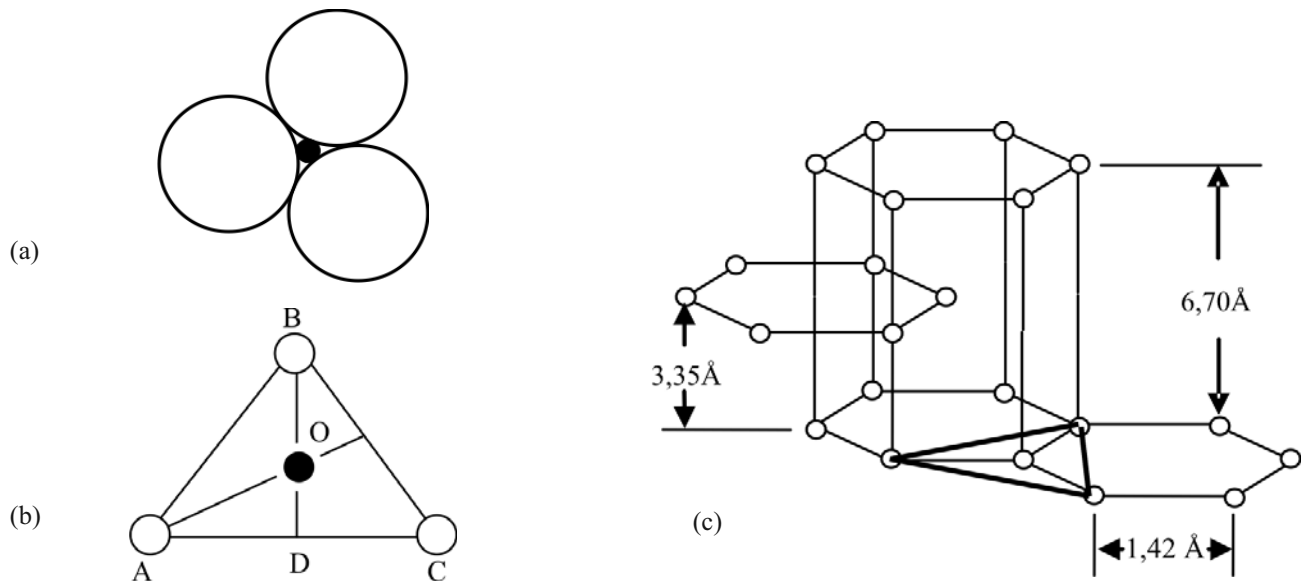
### 2. Fundamento Teórico

#### 2.1 Número de Coordinación

El número de coordinación puede ser 3, 4, 6, 8 y 12. Excepcionalmente, en una cadena o anillo el NC es 2. La naturaleza es ordenada y producto de este ordenamiento son los cristales. Por ello, para estudiar los números de coordinación se piensa en un triángulo equilátero (NC3), un tetraedro (NC4), un octaedro (NC6), un cubo centrado en el cuerpo (NC8) y un cubo centrado en las caras o un hexagonal compacto (NC12). Los átomos que se pueden colocar en los nodos de la red pueden ser de la misma especie o especies diferentes, de modo que para facilitar el dibujo y el análisis se dibujará solamente los núcleos atómicos. En un modelo de esferas rígidas un átomo se asimila como una esfera, de modo que son equivalentes.

### 2.1.1 Número de Coordinación de 3

La Figura 1a representa un modelo de esferas duras para NC3. En la Figura 1b se tiene una representación



**Fig.1. (a) Modelo de esferas rígidas para NC3. (b) Representación esquemática para NC3. (c) Representación esquemática del cristal de grafito [1]. El triángulo de líneas oscuras, en la base, es el triángulo equilátero de la Fig. 1b. Considérese que “R” es el radio de las esferas de los vértices y “r” el de la esfera del centro, no representados para no sobrecargar las figuras.**

Si se hace centro en “O” la primera esfera de coordinación pasa por A, B y C. De modo que  $\overline{AO} = \ell_3$  (longitud del enlace

atómico) y  $\overline{AC} = a$  (arista). De la semejanza de triángulos tenemos:

$$\frac{\overline{AO}}{\overline{BC}} = \frac{\overline{AD}}{\overline{BD}} \Rightarrow \frac{\overline{AO}}{a} = \frac{\frac{a}{2}}{a\sqrt{3}} \therefore \overline{AO} = \frac{a\sqrt{3}}{3} \quad (1)$$

Consideremos el modelo de esferas duras de la Fig. 1a. Dentro de la primera esfera de coordinación, el átomo central siempre es tangente a los átomos de los vértices. Si “R” es el radio de un átomo en un vértice y “r” el radio del átomo central, entonces  $\ell_3 = R + r = a\sqrt{3}/3$ . Si los átomos de los vértices son tangentes entre sí, entonces  $a = 2R \Rightarrow r/R = 2\sqrt{3}/3 - 1 = 0,155$ . Si todos los átomos son iguales, se pierde la tangencia de los átomos de los vértices, entonces  $R=r \rightarrow R = a\sqrt{3}/6 = 0,289a$ .

Los elementos químicos que cristalizan en el sistema hexagonal sencillo tienen NC3. Entre ellos podemos citar [2]: el carbono bajo la forma de grafito (Fig. 1c), hidrógeno paramagnético, nitrógeno  $\beta$ , selenio gris y telurio. En la tabla

1 se tienen los valores experimentales de  $\ell_3$ , de la arista “a” y la altura “c”, del prisma hexagonal, para el C (grafito), Se gris y Te. La arista experimental se ha comparado con el valor calculado  $a = 3\ell_3/\sqrt{3} = \sqrt{3}\ell_3$ .

Obsérvese, en la tabla I, que los valores de “a” que se reportan en la bibliografía se refieren al lado del triángulo equilátero y que la arista del hexágono es la longitud del enlace atómico (distancia atómica más corta). Obsérvese, en el caso del grafito, la gran distancia que hay entre las capas atómicas en la dirección de “c”, comparado con  $\ell_3$ . Se considera que en esta dirección los enlaces son del tipo Van der Waals, lo que le confiere carácter lubricante al grafito.

Tabla I. Valores cristalográficos de elementos con NC3.

Elemento	a (exper.)(Å)[2]	c(Å)[2]	$\ell_3$ (exper.)[2]	a(calc.)(Å) $=\sqrt{3}\ell_3$	$\Delta a$ (exp.-calc.)Å
C(grafito $\alpha$ )	2,4614	6,7014	1,42	2,4595	0,0019
Se Gris	4,3640	4,9594	2,32	4,0184	0,3456
Te	4,4559	5,9268	2,87	4,9718	-0,5159

2.1.2 Número de Coordinación de 4

La Fig. 2a representa un modelo de esferas duras para NC4, representado por el ión  $\text{SiO}_4^{4-}$ [3]. En la Fig. 2b se tiene un tetraedro regular donde "O" es el centro del tetraedro. En la Fig. 2c se tiene la cara ABD y la sección principal ADS. El  $\Delta ABD$  es equilátero y el  $\Delta ADS$  es isósceles. Por construcción  $\overline{DS} = \overline{BE}$ . Si "a" es la arista del tetraedro entonces  $\overline{AE} = a/2$ ,  $\overline{DS} = a\sqrt{3}/2$ ,  $\overline{ES} = a\sqrt{2}/2$ . El  $\Delta AEO \approx \Delta EDS$  por ser rectos y tener  $\angle EAO = \angle ESD$  por tener sus lados mutuamente perpendiculares.

