



ANÁLISIS DE LA SOLIDIFICACIÓN DE ALEACIONES

1. Solidificación de Metales.

Corresponde la transformación de fase desde el estado líquido al estado sólido de un metal.

La solidificación es un proceso que ocurre por la nucleación y crecimiento de una nueva fase.

Desde un punto de vista ingenieril, la solidificación es probablemente la transformación más importante en el campo de la metalurgia.*

Para llevar a cabo la solidificación se debe disminuir la energía libre del sólido bajo la del líquido.

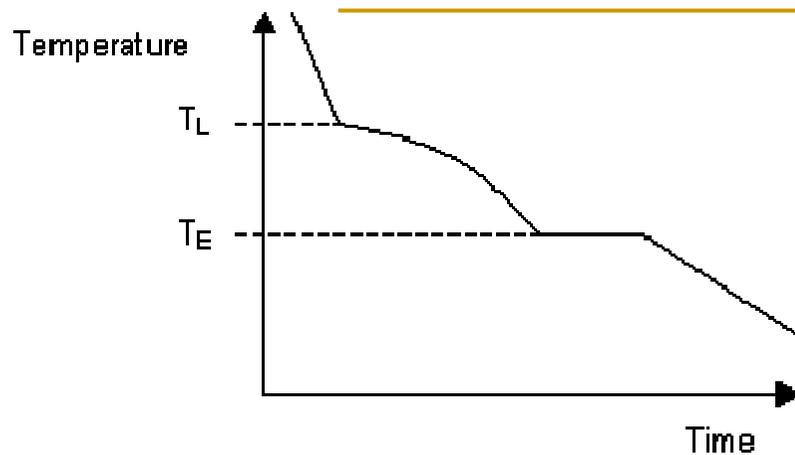


Figura 1: Curva de enfriamiento de una aleación hinoeutéctica

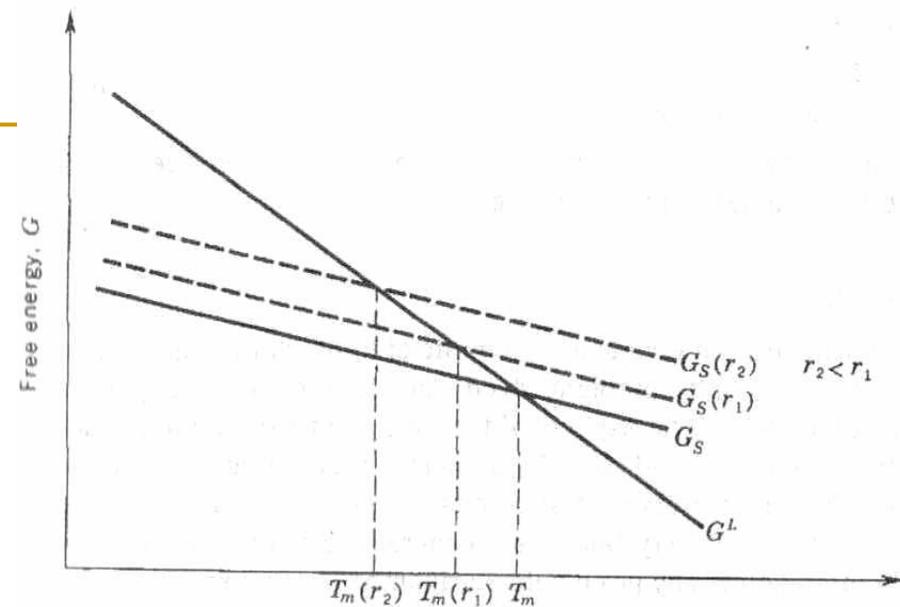


Figura 2: Energías libre del metal sólido y líquido — en función de la temperatura.

2. Nucleación.

Corresponde al ordenamiento de un grupo de átomos en el líquido para formar un cristal (embrión) muy pequeño de sólido.

Sobre T_F los embriones son inestables, una pequeña cantidad por debajo de T_F deberían ser estables, pero no lo son. Gran cantidad por debajo de T_F son estables.*

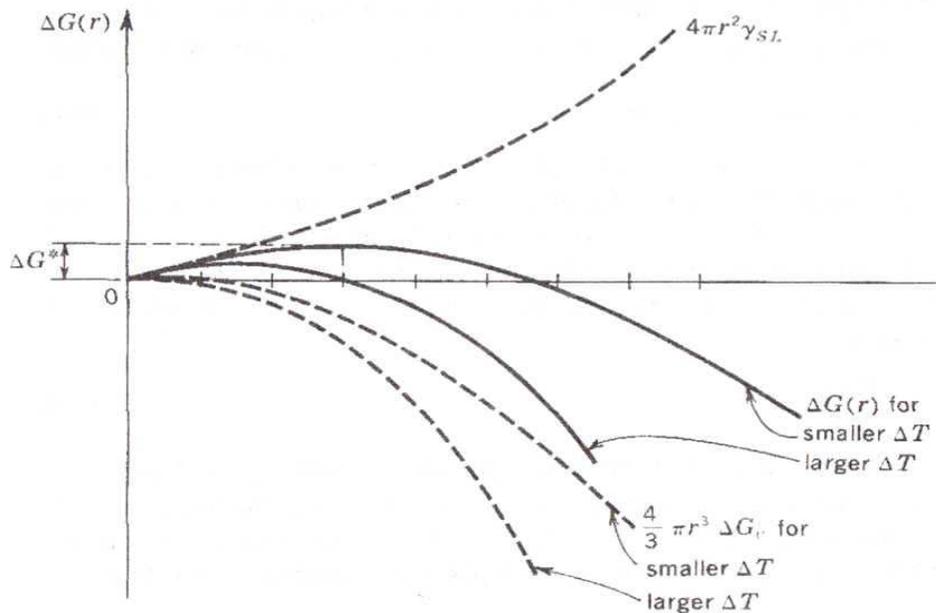
2.1. Nucleación Homogénea.

Este tipo de nucleación es aquella que ocurre en todo el volumen del molde y no ocupa superficie disponible.

Es muy difícil de conseguir, ya que se necesitan elevados subenfriamientos y líquidos muy puros.*

El cambio de energía libre asociado al crecimiento del embrión es:

$$\Delta G(r) = 4 \cdot \pi \cdot r^2 \cdot \gamma_{s-l} + \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot r^3 \cdot \Delta G_v \quad (1)$$



- En los embriones con tamaño inferior al radio crítico, su energía libre va aumentando a medida que éstas crecen.
- En los embriones con tamaño superior al radio crítico, su energía libre va disminuyendo a medida que éstas crecen.*
- A mayores ΔT , la fuerza impulsora para la nucleación aumenta (ΔG_v).

