

Diagramas y transformaciones de fase

6. Solidificación

M^a Concepción Merino Casals

Departamento de Ciencia de los Materiales e Ingeniería Metalúrgica.
Facultad de Ciencias Químicas. Ciudad Universitaria 28040 Madrid
cmerinoc@quim.ucm.es

Resumen: Se estudian las características de la nucleación de sólidos en líquidos, tanto la nucleación homogénea como la nucleación heterogénea. Una vez producida la nucleación el proceso de solidificación continúa mediante el crecimiento de sólidos en líquidos. Las características del crecimiento de los metales están controladas por que la solidificación se produzca bajo un determinado tipo de gradiente de temperaturas. Se establece que formas de crecimiento adoptan tanto los metales puros como los no metales. Para poder justificar las formas de crecimiento de las aleaciones hay que establecer las condiciones de enfriamiento de una aleación monofásica. Los lingotes son unas piezas de elevada sección que condicionan las formas de los cristales así como los defectos que se producen en ellos. Continuamos con la solidificación eutéctica, el crecimiento de eutécticos tanto facetados como no facetados y laminares y el efecto de las impurezas en los eutécticos. Se explica también la zona de crecimiento cooperativo de eutécticos, los eutécticos divorciados y las aleaciones de composición fuera del eutéctico. La otra forma común de solidificar una aleación es por reacción peritética, donde además de las características de estas transformaciones vemos las diferencias entre las estructuras eutécticas y peritéticas.

Palabras clave: Nucleación de sólidos en líquidos. Crecimiento de sólidos en líquidos. Enfriamiento de una aleación monofásica. Solidificación de lingotes. Solidificación eutéctica. Solidificación peritética.

INTRODUCCIÓN

La solidificación es una transformación en la que un líquido que no tiene estructura cristalina, pasa a un sólido con estructura cristalina. Dentro de los procesos que incluyen la solidificación están los procesos de colada ya sea en moldes, lingoteras o por colada continua. También en los procesos de soldadura está presente la solidificación, así como en el crecimiento de monocristales (semiconductores) o en la fabricación de composites.

Podemos ver en la tabla 1 las diferencias fundamentales entre las propiedades de la fase sólida y la fase líquida. Como se observa en la tabla la primera diferencia

fundamental es que sea o no una fase cristalina y que la ordenación atómica sea de largo o corto alcance. Este hecho está relacionado con que la estructura cristalina no se altere o lo haga de forma más o menos lenta, que está en contraposición con el cambio constante de la fase líquida. Las propiedades de los sólidos están condicionadas por el tipo de enlace (metales, cerámicos y polímeros) y en el caso de los líquidos por los defectos. En cuanto a la conductividad es la misma independiente de que sea fase líquida o sólida.

Propiedad	Fase líquida	Fase sólida
Tipo de fase	No cristalina	Cristalina
Ordenación atómica	Corto alcance	Largo alcance
Movilidad atómica	Alta	Baja
Facilidad cambio estructura	Cambio constante	No se altera
Fluidez	Sí	No
Propiedades	Similares f (defectos)	Diferentes f (enlace)
Número de coordinación	Aproximadamente constante	Diferente
Conductividad eléctrica	Similar	Diferente
Conductividad térmica	Similar	Diferente

Tabla 1. Propiedades de la fase sólida y la fase líquida.

LA NUCLEACIÓN DE SÓLIDOS EN LÍQUIDOS

La solidificación es una transformación que se produce de forma discontinua. Es necesaria la presencia simultánea de las fases sólida y líquida y se produce por la nucleación y crecimiento de un sólido en el seno de un líquido. Cuando la presión es constante, normalmente la presión es la atmosférica, la temperatura de equilibrio de las dos fases sólido y líquido es la temperatura de fusión T_f . Podemos seguir el proceso de solidificación mediante la figura 1. En ella se representa la variación de energía libre con la temperatura para la fase sólida y líquida. Si la temperatura es mayor que T_f la fase líquida L es más estable que la fase sólida S. Por el contrario si la temperatura es menor que T_f fusión la fase sólida S es más estable que la fase líquida L. La temperatura de fusión corresponde al punto donde las energías libres de la fase sólida y la de la líquida son iguales, $G_s = G_L$ y por tanto el punto de intersección de las dos curvas es la temperatura de fusión.

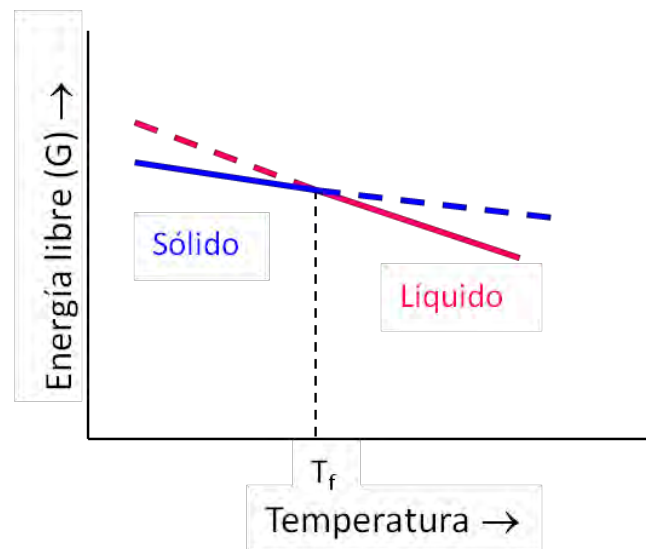


Figura 1. Representación esquemática de G frente a la temperatura para las fases S y L. El punto de intersección corresponde al punto de equilibrio de fusión o de solidificación T_f .

Cuando durante el enfriamiento de la fase líquida se alcanza la temperatura de solidificación, no se produce la cristalización espontánea de la fase sólida. Es necesario que el líquido se subenfrie una cantidad ΔT , llamado subenfriamiento o sobreenfriamiento, como vemos en la figura 2. A esta temperatura, por debajo de la de solidificación, se produce la nucleación del sólido, se cede calor latente de cambio de estado y sube la temperatura hasta la de solidificación T_f . Al terminar la solidificación no hay calor latente y la temperatura del sólido desciende.

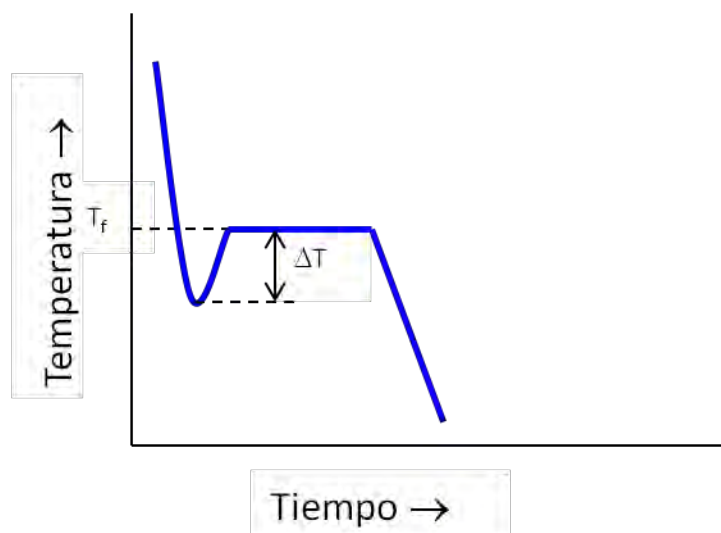


Figura 2. Representación típica de temperatura- tiempo para el análisis térmico de un metal puro mostrando un subenfriamiento ΔT antes de la nucleación de la fase sólida.

En la tabla 2 podemos ver algunos datos de los valores máximos de subenfriamiento que se pueden alcanzar en algunas sustancias puras.

Sustancia	$\Delta T_{\max} \text{ }^{\circ}\text{C}$
Mercurio	77
Estaño	76
Bismuto	90
Ploma	80
Aluminio	130
Plata	227
Oro	230
Cobre	236
Manganeso	308
Níquel	319
Cobalto	330
Hierro	295
Agua	39
Benceno	48

Tabla 2. Subenfriamiento máximo de algunas sustancias líquidas puras.

El subenfriamiento también se produce en aleaciones. Así por ejemplo en las aleaciones Cu-Ni, podemos alcanzar valores de subenfriamiento de hasta 300°C en el proceso de nucleación homogénea, como vemos en la figura 3.