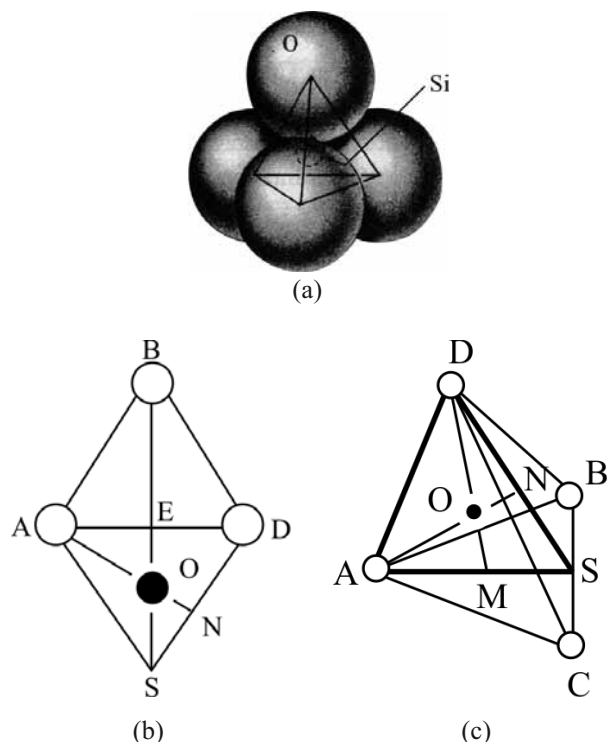


Fig.2. (a) Modelo de esferas duras para NC4, representado por el ión  $\text{SiO}_4^{4-}$ [3]. (b) Tetraedro regular mostrando los átomos en los vértices y el átomo en el centro. (c) Cara ABD y sección principal ADS del tetraedro regular de la Fig. 2b. Considérese que "R" es el radio de las esferas en los vértices y "r" el radio de la esfera en el centro, no señalados para no recargar los dibujos.

De la semejanza de triángulos tenemos:

$$\frac{\overline{AO}}{\overline{DS}} = \frac{\overline{AE}}{\overline{ES}} \Rightarrow \overline{AO} = \overline{DS} \times \frac{\overline{AE}}{\overline{ES}} = \frac{a\sqrt{3}}{2} \times \frac{a/2}{a\sqrt{2}/2} = \frac{a}{2} \times \frac{\sqrt{3}}{\sqrt{2}} = \frac{a\sqrt{6}}{4} \tag{2}$$

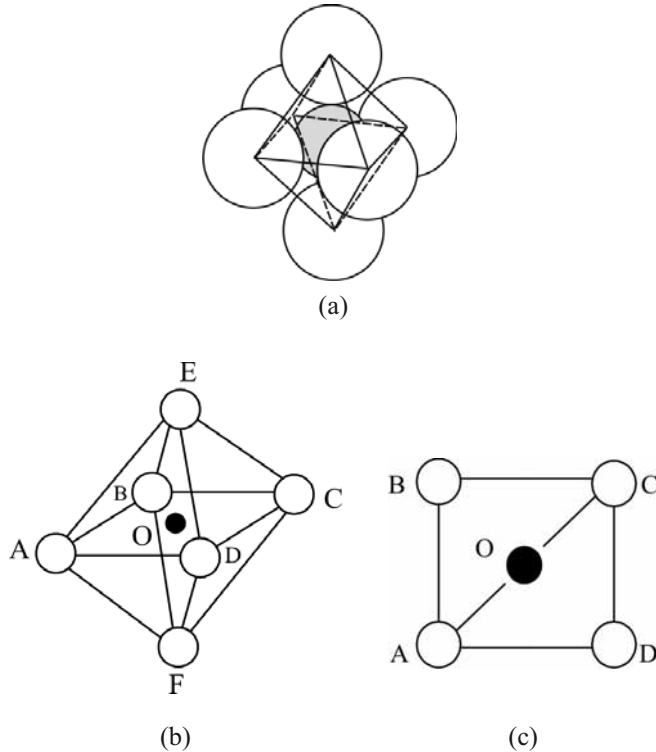
En un modelo de esferas rígidas, Fig. 2a, y dentro de la primera esfera de coordinación, la esfera colocada en el centro es tangente a las esferas colocadas en los vértices. Si "R" es el radio de las esferas en los vértices y "r" el radio de la esfera en el centro, entonces  $\text{AO} = \ell_4 = R + r = a\sqrt{6}/4$ . Si los átomos de los vértices son tangentes entre si,  $a = 2R \rightarrow r/R = \sqrt{6}/2 - 1 = 0,225$ . Si todos los átomos son iguales, con lo cual se pierde la tangencia de los átomos de los vértices,  $R = r \rightarrow R = a\sqrt{6}/8 = 0,306a$ .

El carbono, como diamante, cristaliza en el sistema fcc, con cuatro átomos de carbono adicionales en los centros de cuatro subcubos cuyas coordenadas son [4]:  $(\frac{3}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$ ,  $(\frac{1}{4}, \frac{3}{4}, \frac{1}{4})$ ,  $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{3}{4})$ ,  $(\frac{3}{4}, \frac{1}{4}, \frac{3}{4})$ . La arista del tetraedro es media diagonal de cara. Si "a<sub>0</sub>" es la arista del cubo fcc, entonces a (arista del tetraedro) =  $a_0\sqrt{2}/2$ . De modo que  $\ell_4 = a_0\sqrt{12}/8 = a_0\sqrt{3}/4$ . Esto también puede visualizarse si se observa que el centro de un subcubo está sobre la diagonal del cubo y la longitud del enlace atómico está contenida cuatro veces en la diagonal. El valor de  $a_0 = 3,568\text{Å}$  [2], de modo que  $\ell_4$ , C (longitud del enlace NC4 del carbono) =  $(3,568\sqrt{3}/4)\text{Å} = 1,545\text{Å}$ . Puede verse que  $\ell_4$ , c -  $\ell_3$ , c =  $1,545\text{Å} - 1,420\text{Å} = 0,125\text{Å} = \log(4/3)\text{Å}$ .

2.1.3 Número de Coordinación de 6

La Fig. 3a es un modelo de esferas duras para un NC6, caracterizado por un octaedro regular. La Fig. 3b representa un octaedro regular y la Fig. 3c es una de sus secciones principales, designada por ABCD, la cual es un cuadrado. Si "a" es la arista del octaedro, entonces  $\ell_6 = \text{AO} = a\sqrt{2}/2$ . Como antes, dentro de la primera esfera de coordinación, la esfera del centro es tangente a la de los vértices. Si "r" y "R" son los radios, entonces  $\ell_6 = R + r = a\sqrt{2}/2$ . Si la esfera sobre una misma arista son tangentes, entonces  $a = 2R \rightarrow r/R = \sqrt{2} - 1 = 0,414$ . Si todos los átomos son iguales, con lo cual se pierde la tangencia de las

esferas de los vértices,  $R = r \rightarrow R = a\sqrt{2}/4 = 0,354a$ .



