

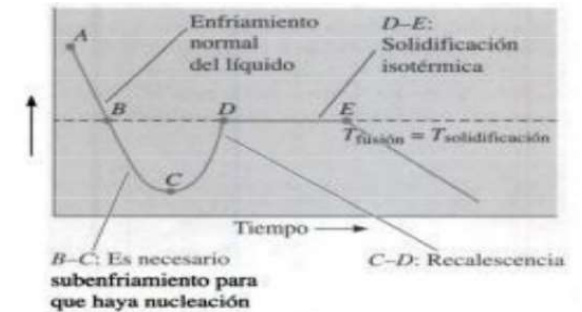
Auxiliar 1

Ingeniería de Materiales II y Materiales para la Ingeniería
OTOÑO 2022

P1. Describir los siguientes términos:

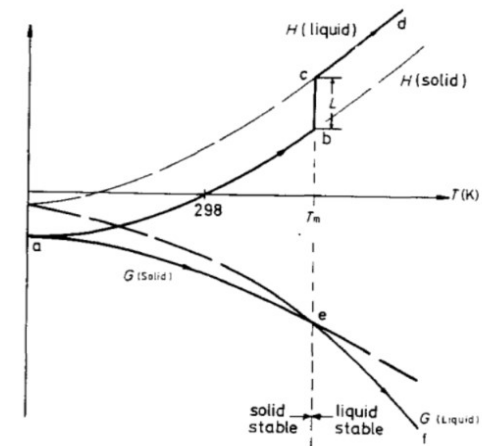
a) Melting point (punto de fusión)

Es la temperatura de fusión, es decir, temperatura a la que cambia de estado sólido a líquido



b) Temperatura de subenfriamiento

Temperatura a la que debe enfriarse el metal líquido por debajo de la t° de solidificación antes de que ocurra la formación de núcleos.



P1. Describir los siguientes términos:

c) Radio crítico

Tamaño mínimo que debe ser formado por los átomos aglomerados en el líquido antes de la que este conjunto sólido sea estable y comience a crecer.

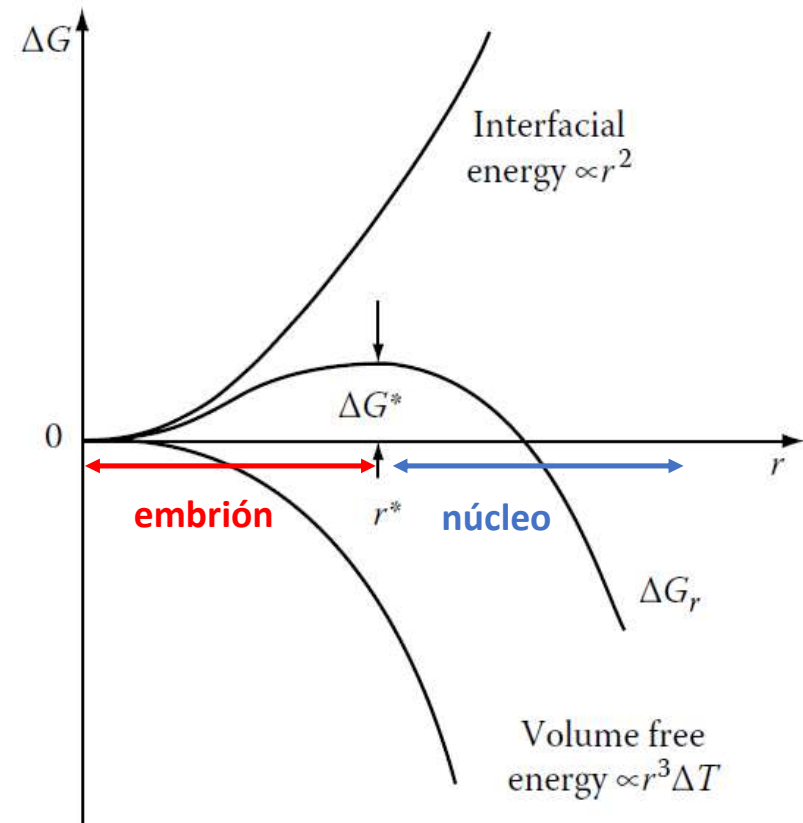
$$r^* = \frac{2\gamma_{SL}}{\Delta G_V} = \frac{2\gamma_{SL}T_m}{\Delta H_f \Delta T}$$