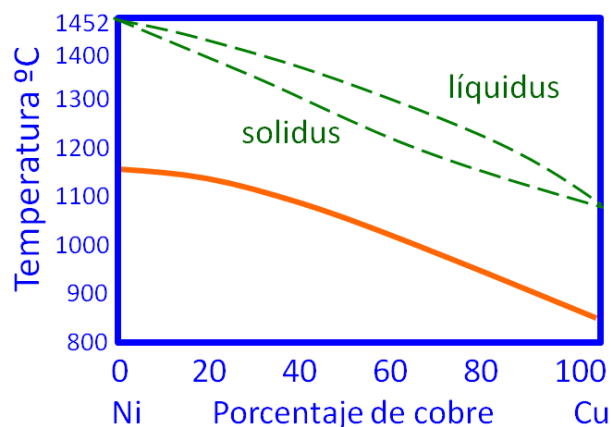


Figura 3. Temperaturas de solidificación de las aleaciones Cu-Ni en función de la composición

Nucleación homogénea

Vamos a establecer cómo se produce la nucleación homogénea de un sólido en el seno de un líquido. Consideremos un volumen de líquido subenfriado ΔT por debajo de la temperatura de equilibrio T_E . La figura 4 A representa el volumen de líquido y que le corresponde una energía libre G_1

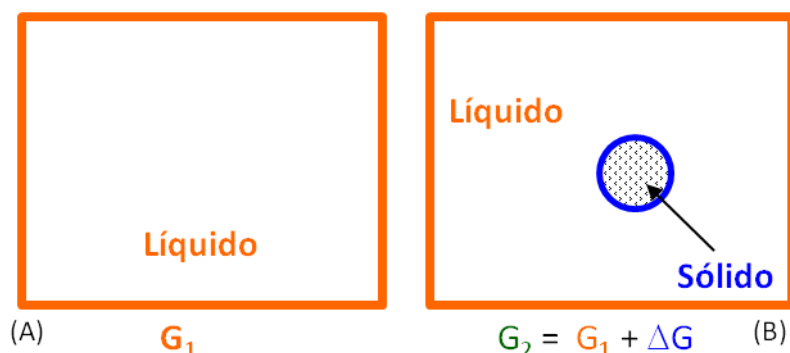


Figura 4. Nucleación homogénea de una partícula sólida en el seno de un líquido. A) Fase líquida. B) Formación de una esfera de sólido en el seno del líquido.

Cuando se forma una pequeña esfera sólida se produce un cambio de energía libre como G_2 , figura 4 B. El valor de G_2 será $V_S G_V^S + V_L G_V^L + A_{SL} \gamma_{SL}$ donde:

V_S es el volumen de la esfera sólida

V_L es el volumen de la fase líquida

A_{SL} es el área de la interfase sólido/líquido

G_V^S y G_V^L son las energías libres por unidad de volumen de las fases sólida y líquida y

γ_{SL} es la energía libre interfacial sólido/líquido

La energía libre del sistema antes de que se forme una partícula de fase sólida es $G_1 = V G_V^L = (V_S + V_L) G_V^L$. Consideramos que el volumen de líquido es la suma del líquido más los átomos que van a formar el sólido ($V_S + V_L$). Al formarse el sólido, se pone en juego una energía libre ΔG cuya variación será la diferencia entre el estado 2, G_2 y el estado 1, G_1 , y que podemos expresar como $\Delta G = V_S G_V^S + V_L G_V^L + A_{SL} \gamma_{SL} - V_S G_V^L - V_L G_V^L$. Si agrupamos términos, $\Delta G = V_S (G_V^S - G_V^L) + A_{SL} \gamma_{SL}$. Como ΔG_V es la diferencia entre la energía libre de la fase líquida G_V^L y la de la fase sólida G_V^S , podemos escribir $\Delta G = -V_S \Delta G_V + A_{SL} \gamma_{SL}$. Ecuación que nos da la variación de la energía libre del proceso de solidificación.

El exceso de energía libre asociado a la partícula sólida puede reducirse si la partícula adopta la forma de una esfera ya que la forma esférica supone la forma geométrica que tiene el mayor volumen con la menor superficie. En este caso consideramos que la tensión superficial, γ_{SL} es isotrópica (que tiene el mismo valor en todos sus puntos). Podemos entonces determinar cuál es la variación de energía libre por la formación de una esfera de radio r como $\Delta G_r = -\frac{4}{3} \pi r^3 \Delta G_V + 4 \pi r^2 \gamma_{SL}$.

La formación de partículas pequeñas hará aumentar ΔG lo que supone que se puede mantener una fase líquida metaestable casi por tiempo indefinido a temperatura inferior a su temperatura de solidificación T_f . Podemos representar esta ecuación en la figura 5, donde representamos la variación de la energía libre frente al radio. En ella tenemos un término que depende del radio al cuadrado y otro término del radio al cubo. La suma de los dos términos nos da una curva, cuyo máximo corresponde a un radio que llamamos r^* , o radio crítico y un valor máximo de ΔG asociado a este radio crítico que llamamos ΔG^* o barrera energética para la nucleación.

Podemos evaluar que ocurre si el radio de la partícula que se forma es inferior a r^* . En este caso y de acuerdo con la figura 5, el sistema disminuirá su energía libre redisolviéndose. A estas partículas que no alcanzan el radio crítico se les denomina embriones. Por el contrario, si la partícula alcanza un radio mayor que el crítico, el sistema disminuye su energía libre a medida que aumenta el radio, es decir, cuando crece el sólido, en este caso hablamos de núcleos. Si el radio es igual al crítico se alcanza el tamaño del núcleo crítico. En estas condiciones la variación de energía libre es cero, $dG = 0$, lo que da lugar a un equilibrio inestable.

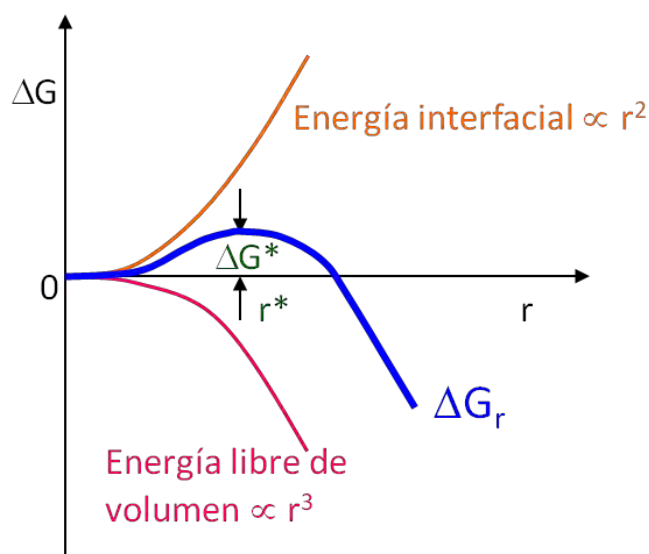


Figura 5. El cambio de energía libre asociado a la nucleación de una esfera de radio r .

Para calcular cual es el valor del radio crítico y de la barrera energética para la nucleación, podemos diferenciar con respecto a r e igualar a 0. Tenemos que $r^* = \frac{8\pi\gamma_{SL}}{4\pi\Delta G_V} = \frac{2\gamma_{SL}}{\Delta G_V}$. Sustituyendo r^* en ΔG tenemos $\Delta G^* = \frac{16\pi\gamma_{SL}^3}{3(\Delta G_V)^2}$. Como ΔG_V es función del subenfriamiento, ΔT , podemos introducir este valor en la ecuación anterior si sabemos que

$$\Delta G_V = \frac{L_V \Delta T}{T_f}$$

Donde L_V es el calor de solidificación. Nos quedarán las dos ecuaciones siguientes, para el radio crítico y la barrera energética para la nucleación.

$$r^* = \left(\frac{2\gamma_{SL} T_f}{L_V} \right) \frac{1}{\Delta T} \quad \Delta G^* = \left(\frac{16\pi\gamma_{SL}^3 T_f^2}{3L_V^2} \right) \frac{1}{(\Delta T)^2}$$

Podemos representar en la figura 6 la variación del radio con el subenfriamiento. Tenemos por una parte que el radio crítico r^* , disminuye cuando aumenta el subenfriamiento, teniendo un trazado asintótico tanto para muy bajos subenfriamientos como para subenfriamientos muy elevados. En el primer caso, hasta que no se alcanza un valor mínimo de subenfriamiento, no comienza la solidificación y es necesario un r^* mínimo y en el segundo, cuando el subenfriamiento es muy elevado, la difusión está muy impedida por lo que el radio crítico ha de ser muy grande. Por otra parte se representa la variación del radio máximo. Este radio representa el tamaño de la mayor agrupación de átomos que pueden convertirse en núcleo y que se forma para un subenfriamiento dado. El punto de corte de las dos curvas define el valor del subenfriamiento necesario para la nucleación ΔT_N . Cuando el subenfriamiento es muy bajo el radio crítico es mucho mayor que el radio máximo, por lo que no es posible formar un núcleo. Para subenfriamientos iguales o mayores que ΔT_N los embriones crecen y pueden formar núcleos cuyo r^* es menor que el radio máximo.