**Fig.3. (a) Modelo de esferas duras para un NC6 [3]. (b) Octaedro regular para NC6. (c) Sección principal ABCD del octaedro de la Fig.3b. Considérese que “R” es el radio de las esferas de los vértices y “r” el radio de la esfera del centro, no representados para no recargar las figuras.**

Los átomos de la capa B de aquellos metales que cristalizan en el sistema hcp tienen un NC6. Las sustancias que cristalizan bajo la celda tipo cloruro de sodio tienen un NC6 [3]. Entre estas sustancias podemos citar [5]: VC, NbC, TiC, VN, NbN, TiN, de capital importancia en los aceros microaleados. Sin embargo, para ser considerados en este estudio, necesitamos determinar la naturaleza de sus enlaces atómicos. Linus Pauling considera que todo enlace atómico es una mezcla de enlace iónico y covalente y para determinar el carácter del enlace creó el concepto de electronegatividad como la habilidad de un átomo en una molécula de atraer electrones. Sea una molécula formada por los átomos A y B; sea  $\chi_A$  y  $\chi_B$  las electronegatividades de los elementos A y B respectivamente. Si  $C_C$  y  $C_I$  son los caracteres covalente e iónico del enlace, la ecuación de Pauling es [6]:

$$C_C + C_I = 1$$

$$C_C = e^{-\left(\frac{\chi_A - \chi_B}{2}\right)^2} \quad (3)$$

La Tabla II contiene los cálculos para determinar el carácter covalente de estos carburos y nitruros. Los metales puros V, Nb y Ti cristalizan con NC8 y por lo tanto las longitudes de los enlaces metálicos respectivos, en estos compuestos, deberían sufrir una corrección covalente, dada su naturaleza.

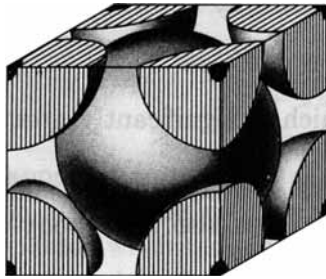
**Tabla II. Carácter iónico y covalente de carburos y nitruros de V, Nb y Ti**

Sustancia	$\chi_A[6]$	$\chi_B[6]$	$[(\chi_A - \chi_B)/2]^2$	$C_C$	$C_I$
VC	1,5	2,5	0,25	0,779	0,221
NbC	1,3	2,5	0,36	0,698	0,302
TiC	1,3	2,5	0,36	0,698	0,302
VN	1,5	3,1	0,64	0,527	0,473
NbN	1,3	3,1	0,81	0,445	0,555
TiN	1,3	3,1	0,81	0,445	0,555

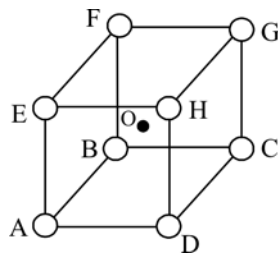
#### 2.1.4 Número de Coordinación de 8

La Fig. 4a representa un modelo de esferas duras para NC8, el cual es un cubo centrado en el cuerpo (bcc), donde el átomo central se rodea de ocho átomos ubicado en los vértices.

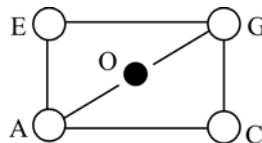
También se puede visualizar si se toma el átomo A de la Fig. 4b y se piensa en los átomos centrales de los ocho cubos que lo rodean. La Fig. 4c es la sección principal AEGC del cubo de la Fig. 4b. Dentro de la primera esfera de coordinación, el átomo central es tangente a los átomos de los vértices.



(a)



(b)



(c)

**Fig.4. (a) Modelo bcc de esferas duras para NC8 [7]. (b) Representación esquemática de un cubo bcc. (c) Sección principal AEGC de la Fig. (a). Considérese que “R” es el radio de las esferas de los vértices y “r” el radio de la esfera del centro, no representados para no recargar las figuras.**

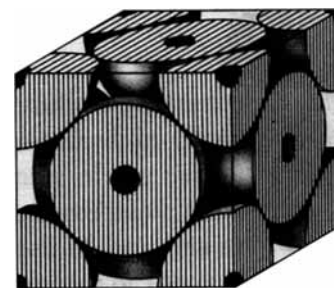
Si “a” es la arista del cubo, “R” el radio atómico de los átomos de los vértices y “r” el radio atómico del átomo central, entonces  $\ell_8 = \overline{AO} = R + r = a\sqrt{3}/2$ . Si los átomos sobre una misma arista son tangentes, entonces  $a=2R \rightarrow r/R = \sqrt{3} - 1 = 0,732$ . Si todos los átomos son iguales, entonces  $R = r \rightarrow R = a\sqrt{3}/4 = 0,433a$ .

Haciendo centro en A y con radio “a” trazamos la segunda esfera de coordinación, la cual contiene 6 átomos, tres de los cuales son E, B y D. Los otros tres están a la izquierda, debajo y al frente de A (no ilustrados). Pauling, para los metales que cristalizan en bcc, basa sus cálculos en la distribución del enlace atómico metálico entre estas dos esferas de coordinación.

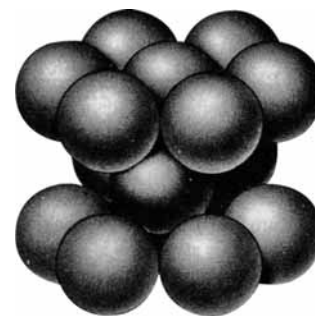
### 2.1.5 Número de Coordinación de 12

Las Figs. 5a y 5b representan modelos de esferas duras para un NC12 [7], los cuales son cubos fcc y prisma hcp, respectivamente. La Fig. 5c es una representación esquemática de un cubo centrado en las caras, donde los átomos de los centros de las caras, señalados de negro, tienen 12 átomos vecinos, 4 en la misma cara y 1 en cada cara subyacente, señalados de blanco estrellados, distantes  $1/2d$  (media diagonal de cara) de los átomos señalados de negro. Obsérvese que todos los centros de los átomos señalados de negro son colineales. La Fig. 5d es la cara ABCD de la Fig. 5a. La Fig. 5e representa el plano basal del sistema hcp y los puntos señalados con “x” representan las proyecciones de los centros de los átomos colocados por encima y por debajo del plano basal. En la primera esfera de coordinación hay doce átomos. Dentro de esta esfera los átomos son tangentes al colocado en “O”.

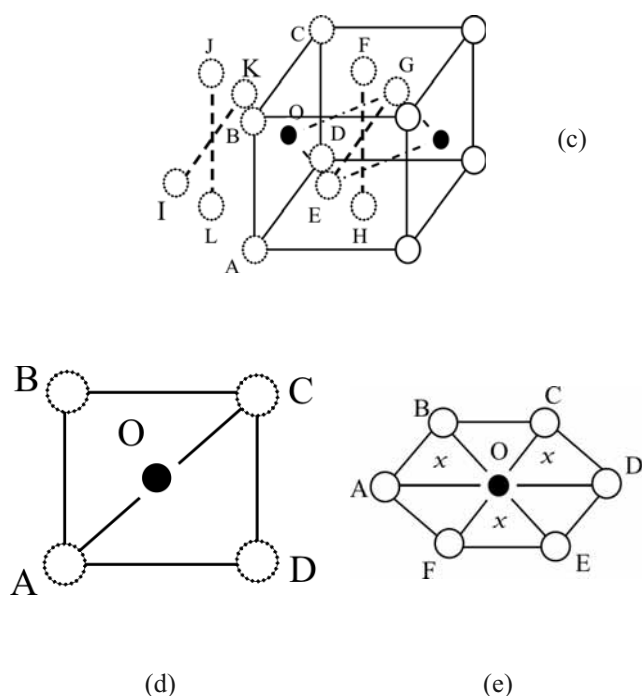
Tomemos el modelo hcp. Si “R” es el radio de los átomos colocados en los vértices y en “x”, “r” el radio del átomo colocado en “O” y “a” el lado del hexágono, entonces, dentro de la primera esfera de coordinación,  $\ell_{12} = R + r = a$ . Si los átomos de los vértices son tangentes,  $a = 2R \rightarrow r = R$  y  $r/R = 1$ . El hecho de que los átomos de los vértices sean tangentes es condición necesaria y suficiente para que todos los átomos sean iguales. La altura del prisma hexagonal se designa por “c” y es el radio de la segunda esfera de coordinación.



