

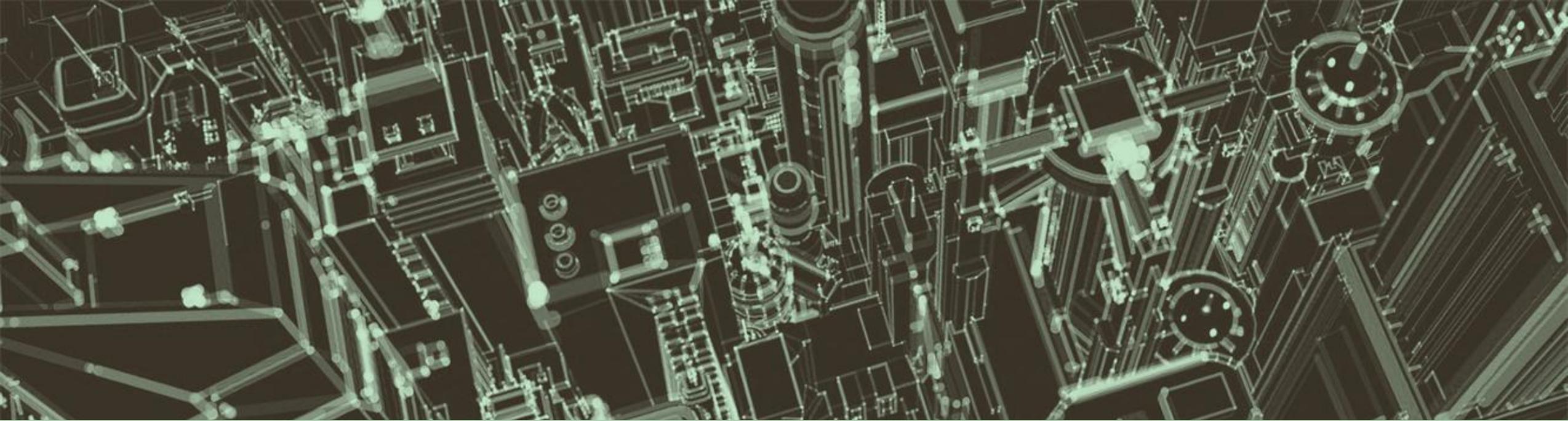
SOLIDIFICACIÓN - IMPERFECCIONES - DIFUSIÓN

INTRODUCCIÓN A LA CIENCIA DE MATERIALES
2025



Docente y bibliografía

- Docente: Martín Rodríguez
- Mail: mrodriguezsosa@fing.edu.uy
- BIBLIOGRAFÍA BÁSICA: “Introducción a la ciencia e ingeniería de los materiales”. W. Callister. Capítulo 4 (imperfecciones) y 5 (difusión)



Solidificación



Estado de la Materia

Se pueden distinguir tres estados de la materia:

- Gaseoso
- Líquido
- Sólido

Estado
gaseoso

Los átomos del metal ocupan gran parte del espacio debido a su rápido movimiento.

Este movimiento es enteramente al azar, chocan entre si y con las paredes el recipiente causando la presión del gas.

El arreglo de los átomos es completamente desordenado, suelen estar ampliamente separados por lo que se desprecia las F atractivas entre los átomos.

Qué sucede en el enfriamiento?

A algunas T menores, la energía cinética de los átomos disminuye hasta tal punto que las F atractivas llegan a ser suficiente grandes para que la mayoría de los átomos se juntan formando un líquido. No todos los átomos están en el líquido y existe un continuo intercambio entre el vapor y el líquido a través de la superficie del líquido.

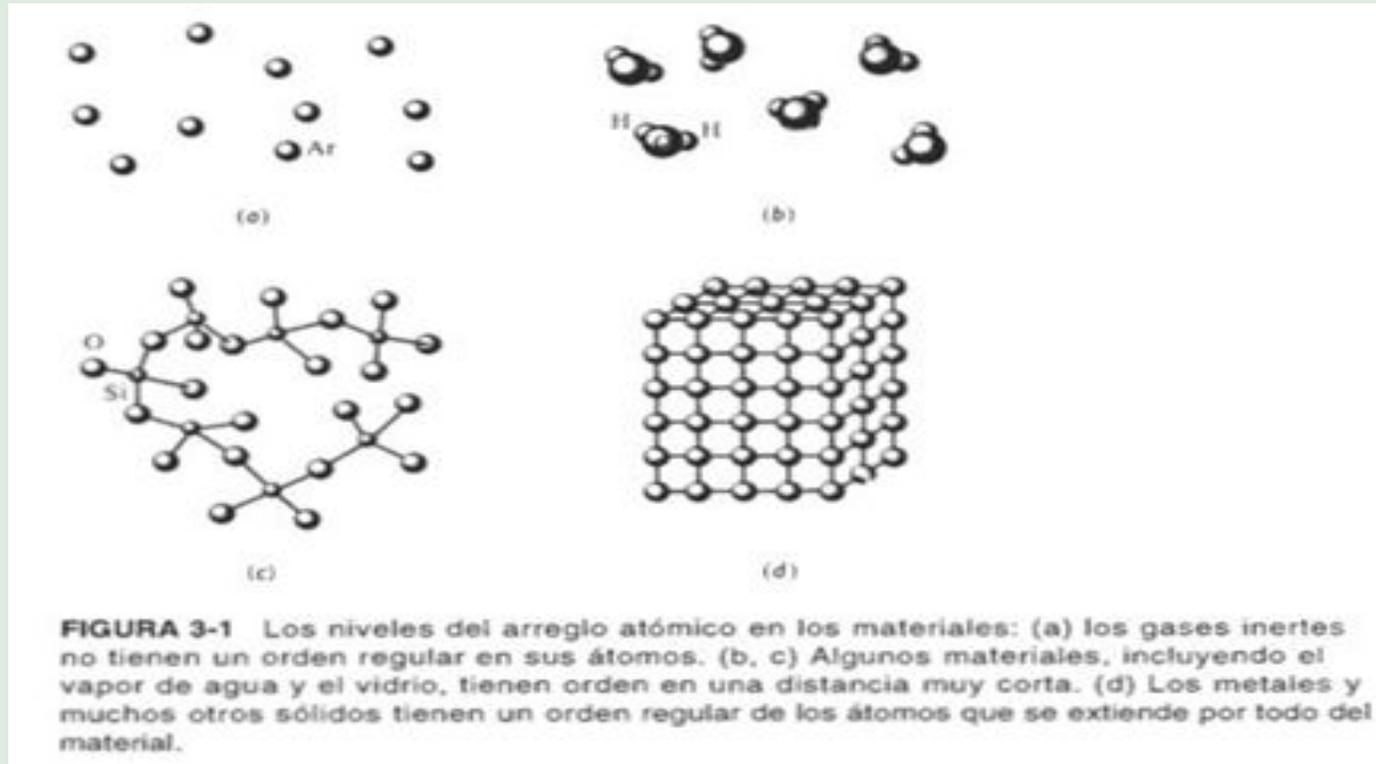
Conforme la T disminuye, los movimientos son menos vigorosos y las F de atracción juntan los átomos hasta que el líquido se solidifica.

Los materiales se contraen al solidificarse, lo cual da como resultado un empaquetamiento más estrecho de átomos.

En este estado los átomos no son estacionarios, sino que vibran alrededor de puntos fijos dando lugar al ordenamiento de las estructuras cristalinas.

Solidificación

Es el fenómeno por el cual un sólido cristalino se genera en un líquido y crece a expensas del mismo. Casi todas las piezas metálicas están elaboradas con materiales que por lo menos en una oportunidad han sufrido la transformación Líquido-Sólido. Durante la solidificación de materiales que cristalizan, el arreglo atómico cambia de un orden de corto alcance en un líquido a un arreglo de largo alcance en un sólido cristalino.



También la solidificación se usa como un proceso primario para producir bloques o lingotes. Estos últimos son luego procesados por trabajo mecánico o tratamiento térmico. En la unión de materiales metálicos mediante soldadura también hay solidificación.



Las estructuras producidas durante la solidificación afectan las propiedades mecánicas e influyen sobre el tipo de procesamiento posterior. Se puede controlar la forma y el tamaño de los granos mediante solidificación.

Mecanismos de Cristalización

La cristalización es la transición del estado líquido al sólido.

Ocurre en dos etapas:

1-Formación de núcleos.

2-Crecimiento del cristal.

En el estado líquido los átomos no tienen ningún orden definido, pero es posible que en algún instante estos estén situados de la misma manera que estarán luego en el estado sólido.

Los grupos de átomos ordenados no se mantienen en este estado por un largo periodo de tiempo, están constantemente formándose y desarmándose . El tiempo de permanencia del grupo se ve influenciado por la T y el tamaño del grupo .

Mecanismos de Cristalización

A medida que la T del líquido va disminuyendo

- la cantidad de movimiento de los átomos disminuye y la vida de los grupos aumenta
- más grupos estarán presentes al mismo tiempo

Los átomos de un material tienen los siguientes tipos de energía:

- energía cinética: velocidad con la que se mueven los átomos. Es una función de la T
- energía potencial: está relacionada con la distancia entre átomos, a mayor distancia entre átomos mayor será la energía potencial

Mecanismos de Cristalización

Considérese un metal puro en su punto de congelación (pasaje de líquido a sólido) en el que ambos estados, líquido y sólido, se encuentran a la misma T .

La energía cinética de los átomos en el líquido y en el sólido deben ser la misma. Pero como los átomos en un sólido están mucho más próximos, existe una diferencia significativa en energía potencial.

Por lo que en la solidificación ocurre una liberación de energía.