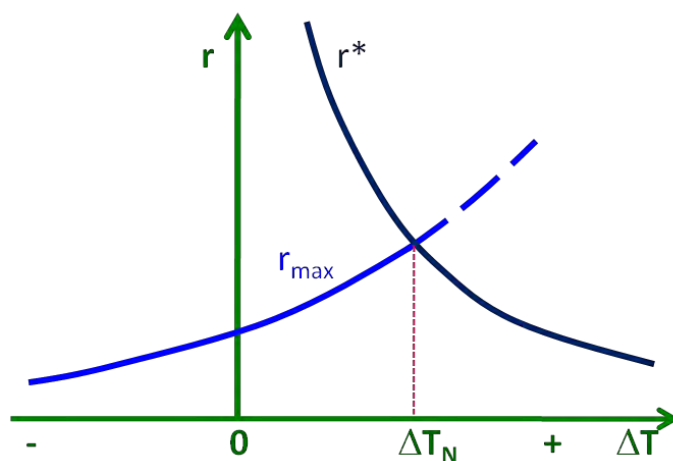


Figura 6. La variación de r^* y r_{max} con el subenfriamiento ΔT .

En la figura 7 podemos ver la variación tanto del radio crítico y la barrera energética para la nucleación en función del subenfriamiento. Si el subenfriamiento ΔT es pequeño, tanto el radio crítico r^* como la barrera energética para la nucleación ΔG^* son muy grandes y al contrario. Este hecho supone que a bajos subenfriamientos los

núcleos han de adquirir un tamaño elevado y que la barrera energética es muy elevada, por lo que la nucleación está impedida y al revés, con subenfriamientos grandes los núcleos son pequeños y la barrera energética ΔG^* pequeña, lo que favorece la nucleación.

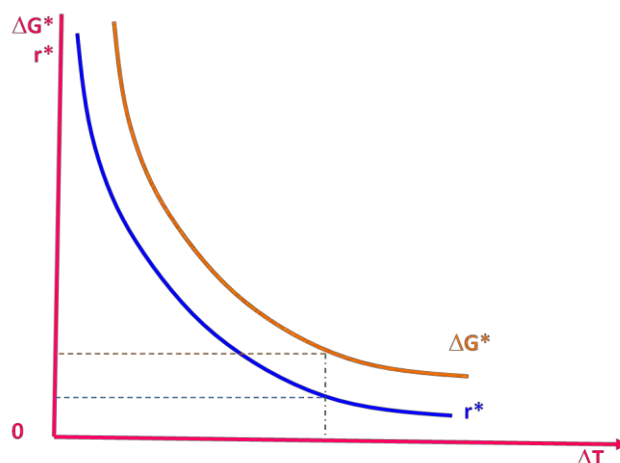


Figura 7. Variación de r^* y ΔG^* en función del subenfriamiento ΔT .

Podemos llamar n_0 al número de átomos por mm^3 de líquido, y podemos establecer el número de embriones de radio r , n_r , que por mm^3 se encuentran presentes a una temperatura T que será:

$$n_r = n_0 \exp\left(-\frac{\Delta G_r}{kT}\right)$$

De acuerdo con esta ecuación, el número de embriones que existirán a cada temperatura será tanto menor cuanto mayor sea el radio de este.

Nucleación heterogénea

Tenemos que el radio crítico r^* depende del tamaño del embrión y no del número de átomos del embrión. A partir de la ecuación de ΔG^* vemos que para que la nucleación se produzca a subenfriamientos pequeños, el término de la energía interfacial debe disminuir. Una forma sencilla de conseguirlo es que el núcleo se forme en contacto con la pared del molde. Podemos considerar que se forma un embrión sólido en contacto con la pared del molde. Si se asume que la tensión superficial γ_{SL} es isotrópica, para un volumen dado de sólido, la energía interfacial del sistema se minimiza si el embrión tiene la forma de un casquete esférico con un ángulo de mojado θ que debe cumplir $\gamma_{ML} = \gamma_{MS} + \gamma_{SL} \cos \theta$, figura 8, donde γ_{ML} es la tensión superficial molde/líquido, γ_{MS} es la tensión superficial entre el molde y el sólido y γ_{SL} la tensión superficial entre el sólido y el líquido.

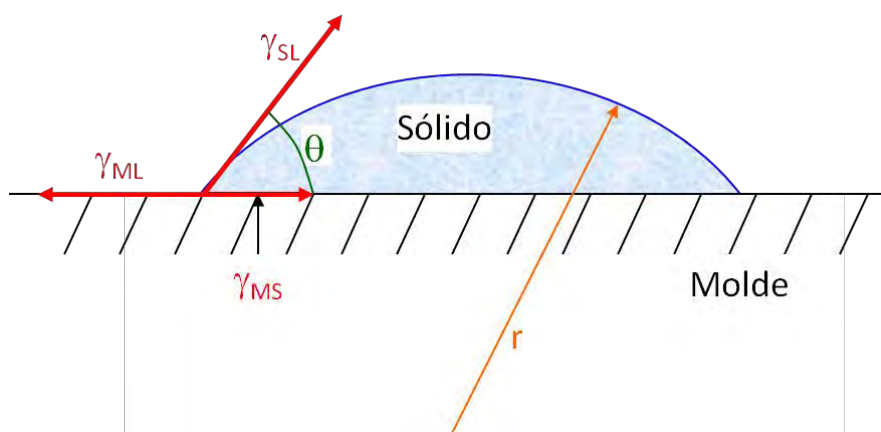


Figura 8. Nucleación heterogénea de un casquete esférico.

La formación del embrión tiene asociada un exceso de energía libre

$\Delta G_{het} = -V_S \Delta G_V + A_{SL} \gamma_{SL} + A_{ML} \gamma_{ML} - A_{MS} \gamma_{MS}$ donde V_S es el volumen del casquete esférico, y A_{ML} y A_{MS} las áreas de las interfases. La energía libre tiene tres contribuciones de las tensiones superficiales. Las dos primeras son positivas y se deben a la creación de las interfases durante la solidificación. La tercera es debida a la eliminación de la interfase Molde/Líquido y tiene por tanto una contribución negativa.

Si el ángulo θ es pequeño significa que el molde sería un buen nucleante. Por el contrario si θ es elevado significa que el molde es un mal nucleante. Se tiene que producir un equilibrio de fuerzas, en el que se tiene que cumplir que $\gamma_{ML} = \gamma_{SM} + \gamma_{SL} \cos \theta$, lo que implica que las tensiones superficiales son isótropas.

De la misma manera que establecimos para la nucleación homogénea la variación de energía libre, se puede demostrar que $\Delta G_{het} = \left(-\frac{4}{3} \pi r^3 \Delta G_V + 4 \pi r^2 \gamma_{SL} \right) f(\theta)$. La barrera energética para la nucleación será

$$\Delta G^* = \frac{4 \pi \gamma_{SL}^3}{3 \Delta G_V^2} (2 - 3 \cos \theta + \cos^3 \theta). \text{ Cuando el ángulo } \theta \text{ es cero la barrera energética}$$

ΔG^* es también cero y el subenfriamiento es cero con lo que se produce la nucleación espontánea, no sería necesario vencer la barrera para la nucleación. Si el ángulo θ es

180° la barrera energética $\Delta G^* = \frac{16 \pi \gamma_{SL}^3}{3 \Delta G_V^2}$ la nucleación es homogénea. En la figura 9

vemos el valor de la barrera energética para la nucleación cuando esta es homogénea y heterogénea. En ambos casos el radio crítico r^* es el mismo, pero hay una diferencia muy importante en el valor de la barrera energética para la nucleación.

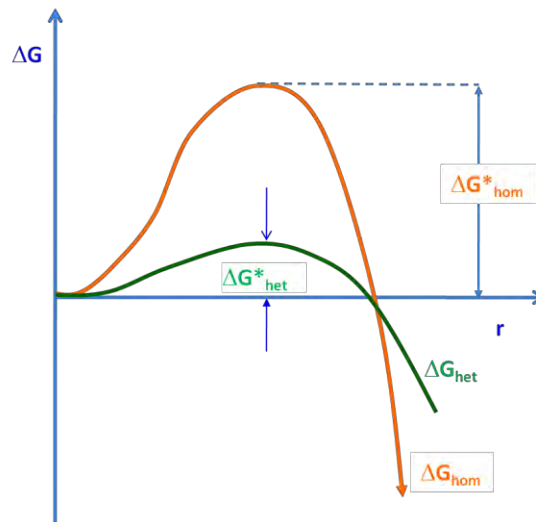


Figura 9. El exceso de energía libre de un embrión sólido para la nucleación homogénea y heterogénea. r^* es independiente del sitio de nucleación.