(a)



(b)



**Fig.5. (a) Modelo fcc de esferas duras para un NC12 [7]. (b) Modelo hcp de esferas duras para un NC12 [7]. (c) Representación esquemática de la celda fcc. (d) Cara ABCD de la Fig. 5a. (e) Plano basal del prisma hexagonal de la Fig. 5b; "x" representa los centros de los átomos que se encuentran por arriba y por debajo del plano basal del modelo de la Fig. 5b. Considérese que, en fcc y hcp, los "átomos blancos" tienen radio "R" y los "átomos negros" tienen radio "r", no mostrados para no sobrecargar las figuras.**

Tomemos el modelo fcc. De la Fig. 5d, si "a" es la arista del cubo y "d" la diagonal de cara, entonces, dentro de la primera esfera de coordinación,  $\ell_{12} = R + r = \frac{1}{2}d = a\sqrt{2}/2$ . Si los átomos en los vértices son tangentes, entonces  $a = 2R \Rightarrow r/R = \sqrt{2} - 1 = 0,414$ . Si todos los átomos son iguales, con lo cual se pierde la tangencia en los vértices,  $R = r \Rightarrow R = a\sqrt{2}/4 = 0,354a$ . Estas relaciones son las mismas para un número de coordinación de 6. Algunos autores [8] tabulan el radio iónico de los elementos químicos para un número de coordinación de 6, mientras que el radio atómico lo asocian al sistema cristalino. Resulta interesante observar que los cristales tipo cloruro de sodio tienen un NC6 y se pueden desdoblar en dos cristales fcc.

Conviene puntualizar que la relación de tamaños atómicos es una relación suficiente, pero no necesaria, para tener un cierto número de coordinación. Así, en las sustancias puras la relación es 1 y sin embargo se puede tener un número de coordinación de 8 (Fe  $\alpha$ ) o 4 (C diamante). Molecularmente, el número de coordinación depende de la valencia, pero en el sólido depende tanto de la valencia como del empaquetamiento.

El diámetro atómico Goldschmidt es el diámetro atómico calculado para un NC12 con la distribución atómica de una celda hcp. Si el elemento químico cristaliza en fcc, el diámetro atómico calculado se toma como diámetro atómico Goldschmidt.

## 1.2 Ecuación de Pauling de los Radios Atómicos

Linus Pauling hizo una importante observación entre las longitudes de los enlaces del átomo de carbono C-C, C=C y C $\equiv$ C y la valencia, como se muestra en la Tabla III.

**Tabla III. Longitudes de enlaces para el carbono [9]**

Enlace	i	$\ell_i(\text{Å})$	$R_i = \ell_i/2(\text{Å})$	$R_1 - R_i$	$p_i(\text{Å}) = (R_1 - R_i)/\log i$
C-C	1	1,542	0,771		
C=C	2	1,330	0,665	0,106	0,3521
C $\equiv$ C	3	1,204	0,602	0,169	0,3542
					$\bar{p}(\text{Å}) = 0,3531$

Puede observarse de la Tabla II que si  $\ell_i$  es la longitud del enlace del carbono monovalente, bivalente o trivalente (o los respectivos radios atómicos) y se hace la diferencia de la longitud del enlace monovalente y luego se divide entre el logaritmo de la valencia el resultado es aproximadamente constante.

En base a esto se puede escribir la siguiente ecuación (radios atómicos en Å):

$$R_i = R_1 - 0,3531 \log i \quad (4)$$

Para un sólido, Pauling toma en cuenta la valencia “v” y el número de coordinación NC =n, haciendo  $i = v/n$  y hace  $pv = 0,3000\text{Å}$ , de modo que la ecuación se convierte en (radios atómicos en Å):

$$R_{v,n} = R_1 - 0,3000 \log \frac{v}{n} \quad (5)$$

Tomemos como ejemplo un metal que cristaliza en bcc y consideremos la primera y segunda esfera de coordinación; si en la primera los electrones de valencia que participan en el enlace atómico son “x”, entonces en la segunda son “v-x”. De modo que:

$$R_{x,8} = R_1 - 0,3000 \log \frac{x}{8}$$

$$R_{v-x,6} = R_1 - 0,3000 \log \frac{v-x}{6}$$

$$\therefore R_{x,8} - R_{v-x,6} = 0,3000 \log \frac{4(v-x)}{3x}$$

$$y = \frac{R_{x,8} - R_{v-x,6}}{0,3000} = \log \frac{4(v-x)}{3x} \Rightarrow \frac{4(v-x)}{3x} = 10^y = \Omega$$

$$\therefore x = \frac{4v}{4 + 3\Omega}$$

De la sección 2.1.4,  $R_{x,8} = 0,433a$  y  $R_{v-x,6} = a/2$ , donde “a” es el parámetro de red. De la ec. (6) se calcula “x”. Con este valor se calcula  $R_1$  en cualquiera de las dos ecs. anteriores. El diámetro atómico Goldschmidt se calcula así (radios atómicos en Å):

$$R_{v,12} = R_1 - 0,3000 \log \frac{v}{12} \quad (7)$$

De la misma manera, si el elemento químico cristaliza en fcc, como antes:

$$R_{x,12} = R_1 - 0,3000 \log \frac{x}{12}$$

$$R_{v-x,6} = R_1 - 0,3000 \log \frac{v-x}{6}$$

$$\therefore R_{v-x,6} - R_{x,12} = 0,3000 \log \frac{2(v-x)}{x}$$

$$y = \frac{R_{v-x,6} - R_{x,12}}{0,3000} = \log \frac{2(v-x)}{x} \Rightarrow \frac{2(v-x)}{x} = 10^y = \Omega$$

$$\therefore x = \frac{2v}{2 + \Omega}$$

De la sección 2.1.5,  $R_{v-x,6} = a/2$  y  $R_{x,12} = 0,354a$ , donde “a” es el parámetro de red fcc. De la ec. (8) se calcula “x” y con este valor se calcula  $R_1$ . El diámetro atómico Goldschmidt viene dado por la ec. (7).

Si el elemento químico cristaliza en hcp, la primera esfera de coordinación tiene 12 elementos y la segunda 2 (dos átomos centrales en las capas A, por encima y por debajo de la basal de la Fig.5c). De modo que tenemos:

$$R'_{x,12} = R'_1 - 0,3000 \log \frac{x}{12}$$

$$R'_{v-x,2} = R'_1 - 0,3000 \log \frac{v-x}{2}$$

$$R'_{v-x,2} - R'_{x,12} = 0,3000 \log \frac{6(v-x)}{x}$$

$$y = \frac{R'_{v-x,2} - R'_{x,12}}{0,3000} = \log \frac{6(v-x)}{x} \Rightarrow \frac{6(v-x)}{x} = 10^y = \Omega$$

$$\therefore x = \frac{6v}{6 + \Omega}$$

De la sección 2.1.5,  $R_{x,12} = a/2$  y  $R_{v-x,2} = c/2$ , donde “a” y “c” son los parámetros de red hcp. De la ec. (9) se calcula “x” y con este valor se calcula  $R_1$ . De nuevo, el diámetro atómico Goldschmidt se calcula de la ec. (7).