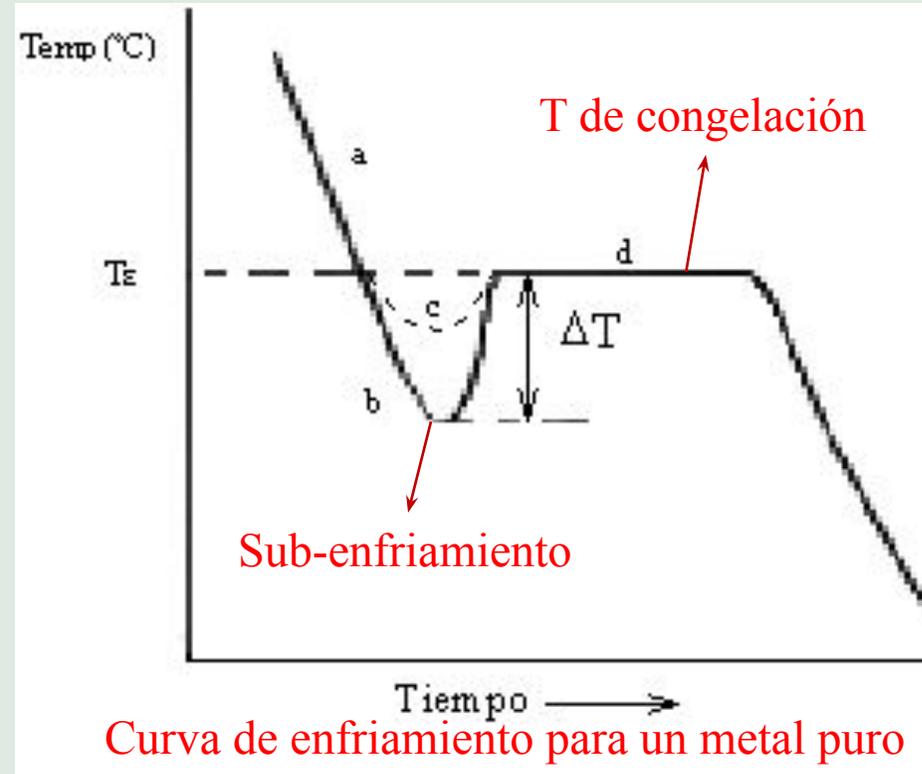
Esta diferencia en energía potencial entre los estados líquidos y sólidos se conoce como calor latente de fusión.

Mecanismos de Cristalización

Consideremos el enfriamiento de un metal puro desde el estado líquido hasta el punto de congelación.

Como los átomos comienzan a pasar al estado sólido la energía potencial disminuye por la disminución de la distancia entre estos.

En este punto habrá una liberación de energía en forma de calor debido al calor latente de fusión haciendo que la T se eleve nuevamente.



Formación de núcleos

Cuando la T el metal líquido haya disminuido lo suficiente por debajo de la T de congelación (sub-enfriamiento) comenzarán a aparecer núcleos estables en diversas partes del líquido.

Estos primeros núcleos (ya solidificados) actuarán como centros de cristalización.

El crecimiento del cristal se da en tres dimensiones pero hay ejes preferenciales a los cuales se van uniendo los átomos.

Esto dará lugar a una estructura característica con forma de árbol llamada dendrita.



Crecimiento del cristal

Finalmente al disminuir la cantidad de líquido, las separaciones entre las ramas de las dendritas disminuirán hasta que el crecimiento de las ramas vecinas se obstruyen mutuamente. Esto dará lugar a una zona externa muy irregular. Los cristales formados en los metales son llamados granos.

El área a lo largo que están unidos los granos se le llama frontera de grano o borde de grano.

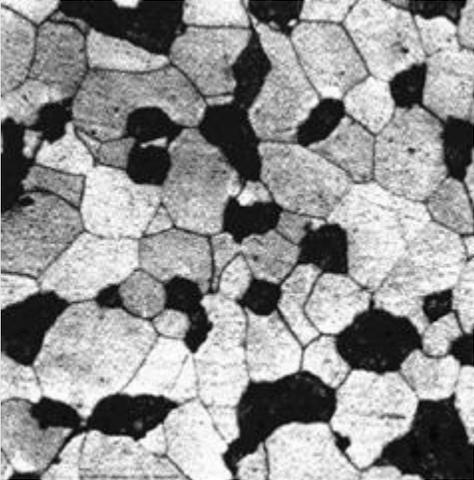
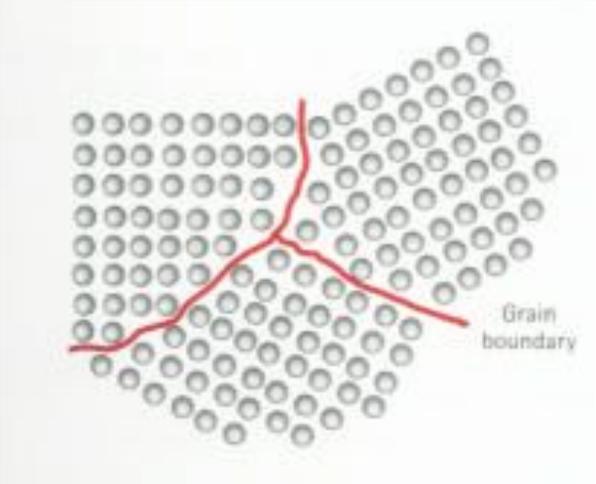


Crecimiento dendrítico: Ocurre cuando el calor latente de fusión es extraído por conducción a través del líquido subenfriado, aumentando la temperatura de este último a la temperatura de solidificación. La temperatura del líquido en la interfaz sólido - líquido es menor que la temperatura de solidificación.

Cuando una protuberancia se forma en la interfaz, empieza a crecer favorecida por la presencia de líquido más frío. Esta protuberancia se llama dendrita.

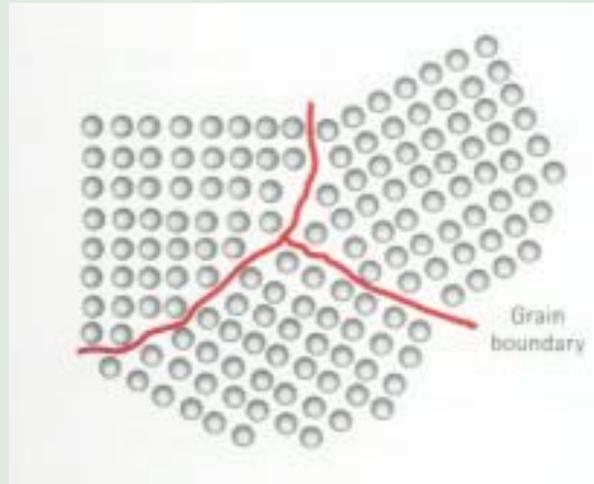
El crecimiento dendrítico continúa hasta que el líquido subenfriado alcanza la temperatura de solidificación. Cualquier líquido restante solidifica mediante el mecanismo de crecimiento planar.

Crecimiento del cristal



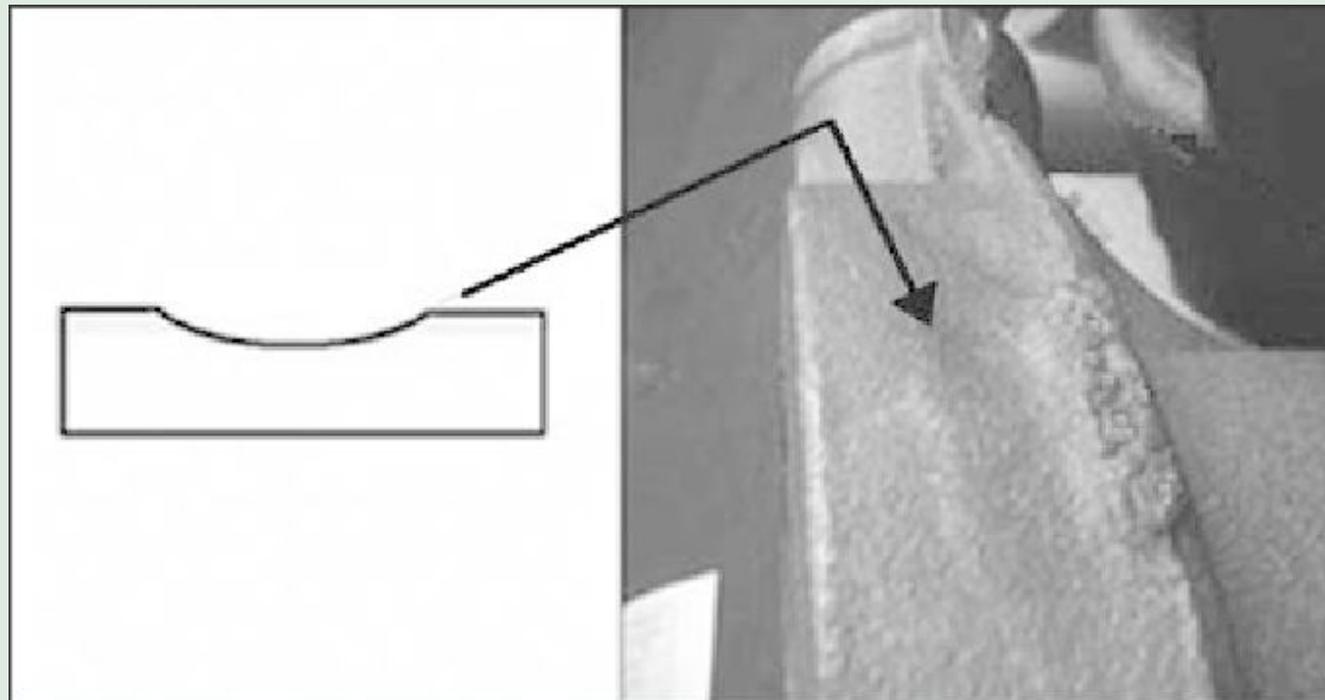
Crecimiento del cristal

Como los últimos residuos del líquido se solidifican por lo general a lo largo de la frontera de grano, tiende a haber mayor concentración de impurezas atómicas en esa área.



