

# 6. SOLIDIFICACIÓN EN SÓLIDOS

Materiales 13/14

1

## ÍNDICE

1. Solidificación en metales
2. Formación de núcleos estables
  1. Nucleación homogénea
  2. Nucleación heterogénea
3. Crecimiento
  1. Estructura de grano
  2. Estructuras en solidificación
4. Soluciones solidas metálicas
  1. Sol. Sol. Sustitucional
  2. Sol. Sol. Institucional
  3. Compuestos intermetálicos
  4. Compuestos no estequiométricos
5. Unidades de concentración

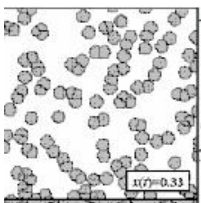
2

# 1. Solidificación en Metales

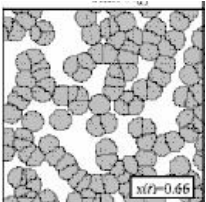
- En algunos procesos de fabricación → metales en estado fundido que solidifican con la forma final
- El proceso de solidificación:
  - Nucleación: formación de núcleos estables desde el fundido
  - Crecimiento: Crecimiento de estos núcleos hasta generar los cristales, dando lugar a una estructura granular.

3

# 1. Solidificación en Metales

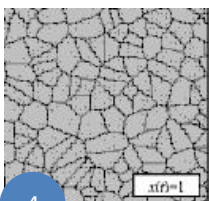


- En estado líquido: átomos desordenados, algunos coincide su posición



- Alcanzamos  $T_{ra}$  solidificación:  $E_{cL} = E_{cS}$ .  
Empiezan a crecer los cristales: Nucleación

- El crecimiento del cristal es más en orientación preferente: Crecimiento dendritas.



- En el crecimiento las dendritas chocan unas contra otras originando bordes de grano

4

## 2. Formación de núcleos estables. Nucleación.

2 mecanismos principales:

- Nucleación homogénea
- Nucleación heterogénea

5

### 2.1. Nucleación homogénea

#### NUCLEACIÓN HOMOGÉNEA

- Proceso más simple.
- Metales puros
- El metal fundido genera ordenación atómica para dar lugar a los núcleos
- El proceso puede describirse:
  - Enfriamiento del líquido (puro) por debajo de la T de solidificación
  - Debido al enfriamiento, los átomos se mueven lentamente dando lugar a pequeños pre-núcleos homogéneos de átomos
  - Estabilización de los prenúcleos: En los metales se suele necesitar alto subenfriamiento para originar cristales, para ello, durante la estabilización deben alcanzar un tamaño crítico
    - Tamaño > tamaño crítico → núcleos
    - Tamaño < tamaño crítico → embriones

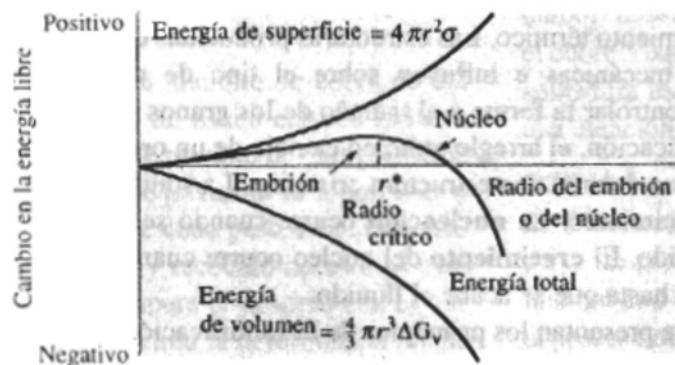
6

## 2.1.1 Energías de nucleación homogénea (I)

2 energías involucradas:

- Energía libre volumétrica: liberada para la transformación de líquido a sólido
- Energía libre superficial requerida para formar nuevas superficies sólidas de las partículas

Aparece un valor de radio crítico a partir del cual la energía libre se minimiza en la formación de núcleos o en la redisolución de los mismos.



7

## 2.1.2 Radio Crítico nucleación homogénea

Para valores:

$r < r^* \rightarrow$  partículas se redisuelven

$r > r^* \rightarrow$  núcleos se convierten en partículas más grandes

Cuando  $r = r^*$   $\Delta G_T$  alcanza su valor mínimo.

8

## 2.2. Nucleación heterogénea

### NUCLEACIÓN HETEROGÉNEA

Este tipo de nucleación se da sobre los prenúcleos ya existentes debido a que la energía libre superficial para formar un núcleo disminuye.