## II. RESULTADOS

En la aplicación del método de Pauling para el cálculo del diámetro atómico Goldschmidt se usaron los siguientes elementos: Litio, bcc y  $v = 1$ , valencia que concuerda con la distribución de electrones y con las propiedades químicas y físicas; hierro, bcc y para Pauling  $v = 8 - 2,22 = 5,78$ , donde 2,22 es el número de magnetones de Bohr para el hierro; níquel, fcc y para Pauling  $v = 8 - 2 = 6$ ; cobre, fcc y para Pauling  $v = 1 + 2 \times 2,22 = 5,44$ ; circonio, bcc y hcp y para Pauling  $v = 8 - 4 = 4$ . Para facilitar los cálculos se han preparado varios programas en Excel y los parámetros de red son los determinados por difracción de rayos X [2]. La tabla IV recoge la información de la aplicación de estos programas.



Tabla IV. Cálculo del diámetro atómico Goldschmidt empleando una hoja de cálculo

Parámetro	Litio(bcc)	Hierro(bcc)	Níquel(fcc)	Cobre(fcc)	Circonio(bcc)	Circonio(hcp)
Valencia(v)	1,00	5,78	6,00	5,44	4,00	4,00
a(Å)[2]	3,5089	2,8664	3,5238	3,6153	3,62	3,230
c(Å)[2]						5,133
R <sub>x;8</sub> (Å)	1,5194	1,2412			1,5675	
R <sub>x;12</sub> (Å)			1,2474	1,2798		1,615
R <sub>v-x;6</sub> (Å)	1,7545	1,4332	1,7619	1,8077	1,8100	
R <sub>v-x;2</sub> (Å)						2,567
y	-0,7837	-0,6402	-1,7149	-1,7594	-0,8085	-3,1717
Ω	0,1646	0,2290	0,0193	0,0174	0,1554	0,0007
x	0,8901	4,9328	5,9808	5,4243	3,5824	3,9996
R <sub>1</sub> (Å)	1,2333	1,1782	1,1567	1,1764	1,4628	1,4718
R <sub>v;12</sub> (Å)	1,5570	1,2733	1,2470	1,2794	1,6059	1,6150

### III. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

El programa Excel permite cambiar parámetros y estudiar el efecto entre ellos, como la valencia. Escojamos 2 para el litio, lo que es incorrecto debido a su distribución electrónica ([He]

2s); 2 y 3 para el hierro, acorde con sus propiedades químicas; 1 para el cobre, acorde con sus propiedades físicas y 2 para el níquel y el circonio, acorde con sus distribuciones electrónicas, ([Ar]3d<sup>8</sup>4s<sup>2</sup> y ([Kr]4d<sup>2</sup>5s<sup>2</sup>) respectivamente, La tabla V recoge esta información.

Tabla V. Influencia de la valencia en el diámetro atómico Goldschmidt

Parámetro	Litio(bcc)	Hierro(bcc)	Hierro(bcc)	Níquel(fcc)	Cobre(fcc)	Circonio(bcc)	Circonio(hcp)
Valencia(v)	2,00	2,00	3,00	2,00	1,00	2,00	2,00
a(Å)[2]	3,5089	2,8664	2,8664	3,5238	3,6153	3,62	3,230
c(Å)[2]							5,133
R <sub>x;8</sub> (Å)	1,5194	1,2412	1,2412			1,5675	
R <sub>x;12</sub> (Å)				1,2474	1,2798		1,615
R <sub>v-x;6</sub> (Å)	1,7545	1,4332	1,4332	1,7619	1,8077	1,8100	
R <sub>v-x;2</sub> (Å)							2,567
y	-0,7837	-0,6402	-0,6402	-1,7149	-1,7594	-0,8085	-3,1717
.	0,1646	0,2290	0,2290	0,0193	0,0174	0,1554	0,0007
x	1,7803	1,7068	2,5603	1,9936	0,9971	1,7912	1,9998
R <sub>1</sub> (Å)	1,3236	1,0399	1,0927	1,0136	0,9557	1,3725	1,3815
R <sub>v;12</sub> (Å)	1,5570	1,2733	1,2733	1,2470	1,2794	1,6059	1,6150

Los valores de R<sub>v;12</sub>, obtenidos en la tabla IV coinciden con los valores dados por Pauling [10]. Estos valores son los mismos que se obtienen cuando se cambia la valencia (tabla V), es decir, tales valores son independientes de la valencia. Esto, que se visualiza rápidamente gracias al programa en Excel, puede

ser demostrado. Sea “n” el número de coordinación de la primera esfera y “n” el número de coordinación de la segunda esfera. Sea “v” la valencia, de la cual “x” comparte con la primera esfera y “v-x” con la segunda esfera. La siguiente secuencia de ecuaciones se puede escribir:

$$R_{x,n} = R_1 - 0,3000 \log \frac{x}{n}$$

$$R_{v-x,n} = R_1 - 0,3000 \log \frac{v-x}{n}$$

$$\Rightarrow R_{x,n} - R_{v-x,n} = 0,3000 \log \frac{n(v-x)}{nx}$$

$$\therefore \frac{R_{x,n} - R_{v-x,n}}{0,3000} = \log \frac{n(v-x)}{nx} = y \Rightarrow \frac{n(v-x)}{nx} = 10^y = \Omega = cte.$$

$$\therefore x = \frac{nv}{n+n\Omega}$$

$$R_1 = R_{x,n} + 0,3000 \log \frac{x}{n} = R_{x,n} + 0,3000 \log \frac{v}{n+n\Omega}$$

$$\ell_{v,n} = \ell_{v,1} + p_N \log \frac{n}{v}$$

$$\ell_{v,n'} = \ell_{v,1} + p_N \log \frac{n'}{v}$$

$$\Rightarrow \ell_{v,n} - \ell_{v,n'} = p_N \log \frac{n}{n'}$$

$$\ell_{v,n} = \ell_{v,n'} + p_N \log \frac{n}{n'} \tag{12}$$

Introduciendo la ec. (10) en ec. (7), tenemos:

$$R_{v,12} = R_{x,n} + 0,3000 \log \frac{v}{n+n\Omega} - 0,3000 \log \frac{v}{12}$$

$$R_{x,n} + 0,3000 \log \frac{12}{n+n\Omega}$$

Donde  $p_N$  es una constante basada en el número de coordinación.

Debido a que la ec. (12) no depende de la valencia, podemos escribir:

La ec. (11) es independiente de la valencia ya que  $R_{x,n}$  está relacionado con el radio de la primera esfera de coordinación, la cual es constante.

Este resultado establece que los enlaces atómicos se llevan a cabo dentro de la primera esfera de coordinación y participan todos sus electrones de valencia de forma entera, conforme a la química ordinaria, y lo hacen de manera resonante vinculando todos los átomos de esta esfera. Esto es, desde luego, un resultado sorprendente.

En función de esto consideremos lo siguiente: Sea “v” la valencia de un elemento químico y  $\ell_{v,1}$  la longitud del enlace en una esfera de coordinación que tiene un solo átomo. Si se pasa a otra esfera de coordinación con “n” átomos, entonces la longitud del enlace aumenta, esto es  $\ell_{v,n} > \ell_{v,1}$ . Es fácil entonces ver que la longitud del enlace aumenta con el número de coordinación y disminuye con la valencia. Por tanto  $\ell = f(n/v)$ . Así podemos escribir:

$$\ell_n = \ell_{n'} + p_N \log \frac{n}{n'} \tag{13}$$

$$\therefore p_N = \frac{\ell_n - \ell_{n'}}{\log(n/n')} \tag{14}$$

Para calcular la constante  $p_N$  los elementos de la tabla periódica se van a dividir en metales, metaloides y no metales [11]. Para ello es necesario que los elementos seleccionados sean polimórficos con  $n \neq n'$  y  $\ell_n \neq \ell_{n'}$ .

### 1 Cálculo de $p_N$ para metales.

La tabla VI recoge la información necesaria. Los valores de  $\ell_n$  y  $\ell_{n'}$  son los obtenidos experimentalmente [2].