Figura 3: Gráfico de las energías libre de volumen, superficie, y total en función del tamaño de radio.

El radio crítico r^* viene dado por:*

$$r^* = -\frac{2 \cdot \gamma_{s-l}}{\Delta G_v} = -\frac{2 \cdot \gamma_{s-l}}{\Delta S_f \cdot \Delta T} \quad (2)$$

Y la barrera energética a superar para la nucleación heterogénea es:*

$$\Delta G^* = -\frac{16 \cdot \pi \cdot \gamma_{s-l}^3}{3 \cdot \Delta G_v^2} = -\frac{16 \cdot \pi \cdot \gamma_{s-l}^3}{3 \cdot \Delta S_f^2 \cdot \Delta T^2} \quad (3)$$

Velocidad de Nucleación.

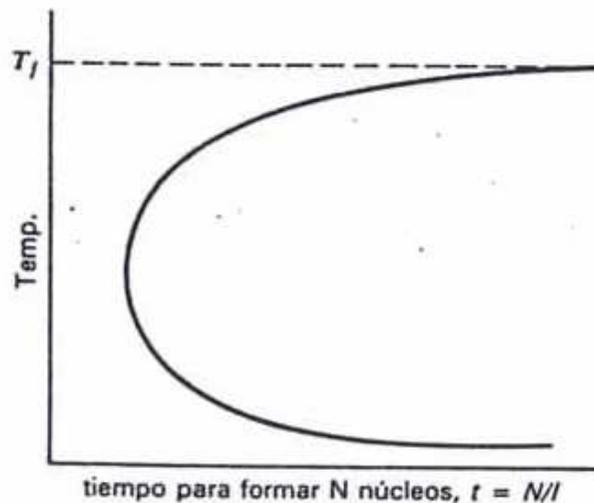
Se obtiene en forma análoga a la determinación de la densidad de equilibrio de vacancias en un material.

$$\frac{C(r)}{C_1} = \exp\left(\frac{-\Delta G(r)}{R \cdot T}\right) \quad a_0 < r < r^* \quad (4)$$

Y al multiplicarla por la frecuencia es:

$$N_v = v \cdot C(r^*) \approx v \cdot C_1 \exp\left(\frac{-\Delta G^*}{R \cdot T}\right) \quad (5)$$

Una curva típica de nucleación es:



(b)

Figura 4: Velocidad de nucleación en función de la temperatura a la cual solidifica.

La velocidad de nucleación está altamente influenciada por la tensión superficial s-l, la difusión, y además por el grado de subenfriamiento.

2.2 Nucleación Heterogénea.

La nucleación heterogénea ocurre en las paredes de los moldes y partículas de óxidos u otros sólidos dispersos en el líquido utilizando su superficie disponible.

Esto implica → menor gasto de energía para crear superficie.

→ radio crítico del núcleo menor r^* .

→ barrera energética a vencer para la nucleación menor ΔG^* .

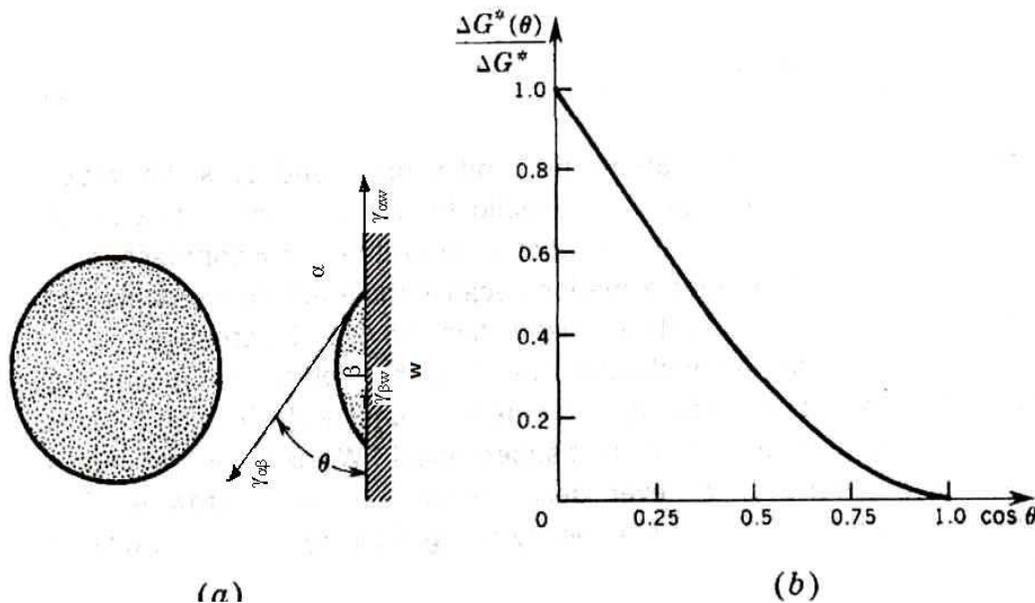


Figura 5: (a) Disposición de dos núcleos con el mismo radio crítico, homogéneo y heterogéneo; (b) Gráfico de la relación de las barreras energéticas a vencer.

El resultado del balance de tensiones superficiales es:

$$\Delta G_{\text{sup}} = A_{\alpha\beta} \cdot \gamma_{\alpha\beta} - \pi \cdot R^2 \cdot (\gamma_{\alpha\beta} \cdot \cos \theta) \quad (6)$$

El cambio de energía libre global es:

$$\Delta G^*(\text{het}) = \Delta G^*(\text{hom}) \cdot \left[\frac{2 - 3K + K^3}{4} \right] \quad (7)$$

El radio crítico para nucleación heterogénea es:

$$R^* = - \frac{2 \cdot \gamma_{\alpha-\beta}}{\Delta G_v} \cdot \text{sen } \theta = r_{\alpha\beta}^* \cdot \text{sen } \theta \quad (8)$$

3. Crecimiento.

Debe haber una transferencia de átomos hacia el líquido y desde el líquido por parte y hacia el sólido ordenado, respectivamente; obviamente siendo mayor la transferencia hacia el sólido para que se produzca el crecimiento.

Hay dos tipos de crecimiento: uno planar y otro irregular.