El efecto del subenfriamiento en la barrera energética para la nucleación heterogénea ΔG_{het}^* y la homogénea ΔG_{hom}^* , muestran un trazado similar y está condicionada por la adición de nucleantes ya que estos suponen puntos de nucleación, lo que favorecida la nucleación y en consecuencia se obtiene un tamaño de grano fino, de forma que la efectividad de los nucleantes es función del ángulo θ .

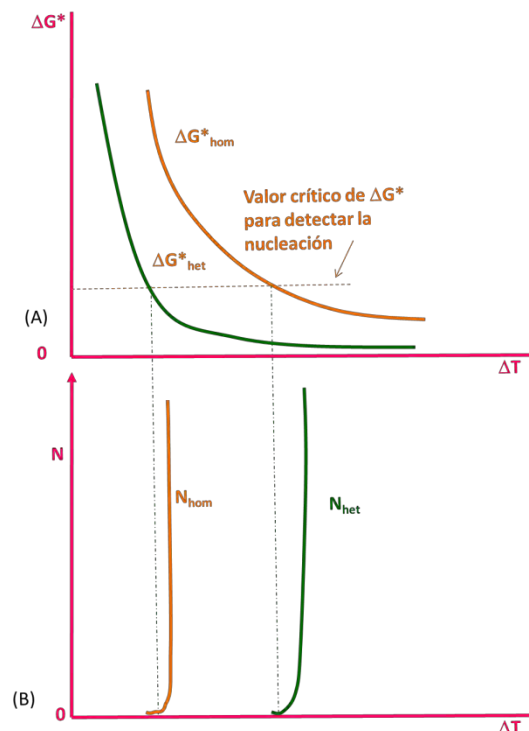


Figura 10. A) Variación de ΔG^* con el subenfriamiento (ΔT) para la nucleación homogénea y heterogénea. B) Las correspondientes velocidades de nucleación (se supone que tienen el mismo valor de ΔG^*).

Velocidad de nucleación

Como los núcleos se forman a partir de embriones de radio crítico (ganan un átomo), parece razonable admitir que la velocidad de nucleación expresada como $\dot{N}$ se defina como el número de núcleos que se forman en la unidad de tiempo por unidad de volumen de líquido en la unidad de tiempo y que esta sea proporcional al número de embriones presentes en la unidad de volumen así como al número de átomos que rodean al embrión o superficie del embrión y que pueden unirse a él. Pero no todos los átomos que se encuentran en contacto con esa superficie pueden unirse al embrión, pues han de contener suficiente energía para vencer la barrera energética ligada a la superficie. Si esa energía es ΔG_a para un átomo, la fracción de átomos que poseen al menos esta energía será $\exp(-\Delta G_a/kT)$. Por último la velocidad de nucleación debe ser proporcional a la frecuencia de vibración de los átomos. Estos factores se expresan por la ecuación siguiente

$$\dot{N} = v \exp\left(-\frac{\Delta G_a}{kT}\right) n_0 \exp\left(-\frac{\Delta G^*}{kT}\right)$$

El término v engloba la frecuencia de vibración de los átomos y el factor geométrico de la superficie del embrión. Podemos entonces calcular la velocidad de nucleación en función de dos exponenciales una de ellas, como ya se ha comentado corresponde a la fracción de átomos que tienen la energía de activación necesaria para saltar la interfase y la otra corresponde a la barrera energética para la nucleación.

Por una parte ΔG_a podemos suponer que es independiente de la temperatura, por lo que al aumentar la temperatura el término decrece continuamente. Como vimos ΔG^* es inversamente proporcional al subenfriamiento al cuadrado ΔT^2 , por lo que $\frac{\Delta G^*}{kT}$ se puede escribir como $\frac{A}{kT(\Delta T)^2}$ donde A es una constante. A la temperatura

de fusión ΔT es cero, por lo que el exponente se hace infinito y $\dot{N}$ se hace cero, lo que indica que a la temperatura de fusión la velocidad de nucleación es nula, figura 10 B. Cuando la temperatura es muy baja, el subenfriamiento es elevado, y el término $\frac{A}{kT(\Delta T)^2}$ se hace pequeño, pero el proceso estaría condicionado por la velocidad a la que los átomos saltan a través de la interfase, ΔG_a que a bajas temperaturas es muy elevada y no se puede producir la nucleación. La competencia entre estos dos factores hace la máxima velocidad de nucleación se alcance a temperaturas intermedias.

EL CRECIMIENTO DE SÓLIDOS EN LÍQUIDOS

La forma en que los átomos se agregan sobre la interfase de un sólido cristalino creciendo en su fundido es el paso siguiente a la nucleación y está influenciado por la estructura atómica de la interfase sólido/líquido. La estructura de la interfase depende del carácter químico del material en cuestión y también del medio térmico en el cual el material crece. Un análisis simple de la estructura de la interfase sólido/líquido se basa en que las fases sólida y líquida están en un equilibrio local en su plano de unión y por tanto la estructura de la interfase será tal que minimice la energía interfacial.

La variación de energía en la interfase, ΔG_s , que está formada por una cantidad de átomos N_A que se depositan al azar sobre N sitios atómicos posibles sobre la interfase plana en la que sólo consideramos una capa interfacial. El análisis se reduce a una expresión del tipo: $\Delta G_s = f(\Delta S_f, g(N_A, N); T)$; donde ΔS_f es la entropía de fusión del material, T es la temperatura absoluta y $g(N_A, N)$ es un factor de probabilidad que representa la distribución de una población de N_A átomos sobre N sitios interfaciales. Esta ecuación puede representarse como $\Delta G_s/NkT_f$ frente a N_A/N para valores determinados de ΔS_f , como se ve en la figura 11. Tenemos que para valores de la entropía de fusión inferiores a $2R$ los valores de $\Delta G_s/NkT_f$ son negativos y por encima de este valor son positivos. En el caso de que la entropía de fusión tenga valor de $3R$ se tienen valores positivos y negativos, como vemos en la figura 11.

La energía libre presenta un mínimo o dos dependiendo de que ΔS_f sea menor o mayor que $2R$ (siendo R la constante de los gases), o $16,8 \text{ J/mol/K}$. Para materiales en los que la entropía de fusión ΔS_f es menor de $16,8 \text{ J/mol/K}$ la interfase de equilibrio es aquella que tiene el 50% de las posiciones atómicas ocupadas (una interfase atómicamente rugosa). Para valores de ΔS_f mayores de $16,8 \text{ J/mol/K}$ la interfase es cristalográficamente perfecta con muy pocos átomos añadidos o ausentes de ella (una interfase atómicamente lisa).

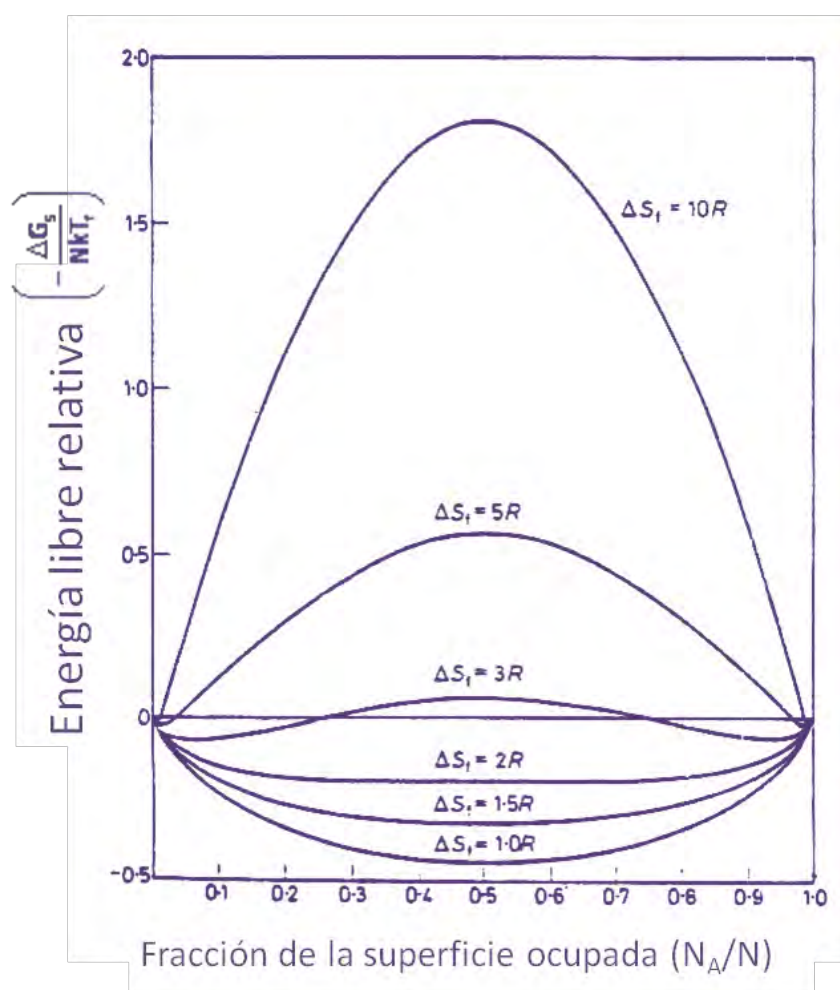


Figura 11. Energía libre relativa de la interfase sólido-líquido como una función de la cantidad de átomos que pueden incorporarse a la interfase y la entropía de fusión del material.