Defectos en la solidificación

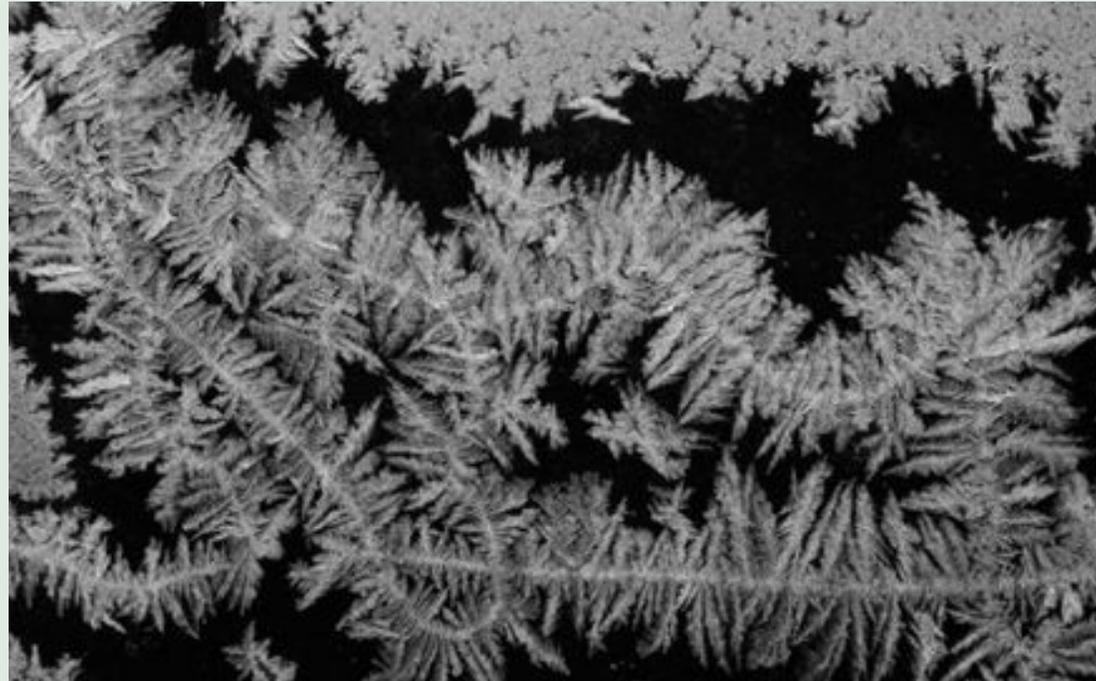
Contracción: La mayoría de los materiales son más densos en estado sólido que en estado líquido. Por lo general, la mayor parte de la contracción produce cavidades, si la solidificación se inicia en todas las superficies de la pieza, o rechupes, si una de las superficies se solidifica más lentamente que las demás.



Contracción interdendrítica:

Consiste en la formación de poros debido a contracciones volumétricas entre las dendritas.

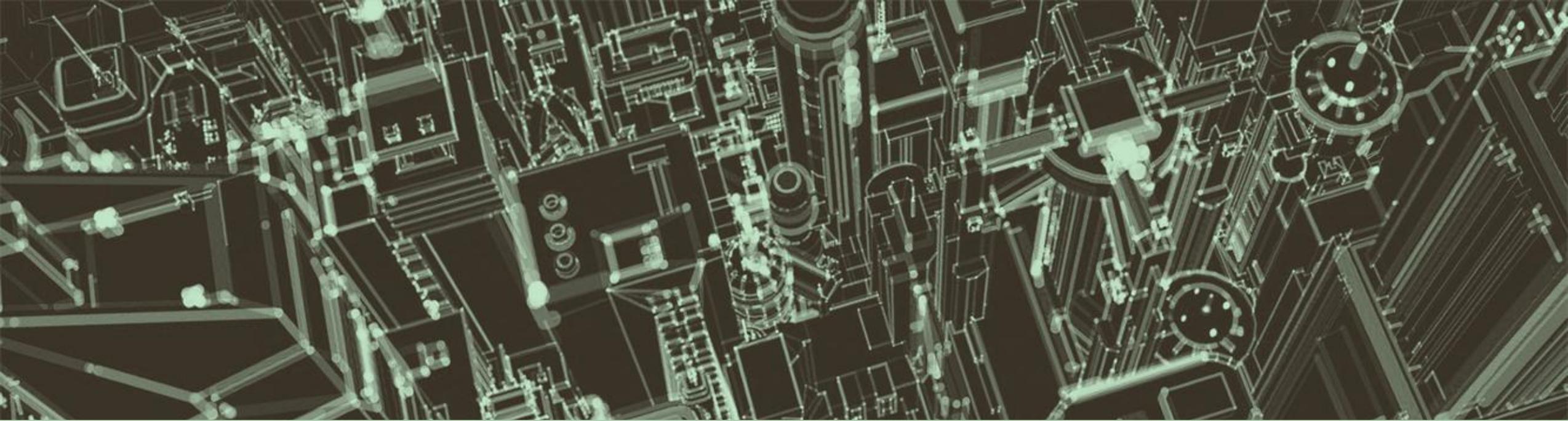
Las altas velocidades de enfriamiento pueden reducir los problemas de la contracción interdendrítica. Las dendritas pueden reducirse en su longitud, permitiendo que el líquido fluya a través de la red dendrítica hacia la interfase del frente de solidificación.



Porosidad gaseosa:

Muchos metales disuelven gran cantidad de gas cuando son fundidos. Cuando el metal solidifica solo una pequeña fracción de ese gas es retenido, ya que la solubilidad es mucho más baja. El exceso de gas que no puede ser incorporado en el metal sólido forma burbujas que quedan atrapadas en el metal sólido.





Introducción a las imperfecciones en sólidos cristalinos



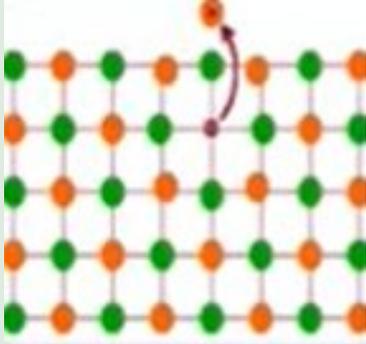
Contenido

- Generalidades
- Imperfecciones puntuales
- Imperfecciones lineales
- Imperfecciones interfaciales

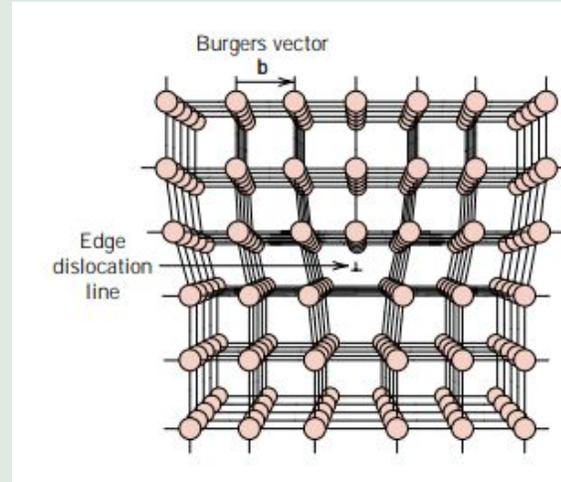
Generalidades

- Una imperfección es un apartamiento del patrón repetitivo perfecto de la red cristalina
- Las imperfecciones están presentes en todos los sólidos cristalinos

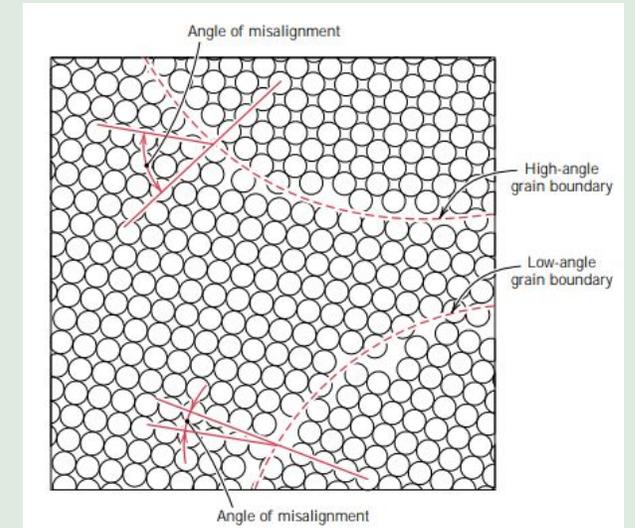
Clasificación



Imperfecciones puntuales



Imperfecciones lineales

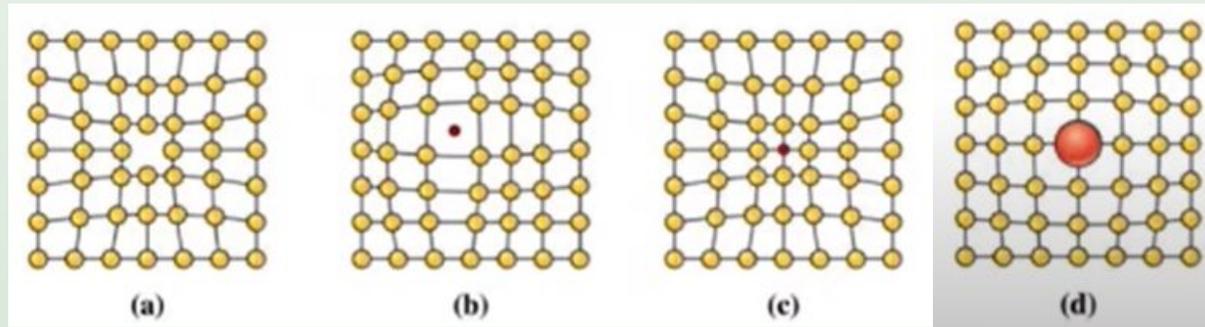
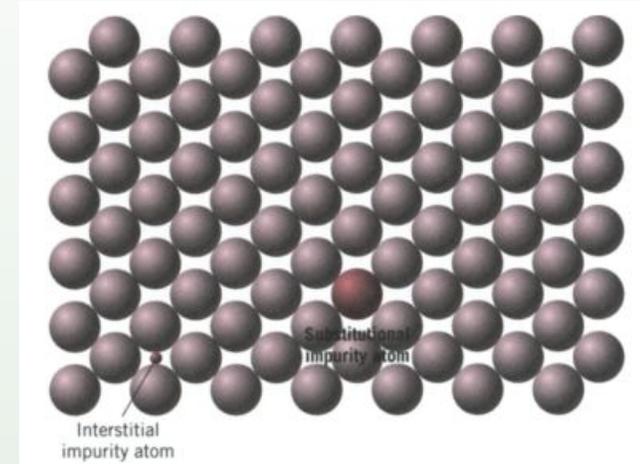
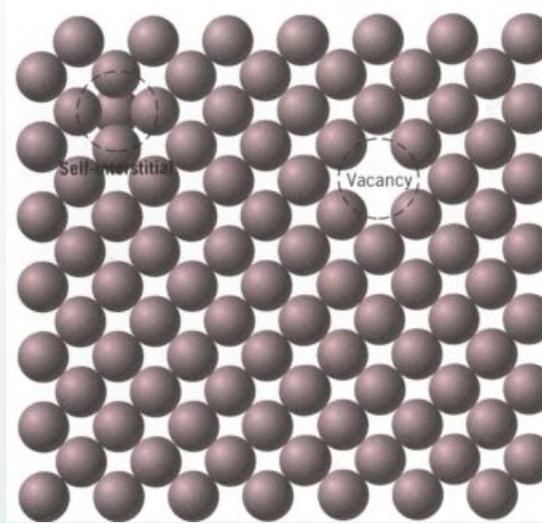


