

SOLIDIFICACION Y CRISTALIZACION

1.- De qué factores depende el radio del menor núcleo estable durante la solidificación? Cual es el factor de terminante? Calcula el radio crítico del Aluminio sabiendo que su temperatura de solidificación es 933.1 K y que aplicamos un subenfriamiento de 10°C.

Datos: $\Delta H_s = 10450 \text{ J mol}^{-1}$; $\gamma = 61 \cdot 10^{-3} \text{ J m}^{-2}$; $\rho = 2.669 \text{ g cm}^{-3}$.

2.- Calcular los radios críticos para los metales Al y Pb, considerando un subenfriamiento de 1, 10 y 100 K, con los siguientes datos:

	T_f (K)	ΔH_s (J mol ⁻¹)	γ (J m ⁻²)	ρ (g cm ⁻³)
Al	933.1	10450	$61 \cdot 10^{-3}$	2.669
Pb	600.3	4974	$33 \cdot 10^{-3}$	11.390

3.- En una cristalización, el crecimiento del grano se rige por la siguiente ley tipo Newton, $1/t = A e^{-Q/RT}$, siendo Q la energía de activación del proceso y 1/t es la velocidad de reacción. Si la solidificación se completa a 400°C en una hora, con una energía de activación de $10.45 \cdot 10^4 \text{ J mol}^{-1}$, ¿cuanto tardaría a 0°C?

4.- Construir la curva de enfriamiento del Pb líquido hasta su solidificación completa con la siguiente serie de datos:

T (°C)	t (seg)	T (°C)	t (seg)
600	0	327	240
470	30	327	270
420	60	327	300
365	90	293	330
330	120	250	360
327	150	215	390
327	180	180	420
327	210	120	500

Determinar la temperatura de solidificación así como el intervalo de cambio de fase.

5.- Calcular la energía que se libera en la solidificación y el enfriamiento de 500 g de Zinc fundido desde 500°C hasta 30°C. Datos: $T_f = 419.4^\circ\text{C}$; $\Delta H_s = 7190 \text{ J mol}^{-1}$; $c_{Zn}(\text{sol}) = 24.13 \text{ J mol}^{-1}$; $c_{Zn}(\text{liq}) = 29.89 \text{ J mol}^{-1}$; $M_{Zn} = 65.37$;

6.- Considerando la aproximación de que la nucleación homogénea se produce cuando el grado de subenfriamiento es del orden del 20% de la temperatura de solidificación expresada en grados Kelvin, y sabiendo que la temperatura de fusión del cobre puro es de 1085°C , determinar el subenfriamiento requerido para que se produzca la nucleación homogénea.

7.- Calcular el tamaño del radio crítico y el número de átomos en el núcleo crítico cuando el Cobre puro sólido se forma por nucleación heterogénea con un subenfriamiento real de 50° C.

Datos: $\Delta H_s = 1628 \text{ J cm}^{-3}$; $\gamma = 177 \cdot 10^{-3} \text{ J m}^{-2}$; $\rho = 8.93 \text{ g cm}^{-3}$; $a(\text{FCC}) = 3.6151 \text{ \AA}$

8.- Sabiendo que en metales puros, el crecimiento dendrítico representa sólo una pequeña fracción del crecimiento total : $f = (c_L \Delta T) / (\Delta H_s)$

donde el numerador representa la energía en forma de calor que el líquido subenfriado puede absorber ($c_L = 4.4 \text{ J / } ^\circ\text{C cm}^3$) y el denominador corresponde al calor que debe ser eliminado durante la solidificación, calcular la fracción de crecimiento dendrítico que tiene lugar en el Cobre puro cuando (a) ocurre la nucleación homogénea, y (b) cuando se produce un subenfriamiento de 10° C.

9.- Calcular el número de átomos en el núcleo crítico cuando la Plata nuclea homogéneamente, sabiendo que el parámetro de la Ag FCC es de 4.0862 Å.