γ_{SL} : energía interfacial sólido – líquido

T_m : temperatura de fusión (melting)[K]

ΔH_f : calor latente de fusión (por unidad de volumen)

ΔT : subenfriamiento [K] = $(T_m - T)$



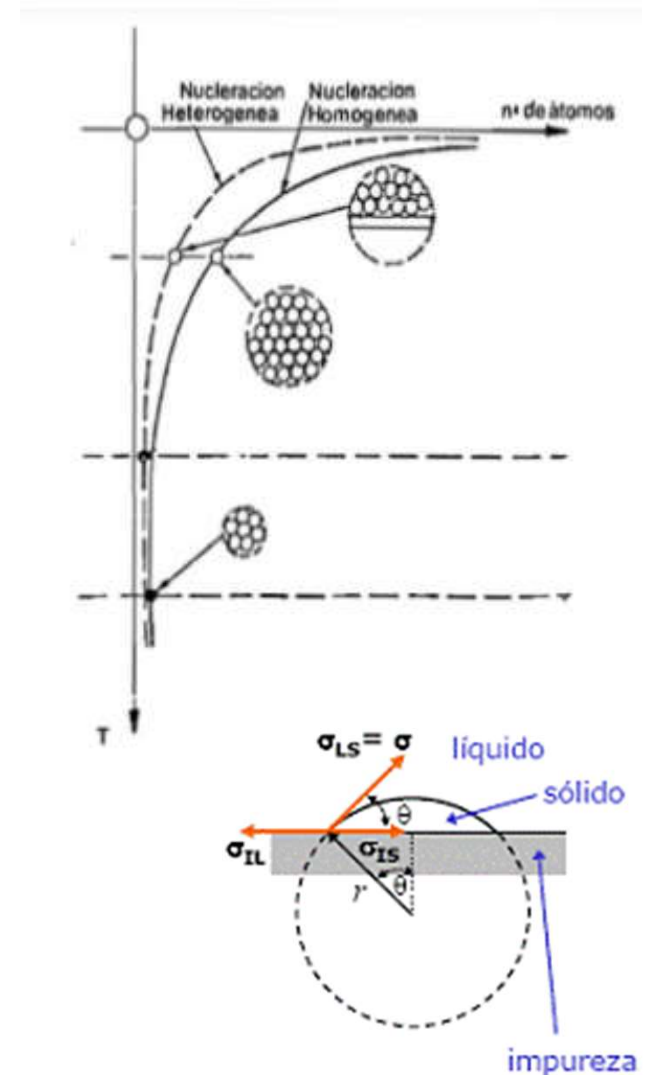
P1. Describir los siguientes términos:

d) Nucleación

Proceso físico en donde se produce una nueva fase en un material, para la solidificación es la formación de partículas sólidas pequeñas y **estables** en el líquido.

Homogénea: formación de un sólido de tamaño crítico a partir de líquido por el aglomerado de un gran número de átomos a un subenfriamiento.

Heterogénea: formación de un sólido de tamaño crítico a partir de una superficie con impurezas o inoculantes, esto permite nuclear con un menor subenfriamiento.



P2. Estima el número de embriones en 1 mm^3 de cobre a una temperatura de $1055 \text{ }^\circ\text{C}$, para embriones esféricos que contengan 20 átomos.