Imperfecciones interfaciales

Imperfecciones puntuales

Tipos:

- Vacancias
- Átomos intersticiales
- Átomos sustitucionales



Imperfecciones puntuales

Vacancias

$$N_v = N \exp\left(-\frac{Q_v}{kT}\right)$$

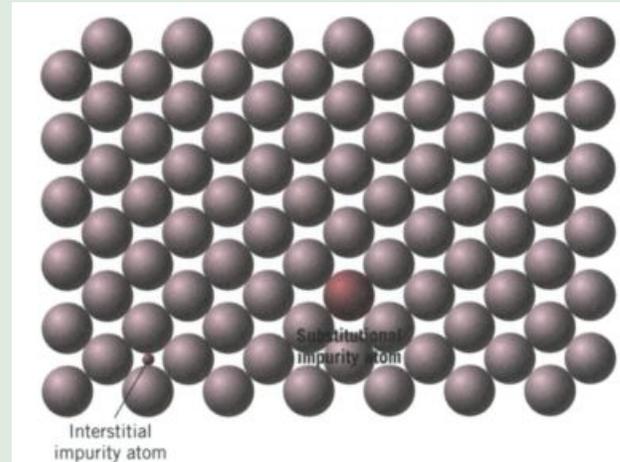
En el equilibrio el número de vacancias depende de la temperatura

- N_v : número de vacancias en el equilibrio
- N número total de lugares ocupados por átomos en una red perfecta por unidad de volumen
- Q_v energía de activación requerida para formar una vacancia
- k cte de Boltzmann

Imperfecciones puntuales

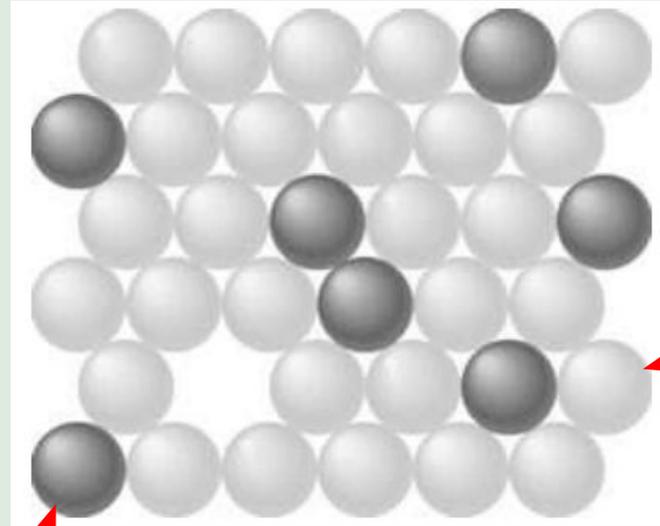
Soluciones sólidas: “Al adicionar átomos de soluto (componente en menor cantidad) a un disolvente/solvente (componente en mayor cantidad), la estructura cristalina se mantiene”

- Sólido sustitucional
- Sólido intersticial



Imperfecciones puntuales

**Soluciones sólidas
sustitucional**



soluto

solvente

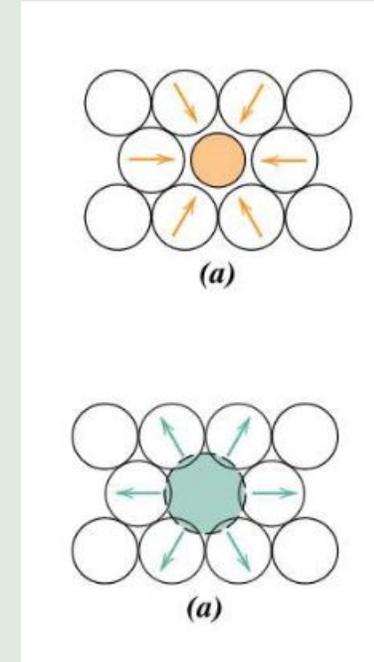
Plano (1 1 1) de
FCC

Imperfecciones puntuales

Soluciones sólidas sustitucional

Depende de:

- ❑ tamaños atómicos similares ($\pm 15\%$)
- ❑ similar estructura cristalina permite alta solubilidad
- ❑ electronegatividad similar. Si un elemento es muy electropositivo y otro por electronegativo tenderán a formar enlaces covalentes y por lo tanto compuestos en lugar de formar soluciones
- ❑ Valencia. Si los dos elementos tienen una valencia similar se favorece la solubilidad en el estado sólido



Predecir la solubilidad relativa de los siguientes elementos en el cobre (Cu):

Zinc, plomo, silicio, níquel, aluminio, berilio

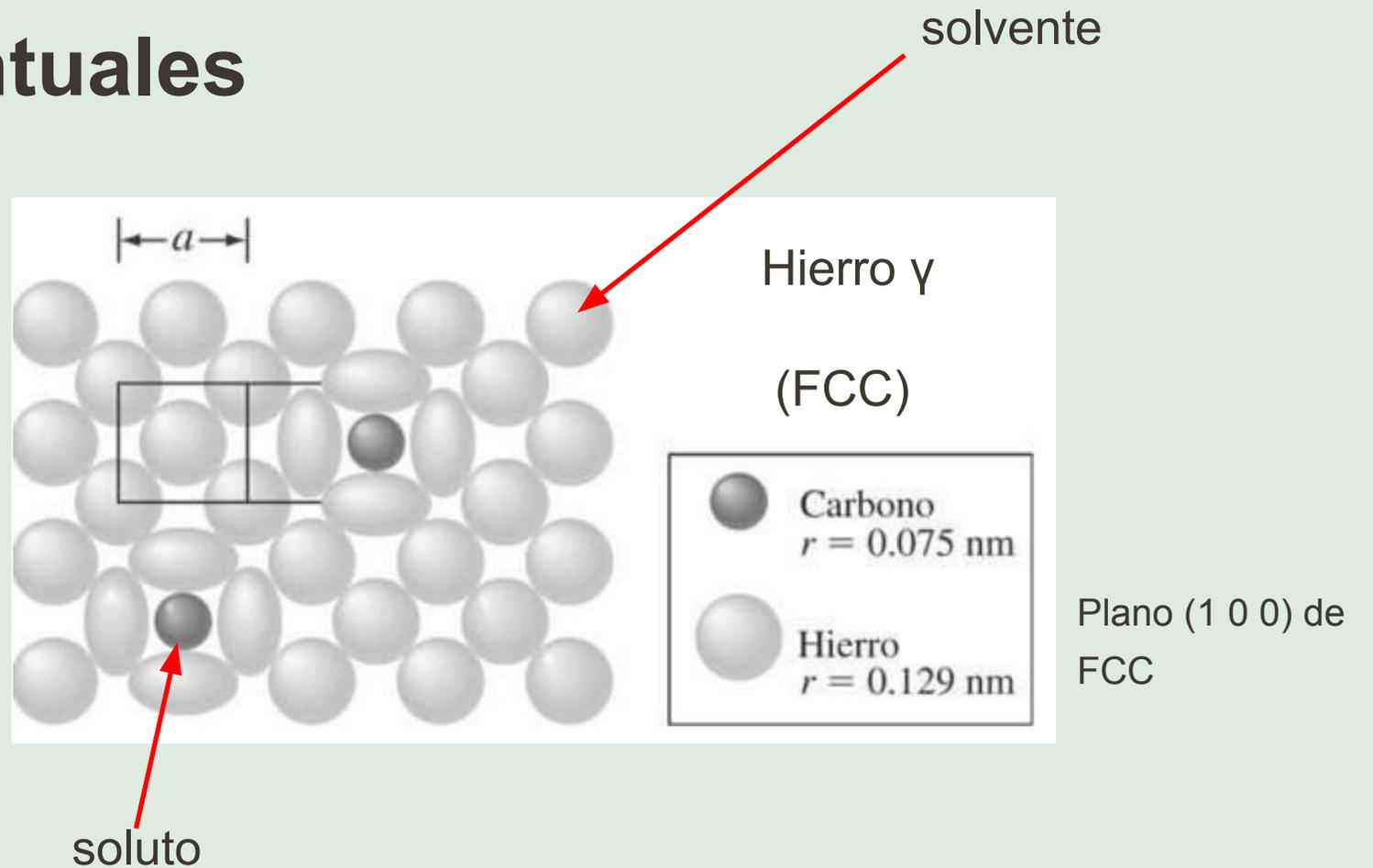
Elemento	Radio atómico (nm)	Estructura cristalina	Electro-negatividad	Valencia
Cobre	0.128	FCC	1.8	+2
Zinc	0.133	HCP	1.7	+2
Plomo	0.175	FCC	1.6	+2, +4
Silicio	0.117	Cúbica diamante	1.8	+4
Níquel	0.125	FCC	1.8	+2
Aluminio	0.143	FCC	1.5	+3
Berilio	0.114	HCP	1.5	+2

