

## TEMA 6. SOLIDIFICACIÓN

- *En prácticamente todos los metales, y en muchos semiconductores, cerámicos, polímeros y compuestos, **el procesado implica la transformación de estado líquido a sólido**, al reducir la temperatura por debajo de la de SOLIDIFICACIÓN*
- *La estructura producida durante la solidificación (forma y tamaño de granos) afecta a las propiedades mecánicas e influye en los tratamientos posteriores para modificarla*
- *En la solidificación se pasa de estado líquido, con orden atómico de corto alcance, a un estado sólido cristalino, con orden de largo alcance.*
- *Este proceso requiere dos etapas:*
  - ✓ *NUCLEACIÓN.- Formación de pequeñas zonas sólidas en el líquido*
  - ✓ *CRECIMIENTO de los núcleos por aporte de los átomos del líquido que va transformándose en sólido*
- *En general, las transformaciones de fase siguen esas dos etapas*

### **ESTRUCTURA DEL TEMA**

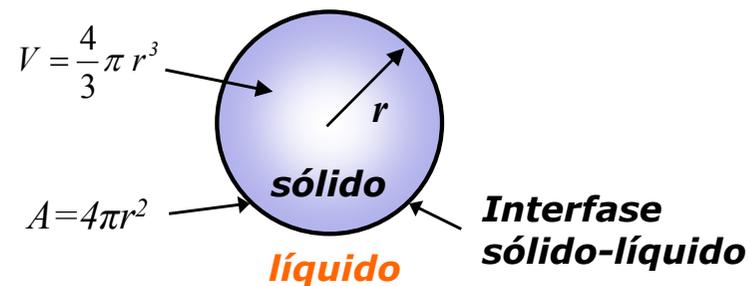
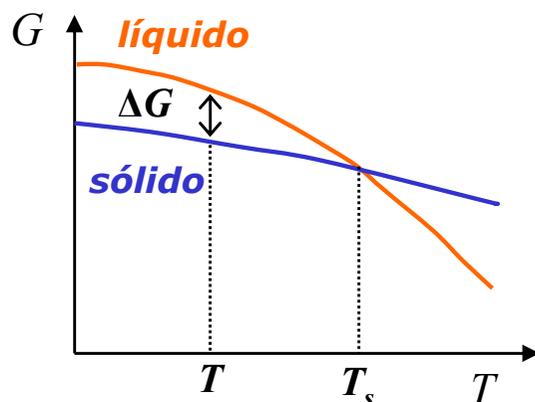
**6.1** NUCLEACIÓN. RADIO CRÍTICO

**6.2** CRECIMIENTO. TIPOS

**6.3** SOLDADURA DE METALES POR FUSIÓN

## 6.1 NUCLEACIÓN. RADIO CRÍTICO (I)

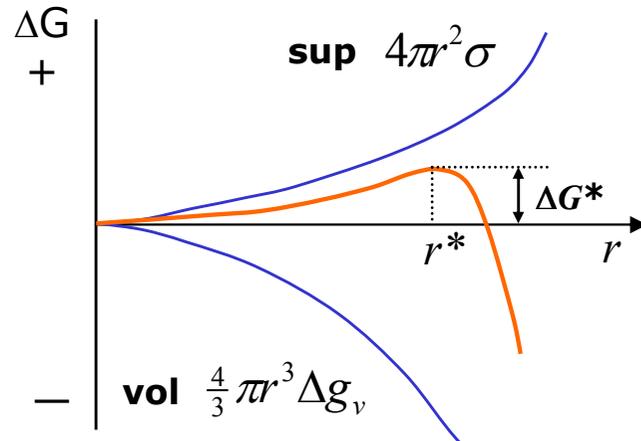
- ❑ El estado energético de un sistema se caracteriza por la denominada *Energía Libre*  $G$
- ❑ Un sistema se encuentra en estado de equilibrio cuando  $G$  es mínima
- ❑ Es de esperar que un material solidifique cuando el líquido se enfría por debajo de su temperatura de fusión ( $T_s$ ), pues se pasa a un estado energéticamente más favorable: de menor energía.
- ❑ Así pues, la variación de energía libre asociada a la solidificación tiene que ser negativa:  $\Delta G = G_{sol} - G_{liq} < 0$
- ❑ La variación total de energía libre correspondiente a la solidificación contempla dos contribuciones:
  - un término en **volumen**  $\Delta g_v$ , asociado a la transformación líquido-sólido
  - un término en **superficie**, asociado a la formación de una interfase entre el sólido y el resto del líquido, de *energía superficial*  $\sigma$ .
- ❑ Si consideramos la formación de *un núcleo esférico de radio  $r$* , la **variación total de energía libre** se puede expresar como:



$$\Delta G = \underbrace{\frac{4}{3} \pi r^3 \Delta g_v}_{\text{Vol}} + \underbrace{4 \pi r^2 \sigma}_{\text{Sup}}$$