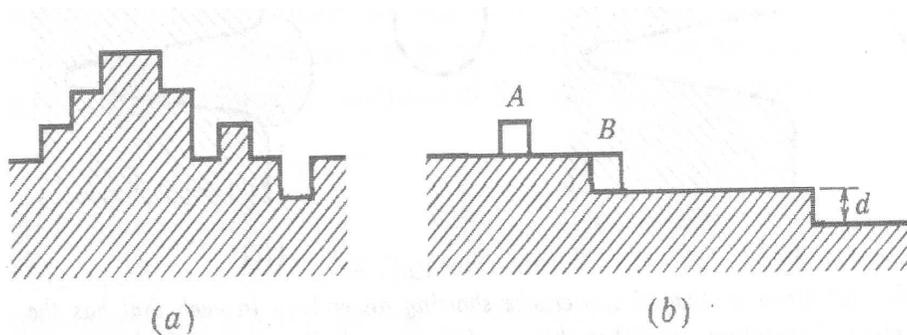


Figura 6: Representación esquemática de dos superficies (a) Superficie desordenada; (b) Superficie ordenada o planar.

Para el crecimiento de aleaciones, el sólido que se forma generalmente tiene una composición distinta a del líquido que proviene, así la distribución del soluto en el sólido será diferente (segregación).

Hay dos grandes tipos de solidificación para las aleaciones, la solidificación en el equilibrio y la solidificación de no equilibrio o normal.

3.1 Solidificación en el equilibrio.

Corresponde a un enfriamiento desde el líquido hasta el sólido frío en un tiempo teóricamente infinito.

El enfriamiento y por ende las fases que se van generando en el mismo se identifican plenamente en el diagrama de fases.

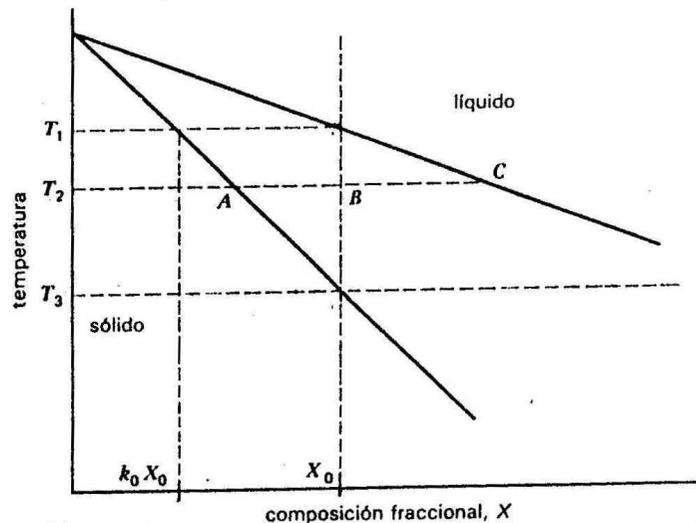


Figura 7: Diagrama de fases hipotético.

El coeficiente de distribución de equilibrio k_0 se define como:

$$k_0 = \frac{X[\text{solidus en T}]}{X[\text{liquidus en T}]} = \frac{X_s}{X_l} \quad (9)$$

Para este tipo de solidificación se aplica la regla de la palanca:

$$\text{Frac. líquida} = \frac{\text{Brazo opuesto línea liquidus}}{\text{L arg o total}} = \frac{\text{long. A - B}}{\text{long. A - C}} \quad (10)$$

$$\text{Frac. sólida} = \frac{\text{Brazo opuesto línea solidus}}{\text{L arg o total}} = \frac{\text{long. B - C}}{\text{long. A - C}}$$

Sin embargo, esta relación no tiene una gran precisión en los casos reales, ya que se produce el fenómeno de la segregación.

Las composiciones en el líquido y en el sólido son uniformes.

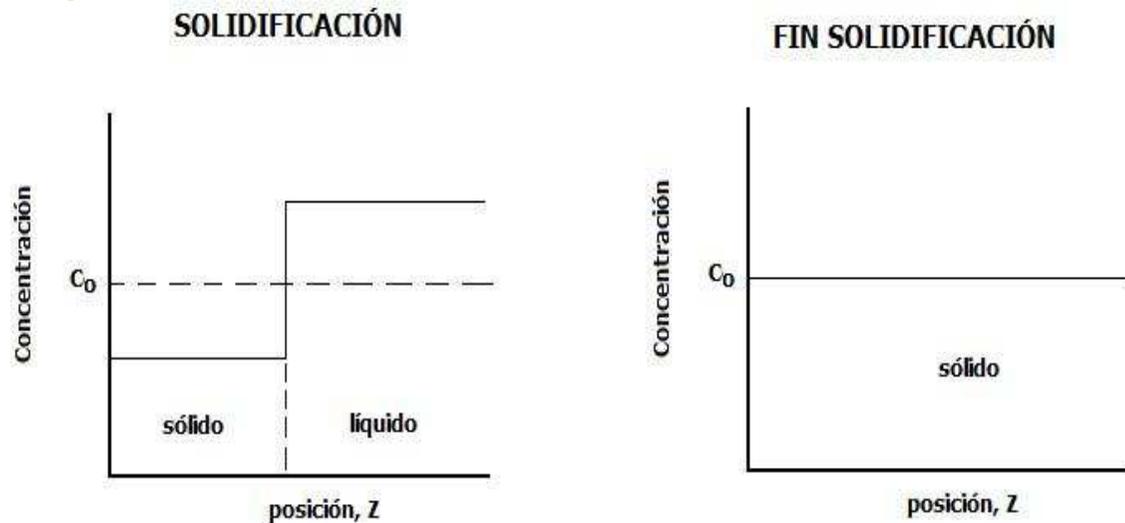


Figura 8: Perfiles de Concentración obtenidos en solidificación en el equilibrio..

3.2 Solidificación fuera del equilibrio o Normal.

Para su análisis se consideran cinco suposiciones que son:

- **Composición uniforme del líquido.**
- **Intercara sólido-líquido plana.**
- **Difusión en el estado sólido insignificante.**
- **k_0 constante.**
- **Densidades del metal sólido y líquido iguales.**

La composición del sólido es distinta a la del líquido.

Sólo hay un equilibrio local en la interfase s-l, para las cantidades de fase en el bulk no es aplicable la regla de la palanca.*

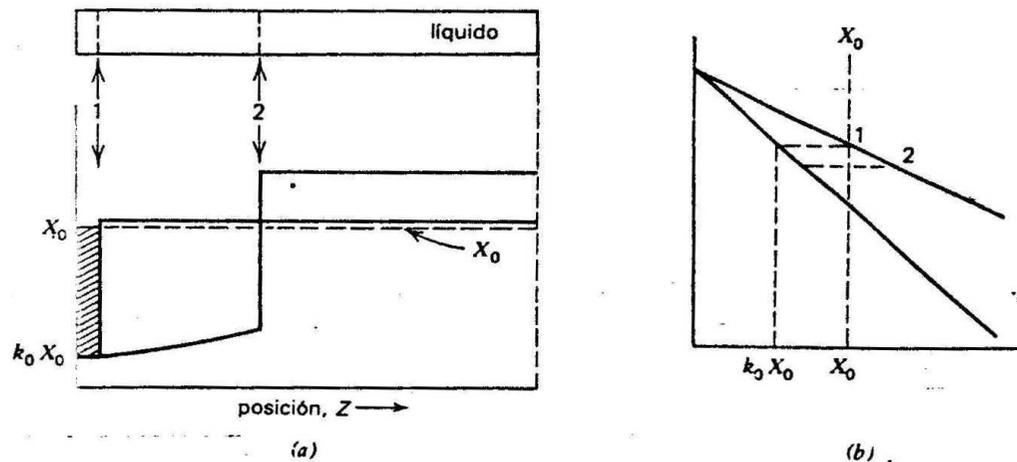


Figura 9: (a) Perfil de composición a lo largo de una barra solidificada desde el extremo izquierdo; (b) Diagrama de fases correspondiente para la aleación de (a).