- Existen superficies libres en el líquido (impurezas, aleantes...de ↓Tra solidificación que el sólido) que disminuyen la energía necesaria para formar un núcleo estable.
- Existen pre-núcleos → menores subenfriamientos.
- Principal condición: Mojabilidad de los prenúcleos

Al ↓  $\Delta G_{s/l}$  →  $\Delta G_T$  también disminuye y por tanto → tamaño de radio crítico menor. → requiere menor subenfriamientos.

9

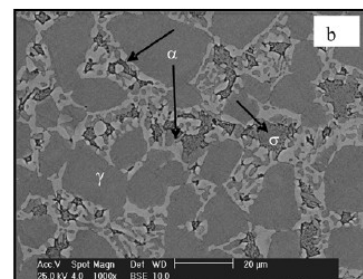
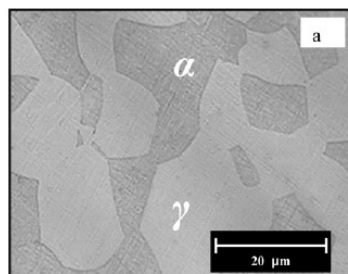
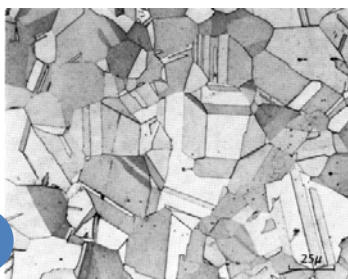
## 3. Crecimiento I

Una vez formados los núcleos estos crecen formando cristales.

Cristales de forma regular pero con distinta orientaciones.

Cuando el total del líquido ha solidificado → unión de los cristales originando Límites de Grano entre ellos

Materiales  
POLICRISTALINOS  
formados por  
GRANOS separados  
entre mediante  
LÍMITES DE GRANO



10

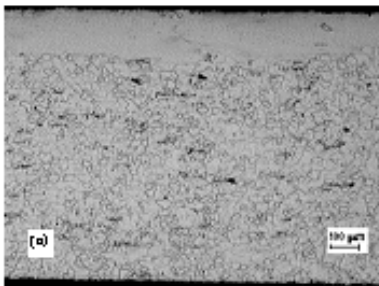
## 3. Crecimiento II

El número de granos de un metal depende del número de lugares disponibles para la nucleación.

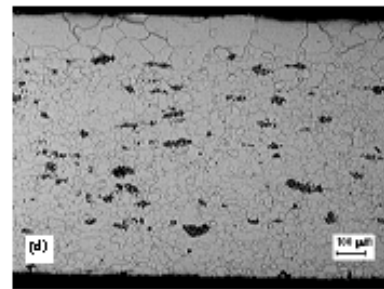
- ↓ puntos de nucleación disponibles → Estructura grano gruesa, bajo número de límites de grano
- ↑ puntos de nucleación disponibles → Estructura grano fina, con alto número de límites de grano

Los L.G. otorgan resistencia y uniformidad a los metales solidificados

Tamaño  
grano  
fino



Tamaño  
grano  
grueso



11

## 3.1 Estructura de grano

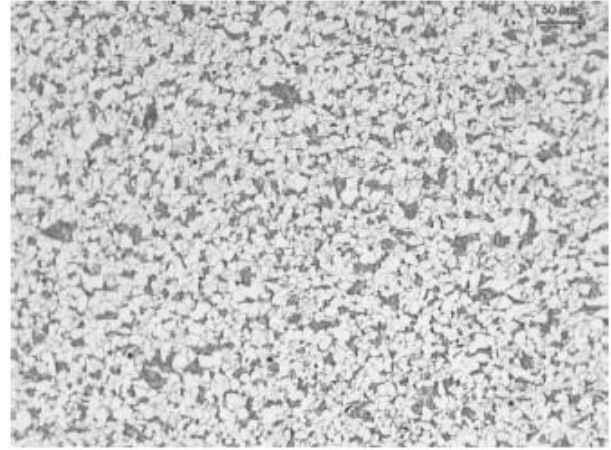
El crecimiento depende de la temperatura, molde, composición... Aparecen 2 tipos de granos:

- Granos Equiaxiales
- Granos Columnares

12

## 3.1 Estructura de grano

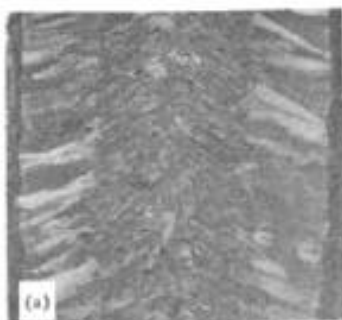
- G. Equiaxiales: Condiciones = en todo el molde y el fundido. Morfología similar a una esfera facetada.