10.- Suponer que un núcleo de plomo se forma con un subenfriamiento de sólo 25° C. ¿Cuántos átomos deben agruparse espontáneamente para que esto ocurra?

11.- Estimar el porcentaje de solidificación que ocurre de forma dendrítica cuando el níquel nuclea (a) con 10° C de subenfriamiento; (b) con 100° C de subenfriamiento; y (c) homogéneamente. El calor específico del níquel es 4.1 J / °C cm³.

12.- Si el 38% de la solidificación del hierro ocurre en forma dendrítica, estimar el subenfriamiento que ha sido necesario aplicar para que comience la nucleación. El calor específico del hierro líquido es 5.78 J / °C cm³.

13.- Los siguientes datos han sido obtenidos para distintas fundiciones de Aluminio. Determinar la constante del molde y el exponente n aplicando la regla de Chvorinov : $t_s = B (V / A)^n$

TAMAÑO (inch)	TIEMPO DE SOLIDIFICACIÓN (min)
0.25 x 6 x 6	1.3
0.5 x 6 x 6	3.5
1 x 6 x 6	8.5
3 x 6 x 6	25.9

SOLUCIONES:

1. $r^* = 10.89 \text{ nm}$

2.

	1 K	10 K	100 K
Al	108.9 nm	10.89 nm	1.089 nm
Pb	145.5 nm	14.55 nm	1.455 nm

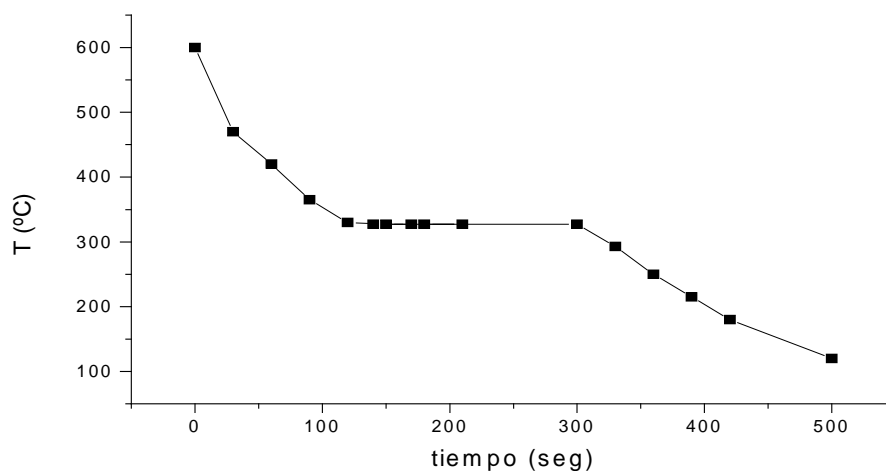
TABLE 8-1 Values for freezing temperature, latent heat of fusion, surface energy, and maximum undercooling for selected metals

Metal	Freezing Temperature (°C)	Latent Heat of Fusion (J/cm ³)	Surface Energy (ergs/cm ²)	Maximum Undercooling Observed (°C)
Ga	30	488	56	76
Bi	271	543	54	90
Pb	327	237	33	80
Ag	962	965	126	250
Cu	1085	1628	177	236
Ni	1453	2756	255	480
Fe	1538	1737	204	420

Adapted from B. Chalmers, *Principles of Solidification*, John Wiley & Sons, 1964.

3. $t = 7.76 \cdot 10^{11}$ horas

4.



5. $Q = -145\,291$ Julios

6. $\Delta T = 271.6$ C

7. $r^* = 5.897$ mm; $N = 7.272 \cdot 10^{16}$ atomos

8. a) $f = 58.54$ %; b) $f = 2.70$ %

9. $N = 545.76$ átomos

10. V (núcleo crítico) = 1250.267 nm³ (falta sistema cristalino del plomo y sus parámetros para poder calcular el número de átomos)

11. a) $f = 1.49$ % ; b) $f = 14.88$ %; c) $f = 51.35$ %

12. $\Delta T = 114.2$ C

13. $B = 40.789$ min; $n = 1.599$

DEFECTOS PUNTUALES: DIFUSIÓN

1.- ¿Cual de las siguientes redes es más defectuosa y cual de ellas se encontrará más agitada a 100 C?