Otra descripción aceptada de las interfases “rugosas” o “lisas” son no facetadas y facetadas. Los metales típicos tienen valores de ΔS_f menores de 16,8 J/mol/K, y dan lugar a interfases no cristalinas es decir interfases rugosas. Algunos compuestos orgánicos tienen también bajas ΔS_f y dan interfases rugosas. En el caso de los metaloides (Bi, Ga, Sb y As), los semiconductores (Si y Ge) y la mayoría de los compuestos orgánicos tienen valores ΔS_f mayores o iguales a 16,8 J/mol/K y presentan grandes planos cristalográficos con escalones en contacto con sus fundidos.

Un compuesto orgánico transparente como el canfeno cuya entropía de fusión ΔS_f es 9,7 J/mol/K muestra una pequeña depresión en la interfase sólido líquido, no facetada, que corresponde a la posición del límite de grano, como vemos en la figura 12 A. La morfología plana de la interfase corresponde a materiales puros con interfases rugosas que tienen bajas entropías de fusión, cuando crecen bajo un gradiente de temperatura positivo. Si el gradiente es negativo la interfase no es plana pero sigue siendo no facetada.

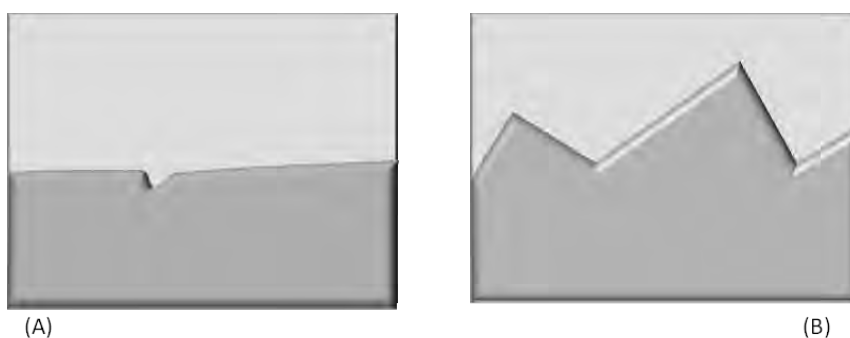


Figura 12. Modelos de las estructuras de las interfaces sólido-líquido que se observan durante el crecimiento de materiales orgánicos transparentes. A) Interfase no facetada del canfeno. B) Interfase facetada del salol.

Cuando la interfase sólido/líquido es facetada como la del salol ($\Delta S_f = 62 \text{ J/mol/K}$) y la solidificación se produce bajo un gradiente de temperaturas positivo delante de la interfase, esta interfase no es plana ni isotérmica; las protuberancias facetadas son formas de crecimiento estables y sus dimensiones dependen de la magnitud del gradiente de temperaturas impuesto y de la velocidad de crecimiento.

En la figura 13 podemos ver un esquema de las interfaces lisas y rugosas a nivel microscópico y a nivel atómico. Una interfase facetada es dentada y con caras a escala microscópica, como se ve en el dibujo de la parte superior de la figura 13 A, pero lisa a escala atómica, dibujo inferior. Una interfase no facetada aparece microscópicamente lisa, dibujo superior de la figura 13 B, pero está dentada a nivel atómico, dibujo inferior.

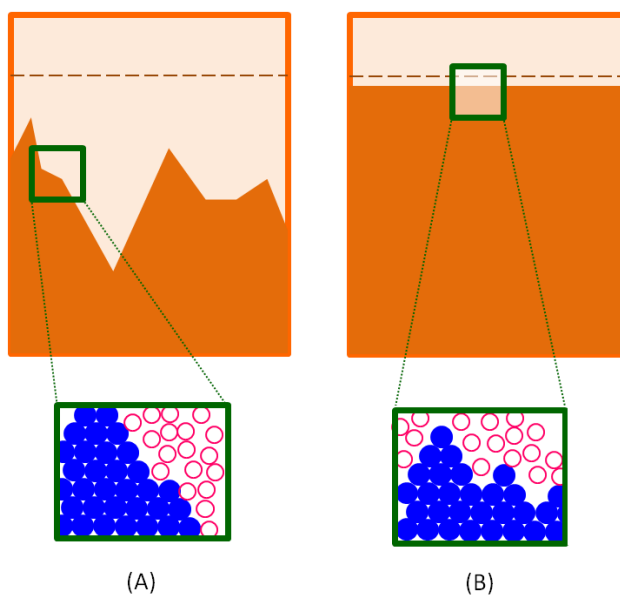


Figura 13. A) Formas de interfaces facetadas. Una interfase facetada es dentada y con caras a escala microscópica, dibujo superior, pero lisa a escala atómica, dibujo inferior. B) Interfase no facetada. Una interfase no facetada aparece microscópicamente lisa, dibujo superior, pero está dentada a nivel atómico, dibujo inferior.

Hemos de hacer notar que este análisis teórico simple del problema de la interfase se basa en una estructura de equilibrio estacionario, mientras que las observaciones dan como hecho el movimiento de las interfases. Esto hace que no siempre sea correcto utilizar el criterio de la entropía de fusión para predecir la estructura de la interfase por varias razones. Consideramos solo una capa interfacial. En la interfase rugosa, un 50% de sitios atómicos están ocupados, la capa interfacial puede contener embriones lisos lo que equivaldría a pequeñas facetas que evolucionarán hacia rugosas. Una monocapa de interfase rugosa envolverá a una múltiple capa de interfase lisa.

Podemos entonces utilizar otros criterios para establecer las características de las interfases. Uno de ellos sería mediante experimentos en los que las formas de equilibrio dan una idea inmediata de la magnitud relativa de la energía interfacial que es función de la orientación y la presencia o ausencia de caras en la forma de equilibrio. Esto nos mostraría las interfases de equilibrio que serían “lisas” o “rugosas”. Puede ocurrir que sistemas que tienen formas de equilibrio no facetadas pueden mostrar una interfase de equilibrio facetada y viceversa. Otro aspecto es, que solo consideramos que puede haber una sola estructura de la interfase, modificándose ligeramente, para un material dado. La estructura interfacial y el mecanismo de crecimiento pueden alterarse con las condiciones de enfriamiento. Por ejemplo, el fósforo blanco crece con una interfase facetada sólido/líquido a bajas velocidades de crecimiento, pero se hace no facetada al aumentar esta.

En la figura 14 se muestran dos ejemplos de interfases sólido/líquido en sistemas metálicos. En la primera de ellas 6.14 A, vemos la fase α primaria de una aleación hipoeutéctica Cu-4,5%P en forma de dendritas no facetadas. En la figura 14 B tenemos unos cristales facetados de la fase primaria de la aleación Sn-10 %Sb.

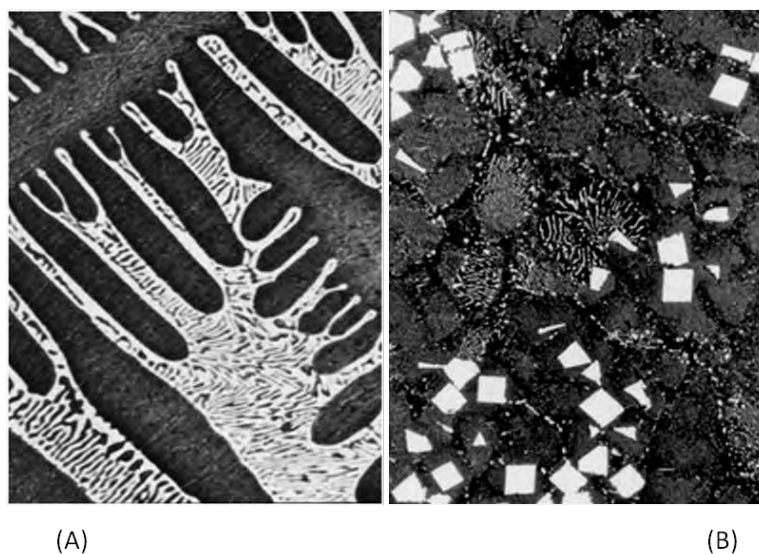


Figura 14. Ejemplos de interfases sólido-líquido en sistemas metálicos. A) Dendritas no facetadas de la fase α en una matriz eutéctica Cu-Cu₃P. B) Cuboides facetados del compuesto β' SnSb en una matriz rica en Sn.