La parte sólida entre 1 y 2 posee una concentración de soluto que va aumentando con la distancia.

El perfil de concentración obtenido al final de la solidificación es:

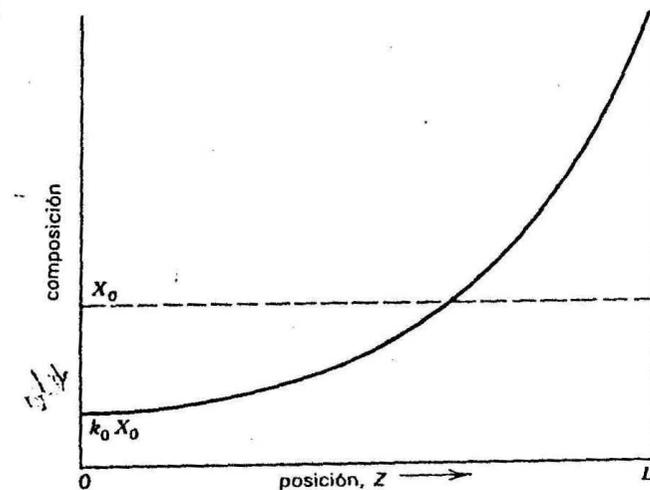


Figura 10: Perfil de concentración obtenido por solidificación normal.

Los extremos izquierdo y derecho del perfil dan origen a una purificación y a una macrosegregación, respectivamente.

Para conocer las cantidades de cada fase en la solidificación es necesario hacerlo con otra expresión llamada *ecuación de solidificación normal*.

Las ecuaciones para la solidificación normal son:

$$C_1(Z) = C_0 \cdot \left[\frac{L-Z}{L} \right]^{k_0-1} \quad (11)$$

$$C_s(Z) = k_0 C_0 \cdot \left[\frac{L-Z}{L} \right]^{k_0-1} \quad (12)$$

3.3 Caso limitante de la Solidificación Normal.

Este caso corresponde cuando no hay agitación en el líquido; por lo tanto el mezclado sólo ocurre por difusión (formación de una capa límite).*

Nuevamente el primer sólido en formarse posee la composición $k_0 C_0$, pero ahora el soluto tiende a apilarse en frente de la interfase s-l debido a su lento movimiento (sólo por difusión).* Así, rápidamente se aumenta la composición de la misma rápidamente a $C_{1(i)}$.

La región donde se produce la acumulación de soluto se llama transitorio inicial.

La composición del sólido se eleva más rápidamente que para el caso en que no hay acumulación. (cambio de concavidad)

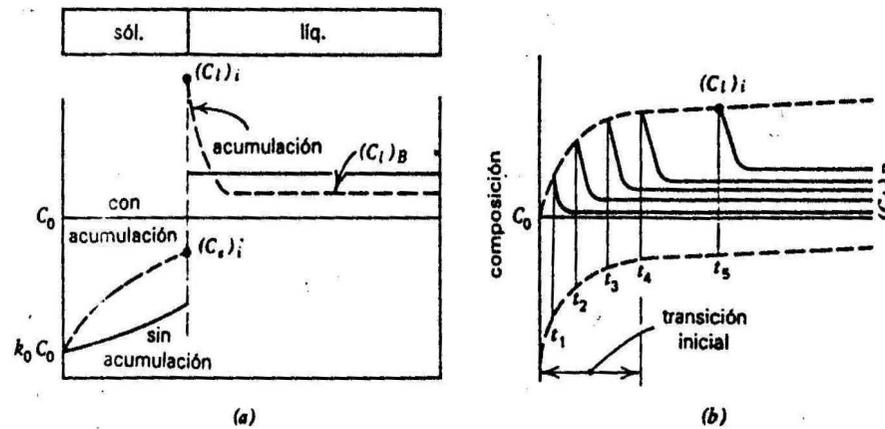
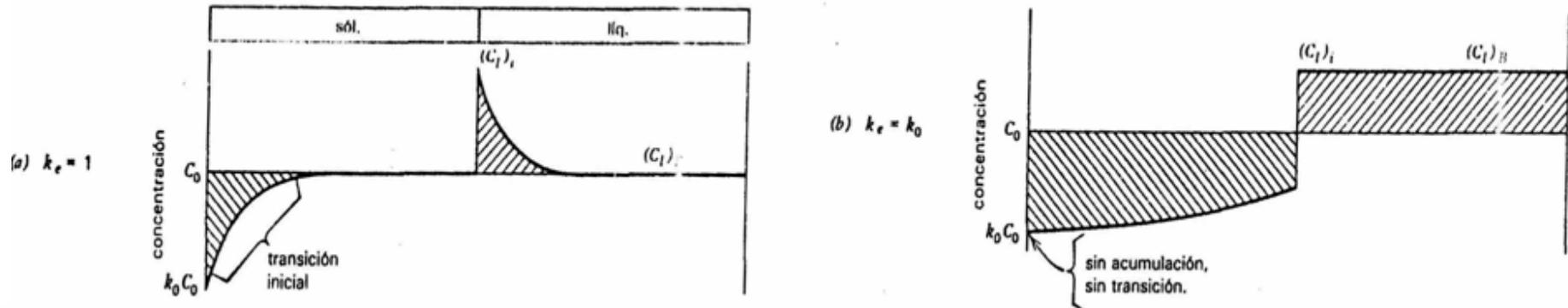


Figura 11: Perfiles de concentración en una solidificación normal considerando sólo la difusión en la interfase; (a) Perfil de concentración de la interfase obtenido mientras se va solidificando; (b) Perfil de concentración de la interfase obtenido al final de la solidificación).