13

## 3.1 Estructura de grano

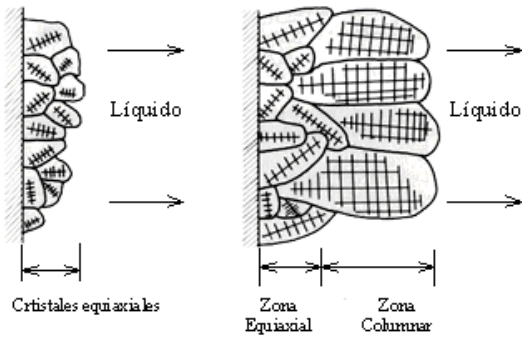
- G. Columnares: Condiciones distintas en composición y Existencia de un fuerte gradiente térmico. Existen pocas zonas donde puedan generarse núcleos. Morfología de grano grande, alargado en dirección del gradiente térmico



14

## 3.2. Estructuras en solidificación.

En aplicaciones industriales, moldeo, aparece una combinación de ambas.

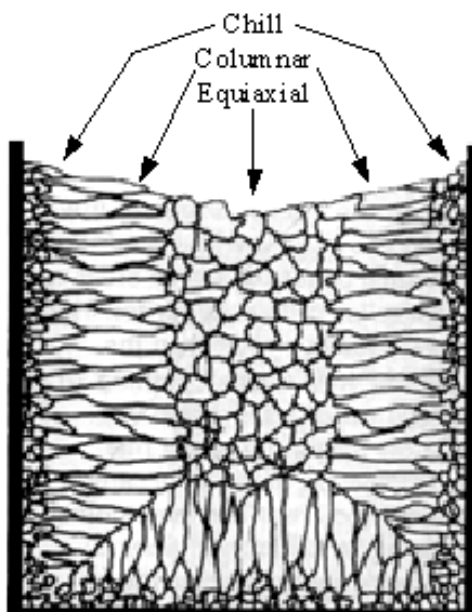


- Los granos equiaxiales aparecen en las paredes del molde frío, el fuerte enfriamiento en la pared origina una alta concentración de núcleos en la solidificación.
- Posteriormente, el líquido encerrado dentro de la estructura de granos equiaxiales habrá sufrido un cambio de composición y temperatura originándose un crecimiento de granos columnares. Este crecimiento se debe a las pocas zonas de nucleación preferente y a que el  $\Delta T$  direcciona estos granos.

<http://www.youtube.com/watch?v=S07f>

15 045BvM

## 3.2. Estructuras en solidificación.



- En el caso de aleaciones: Finalmente quedará encerrado en el centro del molde una porción de líquido de composición distinta y  $\downarrow T_s^a$  que solidificará de nuevo en forma equiaxial, debido a las restricciones

16



## 3.2. Estructuras en solidificación.

- Las distintas morfologías que podemos obtener, dependiendo de la Tra, composición, tiempo,