Tabla VI. Cálculo de  $p_N$  para metales

Elemento	bcc( $\ell_8$ )Å[2]	hcp( $\ell_{12}$ )Å[2]	fcc( $\ell_{12}$ )Å[2]	$p_N$ (Å)
Circonio	3,13	3,17		0,227
Hierro	2,481		2,525	0,250
Litio	3,04	3,08		0,227
Talio	3,362	3,407		0,256
			$\bar{p}_N$	0,240

De la tabla VI, el valor promedio de  $p_N$  para metales es 0,240Å.

## 2 Cálculo de $p_N$ para metaloides y no metales

De los elementos pertenecientes a este grupo, el carbono (no metal) es el único que reúne las condiciones para calcular la constante,  $\ell_t$  (diamante) = 1,544Å y  $\ell_3$ (hex.) = 1,42Å, de modo que:

$$p_N = \frac{1,544\text{Å} - 1,42\text{Å}}{\log(4/3)} = 0,992\text{Å} \quad (15)$$

El valor  $p_N = 1,00\text{Å}$  para metaloides y no metales.

Cuando el selenio (metaloide) se funde forma cadenas y si se enfría rápidamente cristaliza manteniendo una estructura metastable llamada selenio vítreo. Es como si los hexágonos rompieran algunos de sus enlaces y se separaran, y luego el enfriamiento rápido congela la estructura (Fig.6). La separación de las cadenas contiguas metastables está relacionada con el lado del triángulo de líneas sólidas de la Fig.1c. El NC de estas cadenas contiguas es 6 (dos en el plano, A y B, dos por arriba y dos por debajo debido al desplazamiento de las capas como en la Fig.1b). Así:  $\ell_6$  (metastable) =  $\ell_3 + \log(6/3) = 4,3640\text{Å} + 0,301\text{Å} = 4,66\text{Å}$ . El sólido estable (hexagonal) tiene  $\ell_3 = 2,32\text{Å}$  (tabla I), por lo que el valor promedio de distancia entre las cadenas contiguas metastables es  $(4,66\text{Å} + 2,32\text{Å})/2 = 3,49\text{Å}$ , que coincide, excelentemente, con el valor experimental [12].

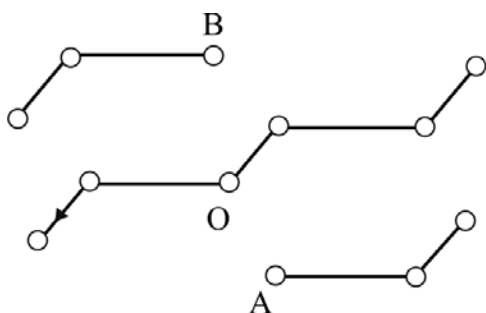


Fig.6. Estructura de cadena del Se y Te vítreo

El telurio tiene un comportamiento similar al del selenio. Por lo antes expuesto, podemos predecir que para el telurio,  $\ell_6$ (metastable) =  $4,4559\text{Å} + \log(6/3)\text{Å} = 4,757\text{Å}$  y la distancia promedio entre las cadenas metastables contiguas es  $(2,87\text{Å} + 4,757\text{Å})/2 = 3,81\text{Å}$ .

Para los elementos que cristalizan polimórficamente en fcc y hcp se tienen que  $n = n'$  y por tanto  $\ell_n = \ell_{n'}$ . Esto puede verse en la tabla VII.

Tabla VII. Elementos que cristalizan en fcc y hcp

Elemento	$\ell_n(\text{fcc})\text{Å}[2]$	$\ell_n(\text{hcp})\text{Å}[2]$	$\Delta\ell \text{ Å}$
Cobalto	2,511	2,506	0,005
Lantano	3,762	3,740	0,022
Escandio	3,211	3,,240	0,029

Las tablas IV y V demuestran que si el elemento químico cristaliza en hcp entonces  $\ell_{12}' = a_1$ , donde "a" es la arista del hexágono.

La ec. (13) requiere que el átomo central y todos los átomos de las esferas de coordinación sean iguales. Cuando esto no es así se presenta una interacción entre las especies químicas que modifica la longitud de los enlaces y con ello el concepto de diámetro atómico. Un ejemplo de esto son las soluciones sólidas en los aceros denominadas ferrita y austenita. La primera es solución sólida de carbono en Fe $\alpha$  (bcc) y la segunda es carbono en Fe $\gamma$  (fcc). El carbono ocupa, en ambas, posiciones intersticiales octaédricas [13].

En la ferrita, la esfera de coordinación centrada en el carbono tiene NC6, de los cuales cuatro son C y dos Fe. Esto hace que  $\ell_{c-c} = \ell_{Fe-C} = a/2$  y si los átomos fuesen esferas duras, tangentes, de radios "R" para el hierro y "r" para el carbono, se tendría que  $2r = R + r \Rightarrow R = r$ , lo que es falso. Por otra parte  $\ell_{c-c} = 1,544\text{Å}$ , por tanto  $a = 2 \times 1,544\text{Å} = 3,088\text{Å}$ , lejos del experimental que para la ferrita oscila entre 2,85Å y 2,90Å [14]. En consecuencia, para que la hipótesis de que los átomos sean esferas duras y tangentes se mantenga debe prevalecer otra condición.

En la ferrita, la esfera de coordinación centrada en el hierro tiene NC6, todos átomos de carbono. Así  $\ell_{Fe-C} = a/2 \Rightarrow 1,425\text{Å} < \ell_{Fe-C} < 1,450\text{Å}$ . De la esfera de coordinación centrada en el carbono, como ya se estableció, se tiene que  $1,425\text{Å} < \ell_{c-c} < 1,450\text{Å}$ . Aplicando la ec. (13) para  $\ell_{x,c}$ , estas longitudes de enlace se obtienen para un NC3, la cual es la condición necesaria para la tangencia. Pero esto demanda que los dos átomos de hierro sean excluidos, lo cual requiere que se produzca una distorsión tetragonal. Esta pequeña distorsión, difícil de obtener por difracción de rayos X y electrones se puede demostrar aplicando el efecto Snoek [15]. Esta distorsión se produce por tres átomos de carbono colocados en tres aristas de cada cara, dando lugar a una estructura resonante, con lo cual a la entropía de vibración se le añade una entropía resonante que contribuye a disminuir la energía libre, la cual sería, siguiendo a Pauling, la base termodinámica de la estabilidad de la ferrita. Esto contrasta con la idea clásica de que el carbono puede ocupar cualquier posición octaédrica [15].

En la austenita, La primera esfera de coordinación centrada en el átomo de hierro tiene NC6, todos átomos de carbono; la primera esfera centrada en el carbono tiene también NC6. La arista "a" de la austenita depende del contenido de carbono del acero, según la

relación  $a_0(\text{Å}) = 3,555 + 0,044x$ , donde “x” es el %C [2]. Para 0,60%C, por ejemplo,  $a_0 = 3,581\text{Å}$ . Así tenemos que  $\ell_{Fe-C} = 1,80\text{Å}$ . Aplicando la ec. (13) con las limitaciones del caso, ya que el átomo central es diferente a los de las esferas, tenemos  $\ell_{6,Fe} = \ell_{8,Fe} + 0,240x \log(6/8) = 2,451\text{Å}$  y  $\ell_{6,C} = \ell_{4,C} + \log(6/4) = 1,720\text{Å}$ , lo cual conduce a  $\ell_{Fe-C} \approx (2,451\text{Å} + 1,720\text{Å})/2 = 2,08\text{Å}$ . Hay una diferencia de 0,28Å que se puede aceptar, dentro de las limitaciones. En consecuencia, en la austenita, se mantiene la tangencia, y todas las posiciones intersticiales pueden ser ocupadas por el carbono.