Sistema	Diferencia de radio atómico (%)	Diferencia de electronegatividad	Grado de solubilidad en estado sólido relativo previsto	Solubilidad máxima en el estado sólido observada (en %)
Cu-Zn	+3.9	0.1	Alta	38.3
Cu-Pb	+36.7	0.2	Muy baja	0.1
Cu-Si	-8.6	0	Moderada	11.2
Cu-Ni	-2.3	0	Muy baja	100
Cu-Al	+11.7	0.3	Moderada	19.6
Cu-Be	-10.9	0.3	Moderada	16.4

Imperfecciones puntuales

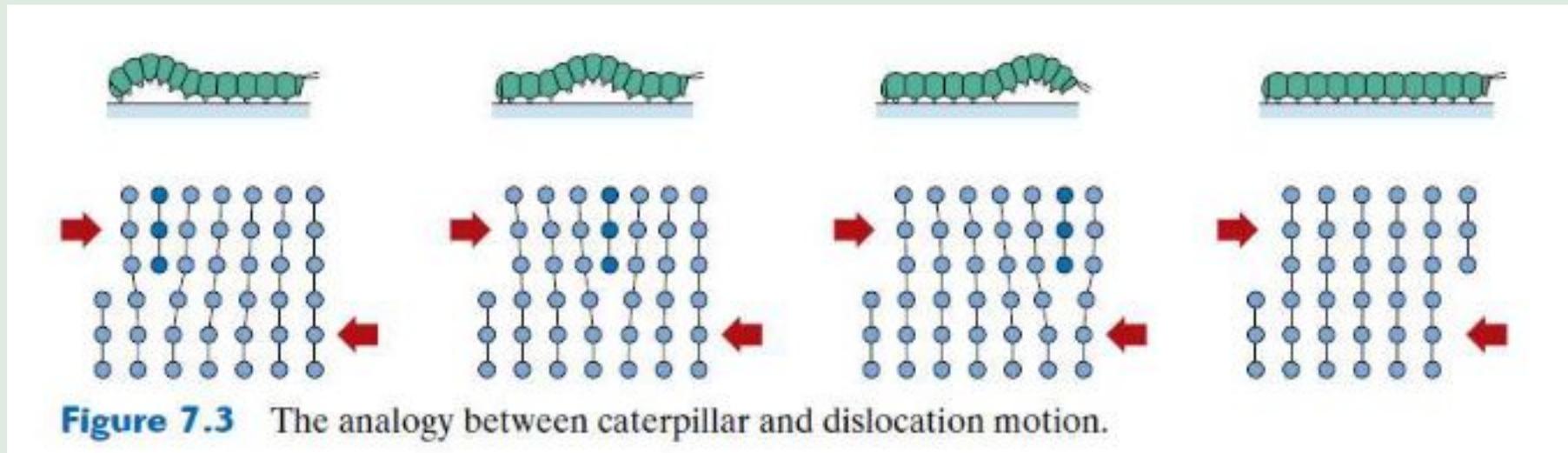
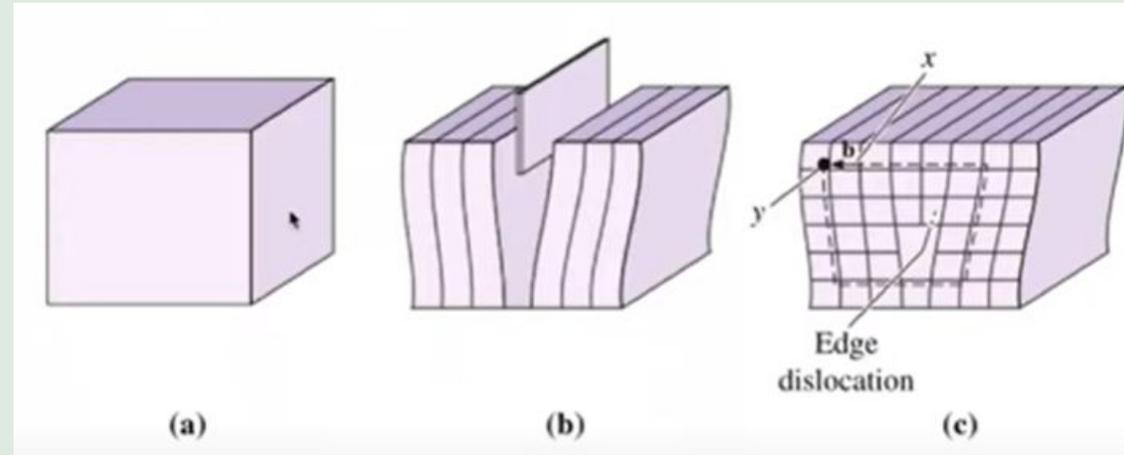
Soluciones sólidas intersticial

Átomos que suelen formar soluciones sólidas intersticiales: hidrógeno, carbono, nitrógeno, oxígeno



Imperfecciones lineales

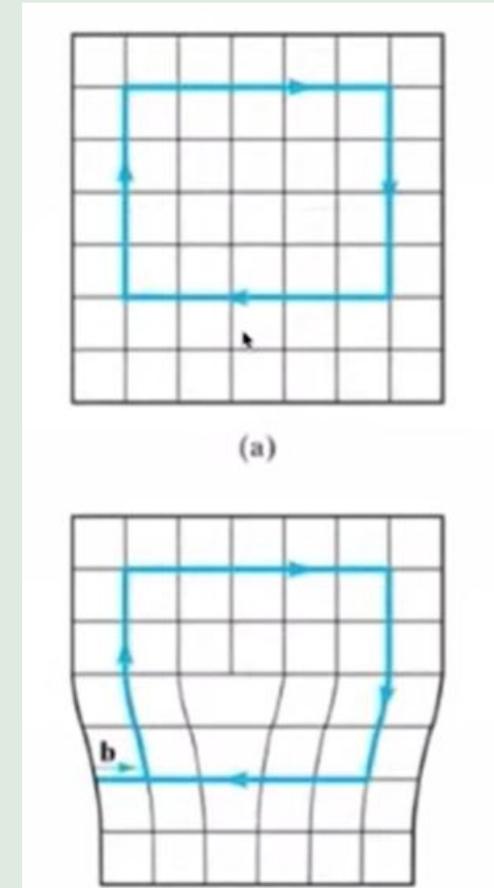
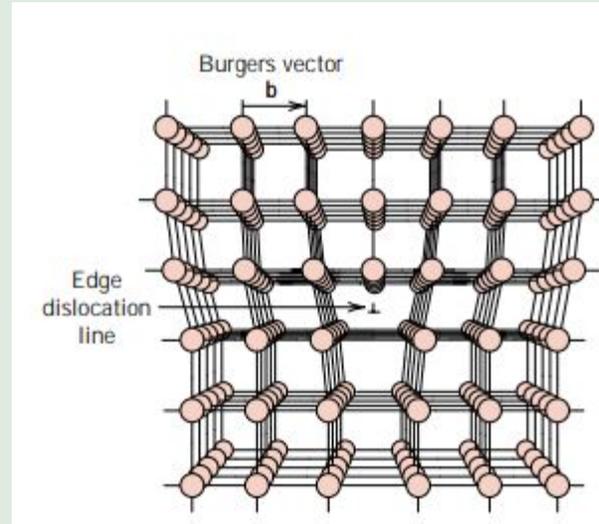
De línea



Imperfecciones lineales

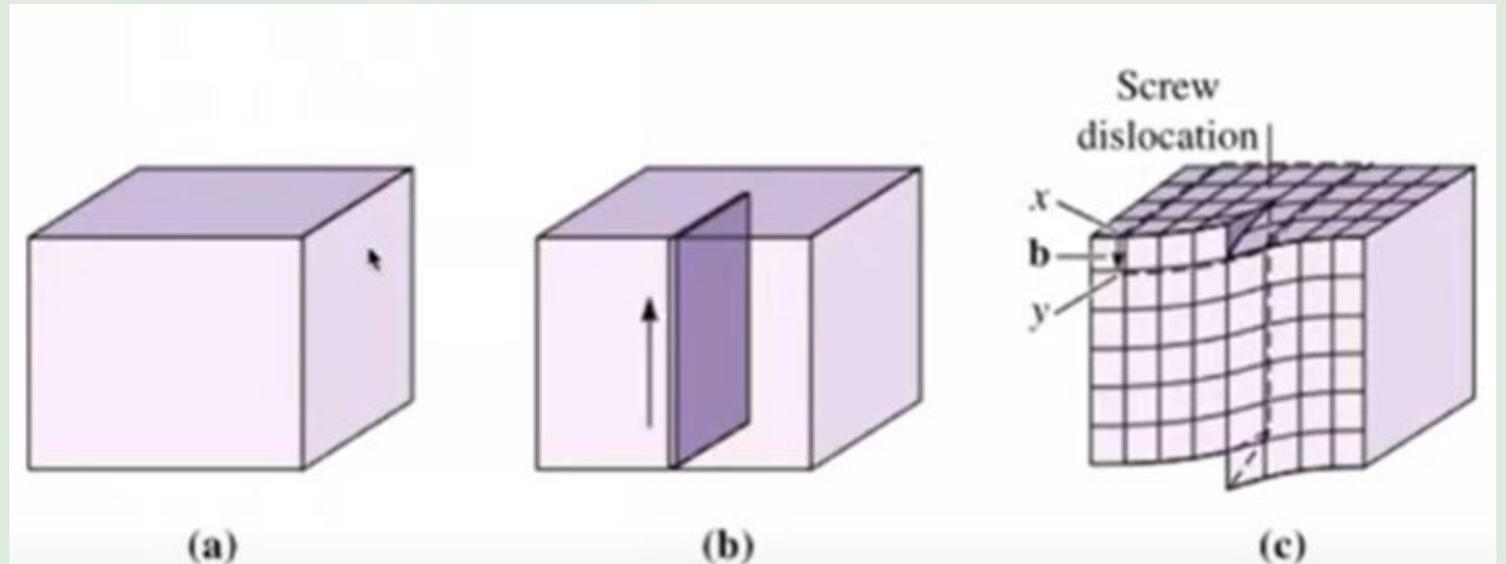
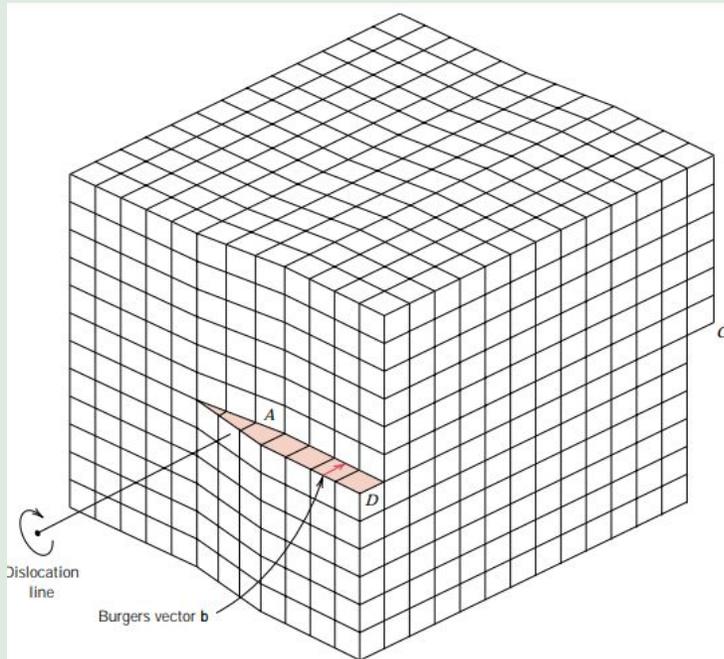
De línea