Se define un término llamado coeficiente de distribución efectiva k_e :
$$k_e = \frac{(X_s)_i}{X_1} \approx \frac{(C_s)_i}{C_1} \quad (13)$$



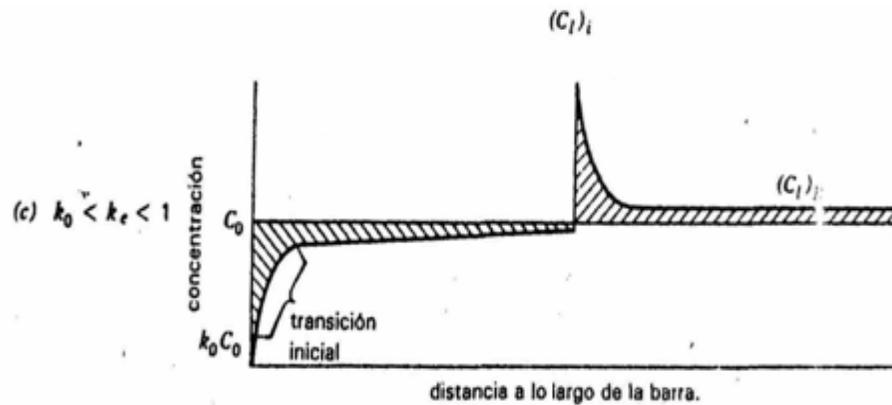


Figura 12: Perfiles de soluto para diferentes valores del coeficiente de distribución efectiva k_e .

La concentración en el sólido viene dada por:

$$C_s(Z) = k_e C_0 \cdot \left[\frac{L - Z}{L} \right]^{k_e - 1} \quad (14)$$

3.4 Fusión de zona.

Consiste en fundir una pequeña zona de longitud l en la barra y hacerla viajar o desplazarla a lo largo de ella con el fin de purificarla (ext. Izq. barra).

Pueden realizarse varias pasadas o pasos denominados n .

La concentración de la barra a una distancia Z del extremo izquierdo después de un paso es:

$$C_s(Z) = C_0 \cdot \left[1 - (1 - k_0) \cdot e^{\frac{-k_0 \cdot Z}{l}} \right] \quad (15)$$

Los perfiles de concentración que se van obteniendo después de cada paso son:

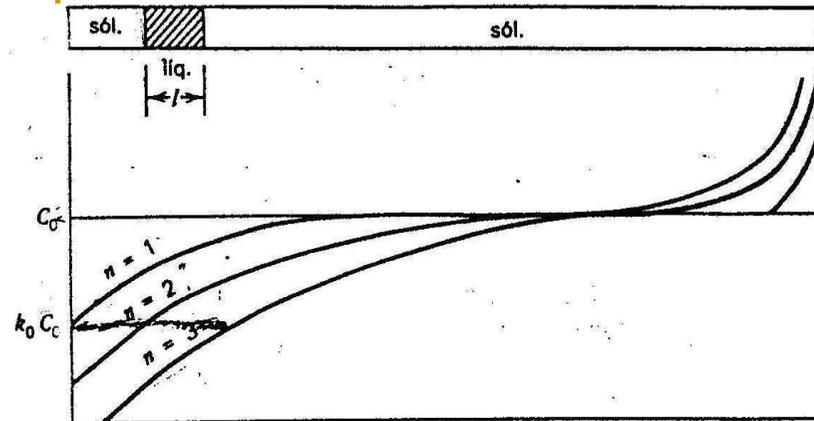


Figura 13: Variación de la composición a lo largo de una barra producida por la fusión de zona en cada paso.

4. Tipos de Crecimiento de la Interfase.

Primero hay que analizar los gradientes de temperatura que se generan delante de la interfase (en el líquido).

4.1 Gradiente Positivo.

La temperatura a la que está el líquido es mayor que la del sólido.

$$(\text{Gradiente} = T_{\text{líquido}} - T_{\text{sólido}})$$

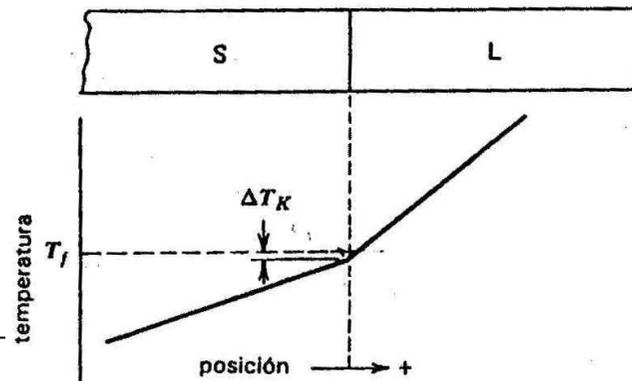


Figura 14: Gradiente de temperatura positivo en una intercara sólido - líquido.

Se pueden obtener dos tipos de morfologías en la intercara, una facetada y no facetada (plana).

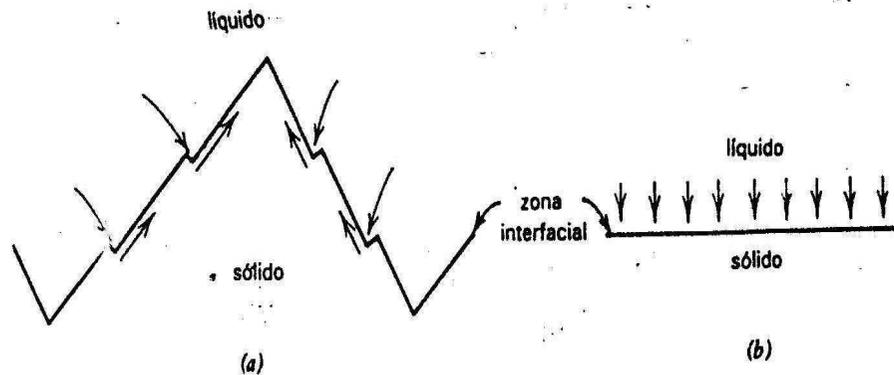


Figura 17: Adhesión atómica en una: (a) intercara facetada; (b) intercara no facetada.

Existe una relación entre la entropía de fusión de un material y el hecho de que éste solidifique con una intercara facetada o no

Tabla 1: Correlación de la morfología de la interfase con la entropía de fusión ΔS_f (R : constante de los gases).

Material	$\Delta S_f/R$	Morfología
Todos los metales regulares y algunos orgánicos	< 2	Sin facetas
Semimetales y semiconductores Bi, Sb, Ga, Ge, Si	2.2-3.2	Facetas observadas
La mayoría de los inorgánicos	> 3.5	Facetas observadas

Los planos que forman facetas son planos cristalográficos preferenciales.

La intercara plana puede yacer sobre cualquier plano cristalino.

4.2 Gradiente Negativo.

La temperatura a la que está el líquido es menor que la del sólido.