Datos:

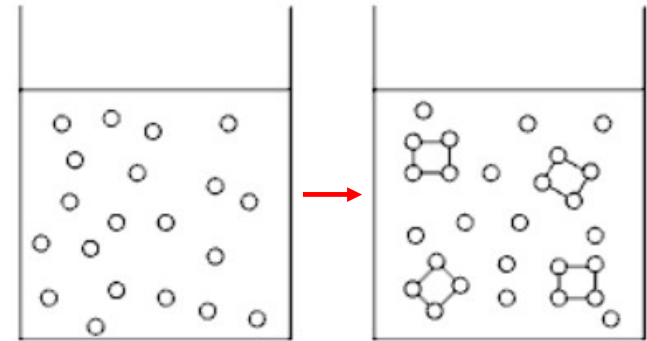
Volumen atómico del cobre líquido $= 1,6 * 10^{-29} \text{ [m}^3\text{]}$

$\gamma_{SL} = 0.177 \text{ [J/m}^2\text{]}$

$k = 1.38 * 10^{-2} \text{ [J/K]}$

$T_m = 1085 \text{ }^\circ\text{C} = 1358 \text{ }^\circ\text{K}$

$\Delta H_f = 13,05 \text{ [kJ/mol]}$



N° de embriones

$$C = C_o \exp\left(\frac{-\Delta G_r}{k T}\right)$$

$$C_o = \frac{V_{total}}{V_{at}} = \frac{1 \text{ [mm}^3\text{]}}{1,6 * 10^{-29} \text{ [m}^3\text{/átomo]}} = 6,25 * 10^{19}$$

En 1 mm^3 de cobre líquido hay $6,25 * 10^{19}$ átomos

C_o : concentración inicial de átomos

ΔG_r : energía libre de Gibbs [J]

T : temperatura [°K]

k : constante Boltzmann $\left[\frac{\text{J}}{\text{K}}\right]$

- El radio de embriones esféricos con 20 átomos se puede estimar como:

$$V_{embrion} = \frac{4}{3}\pi r_e^3 = 20 * V_{atomo}$$

$$r_e = \left(20 * 1,6 * 10^{-29} \text{ [m}^3\text{]} * \frac{3}{4\pi}\right)^{1/3}$$

$$r_e = 4,24 * 10^{-10} \text{ [m]}$$

P2. Estima el número de embriones en 1 mm^3 de cobre a una temperatura de $1055 \text{ }^\circ\text{C}$, para embriones esféricos que contengan 20 átomos.

Datos:

$$\text{Volumen atómico del cobre líquido} = 1,6 * 10^{-29} [\text{m}^3]$$

$$\gamma_{SL} = 0.177 [\text{J}/\text{m}^2]$$

$$k = 1.38 * 10^{-23} [\text{J}/\text{K}]$$

$$T_m = 1085 \text{ }^\circ\text{C} = 1358 \text{ }^\circ\text{K}$$

$$\Delta H_f = 13,05 [\text{kJ}/\text{mol}]$$

$$r_e = 4,24 * 10^{-10} [\text{m}]$$

$$C_0 = 6,25 * 10^{19}$$

$$C = C_0 \exp\left(\frac{-\Delta G_r}{k T}\right)$$

$$\Delta G_r = -\frac{4}{3}\pi r^3 \Delta G_v + 4\pi r^2 \gamma_{SL}$$



$$\Delta G_v = \frac{\Delta H_f \Delta T}{T_m}$$

- El calor latente de fusión debe ir en unidades de volumen:

$$\Delta H_f = 13,05 \left[\frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \right] = \frac{13,05 * 10^3 \left[\frac{\text{J}}{\text{mol}} \right]}{V_{at} * n_{ab}} = \frac{13,05 * 10^3 \left[\frac{\text{J}}{\text{mol}} \right]}{1,6 * 10^{-29} [\text{m}^3] * 6,022 * 10^{23} [\text{mol}^{-1}]} = 1,354 * 10^9 \left[\frac{\text{J}}{\text{m}^3} \right]$$

- Ahora se puede calcular la energía libre de Gibbs volumétrica:

$$\Delta G_v = \frac{\Delta H_f \Delta T}{T_m} = \frac{1,354 * 10^9 \left[\frac{\text{J}}{\text{m}^3} \right] * 30 \text{ }^\circ\text{K}}{1358 \text{ }^\circ\text{K}} = 2,99 * 10^7 \left[\frac{\text{J}}{\text{m}^3} \right]$$

P2. Estima el número de embriones en 1 mm^3 de cobre a una temperatura de $1055 \text{ }^\circ\text{C}$, para embriones esféricos que contengan 20 átomos.