- La dislocación se referencia como una línea por debajo de la fila de átomos extras
- El vector de Burgers es perpendicular a la línea de la dislocación.



Imperfecciones lineales

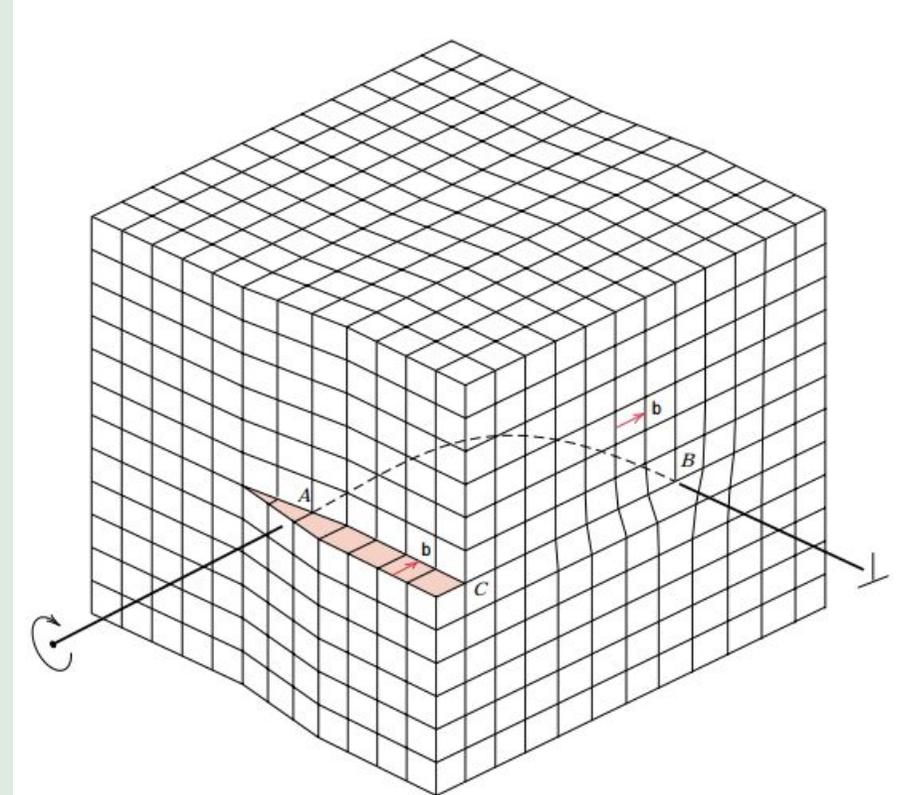
De tornillo



Imperfecciones lineales

Mixtas

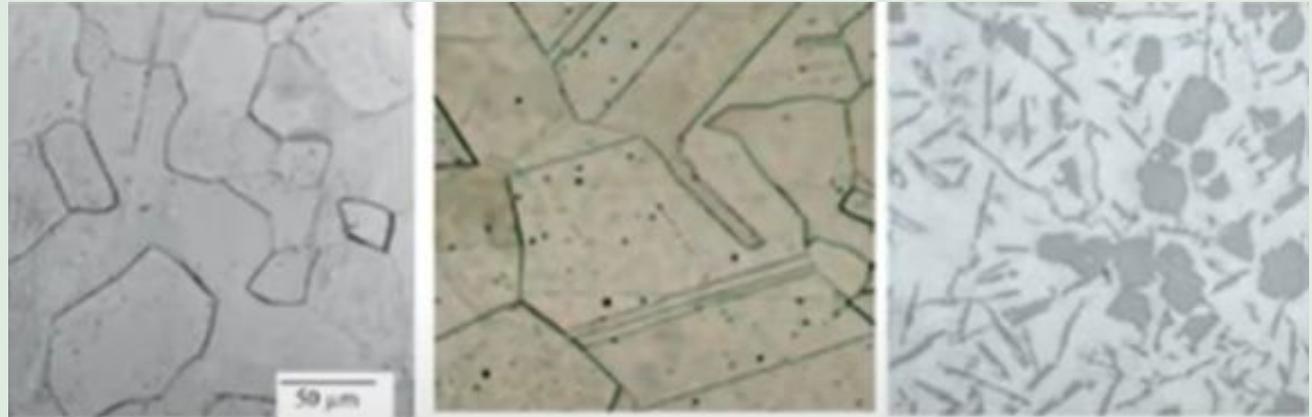
- Combinación de las anteriores
- En materiales reales siempre son combinaciones, no siendo perfectamente línea ni tornillo



Imperfecciones interfaciales

Tipos:

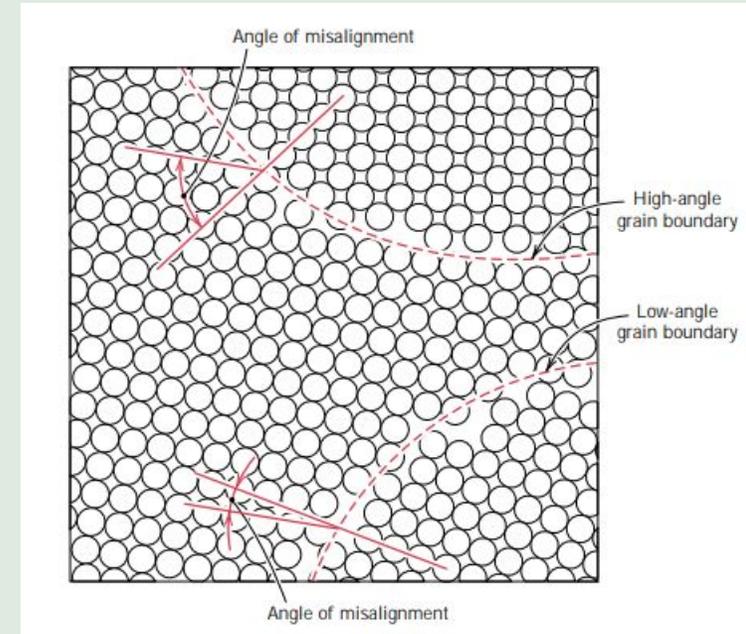
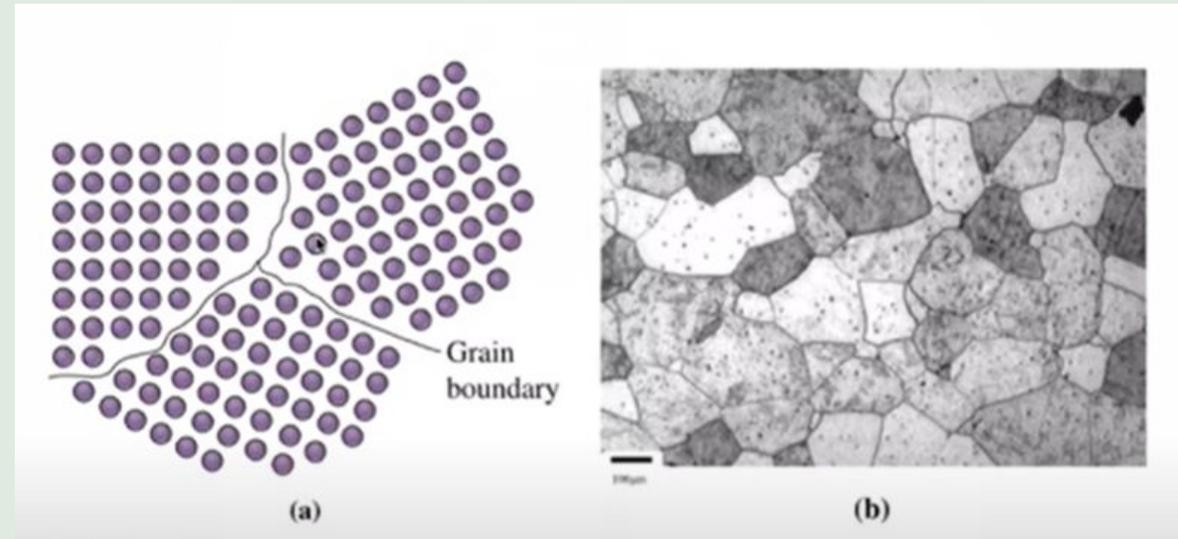
- Superficie externa
- Límite de grano
- Borde de macla
- Límite de fase