## 6. 1 NUCLEACIÓN. RADIO CRÍTICO (II)

*Dependencia de  $\Delta G$  con el radio del núcleo  $r$ :*



**Radio crítico:**  $r=r^*$ ,  $\Delta G$  máximo

**Embrión:**  $r < r^*$ , crecer  $\Rightarrow \Delta G > 0$  NO favorable

**Núcleo:**  $r > r^*$ , crecer  $\Rightarrow \Delta G < 0$  favorable  
se inicia la solidificación por nucleación

**NUCLEACIÓN HOMOGÉNEA.-** Cuando el líquido se enfría lo suficiente por debajo de la temperatura de solidificación como para formar núcleos estables.

**El radio crítico viene dado por:**

$$r^* = \frac{2\sigma T_s}{\Delta H_f \Delta T}$$

$\sigma$  - energía libre superficial

$T_s$  - temperatura de solidificación en K

$\Delta T = T - T_s$  - **subenfriamiento**

$\Delta H_f$  - calor latente de fusión: calor cedido en la transf. líquido  $\rightarrow$  sólido

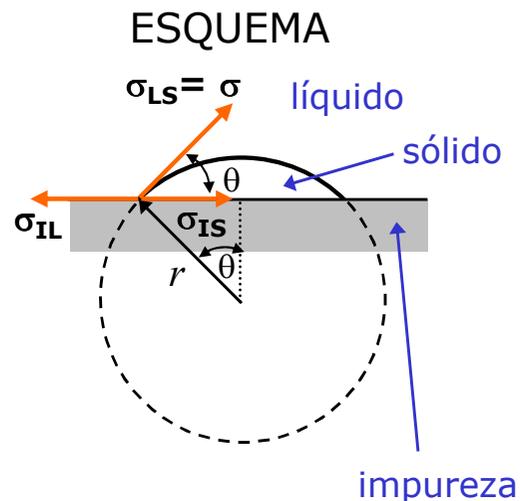
$$\Delta G^* = \frac{16\pi\sigma^3}{\Delta g_v}$$

$\Delta T \approx 0.2 T_s$  para nucleación homogénea ( $T_s$  en K)

## 6. 1 NUCLEACIÓN. RADIO CRÍTICO (III)

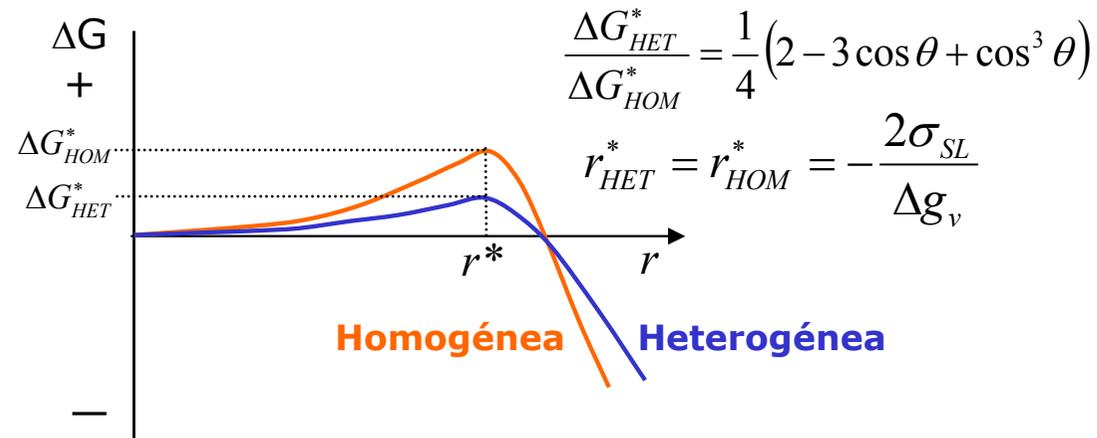
**NUCLEACIÓN HETEROGÉNEA.-** Nucleación sobre la superficie de impurezas del líquido

- La nucleación homogénea raramente ocurre en la práctica; requiere subenfriamientos considerables
- En realidad la nucleación ocurre antes en **sitios preferenciales** del líquido, como impurezas en suspensión o los bordes del recipiente que lo contiene
- En estos sitios preferenciales, la barrera de energía correspondiente al radio crítico,  $\Delta G^*$ , se reduce notablemente, debido a que **la componente superficial de la energía libre es menor**



$$\Delta G = V\Delta g_v + A_{IS}(\sigma_{IS} - \sigma_{IL}) + A_{SL}\sigma_{SL}$$