Datos:

$$\text{Volumen atómico del cobre líquido} = 1,6 * 10^{-29} \text{ [m}^3\text{]}$$

$$\gamma_{SL} = 0.177 \text{ [J/m}^2\text{]}$$

$$k = 1.38 * 10^{-23} \text{ [J/K]}$$

$$T_m = 1085 \text{ }^\circ\text{C} = 1358 \text{ }^\circ\text{K}$$

$$\Delta H_f = 13,05 \text{ [kJ/mol]}$$

$$r_e = 4,24 * 10^{-10} \text{ [m]}$$

$$C_0 = 6,25 * 10^{19}$$

$$C = C_0 \exp\left(\frac{-\Delta G_r}{k T}\right)$$

$$\Delta G_r = -\frac{4}{3}\pi r^3 \Delta G_v + 4\pi r^2 \gamma_{SL}$$

$$\Delta G_r = -\frac{4}{3}\pi (4,24 * 10^{-10} \text{ [m]})^3 * 2,99 * 10^7 \left[\frac{\text{J}}{\text{m}^3}\right] + 4\pi * (4,24 * 10^{-10} \text{ [m]})^2 * 0.177 \text{ [J/m}^2\text{]}$$

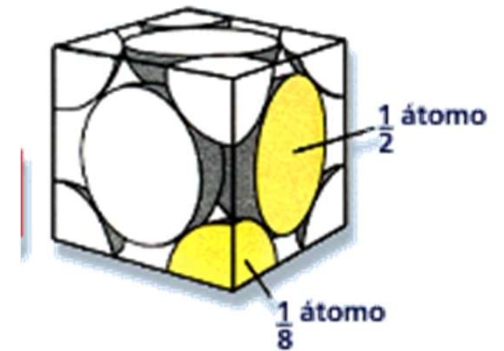
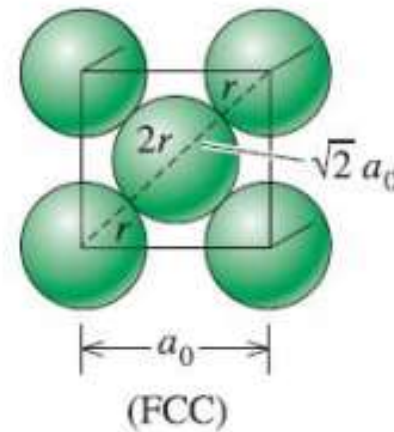
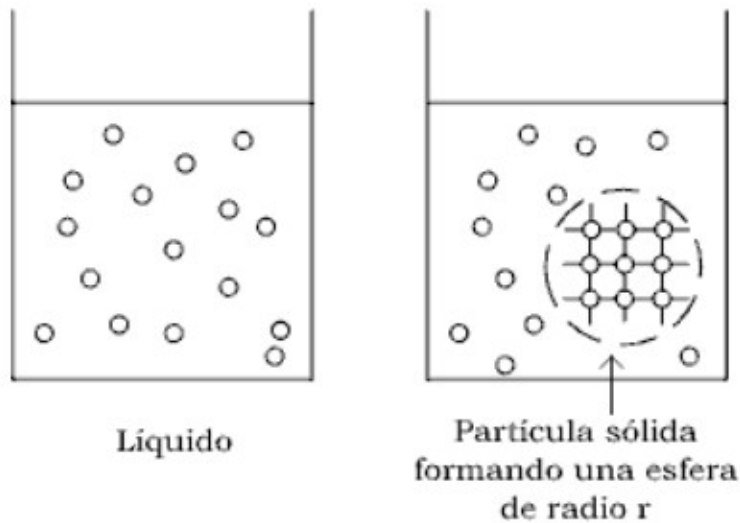
$$\Delta G_r = 3,9 * 10^{-1} \text{ [J]}$$