Formas de crecimiento de los metales

La temperatura de la interfase de equilibrio estacionario es por definición T_f , es decir la temperatura de fusión. A esta temperatura puede haber una migración constante de átomos dentro de la capa de la interfase y un cambio de átomos entre la fase sólida y líquida y no hay un crecimiento neto del cristal o disolución. Para que el crecimiento del cristal tenga lugar, la temperatura de la interfase debe ser menor que T_f . En esas condiciones un número mayor de átomos se agregarán a la interfase desde el líquido a la vez que un número menor de átomos abandonaran la interfase desde el sólido. La fuerza motriz que provoca la solidificación es el subenfriamiento ΔT . Habíamos visto que $\Delta G = \frac{L}{T_f} \cdot \Delta T_i$, donde L es el calor latente de solidificación y ΔT_i subenfriamiento de la interfase. En estas condiciones la velocidad de solidificación es $v_{\text{solidificación}} = k_1 \Delta T_i$. Donde k_1 es una constante que depende de la movilidad de la interfase.

La solidificación de metales es un proceso controlado por la difusión. Difusión del calor en metales puros y de soluto en aleaciones.

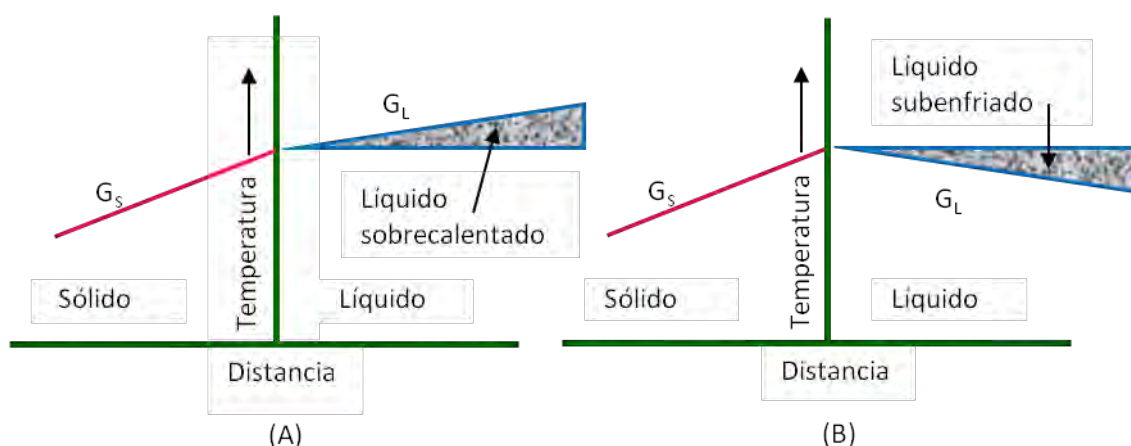


Figura 15. Representación esquemática de las condiciones térmicas de la interfase S/L bajo condiciones de A) gradiente positivo de temperatura en el líquido. B) gradiente negativo de temperatura en el líquido.

La velocidad de crecimiento es una función de la temperatura de la interfase y la forma de crecimiento es función de las condiciones térmicas delante de la interfase. Vamos a considerar los dos casos posibles: 1.- Gradiente de temperatura positivo y 2.- Gradiente de temperatura negativo, figuras 6.15 A y B.

Gradiente de temperatura positivo

Para que se produzca un gradiente de temperaturas positivo, el calor latente de solidificación que se genera en la interfase deberá eliminarse a través del sólido

descendiendo el gradiente de temperaturas, figura 16 A. El movimiento de la interfase va a ser función de la velocidad con que se elimina calor a través del sólido.

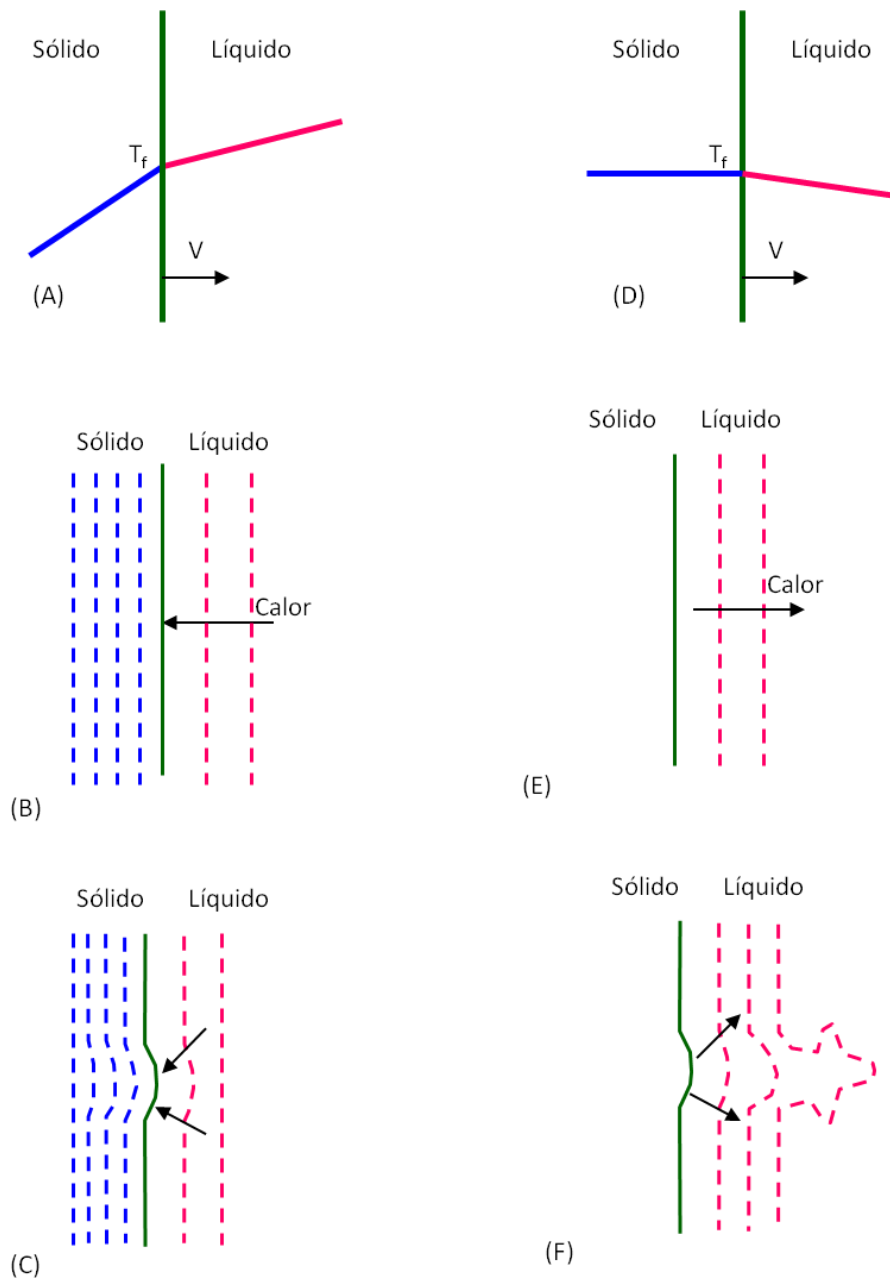


Figura 16. Gradiente de temperatura positivo. A) Distribución de temperatura para la solidificación. B) Para una interfase plana S/L. C) Para una protuberancia. La parte derecha representa lo mismo para un gradiente de temperatura negativo.

Si no se elimina el calor, la temperatura de la interfase aumentará y se detendrá el crecimiento. La interfase será isoterma, a T_f , y se moverá con movimiento uniforme. Si se crea una protuberancia entrará en un líquido más caliente figura 16 B y su velocidad de crecimiento se detendrá, es decir la protuberancia se disolverá, dando

lugar a que la interfase se nivele y será una interfase plana sin protuberancias, figura 16 C, siendo la interfase isotérmica y subenfriada ΔT . Por último la interfase será atómicamente rugosa y no cristalográfica.

Gradiente de temperatura negativo

En este caso el calor latente se conduce a través de las dos fases sólida y líquida, figura 16 D. El movimiento de la interfase no está controlado por la eliminación de calor a través del sólido por lo que una protuberancia que entre en el líquido puede avanzar más al entrar en un líquido más frío, figura 16 E. La interfase plana se hace inestable y se forman brazos que avanzan hacia el líquido con una velocidad de crecimiento tal que alcanza un estado estacionario cuando el calor generado en la interfase es igual al calor cedido, figura 16 F.