Equilibrio tensiones sup.:  $\sigma_{IL} = \sigma_{IS} + \sigma_{SL} \cos \theta$

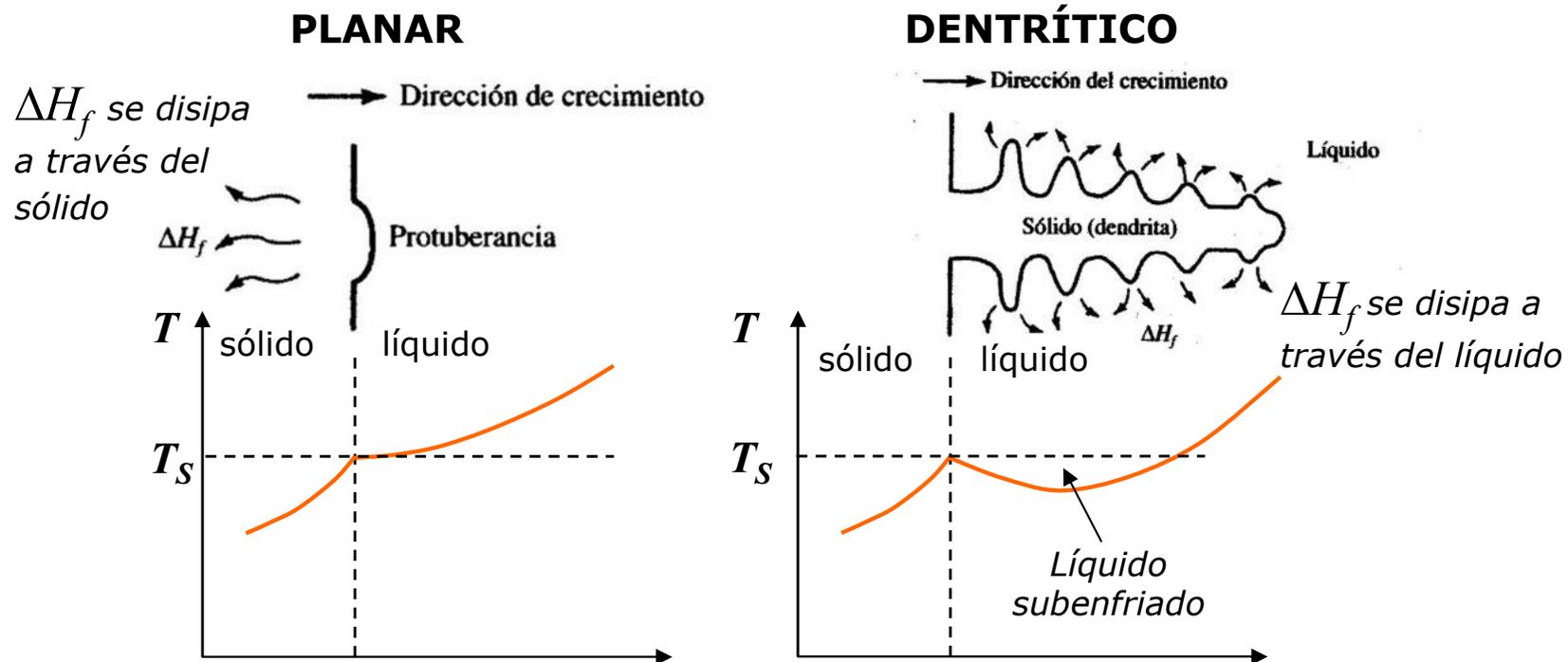


## 6. 2 CRECIMIENTO. TIPOS (I)

- El crecimiento se produce a medida que los átomos del líquido se incorporan al sólido
  - Depende de cómo es extraído el calor que genera el sistema al solidificarse
- Se pueden distinguir dos tipos de calor:

- ✓ **Calor específico  $C_e$ .**- Calor necesario para incrementar (cambiar) en un grado de temperatura la unidad de masa del sistema.  
Es cedido por el líquido a medida que se enfría hasta la solidificación
- ✓ **Calor latente de fusión  $\Delta H_f$ .**- Calor cedido durante la transformación líquido  $\rightarrow$  sólido