- Entonces el número de embriones compuestos por 20 átomos en 1 mm^3 de cobre líquido a $1055 \text{ }^\circ\text{C}$ es:

$$C = 6,25 * 10^{19} * \exp\left(\frac{-3,9 * 10^{-19} \text{ [J]}}{1,38 * 10^{-23} \left[\frac{\text{J}}{\text{K}}\right] * (1055 + 273 \text{ }^\circ\text{K})}\right)$$

$$C = 3,58 * 10^{10} \text{ [embriones]}$$

P3. Suponga que el cobre líquido se subenfía hasta que la nucleación homogénea ocurre. Calcule el radio crítico del núcleo y el número de átomos de cobre necesarios para formar un núcleo de tamaño crítico. Datos: FCC con $a=0.3615$ [nm], $\gamma_{SL} = 177 \times 10^{-7}$ [J/cm²], $\Delta H_f = 1628$ [J/cm³], $\Delta T = 236$ °C, $T_m = 1085$ °C.



$$\frac{6}{2} + \frac{8}{8} = 4 \text{ átomos por celda}$$

P3. Suponga que el cobre líquido se subenfía hasta que la nucleación homogénea ocurre. Calcule el radio crítico del núcleo y el número de átomos de cobre necesarios para formar un núcleo de tamaño crítico. Datos: FCC con $a=0.3615$ [nm], $\gamma_{SL} = 177 \times 10^{-7}$ [J/cm²], $\Delta H_f = 1628$ [J/cm³], $\Delta T = 236$ °C, $T_m = 1085$ °C.

Radio crítico homogéneo:

$$r^* = r_{hom}^* = \frac{2\gamma_{SL}}{\Delta G_V} = \frac{2\gamma_{SL} T_m}{\Delta H \Delta T}$$

$$r_{hom}^* = \frac{2 * 177 * 10^{-7} \left[\frac{J}{cm^2} \right] * (1085 + 273) [^\circ K]}{1628 * \left[\frac{J}{cm^3} \right] * 236 [^\circ K]} = 1,251 * 10^{-7} [cm]$$

El radio crítico del núcleo homogéneo es $1,251 * 10^{-7}$ [cm]

P3. Suponga que el cobre líquido se subenfía hasta que la nucleación homogénea ocurre. Calcule el radio crítico del núcleo y el número de átomos de cobre necesarios para formar un núcleo de tamaño crítico. Datos: FCC con $a=0.3615$ [nm], $\gamma_{SL} = 177 \times 10^{-7}$ [J/cm²], $\Delta H_f = 1628$ [J/cm³], $\Delta T = 236$ °C, $T_m = 1085$ °C.

Número de átomos necesario para formar el núcleo:

$$n^\circ \text{ átomos} = \frac{V_{\text{núcleo}}}{V_{\text{átomo}}} = \frac{V_{\text{núcleo}}}{\left(\frac{V_{\text{celda}}}{4}\right)}$$

$$V_{\text{núcleo}} = \frac{4}{3}\pi r_{\text{hom}}^3 = \frac{4}{3}\pi (1,251 * 10^{-7} \text{ [cm]})^3 = 8,2 * 10^{-21} \text{ [cm}^3\text{]}$$

$$V_{\text{celda}} = a^3 = (0,3615 * 10^{-7} \text{ [cm]})^3 = 4,724 * 10^{-2} \text{ [cm}^3\text{]}$$

$$n^\circ \text{ átomos} = \frac{8,2 * 10^{-21} \text{ [cm}^3\text{]}}{\left(\frac{4,724 * 10^{-2} \text{ [cm}^3\text{]}}{4}\right)} = 694,782$$

El número de átomos siempre debe ser un número entero!

$$\Rightarrow n^\circ \text{ átomos} = 695$$

P4. Suponga que el níquel líquido se subenfía hasta que la nucleación homogénea ocurre. Asumiendo que el parámetro de red del níquel FCC es de 0.356 [nm], $\gamma_{SL} = 255 \times 10^{-7}$ [J/cm²], $\Delta H_f = 528779$ [J/kg], $\Delta T = 480$ °C, $T_m = 1453$ °C, $\rho = 5,3 \left[\frac{\text{g}}{\text{cm}^3} \right]$ Calcular:

- a) Radio crítico homogéneo y el n° de átomos asociados a ese radio
- b) Calcular el radio crítico heterogéneo a partir del homogéneo, usando nanopartículas de TiO₂, con un ángulo de contacto de $\theta = 30^\circ$
- c) ¿Cuánto varía la temperatura necesaria para la nucleación en el caso heterogéneo? Concluya
- d) En el caso heterogéneo, ¿cuántos átomos de níquel se necesitan para formar un núcleo?