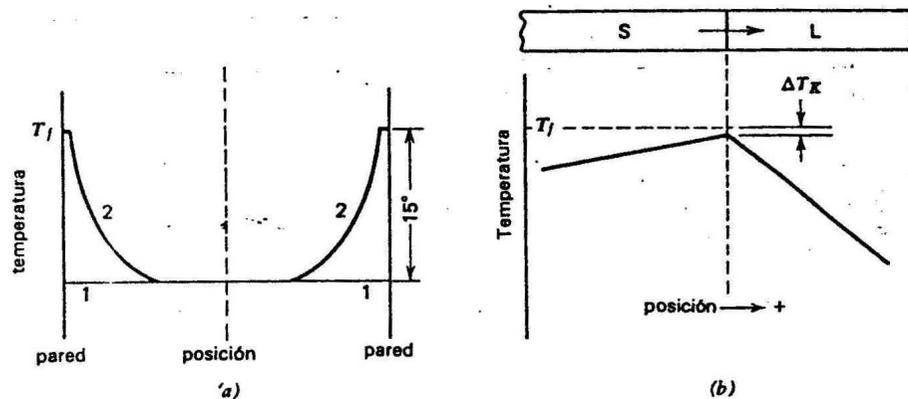


Figura 15: Gradiente de temperatura negativo en una intercara sólido – líquido.

Cuando se produce este gradiente, la intercara planar se vuelve inestable y degenera en una intercara dendrítica.

En el caso de que el subenfriamiento sea lo bastante pequeño, se obtienen morfologías intermedias de intercara entre planares y dendríticas como lo es la morfología o forma celular.

Las dendritas corresponden a un monocristal, las que exhiben una orientación cristalográfica preferencial (tabla 2).

Tabla 2: Direcciones cristalográficas preferenciales de crecimiento en dendritas.

<i>Estructura cristalina</i>	<i>Dirección cristalográfica a lo largo de los ejes de las dendritas</i>
ccc _B	$\langle 100 \rangle$
ccc _U	$\langle 100 \rangle$
tcc (Sn)	casi $\langle 110 \rangle$

En metales puros solamente se puede obtener subenfriamiento al frente de la interfase si la temperatura real T_R tiene un gradiente negativo (T° del líquido cae por debajo de la T° solidificación).

En aleaciones la temperatura de solidificación no es una constante, por lo tanto puede haber subenfriamiento aún cuando el gradiente de T° sea positivo.

5. Crecimiento Dendrítico, Celular, y Subenfriamiento Constitucional.

5.1 Subenfriamiento Constitucional.

Consiste en que el líquido en frente de la interfase s-l se enriquece en soluto (rejetado por el sólido), y por ende baja su temperatura de solidificación. Así, luego se produce un crecimiento dendrítico.

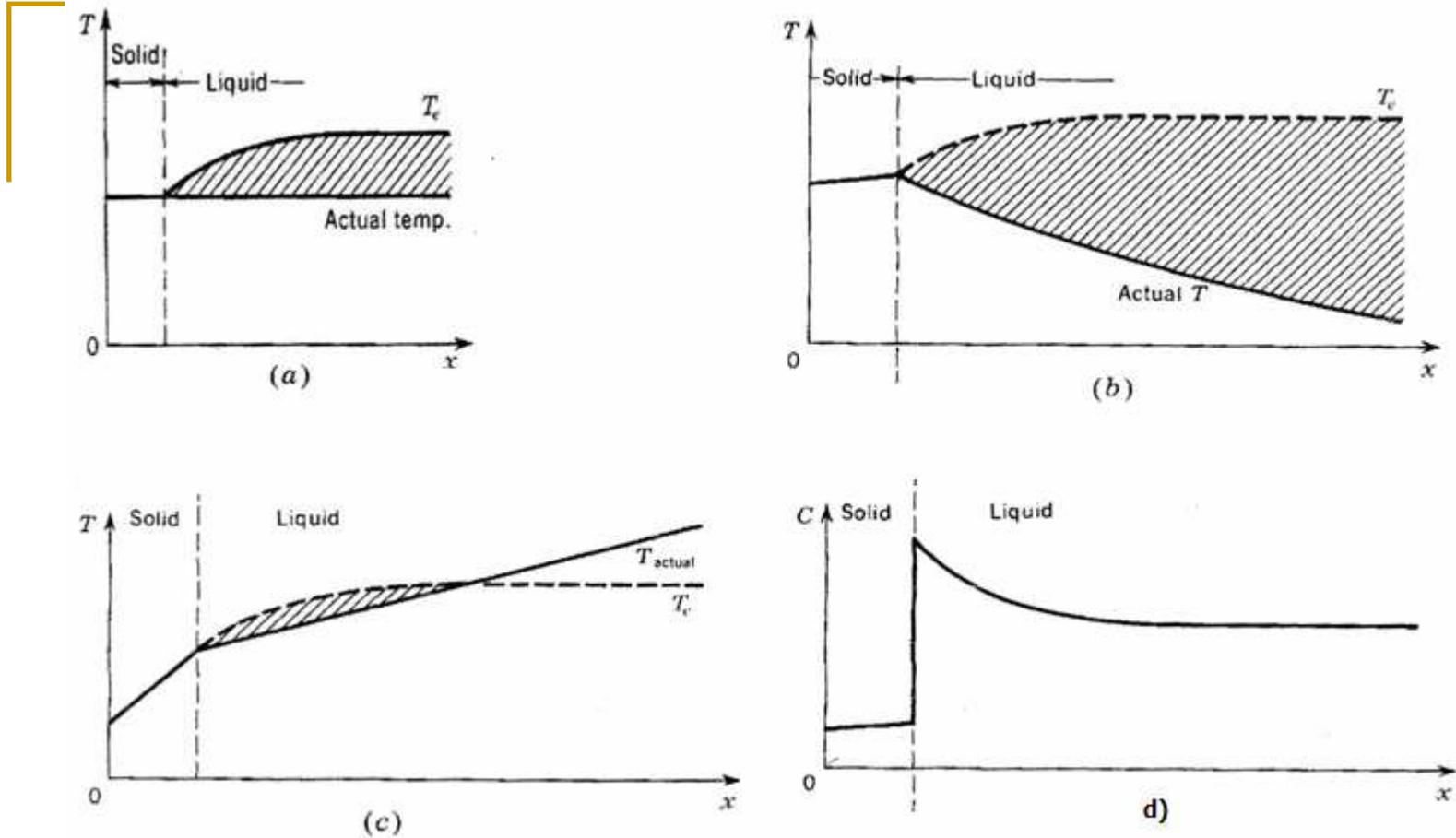


Figura 16: Diagramas mostrando el subenfriamiento constitucional para el caso de enfriamiento (a) isotérmico (b) El caso en que $(dT/dZ)_l < 0$; c) El caso en que $(dT/dZ)_l > 0$; (b) Perfil de la concentración a medida que avanza la interfase.