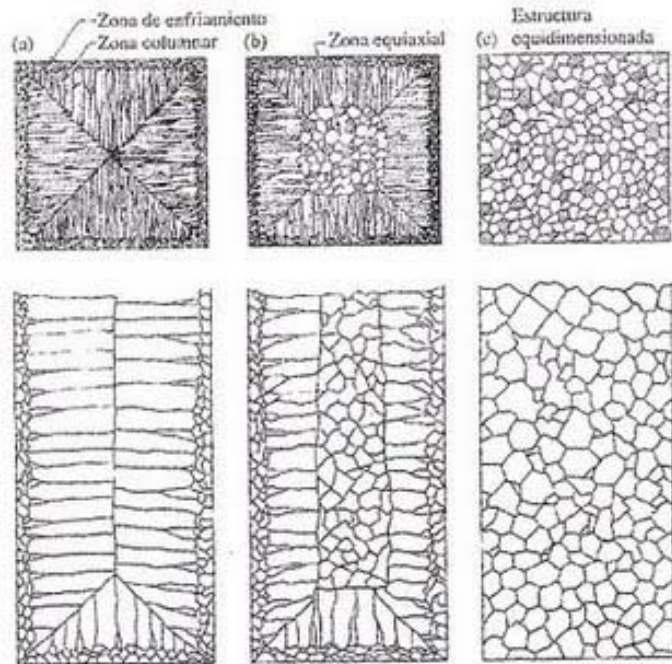


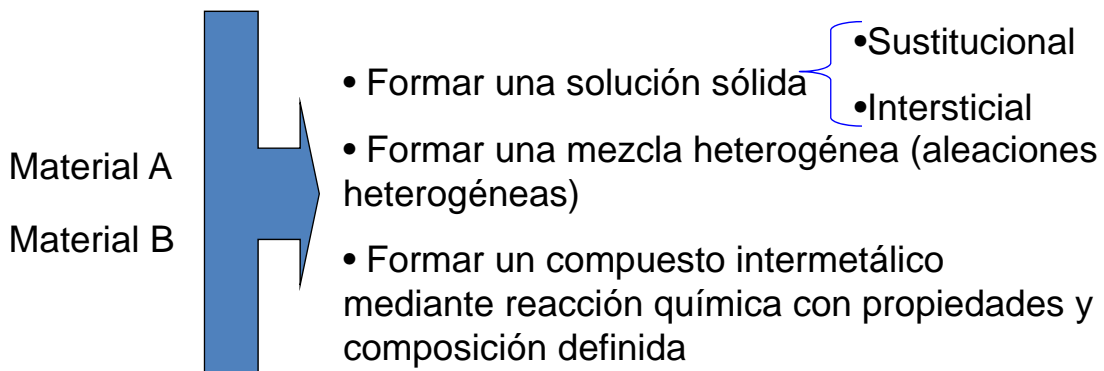
Fig a: Estructura cristalina característica de un metal puro

Fig b: estructura cristalina característica de una fundición para aleación, mostrando la segregación hacia el centro de los componentes de la aleación.

Fig c: Figura de un metal con un molde calentado en el que no existe gradiente térmico

17

## 4. Soluciones sólidas metálicas



¿Qué es una solución sólida? Una sol. Sol. Es un sólido formado por dos o más elementos dispersos atómicamente formando una estructura. Dentro de las aleaciones es el caso más sencillo.

Def: Aleación es la combinación metálica de un metal con otro metal o un no metal. Por ejemplo: Latón o superaleaciones de Ni Inconel

18

## 4.1 Sol. Sol. Sustitucional

Se origina por la ocupación por átomos del soluto en posiciones del solvente.

La estructura cristalina del elemento progenitor permanece inalterada aunque puede distorsionarse por la presencia extraña de átomos.

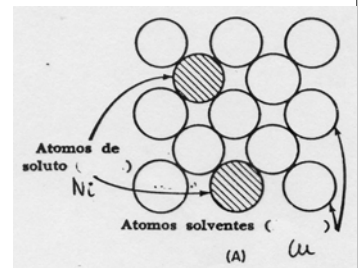
Se puede ocupar desde el 1% al 99% del disolvente.

19

## 4.1 Sol. Sol. Sustitucional

### Soluciones sólidas sustitucionales: Reglas de HUME-ROTHERY

- tamaño: radios similares  $\left\{ \begin{array}{l} < 15 \% \text{ en metálicos} \\ < 30 \% \text{ en cerámicos} \end{array} \right.$
- estructura cristalina  $\left\{ \begin{array}{l} = \text{ estructura cristalina} \\ \text{si tiene } \neq \text{ estructura puede que no den solución sólida} \end{array} \right.$
- valencia  $\left\{ \begin{array}{l} = \text{ valencia} \\ \text{distinta valencia} \Rightarrow \text{ formación de compuestos} \end{array} \right.$
- electronegatividad  $\left\{ \begin{array}{l} \cong \text{ electronegatividad} \\ \text{muy diferentes se forman compuestos NaCl} \end{array} \right.$



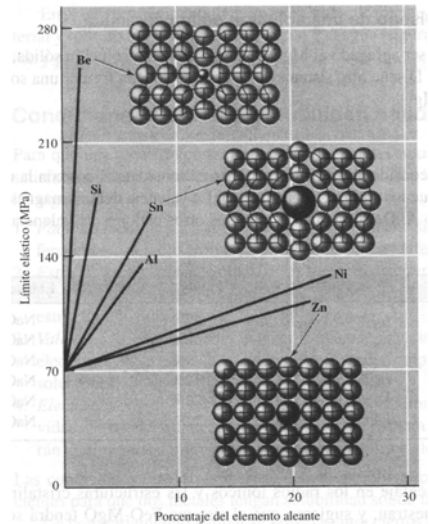
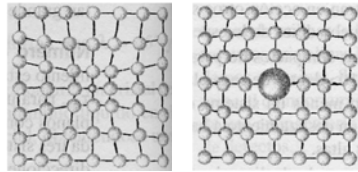
Si se cumplen todas  $\Rightarrow$  no necesariamente solubilidad total  
Si se incumple alguna condición  $\Rightarrow$  solubilidad parcial