P4. Suponga que el níquel líquido se subenfía hasta que la nucleación homogénea ocurre. Asumiendo que el parámetro de red del níquel FCC es de 0.356 [nm], $\gamma_{SL} = 255 \times 10^{-7}$ [J/cm²], $\Delta H_f = 528779$ [J/kg], $\Delta T = 480$ °C, $T_m = 1453$ °C, $\rho = 5,3 \left[\frac{g}{cm^3} \right]$ Calcular:

a) Radio crítico homogéneo y el n° de átomos asociados a ese radio

$$r^* = \frac{2\gamma_{SL}T_m}{\Delta H \Delta T} = \frac{2 * 255 * 10^{-7} \left[\frac{J}{cm^2} \right] * (1453 + 273)[^{\circ}K]}{2802,5 * \left[\frac{J}{cm^3} \right] * 480 [^{\circ}K]} = 6,54 * 10^{-8} [cm]$$

Siempre hay que asegurarse que ΔH esté en unidades de energía por volumen:

$$\Delta H = 528780 \left[\frac{J}{kg} \right] \Rightarrow \Delta H = \frac{528779}{1000} \left[\frac{J}{g} \right] * 5,3 \left[\frac{g}{cm^3} \right] = 2802,5 \left[\frac{J}{cm^3} \right]$$

P4. Suponga que el níquel líquido se subenfía hasta que la nucleación homogénea ocurre. Asumiendo que el parámetro de red del níquel FCC es de 0.356 [nm], $\gamma_{SL} = 255 \times 10^{-7}$ [J/cm²], $\Delta H_f = 528779$ [J/kg], $\Delta T = 480$ °C, $T_m = 1453$ °C, $\rho = 5,3 \left[\frac{\text{g}}{\text{cm}^3} \right]$ Calcular:

a) Radio crítico homogéneo y el n° de átomos asociados a ese radio

$$r^* = 6,54 * 10^{-8} [cm]$$

$$n^{\circ} \text{ átomos} = \frac{V_{\text{núcleo}}}{V_{\text{átomo}}} = \frac{V_{\text{núcleo}}}{\left(\frac{V_{\text{celda}}}{4} \right)} = \frac{\frac{4}{3} \pi r_{\text{hom}}^3}{\frac{a^3}{4}}$$

$$n^{\circ} \text{ átomos} = \frac{\frac{4}{3} \pi * (6,54 * 10^{-8} [cm])^3}{\frac{(0,356 * 10^{-7} [cm])^3}{4}} = 103,88$$

Con un subenfriamiento de 480 [°C] se requiere de 104 átomos de níquel para formar un núcleo estable

P4. Suponga que el níquel líquido se subenfía hasta que la nucleación homogénea ocurre. Asumiendo que el parámetro de red del níquel FCC es de 0.356 [nm], $\gamma_{SL} = 255 \times 10^{-7}$ [J/cm²], $\Delta H_f = 528779$ [J/kg], $\Delta T = 480$ °C, $T_m = 1453$ °C, $\rho = 5,3 \left[\frac{\text{g}}{\text{cm}^3} \right]$ Calcular:

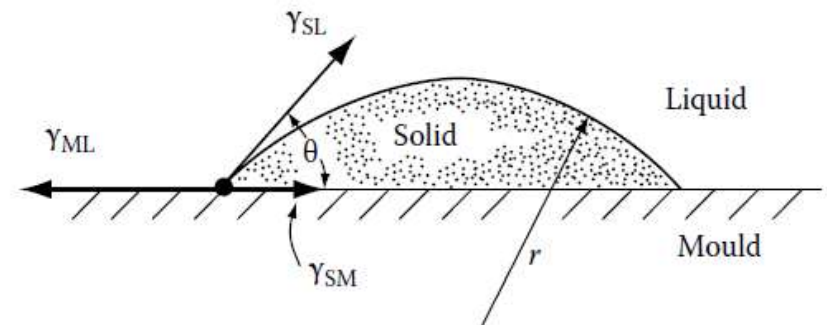
b) Calcular el radio crítico heterogéneo a partir del homogéneo, usando nanopartículas de TiO₂, con un ángulo de contacto de $\theta = 30^\circ$