La existencia y tamaño de la zona de subenfriamiento constitucional dependerá de las magnitudes de los gradientes de temperatura, así $(dT/dZ)_l$ tiene que ser menor que $(dT_s/dZ)_l$ para que se produzca.

Si $(dT/dZ)_l > (dT_s/dZ)_l$ no hay subenfriamiento constitucional, y por ende no habrá crecimiento dendrítico.

Donde ocurre realmente la solidificación es en la interfase s-l, así se define el gradiente crítico G_{CR} .

$$G_{CR} = \left(\frac{dT_s}{dZ} \right)_i = -\frac{m \cdot R}{D} \cdot (C_s)_i \cdot \left[\frac{1-k_0}{k_0} \right] = -\frac{m \cdot R}{D} \cdot (X_s)_i \cdot \left[\frac{1-k_0}{k_0} \right] \cdot \frac{\rho_s}{\rho_l} \quad (16)$$

La velocidad de la intercara R es crítica, así se distinguen dos regímenes:

- Para bajas velocidades, la punta del radio aumenta y cuando se alcanza el valor limitante crítico R_{cs} , el radio tiende a infinito, es decir, la interfaz plana se hace estable.
- Para altas velocidades, la punta de la dendrita disminuye a pesar de que la temperatura en la intercara y la concentración en las cercanías a ella son crecientes.

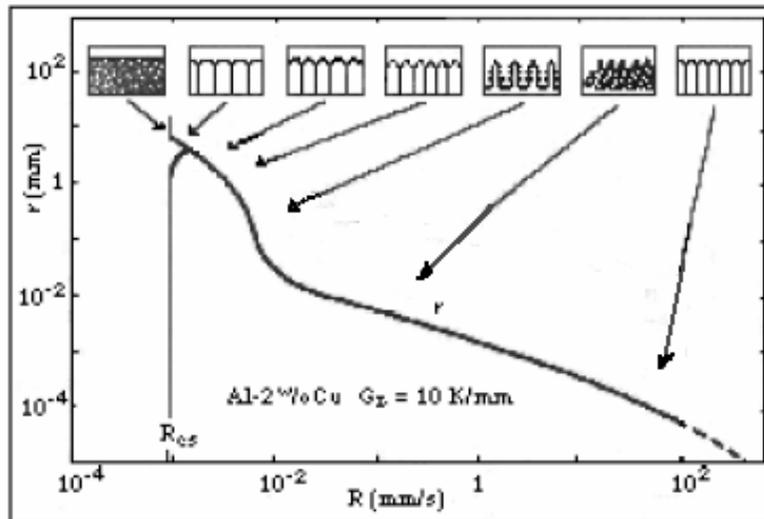
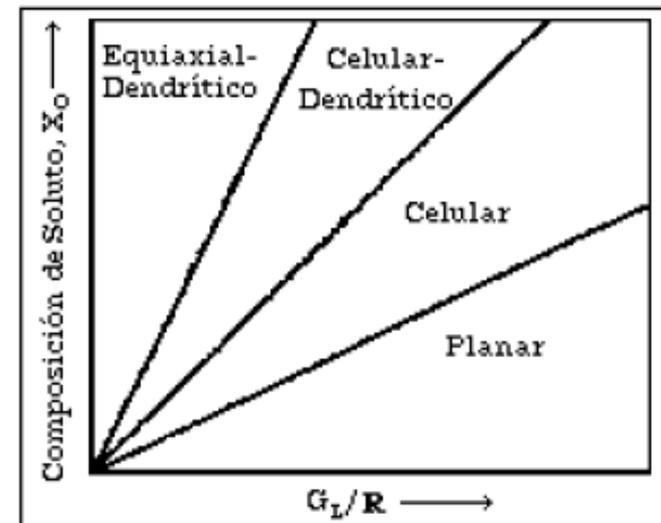


Figura 17: Variación de las morfologías con respecto a la velocidad de la interfase y al radio de la punta de la dendrita.

La estabilidad de la intercara líquido-sólido está controlada por la cantidad de subenfriamiento constitucional que exista delante de ésta mientras avanza (cantidad de soluto en el líquido, R , y por G_L)

Figura 18: Distintos tipos de estructuras morfológicas en función de la composición y de la relación G_L/R .



Para interpretar la siguiente figura, al moverse desde la región izquierda inferior hacia la derecha superior a lo largo de las líneas de 45°, se conduce a un refinamiento de la estructura sin cambiar la morfología.

Si atravesamos estas líneas pasando desde la región superior izquierda hacia la región inferior derecha, se producen cambios en la morfología de crecimiento de planar a crecimiento celular o a crecimiento dendrítico.

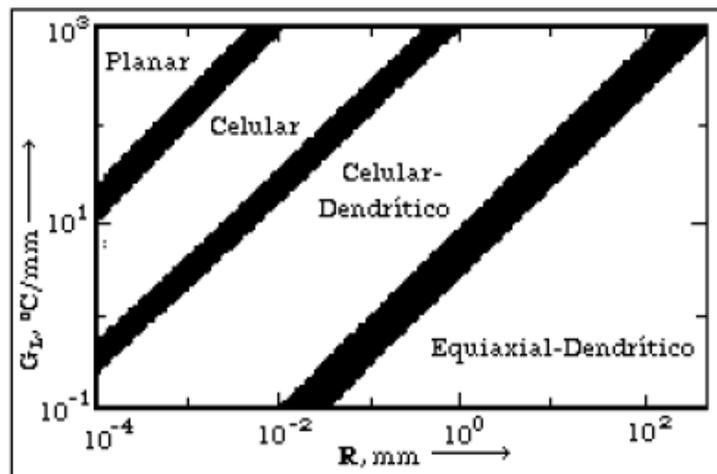
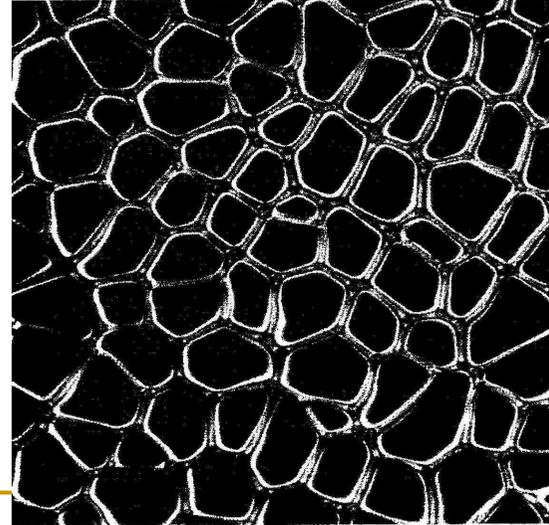
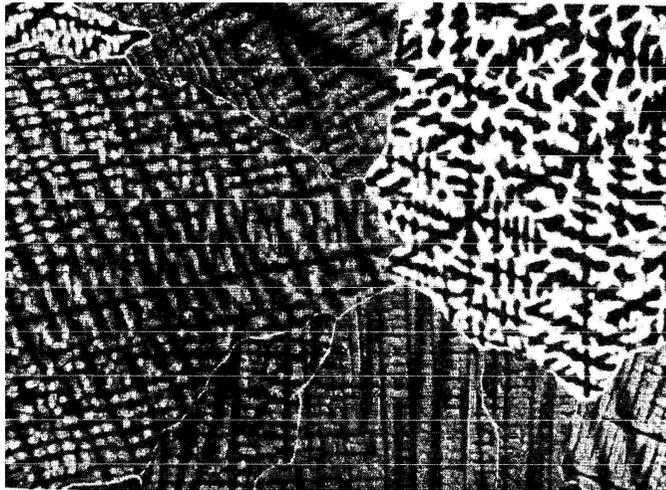