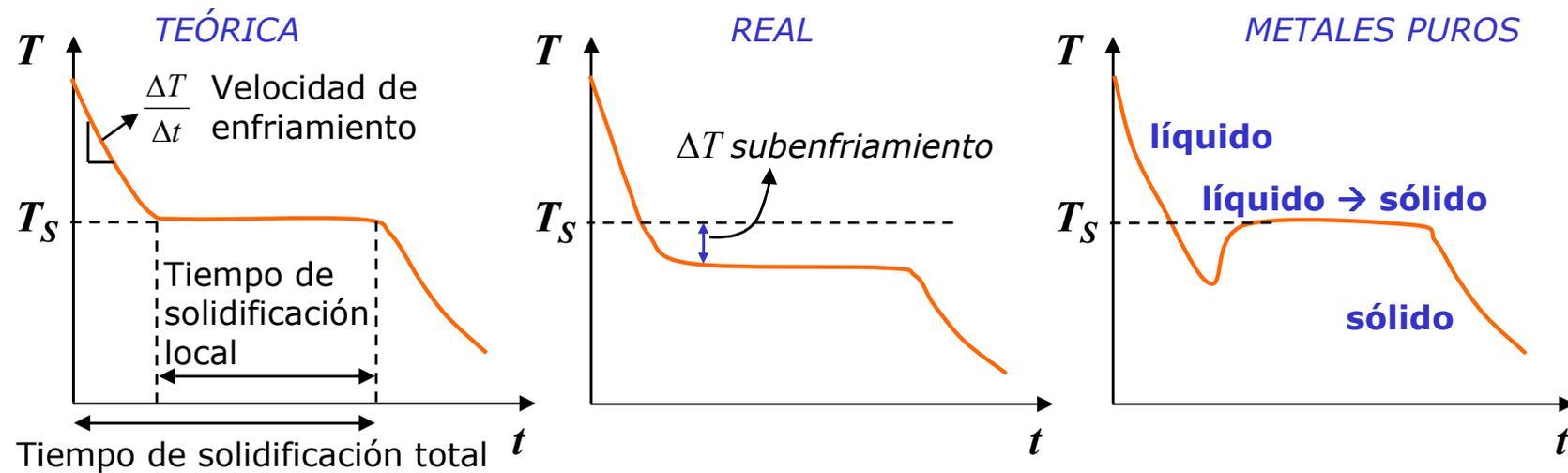
### *Tipos de crecimiento*



## 6. 2 CRECIMIENTO. TIPOS (II)

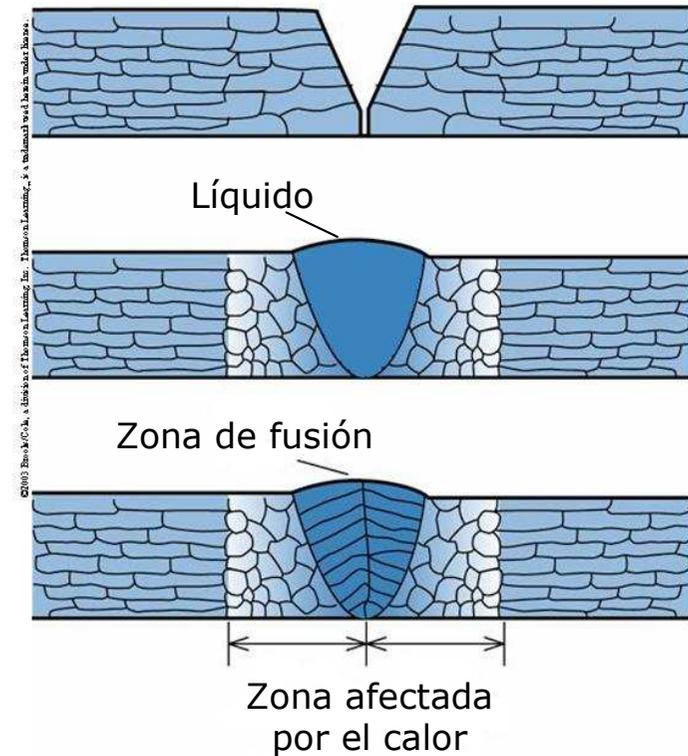
**Curvas de enfriamiento.**-Variación de la temperatura con el tiempo

Ejemplo para materiales puros:



## 6. 3 SOLDADURA DE METALES POR FUSIÓN

- Unión de metales por fusión de los bordes de las piezas a unir, con o sin aportación de un metal fundido adicional. Las piezas quedan unidas cuando el metal fundido solidifica.
- La solidificación de la zona de fusión no requiere nucleación. El sólido crece de forma columnar a partir de los granos existentes: **crecimiento epitaxial**



(Fte. Askeland)