$$r_{hom}^* = 6,54 * 10^{-8} [cm]$$

$$r_{het}^* = \frac{r_{hom}^*}{\left[\frac{1}{2} \left(1 - \frac{3}{2} \cos \theta + \frac{1}{2} \cos^3 \theta \right) \right]^{1/3}}$$

$$r_{het}^* = \frac{6,54 * 10^{-8} [cm]}{\left[\frac{1}{2} \left(1 - \frac{3}{2} \cos(30^\circ) + \frac{1}{2} \cos^3(30^\circ) \right) \right]^{1/3}}$$

$$r_{het}^* = 27,91 * 10^{-8} [cm]$$



P4. Suponga que el níquel líquido se subenfía hasta que la nucleación homogénea ocurre. Asumiendo que el parámetro de red del níquel FCC es de 0.356 [nm], $\gamma_{SL} = 255 \times 10^{-7}$ [J/cm²], $\Delta H_f = 528779$ [J/kg], $\Delta T = 480$ °C, $T_m = 1453$ °C, $\rho = 5,3 \left[\frac{\text{g}}{\text{cm}^3} \right]$ Calcular:

c) ¿Cuánto varía la temperatura necesaria para la nucleación? Concluya

$$r^* = \frac{2\gamma_{SL}T_m}{\Delta H \Delta T}$$

$$\Delta T_{het} = \frac{r_{hom}^* \Delta T_{hom}}{r_{het}^*}$$

$$\Delta T_{het} = \frac{6,54 * 10^{-8} [cm] * 480}{27,91 * 10^{-8} [cm]} \quad \Delta T_{het} = 112,47 \text{ } ^\circ\text{C}$$

Al tener una nucleación heterogénea (con impurezas) es más fácil nuclear por lo que no se requieren grandes subenfriamientos

$$\Delta T_{het} < \Delta T_{ho}$$

P4. Suponga que el níquel líquido se subenfria hasta que la nucleación homogénea ocurre. Asumiendo que el parámetro de red del níquel FCC es de 0.356 [nm], $\gamma_{SL} = 255 \times 10^{-7}$ [J/cm²], $\Delta H_f = 528779$ [J/kg], $\Delta T = 480$ °C, $T_m = 1453$ °C, $\rho = 5,3 \left[\frac{\text{g}}{\text{cm}^3} \right]$ Calcular:

d) En el caso heterogéneo, ¿cuántos átomos de níquel se necesitan para formar un núcleo? Considerando el mismo subenfriamiento que para la pregunta a)

$$r_{het}^* = r^* = \frac{2\gamma_{SL}T_m}{\Delta H \Delta T} = 6,54 * 10^{-8} [cm]$$

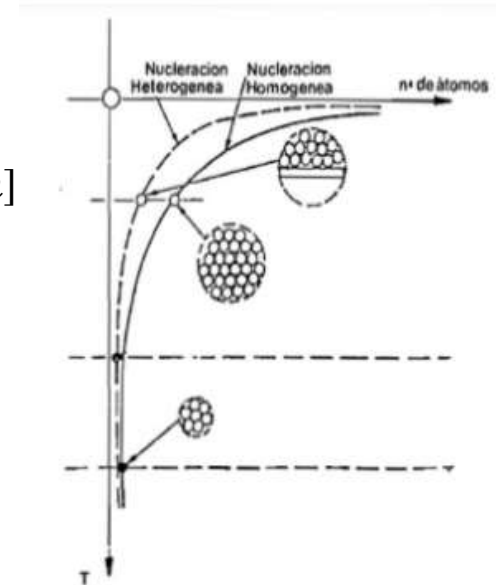
$$r_{ho}^* = r_{het}^* * \left[\frac{1}{2} \left(1 - \frac{3}{2} \cos \theta + \frac{1}{2} \cos^3 \theta \right) \right]^{1/3}$$

$$r_{ho}^* = 6,54 * 10^{-8} [cm] * \left[\frac{1}{2} \left(1 - \frac{3}{2} \cos(30) + \frac{1}{2} \cos^3(30) \right) \right]^{1/3}$$

$$r_{ho}^* = 1,53 * 10^{-8} [cm]$$

$$n^{\circ} \text{ átomos} = \frac{\frac{4}{3}\pi r_{hom}^*{}^3}{\frac{a^3}{4}} = \frac{\frac{4}{3}\pi (1,53 * 10^{-8} [cm])^3}{\frac{(0,356 * 10^{-7} [cm])^3}{4}} = 1,3$$