20

# 5. Soluciones sólidas

## Endurecimiento por solución sólida

- genera endurecimiento
- grado de endurecimiento { Tamaño  
Cantidad

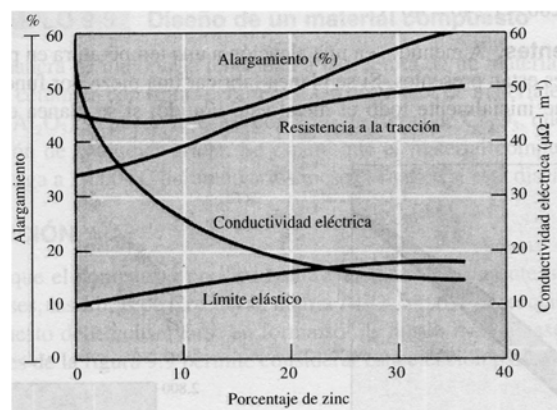


1. diferencia del tamaño atómico  $\uparrow$  endurecimiento  
a > diferencia > distorsión de la red inicial  $\Rightarrow$  + difícil el deslizamiento
2. A > cantidad añadida > efecto endurecedor  
átomos grandes o pequeños a > diferencia de tamaño  $\Rightarrow$  > efecto endurecedor

# 5. Soluciones sólidas

## Efecto de endurecimiento por solución sólida en las propiedades

- límite elástico, Resistencia y dureza > materiales puros
- < ductilidad que en el material puro
- < conductividad eléctrica que en material puro
- R fluencia a  $\uparrow$  T mejora con el endurecimiento  
- no sufren cambios a  $\uparrow$  T



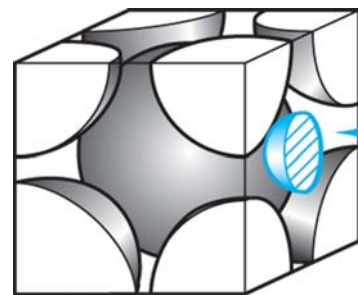
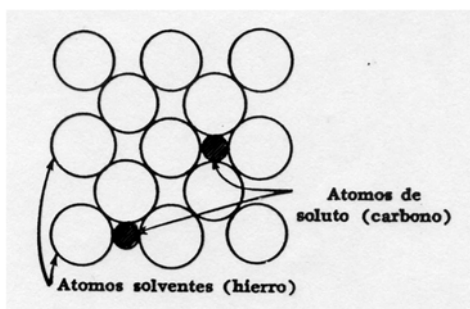
## 4.2 Sol. Sol. Intersticiales

### Solución sólida intersticial

- átomos en los intersticios de la matriz
- átomos con  $<$  radio (H, C, N, B)

Huecos octaédricos  
Huecos tetraédricos

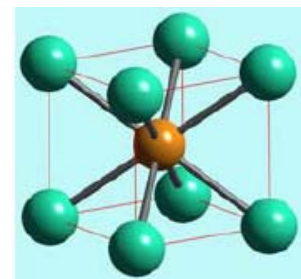
El ejemplo más común: Fe-C.  $R_{Fe} = 0.129\text{nm}$  y  $R_C = 0.075\text{nm}$



23

## 4.3 Compuestos intermetálicos

- Compuestos intermetálicos: Tienen una composición definida estequiometricamente que se forma en el interior del material. A veces la palabra "compuesto" en este caso no es químicamente rigurosa.
- Suelen aumentar la dureza, resistencia y fragilidad del material porque las fases suelen precipitar en bordes de frontera de grano, impidiendo el avance de las dislocaciones.
  - P.Ej 70g Cu + 15 g Sn  $\rightarrow$  solución líquida  $\rightarrow$  dos fases ( solución sólida de Sn en Cu + un compuesto intermetálico  $\text{Cu}_{31}\text{Sn}_8$ )



Beta-Cu<sub>31</sub>Sn<sub>8</sub>

24

## 4.4. Compuestos no estequiométricos

- Compuestos no estequiométricos
  - Compuestos que no tienen una razón fija de átomos, por tanto no hay una composición estequiométrica. No se puede asociar ninguna fórmula estequiométrica.
  - Se originan normalmente a altas temperaturas.
  - Disolución de un soluto en una matriz sólida