Imperfecciones interfaciales

Límite de grano

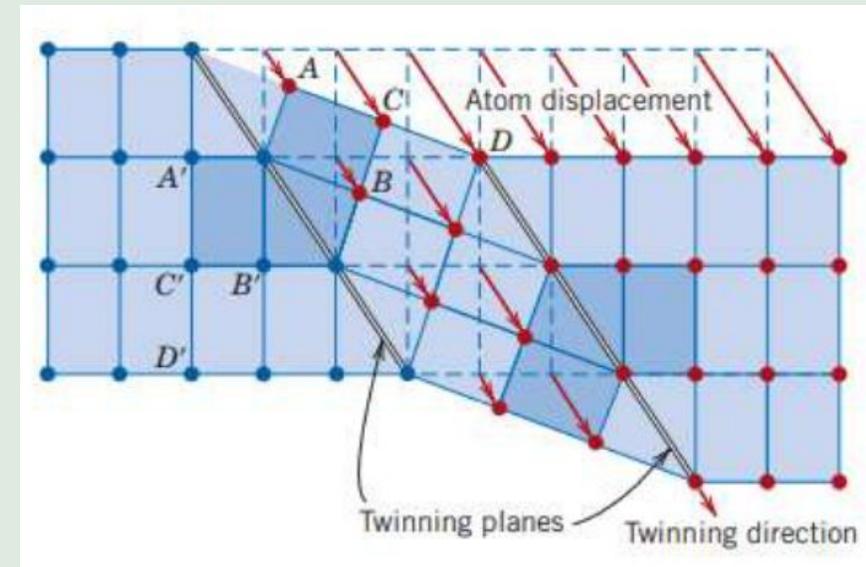
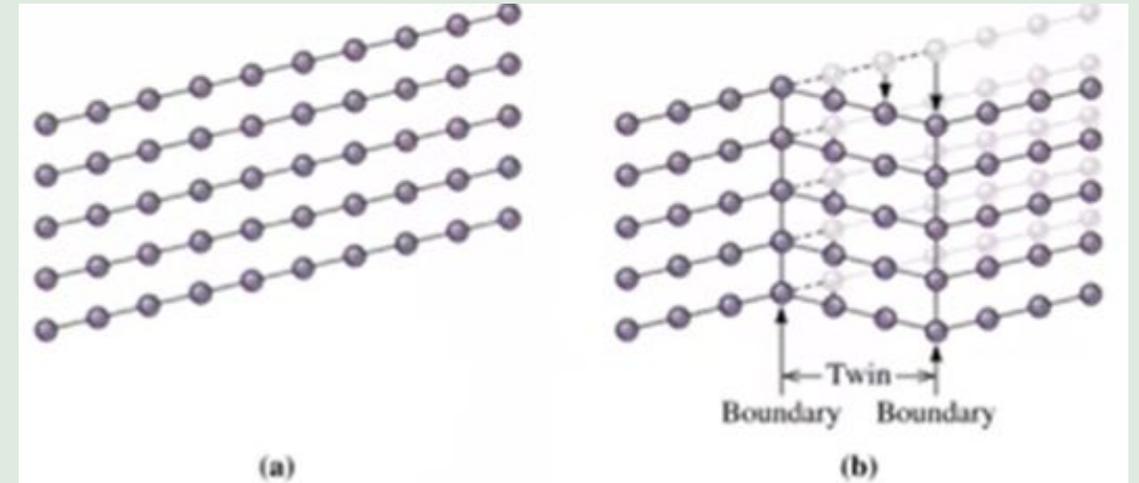
- Zonas de altas distorsión
- Orientación cristalográfica distinta a cada lado
- Existe una energía asociada al límite de grano. Cuanto mayor sea el desorden, mayor será la energía



Imperfecciones interfaciales

Borde de macla

- “El cristal se desvía y vuelve a su ordenamiento”
- Existe una simetría a ambos lados de la línea
- La formación de maclas se debe a deformaciones rápidas del material, activadas térmica o mecánicamente

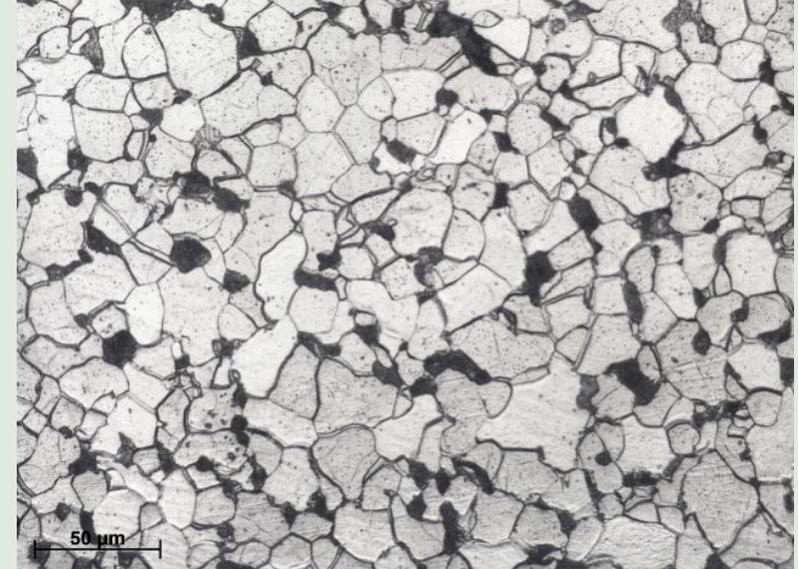


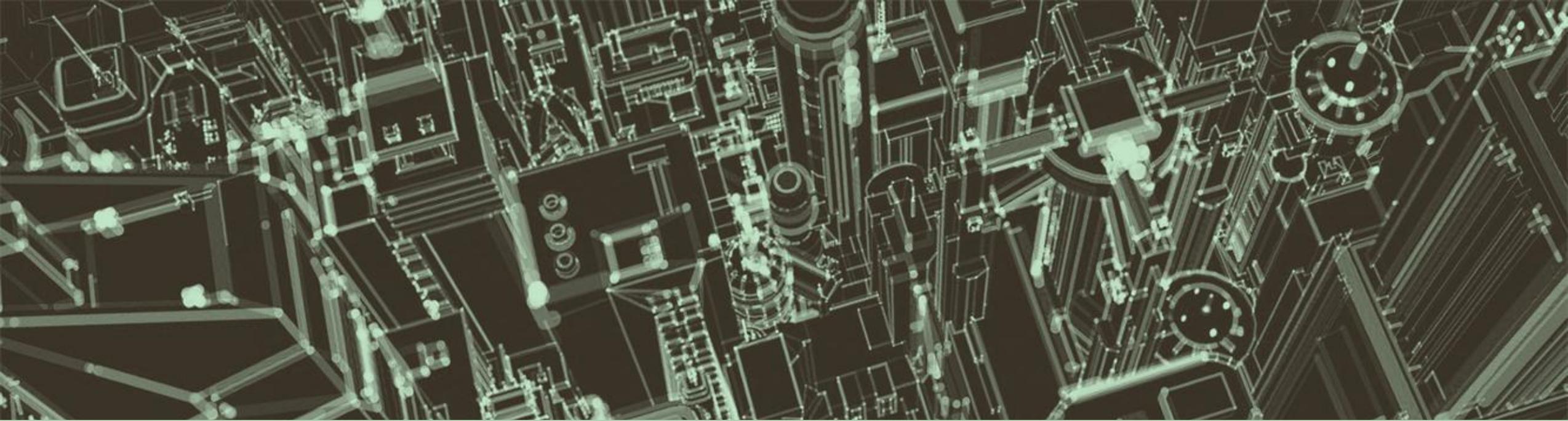
Imperfecciones interfaciales

Límites de fase

- Similar al borde de grano. Son granos de diferentes compuestos

Luego de pulida la superficie, se ataca con reactivos químicos. Este ataque es preferencial en zonas con alta energía generando un relieve que provoca cambios en la reflexión de la luz





Introducción a la difusión en sólidos



Contenido

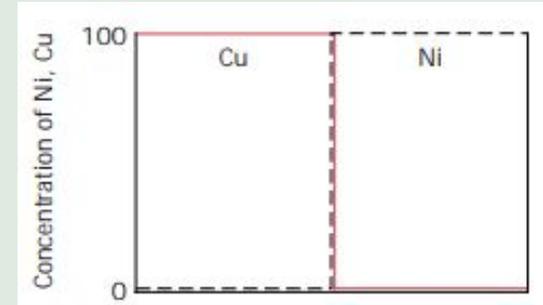
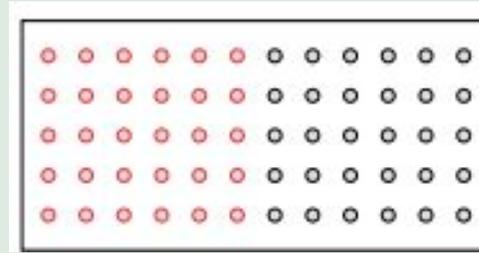
- Generalidades
- Mecanismos de difusión
- Difusión en estado estacionario y no estacionario
- Dependencia de coeficiente de difusión

Generalidades

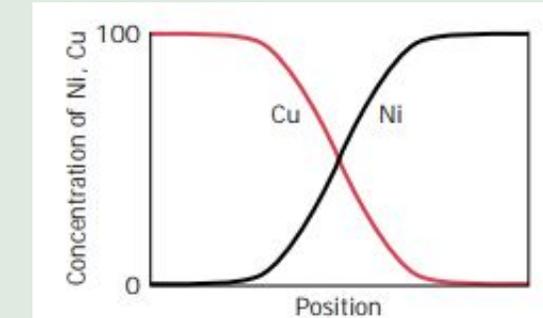
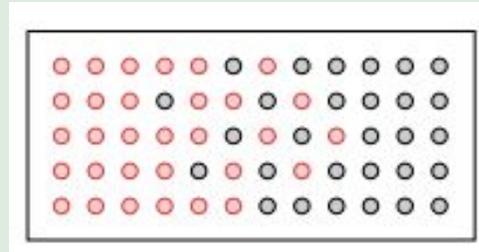
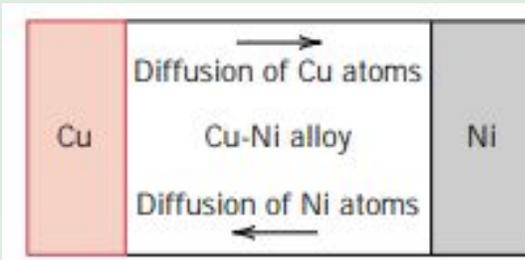
- La difusión es el fenómeno de transporte de materia por movimiento atómico (movilidad de átomos o moléculas)
- Ocurre en gases, líquidos y sólidos
- En el estado sólido este mecanismo es más lento vs los otros estados