Lo expuesto tiene implicaciones extraordinarias. La ferrita, al tener vacantes intersticiales obligatorias permite una difusividad del carbono mayor que en la austenita; la austenita al tener posibilidades de tener ocupados todas las posiciones intersticiales tiene mayor solubilidad de carbono que la ferrita; la ferrita al tener una estructura resonante, y ser más abierta, tiene una entropía mayor que la austenita, por lo que es más estable que ésta cuando coexisten ambas. Esto último justifica la formación de ferrita proeutectoide, en la reacción  $\gamma \leftrightarrow \alpha$ . En la transformación eutectoide de los aceros hipoeutectoides es determinante, pues permite afirmar que en la transformación  $\gamma \rightarrow \alpha + Fe_3C$  primero se forma el núcleo de ferrita, se produce la distorsión tetragonal direccionando el crecimiento de la ferrita, se expulsa el carbono en dirección perpendicular a la distorsión tetragonal y se nuclea la cementita siguiendo la dirección de crecimiento de la ferrita. Desde luego, esto contrasta con la idea, puramente especulativa, de que primero se forma un núcleo de cementita según la teoría original de Robert Mehl (1941) [16,17], pero está en completa concordancia con las posteriores experiencias de Hillert [18] sobre nucleación de perlita, sobre ferrita proeutectoide, en aceros hipoeutectoides.

Clásicamente, todas las teorías propuestas para explicar la transformación perlítica en los aceros, siguiendo a Mehl, han considerado que la intercara  $\gamma/\alpha$  avanza hacia el lado austenítico, frente a la lámina de cementita, al permitir mayor alojamiento de carbono, a pesar de que la difusión del carbono es diez veces mayor en la ferrita que en la austenita [13], considerando fases estables. La formación de la lámina de cementita deja los lados exentos de carbono, con lo cual precipita la ferrita. El gradiente de concentración de carbono, en la austenita frontal, requerido para la difusión, viene dado por la extrapolación de Hultgren.

Cuando Mehl y Hagel compararon los valores experimentales de crecimiento de los nódulos de perlita con los valores teóricos, hubo mucha discrepancia como se muestra en la Fig.7 [19].

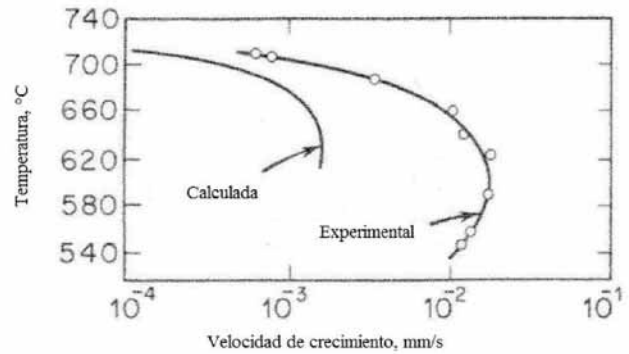
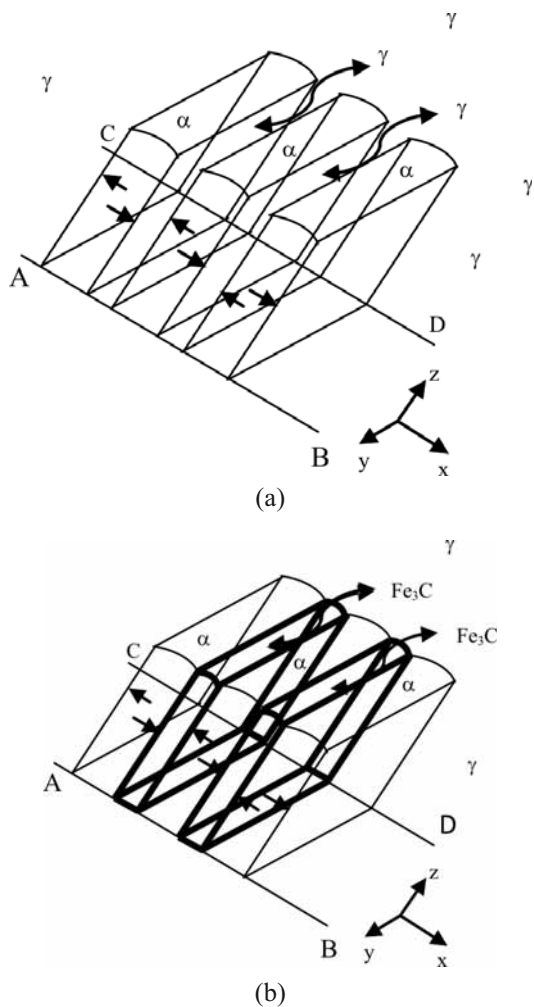


Fig.7. Comparación de los valores experimentales y teóricos de crecimiento de los nódulos de perlita según el modelo de Mehl [19].

La aplicación de la ec. (13) permite adoptar otro modelo como se muestra en la Fig.8. Sea ABCD una porción de una cara austenítica.

Para que las reacciones isotérmicas, de equilibrio, se ejecuten a una velocidad razonable, no extremadamente lentas, es necesario producir un cierto subenfriamiento, con lo cual las reacciones se ejecutan de manera irreversible. Esto produce una sobresaturación de la austenita. En la Fig. 8a, la transformación alotrópica irreversible  $\gamma \rightarrow \alpha$  produce una dilatación de 9%, lo cual induce un esfuerzo de compresión en la dirección “z”, no mostrado, sobre la recién formada ferrita. Este esfuerzo de compresión hace que los átomos de carbono se desplacen en la dirección “x”, siguiendo el denominado efecto Snoek. La intercara  $\gamma/\alpha$  lateral es un área de acumulación de carbono. Sin embargo,  $\ell_{Fe-C}$  es menor en la ferrita que en la austenita y, en consecuencia, la interacción entre el C y el Fe es mayor en la primera por lo que el proceso de difusión del carbono rápidamente se detiene, dando paso a la formación de una monocapa de cementita. Esta monocapa sirve de germen, núcleo, sobre la cual se produce la reacción irreversible  $\gamma \rightarrow Fe_3C$ , a partir de la austenita sobresaturada e inestable (Fig. 8b). Así, mientras la ferrita crece en la dirección “z”, la cementita crece en la dirección “x”. Para cada %C de la aleación, y cierto subenfriamiento, existe una relación constante entre los espesores de las láminas de ferrita y cementita, razón por la cual, siguiendo a Zener [20], los espesores de las láminas se autorregulan.



**Fig.8. Modelo para la nucleación de la perlita, según ec. (13). (a) Formación de los núcleos de ferrita (α). (b) Crecimiento de las láminas de cementita (Fe<sub>3</sub>C).**

Si se comparan los valores experimentales y calculados (teóricos) de la velocidad de crecimiento de la perlita, Ge y Gt respectivamente, según las experiencias de Mehl, de la Fig. 7, se puede construir la Tabla VIII.