Las protuberancias presentan formas parabólicas rugosas a las cuales les salen brazos de segundo o tercer orden formando el llamado crecimiento dendrítico. En la figura 17 A y B podemos ver dos ejemplos de crecimiento dendrítico.

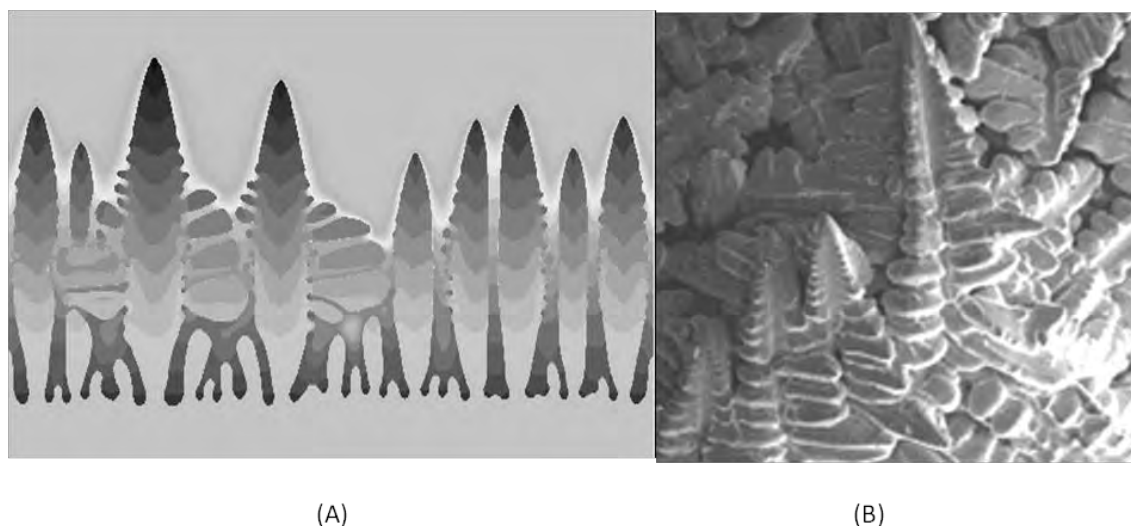


Figura 17. A) Esquema mostrando el crecimiento de las dendritas. B) Dendritas en plomo.

La dirección cristalográfica del crecimiento dendrítico es función de la estructura cristalina. Cada tipo de estructura favorece el crecimiento en unas determinadas direcciones como se ve en la tabla 3.

Estructura cristalina	Dirección de crecimiento dendrítico
ccc	$\langle 100 \rangle$
cc	$\langle 100 \rangle$
hcp	$\langle 10 \bar{1} 0 \rangle$
tc	$\langle 110 \rangle$

Tabla 3. Direcciones de crecimiento dendrítico en varias estructuras cristalinas.

Los metales líquidos subenfrian solo unos pocos grados ya que el subenfriamiento requerido en la interfase es solo de una fracción de grado. Esto hace que los metales normalmente solidifiquen como dendritas. La primera fracción de material solidifica a la temperatura del líquido subenfriado. El calor latente hace aumentar la temperatura hasta justo por debajo de la temperatura de fusión y el flujo de calor desde el sólido al líquido provoca un gradiente negativo en la interfase S/L por lo que la solidificación tiene morfología dendrítica.

Los cristales crecen bajo condiciones planares o dendríticas. Con vacantes, dislocaciones y formación de límites de grano entre dos cristales de diferente orientación. Los defectos no participan en la solidificación. Se pueden evitar controlando las condiciones de solidificación como en el caso de los monocristales.

Las fases primarias que se forman en los sistemas de aleación pueden ser, básicamente, de dos tipos. O en se forma una solución sólida o un compuesto intermetálico. El que se forme uno u otro es función de las características de los átomos, como se vio en un capítulo anterior. Desde el punto de vista de la forma que adopta la fase sólida primaria en la solidificación de una aleación, no se puede predecir, como se ha comentado anteriormente.

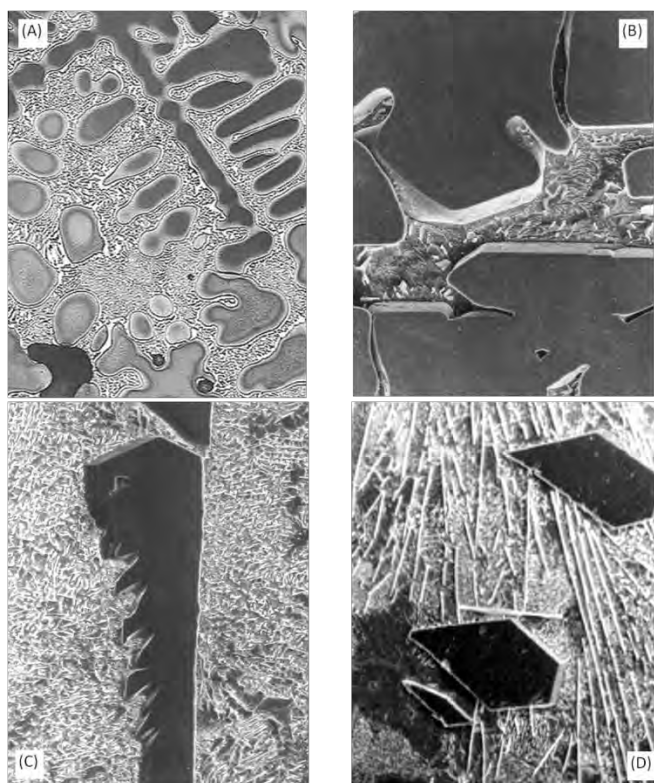


Figura 18. Crecimiento de cristales en aleaciones. A) Dendritas primarias de fase α en la aleación Cu-4,5%P x 100. B) Dendritas primarias con caras de la fase Ag_3Sn en una matriz eutéctica en la aleación Ag-55%Sn x430. C) Cristales alargados en crecimiento primarios de la fase Ag_3Sn en una matriz eutéctica en la aleación Ag-90%Sn x 270. D) Cristales idiomórficos de la fase Ag_3Sn en una matriz eutéctica en la aleación Ag-90%Sn recocida x 400.

En la figura 18 se muestran algunos ejemplos que ilustran este hecho. En la micrografía 6.18 A vemos como la fase α primaria en las aleaciones hipoeutéctica Cu-P, forma dendritas. En el caso de las aleaciones Ag-Sn, cuando la composición es hipoeutéctica con gran cantidad de fase primaria Ag_3Sn , el sistema forma una estructura “casi dendrítica”, donde las dendritas muestran caras cristalinas, figura 18 B. En la misma aleación si la cantidad de fase primaria es pequeña, esta crece en forma de grandes cristales alargados donde está favorecida una de las direcciones de crecimiento, figura 18 C. Estos cristales de la fase Ag_3Sn , cuando se recuecen alcanzan forma idiomórfica, como se observa en la figura 18 D.

Flujo de calor y estabilidad de la interfase

En los metales la solidificación está controlada por la velocidad con que el calor latente se extrae en la interfase S/L. Si la v es la velocidad de crecimiento de una interfase plana en un líquido sobrecalentado, el flujo de calor desde la interfase hacia el sólido se igualará al calor del líquido más el calor latente que se genera en la interfase de acuerdo con la ecuación $K_S T'_S = K_L T'_L + v L_v$, donde K es la conductividad térmica, T' gradiente de temperatura (dT/dx) y L_v calor latente de fusión por unidad de volumen.

Cuando el sólido crece en un líquido sobrecalentado la interfase S/L plana es estable, como se vio en la figura 16 A. Como consecuencia de un aumento local de la velocidad de crecimiento se forma una protuberancia y si el radio de curvatura es mayor que el efecto Gibbs-Thomson este puede ignorarse y la interfase permanece isoterma y a la temperatura de fusión T_f .

Si el sólido crece en un líquido subenfriado, como se indica en la figura 16 D la punta de la protuberancia se encuentra en un gradiente más negativo permitiendo un crecimiento preferente. La interfase es inestable por lo que a partir de un núcleo esférico inicial, figura 19 A, se desarrollan brazos en muchas direcciones, figura 19 B. Al alargarse los brazos, sus superficies, figura 19 C de nuevo se vuelven inestables y se rompen en brazos secundarios y a menudo terciarios, figura 19 D. Esta forma de crecimiento se denomina dendrítico.

Vamos a ver cómo se desarrolla el crecimiento. Si aceptamos que el sólido es isoterma (su gradiente T'_S es 0) la velocidad de crecimiento de la punta de la dendrita v tendrá una ecuación similar a la anterior en la que el gradiente de temperatura del líquido T'_L se mide en la dirección de la velocidad v .