	ΔH_f	ΔH_m	A	T_f
Na	1 eV	1.5 eV	10^{10}	97.7 C
Cu	20 Kcal mol ⁻¹	29 Kcal mol ⁻¹	10^{15}	1083 C

¿Qué relación guardan entre sí estas dos propiedades? ¿Cómo varían con la temperatura?

2.- ¿Cómo varía el coeficiente de difusión con la temperatura? Si se realiza una difusión de Ni en Fe (donde D_0 es $5 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ y Q, la energía de activación de la difusión, es de $275880 \text{ J mol}^{-1}$) y otra de C en Fe ($D_0 = 2.1 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ y $Q = 141284 \text{ J mol}^{-1}$) ambas a 1200 C. Se pide describir el mecanismo de difusión en cada caso y calcular los coeficientes de difusión a la temperatura de difusión.

Suponiendo que la solución de la segunda Ley de Fick sea: $x = (2 \cdot D \cdot t)^{1/2}$ calcular la distancia de penetración desde la superficie en una barra de 30 cm de longitud y 4 cm de diámetro al cabo de 30 min.

3.- Describe los posibles mecanismos de difusión del Ni en el Fe. ¿Sería muy diferente si en vez de Ni fuera C?

Para la difusión del C en Fe(FCC) se tiene $D_0 = 21 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ y $Q = 141284 \text{ J mol}^{-1}$. Para la difusión del C en el Fe(BCC), $D_0 = 79 \cdot 10^{-8} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ y $Q = 75658 \text{ J mol}^{-1}$. Calcular a 1000 C la relación de profundidades de penetración, por difusión del C, en ambos hierros al cabo de una hora, utilizando la solución aproximada de la segunda ley de Fick del problema anterior.

4.- Se produce la difusión de Aluminio en un cristal de Silicio y se pide :

a) ¿A que temperatura valdrá el coeficiente de difusión $10^{-14} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$?

Sabiendo que $Q = 305140 \text{ J mol}^{-1}$ y $D_0 = 1.55 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$.

b) ¿Cual será la frecuencia de salto a esa temperatura?

c) ¿A que temperatura la penetración del Al en el Si por difusión, en una hora, será la mitad que a la temperatura hallada en el apartado a) en el mismo tiempo? Tómese como solución de la segunda ley de Fick la expresada en los problemas anteriores.

5.- En el Sodio la energía de formación de una vacante es, aproximadamente de 1 eV.

Calcular :

a) El número de vacantes de Na por metro cúbico a la temperatura de fusión (97.7 C).

b) El número de vacantes por metro cúbico a 300 K.

Datos : masa atómica del Na = 23 ; constante reticular = 0.428 nm ; $1 \text{ eV} = 1.602 \cdot 10^{-19} \text{ J}$; $N_A = 6.023 \cdot 10^{23} \text{ e}^- \text{ mol}^{-1}$;

6.- Si conocemos que los átomos intersticiales del elemento X se mueven a 500°C con una frecuencia de $5 \cdot 10^8$ saltos/seg y de $8 \cdot 10^{10}$ saltos /seg a 800°C en una red metálica cualquiera, calcular la energía de activación de este proceso.

7.- Una manera de construir transistores, que amplifiquen la señal eléctrica, consiste en difundir átomos de impureza en un material semiconductor como el silicio. Suponer que una galleta de Si de 0.1 cm de espesor, que originariamente contiene un átomo de fósforo por cada 10 millones de átomos de Si, es tratada para que contenga 400 átomos de P por cada 10 millones de átomos de Si en la superficie. Calcular el gradiente de concentración en (a) % de átomos/ cm y (b) átomos/cm³/cm. El parámetro reticular del Si cúbico es 5.4307 Å.