**Tabla VIII. Variación de Rt/Re con la temperatura**

T(°C)	R <sub>t</sub> (mm/s)	R <sub>e</sub> (mm/s)	R <sub>e</sub> /R <sub>t</sub>
712	1,1x10 <sup>-4</sup>	7,7x10 <sup>-4</sup>	7
704	3,0x10 <sup>-4</sup>	8,8x10 <sup>-4</sup>	3
660	1,1x10 <sup>-3</sup>	9,7x10 <sup>-3</sup>	9
644	1,6x10 <sup>-3</sup>	5,0x10 <sup>-3</sup>	3
620	1,9x10 <sup>-3</sup>	23,0x10 <sup>-3</sup>	13

El valor promedio de R<sub>t</sub>/R<sub>e</sub> en la tabla VII es 7,0. Si todos los factores, excepto el coeficiente de difusión, de la primera ley de Fick se mantienen constantes, R<sub>e</sub>/R<sub>t</sub> = D<sub>C,α</sub>/D<sub>C,γ</sub> ≈ 7, con lo cual los valores hubieran ajustado mejor. Desde luego, el problema nunca ha sido fácil y no se trata de un simple reemplazo de un coeficiente por otro. El modelo propuesto involucra un flujo en contracorriente, razón por la cual la fuerza motriz del flujo de carbono en la dirección “x” se debe tratar como un gradiente de potencial químico. Una completa formulación matemática del modelo propuesto de transformación eutectoide, en aceros hipoeutectoides, es motivo de un análisis aparte.

Esta es una nueva aplicación de la ec. (13) que abre nuevos enfoques a muchos mecanismos en fase sólida como difusión, transformación martensítica, transformación bainítica maclaje, defectos de apilamiento, transformación eutectoide, entre otros.

Aplicando la ec. (13) a los compuestos VC y NbC, dentro de las limitaciones, por no ser todos los elementos de la esfera de coordinación iguales, tenemos:  $\ell_{6,V} = 2,632\text{Å} + 0,240\log(6/8) = 2,602\text{Å}$ ,  $\ell_{6,Nb} = 2,859\text{Å} + 0,240\log(6/8) = 2,829\text{Å}$ ,  $\ell_{6,C} = 1,720\text{Å}$ . Por tanto, dentro de las limitaciones,  $\ell_{V-C} = (2,602\text{Å} + 1,720\text{Å})/2 = 2,161\text{Å}$ ,  $\ell_{Nb-C} = (2,829\text{Å} + 1,720\text{Å})/2 = 2,274\text{Å}$ . El parámetro reticular del VC es 4,16Å y del NbC es 4,47Å [21], por tanto, experimentalmente,  $\ell_{VC} = 2,080\text{Å}$  y  $\ell_{NbC} = 2,235\text{Å}$ . Dado el carácter de estos enlaces, la corrección covalente para estos compuestos es 9% y 2% respectivamente.

#### IV. CONCLUSIONES

- Haciendo uso de una hoja de cálculo Excel se analizó la ecuación de Pauling sobre los radios atómicos y su método de cálculo, encontrándose que tal ecuación no depende, sorpresivamente, de la valencia. Esta condición se demostró que teóricamente es así, lo que condujo a una ecuación para calcular la longitud de un enlace atómico en sólidos, que sólo depende del número de coordinación, aunque conviene reseñar que tal número, en los sólidos, depende de la valencia y del empaquetamiento de los átomos. La ecuación propuesta es:

$$\ell_n = \ell_{n'} + p_N \log \frac{n}{n'}$$

- Donde p<sub>N</sub> = 0,240 para metales; p<sub>N</sub> = 1 para metaloides y no metales; n y n' son los números de coordinación de dos esferas de coordinación y  $\ell_n$  y  $\ell_{n'}$  son las longitudes de los enlaces atómicos (radio de las esferas) que se corresponden con los números de coordinación.

3. En la ecuación señalada anteriormente, se ha mantenido el concepto de longitud del enlace atómico, como distancia entre los núcleos atómicos del átomo central y uno de la superficie de la primera esfera de coordinación, en lugar de radio atómico como en la ecuación original de Pauling. Esto se ha tomado así porque si los átomos no se toman como tangentes, los orbitales externos pueden compenetrarse, la longitud del enlace sigue siendo la dada por la ecuación anterior. Sin embargo, la hipótesis de átomos esféricos, tangentes en la primera esfera de coordinación, sigue siendo bastante aceptable.
4. Esta nueva ecuación se aplicó con éxito a varias situaciones particulares y se espera que se pueda aplicar a muchas otras. Esta situación lleva a que los elementos químicos trabajen con sus valencias enteras, según su distribución electrónica y acorde con sus propiedades físicas y químicas ordinarias, en lugar de valencias fraccionarias y distintas a las dadas por la distribución electrónica, conforme Pauling, tratando de ajustarse a otras propiedades. Otros investigadores, trabajando en otras direcciones, han llegado a resultados similares, abandonando las ideas de Pauling [22], aunque no se había propuesto, hasta ahora, ninguna nueva ecuación que reemplazara la ecuación de Pauling.
5. Una conclusión importante es que la nube electrónica, en el enlace metálico, se mueve dentro de los átomos de la primera esfera de coordinación y, en consecuencia, sigue las direcciones de mayor densidad atómica, estableciendo estructuras resonantes. Esto permite explicar la naturaleza de las fracturas en metales y aleaciones metálicas.

## V. REFERENCIAS

1. Hume-Rothery, William, Smallman, R.E, Haworth, C.W, "The Structure of Metals and Alloys", The Institute of Metals and the Institution of Metallurgists, London, 1969, pp.57-58.
2. Cullity, B.D, "Elements of X-Ray Diffraction", Addison-Wesley Publishing Company, Inc., USA 1967, Appendix 13, pp. 482-485.
3. Van Vlack, L.H, "Elements of Materials Science", Second Edition, Addison-Wesley Publishing Co, Tokyo, Japan, 1964, pp. 40-41.
4. Op. cit. ref. [3], p. 81.
5. Op. cit. ref. [1], p. 262.
6. Smith, W.F, "Fundamentos de la Ciencia e Ingeniería de Materiales", Segunda Edición, McGraw-Hill, Madrid, España, 1990, p. 38, p. 61.
7. Op. cit. ref. [3], pp. 59-62.
8. Op.cit. ref. [3], Appendix d, pp. 412-417.
9. Darken, Lawrence S & Gurry, Robert W, "Physical Chemistry of Metals", McGraw-Hill, Book Company, Inc, Kogakusha Company, Tokyo, 1953, p.58.
10. Op. cit. ref. [9], p. 61.
11. Rochow, E. G, "The Metalloids, Topics in Modern Chemistry", D.C. Heath and Company, USA, 1966, Chapter 1, pp. 1-8.
12. Op.cit. ref. [1], p. 55.
13. Honeycombe, R.W.K, "Steels, Microstructure and Properties", Spottiswoode Ballantyne Ltd, Colchester, England, 1987, pp 1-7.
14. Barreiro, Apraiz J, "Tratamientos Térmicos de los Aceros", Editorial Dossat, Madrid, España, 1961, p. 36.
15. Cottrell, A.H, "Metalurgia Física", Editorial Reverte, S.A, Bilbao, España, 1962, pp.124-126.
16. Reed-Hill, Robert E, "Physical Metallurgy Principles", D. Van Nostrand Company, USA, 1964, pp. 443-451.
17. Smallman, R.E, "Modern Physical Metallurgy", Butterworth & Co Ltd, Great Britain 1968, pp. 440-441.
18. Verhoeven, J.D, "Fundamentos de Metalurgia Física", Editorial Limusa, México, 1987, p. 458
19. Op. Cit. Ref. [16], p. 452.
20. Op. Cit. Ref. [18], p. 461.
21. González, L, "Desarrollo de Aceros de Medio Carbono y Alta Tenacidad a base Mn-Nb-V-Ni (Mo/Cr)", Tesis Doctoral, UCV, 2005, p.66.
22. Hume-Rothery, W, "Estrutura Das Ligas de Ferro", Editôra Edgard Blücher, Ltda., São Paulo, Brasil, 1968, pp. 11-14.