Sólo se necesitaría de 2 átomos para nuclear en el caso heterogéneo con un subenfriamiento de 480 °C



P5. La temperatura a la cual los núcleos de hielo se forman homogéneamente desde agua subenfriada es -40°C . Encuentre el radio crítico de nucleación. Estime el número de moléculas de agua necesarias para formar un núcleo de tamaño crítico. Datos: $\gamma_{SL} = 25 \text{ [mJ/m}^2\text{]}$, $\Delta H_f = 335 \text{ [kJ/kg]}$, $T_m = 273 \text{ K}$, $\rho_{\text{hielo}} = 920 \text{ [kg/m}^3\text{]}$.

- El calor latente de fusión debe ir en unidades de volumen:

Al multiplicar por la densidad se obtienen las unidades que se necesitan

$$\Delta H = 335 \left[\frac{\text{kJ}}{\text{kg}} \right] \Rightarrow \Delta H = 335 \left[\frac{\text{J}}{\text{g}} \right] * 920 * 1000 \left[\frac{\text{g}}{\text{m}^3} \right] = 3,082 * 10^8 \left[\frac{\text{J}}{\text{m}^3} \right]$$

- Radio crítico de nucleación homogénea:**

$$r^* = \frac{2\gamma_{SL}T_m}{\Delta H \Delta T} = \frac{2 * 25 * 10^{-3} \left[\frac{\text{J}}{\text{m}^2} \right] * (273)[^{\circ}\text{K}]}{3,082 * 10^8 \left[\frac{\text{J}}{\text{m}^3} \right] * 40 [^{\circ}\text{K}]} = 1,107 * 10^{-9} [\text{m}]$$

Como no hay impurezas, se trata del caso homogéneo por lo que:

$$r^* = r_{ho}^*$$

P5. La temperatura a la cual los núcleos de hielo se forman homogéneamente desde agua subenfriada es -40°C . Encuentre el radio crítico de nucleación. Estime el número de moléculas de agua necesarias para formar un núcleo de tamaño crítico. Datos: $\gamma_{\text{SL}} = 25 \text{ [mJ/m}^2\text{]}$, $\Delta H_f = 335 \text{ [kJ/kg]}$, $T_m = 273 \text{ K}$, $\rho_{\text{hielo}} = 920 \text{ [kg/m}^3\text{]}$.

- **N° de moléculas:** se puede ver la relación entre la masa del núcleo y la masa de cada molécula

$$n^{\circ} \text{ moléculas} = \frac{M_{\text{núcleo}}}{M'_{\text{molécula}}}$$

$$M'_{\text{molécula}} = M_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{(2 * 1 + 16 * 1) \left[\frac{\text{g}}{\text{mol}} \right]}{6,022 * 10^{23} \text{ [mol}^{-1}\text{]}} = 2,98 * 10^{-23} [\text{g}]$$

Para ver la masa de un átomo o molécula de considera su peso atómico y el número de avogadro

$$M_{\text{núcleo}} = \rho * V_{\text{núcleo}} = 920 \left[\frac{\text{kg}}{\text{m}^3} \right] * \frac{4}{3} * \pi * (1,107 * 10^{-9} [\text{m}])^3 = 5,23 * 10^{-21} [\text{g}]$$

$$n^{\circ} \text{ moléculas} = \frac{M_{\text{núcleo}}}{M'_{\text{molécula}}} = 176 \text{ moléculas}$$

Siempre se debe aproximar al extremo hacia arriba

Auxiliar 1

Ingeniería de Materiales II y Materiales para la Ingeniería
OTOÑO 2022