8.-Una tubería de 3 cm de diámetro conduce un gas que contiene $0.5 \cdot 10^{20}$ átomos de N / cm³ a un lado de una membrana de Hierro de 0.001 cm de espesor. El gas es continuamente introducido en la tubería y en el otro lado de la membrana contiene 10^{18} átomos de N / cm³. Calcular el número total de átomos de N que pasan a través de la membrana de Fe a 700°C si el coeficiente de difusión para el N en el Fe es de $4 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$.

9.- El coeficiente de difusión para el Al en el Cu es $2.5 \cdot 10^{-20} \text{ cm}^2/\text{s}$ a 200°C y $3.1 \cdot 10^{-13} \text{ cm}^2/\text{s}$ a 500°C . Calcular la energía de activación para la difusión del Al en el Cu.

10.- Comparar los coeficientes de difusión para el Hidrógeno y el Niquel en el Hierro FCC a 1000°C y explicar las diferencias halladas.

11.- Comparar los coeficientes de difusión para el Carbono en el Hierro BCC y FCC a la temperatura del cambio alotrópico (912°C) y explicar las diferencias halladas.

12.- Hemos encontrado que se necesitan 10 h para producir la difusión de C 0.1 cm en la superficie de un acero a 800°C . ¿ Que tiempo se necesitaría para conseguir la misma profundidad de C a 900°C ? La energía de activación para la difusión de C en la red FCC del Fe es 32900 cal/mol.

SOLUCIONES:

1.- 100°C : Na es líquido se pueden hacer los cálculos para Cu
 $1 \text{ eV} = 1.602 \cdot 10^{-19} \text{ J/e}^- \times 6.023 \cdot 10^{23} \text{ e}^-/\text{mol} = 96500 \text{ J/mol}$

- $(N_v/N_0)_{Cu} = 2.31 \cdot 10^{-12}$ vacantes / pos. reticulares
 $v_M = 2.476 \cdot 10^{-14}$ saltos / seg.
- 2.- $D_{Ni-Fe} = 8.144 \cdot 10^{-15} \text{ m}^2/\text{s}$ (volumétrica, contorno grano, superficial);
 $x_{(Ni-Fe)} = 5.415 \cdot 10^{-6} \text{ m}$
 $D_{C-Fe} = 2.04 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ (intersticial) ; $x_{(C-Fe)} = 8.57 \cdot 10^{-4} \text{ m}$
- 3.- $x_{(C-Fe_{FCC})} / x_{(C-Fe_{BCC})} = 0.23$
- 4.- a) $T = 1565 \text{ K}$
b) No se puede calcular, faltan datos: $D = a^2 v_M / (idc)$
c) $T = 1477.6 \text{ K}$
- 5.- a) $N_v(370.7 \text{ K}) = 6.40 \cdot 10^{14}$ vacantes/ m^3
b) $N_v(300 \text{ K}) = 1.002 \cdot 10^{-2}$ vacantes/ m^3
- 6.- $Q = 18949.57 \text{ J / mol}$
- 7.- $\Delta c / \Delta x = -0.0399 \%$ átomos de P / cm
Número de átomos de Si/celdilla = 8
 $\Delta c / \Delta x = -1.995 \cdot 10^{19}$ átomos de P/ cm^3 / cm
- 8.- $\phi = 1.96 \cdot 10^{16}$ átomos de N / $\text{cm}^2 \text{ s}$
- 9.- $Q = 39600 \text{ cal / mol}$
- 10.- $D_{H-Fe} = 1.07 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s}$ (Difusión intersticial)
 $D_{Ni-Fe} = 4.2 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^2/\text{s}$ (Difusión sustitucional)
- 11.- $D_{C-Fe_{BCC}} = 1.52 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$
 $D_{C-Fe_{FCC}} = 1.91 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$
- 12.- $t(1173 \text{ K}) = 2.68$ horas