Figura 19: Distintos tipos de estructuras morfológicas en función de la velocidad de la interfase y de G_T .

Las microestructuras dendrítica y planar son de la forma:



Figuras 20, 21: Distintos tipos de estructuras morfológicas, estructura dendrítica y estructura celular..

6. Solidificación eutéctica.

Corresponde a un crecimiento cooperativo de dos fases sólidas distintas.

Poseen variadas formas las que pueden ser laminar, de barras, globulares y aciculares.

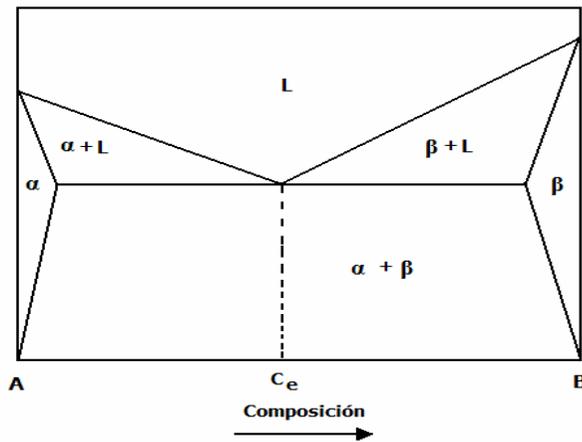


Figura 22: Diagrama de fases esquemático que representa las diferentes fases para una solidificación eutéctica.

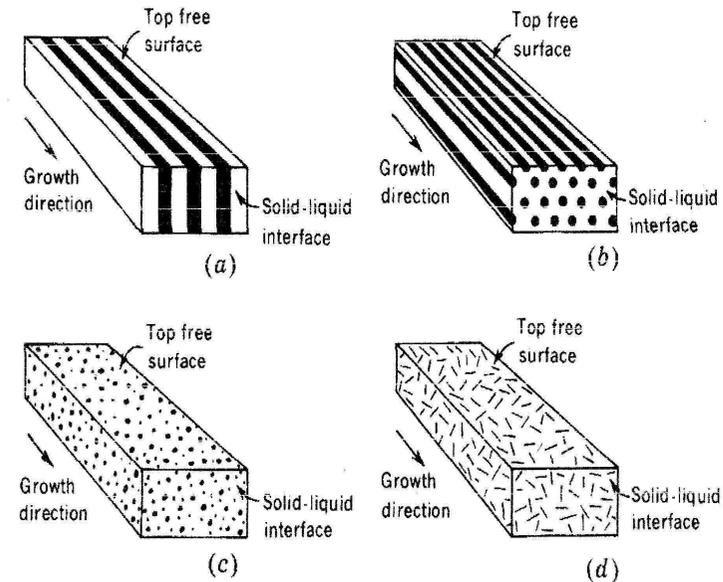


Figura 23: Ilustración esquemática de varias estructuras eutécticas (a) laminar; (b) de barras; (c) globular; (d) acicular.

La forma globular y la acicular requieren de una continua nucleación; por lo que se necesita de gran subenfriamiento para obtenerlas.

Las estructuras que se dan con un menor subenfriamiento son las regulares como la laminar o de placas y la de barras, pero sobre todo la laminar.

La velocidad de crecimiento para eutéctico laminar viene dada por la difusión de átomos en el líquido.

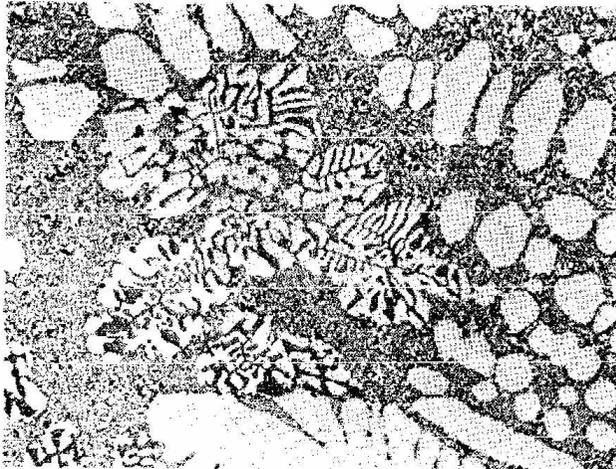


Figura 24: Micrografía de dos eutécticos, uno a alta temperatura y otro a baja temperatura.

7. Conclusiones.

- La solidificación es un proceso de nucleación y crecimiento, donde normalmente y operacionalmente se obtiene una nucleación heterogénea.

-El crecimiento de una fase sólida a través de una líquida puede ser de dos tipos, una planar (non faceted) y una irregular (faceted). Esto va a depender del gradiente térmico del líquido, o sea, si el gradiente es negativo se va a producir un subenfriamiento en el líquido del metal puro y por ende la solidificación dendrítica; si es positivo, la interfase va a lograr subenfriarse de tal forma de solidificar. En cambio, para aleaciones se puede producir subenfriamiento en el líquido con gradiente negativo y positivo, debido a la generación del subenfriamiento constitucional.

- El crecimiento de la interfase puede ser de tres tipo, uno planar, celular, y dendrítico. El primero se produce cuando el gradiente en el líquido es mayor que el gradiente de solidificación dT_s/dt , el segundo cuando el gradiente es levemente menor que dT_s/dt , y el dendrítico cuando el gradiente en el líquido es mucho menor que dT_s/dt . Las variables más importantes para manejar estos crecimientos son la cantidad de soluto en el líquido, G_1 , y la velocidad de crecimiento o de avance de la interfase.