Par Cu-Ni

Estado inicial



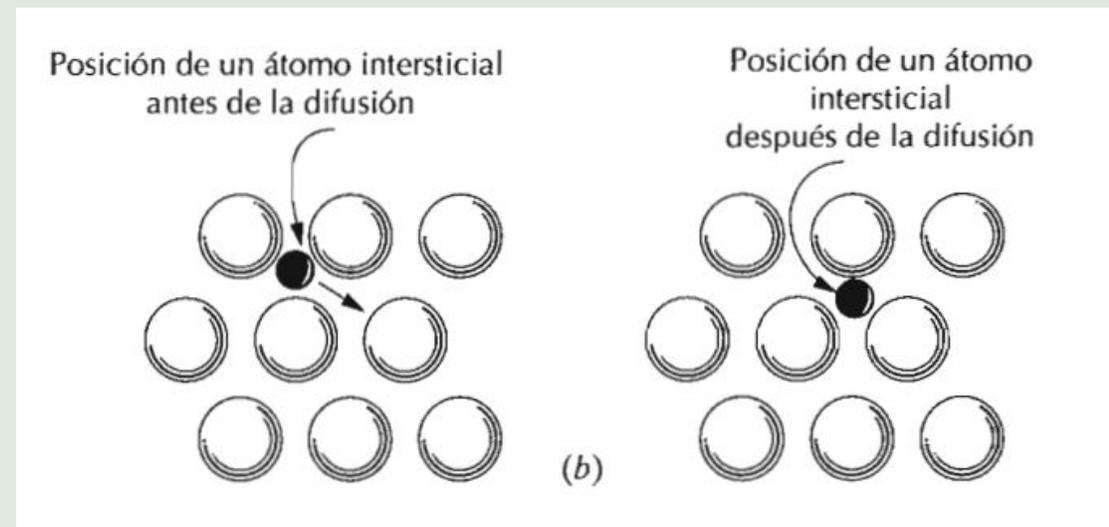
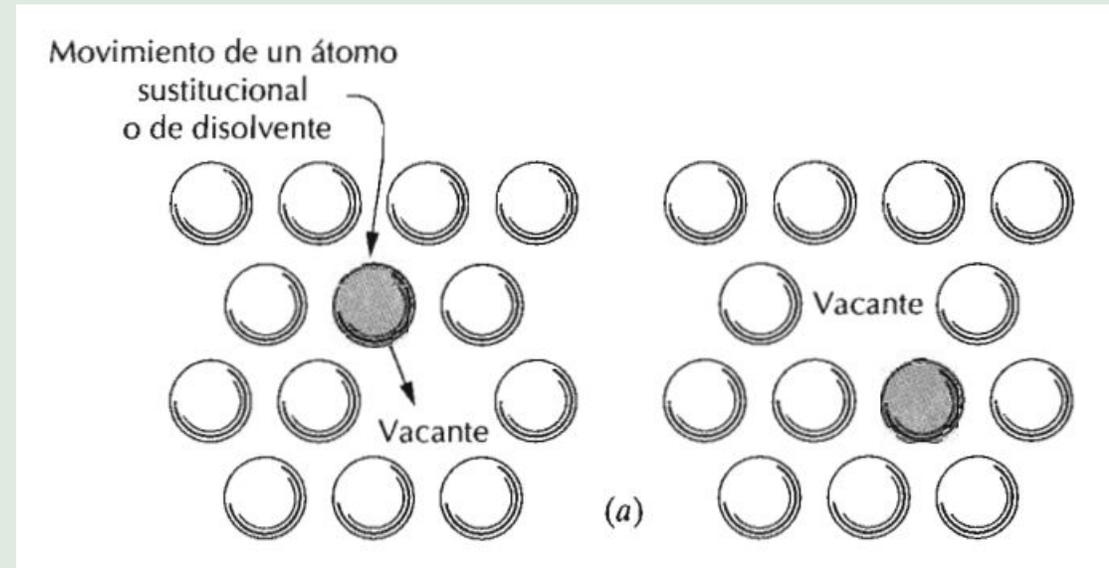
Estado final



También ocurre la autodifusión

Mecanismos de difusión

- Difusión por vacantes
- Difusión intersticial



Flujo de difusión (J)

Flujo de difusión: átomos que atraviesan una superficie determinada en una unidad de tiempo

$$J = \frac{M}{A \cdot t}$$

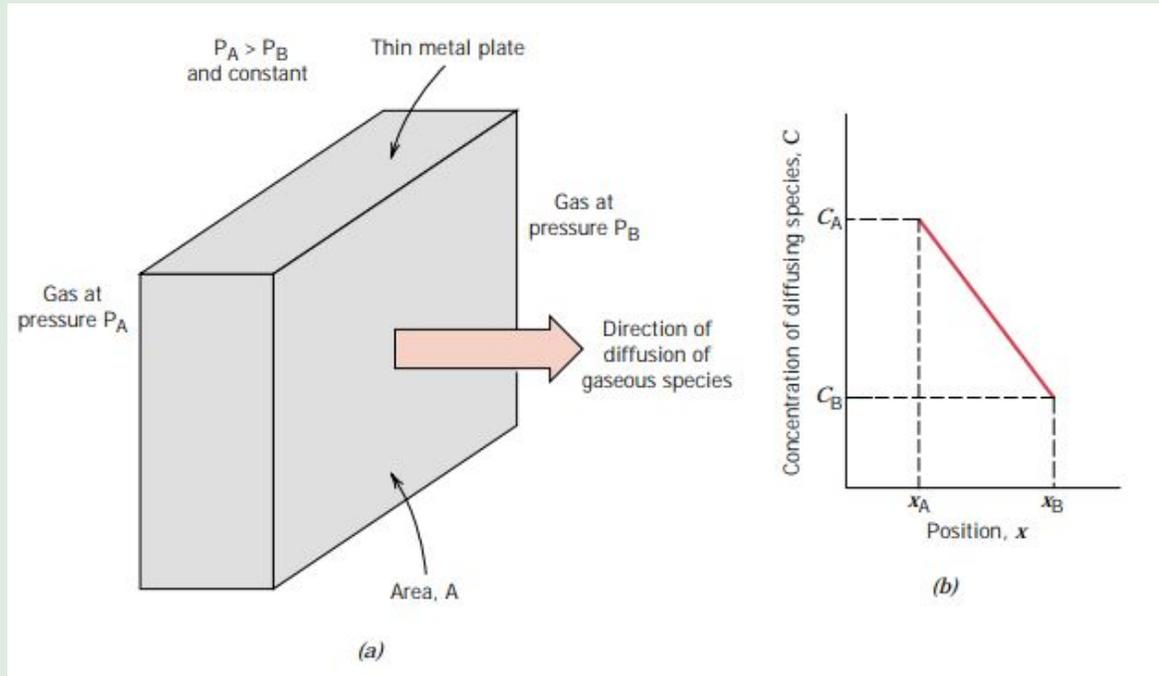
$$J = \frac{1}{A} \frac{dM}{dt}$$

J: flujo de difusión (kg/m²s o átomos/m²s)

M: masa que difunde (kg o átomos)

A: área de difusión

Difusión en estado estacionario



En estado estacionario, J no cambia con el tiempo.

$$J = -D \frac{dC}{dx} \quad \text{PRIMERA LEY DE FICK}$$

D : coeficiente de difusión (m^2/s)

Difusión en estado NO estacionario

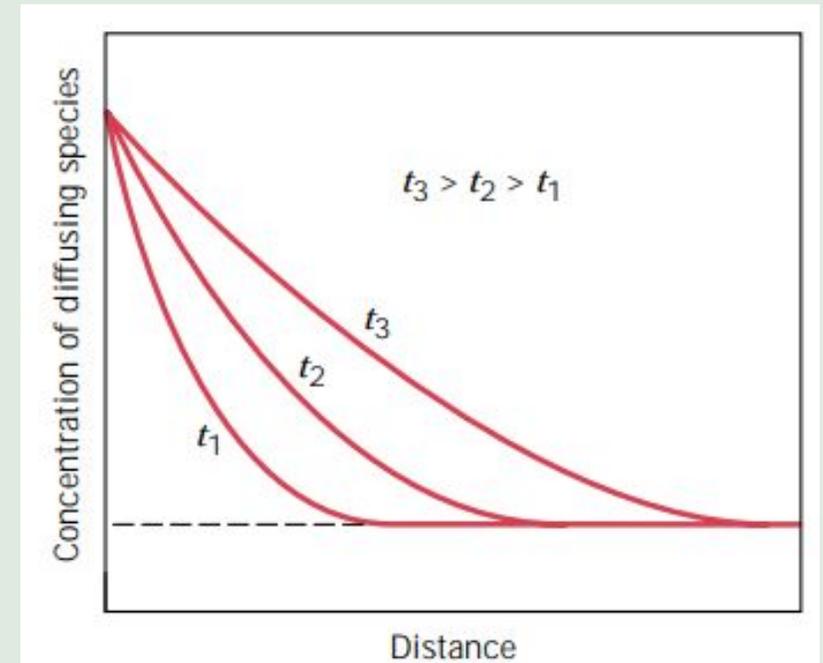
La concentración en un punto varía con el tiempo

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial C}{\partial x} \right)$$

SEGUNDA LEY DE FICK

Si D no depende de la concentración:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}$$



Coeficiente de difusión D

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{Q_d}{RT}\right)$$

D_0 factor de frecuencia
 Q_d energía de activación
para la difusión
 R cte de los gases

$$\ln D = \ln D_0 - \frac{Q_d}{R} \left(\frac{1}{T}\right)$$