La solución para una punta semiesférica de la ecuación del flujo de calor muestra que el gradiente de temperatura en el líquido (negativo) $T'_L \cong \Delta T_c / r$ donde ΔT_c es la diferencia entre temperatura de la interfase (T_i) menos la temperatura del líquido suficientemente alejado de la interfase T_∞ .

$$v = \frac{-K_L T_L'}{L_v} \cong \frac{K_L}{L_v} \cdot \frac{\Delta T}{r}$$

Para un ΔT dado el crecimiento rápido se consigue para valores pequeños de r al ser más efectiva la conducción de calor cuando r disminuye.

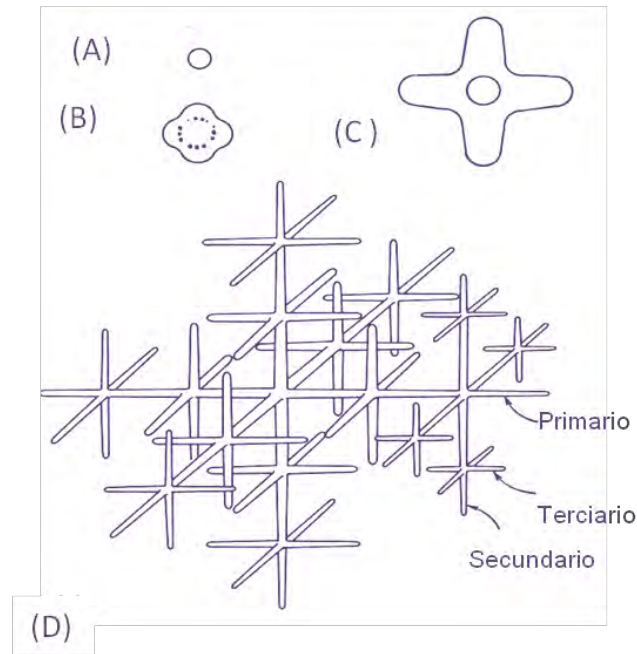


Figura 19. Representación esquemática del desarrollo de una forma dendrítica a partir de un núcleo inicial.

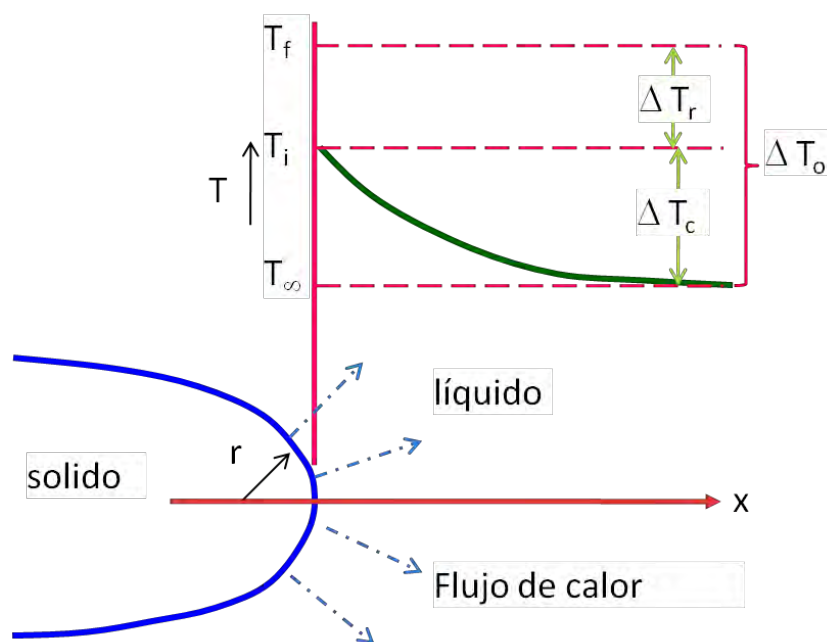


Figura 20. Distribución de temperatura en la punta de una dendrita térmica creciendo.

El subenfriamiento ΔT no es independiente del radio de la punta de la dendrita r , figura 20. Por el efecto Gibbs-Thomson en el equilibrio se produce la curvatura de la interfase a un subenfriamiento ΔT por debajo de T_f dado por $\Delta T_r = \frac{2\gamma T_f}{L_v r}$. El radio mínimo de curvatura posible de la punta será aquel que cumpla que el subenfriamiento debido al radio de curvatura ΔT_r se iguale al subenfriamiento total ΔT_0 . Este subenfriamiento total es la diferencia entre la temperatura de fusión T_f y la temperatura del líquido suficientemente alejado T_∞ .

Este será el radio del núcleo crítico r^* dado por $\left(\frac{2\gamma T_f}{L_v \Delta T_0} \right)$. El subenfriamiento debido a la curvatura de la interfase, ΔT_r estará dado por $\Delta T_0 r^*/r$ y como ΔT_0 es la suma de los dos subenfriamientos, el debido a la curvatura de la interfase ΔT_r más el debido a la diferencia de temperaturas ΔT_c , la ecuación queda $v = \frac{K_L}{L_v} \cdot \frac{1}{r} \left(1 - \frac{r^*}{r} \right)$

La velocidad de crecimiento de la punta tiende a cero cuando el radio tiende a r^* , por el efecto Gibbs-Thomson y también cuando el radio tiende a infinito debido a la baja conducción de calor. La máxima velocidad se obtiene cuando el radio r es dos veces el r^* .

Crecimiento a partir de soluciones metálicas diluidas

En algunos sistemas, cuando la concentración de soluto es baja, la cantidad de la fase primaria suele ser pequeña se pueden producir distintas formas de crecimiento que cuando la aleación tiene mayor concentración de soluto. Es el caso de la aleación Al-Sn, donde cambia la forma de las dendritas con elevadas concentraciones de soluto, figura 21 A y B, a dendritas limitadas por planos cristalográficos facetados, mostrando dendritas facetadas en forma de flecha con planos $\{111\}$ en el extremo de la dendrita, figuras 21 C y D.

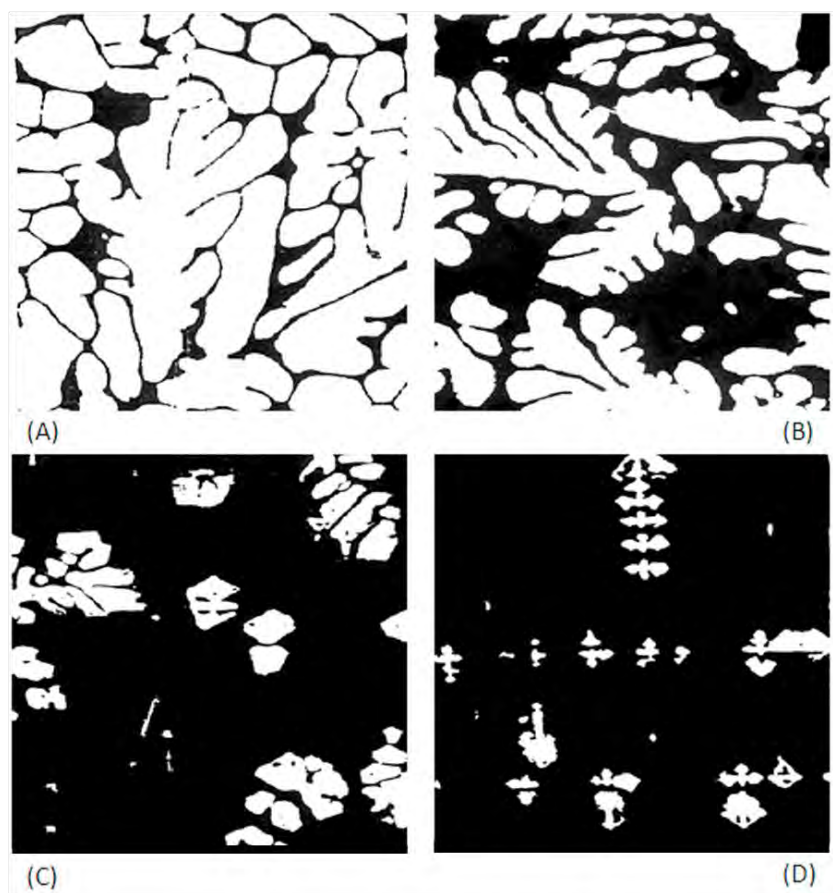


Figura 21. Cambio en la morfología de los cristales primarios de Al en una aleación Al-Sn con cantidades decrecientes de fase primaria. A) 85% at. Al. B) 65% at. Al. C) 33% at. Al. D) 10% at. Al. (adaptado de Chadwick, G.A., 1972).

Formas de crecimiento de los no metales

Llamamos “no metales” a aquellas fases que solidifican con caras cristalinas o interfases facetadas como el Ge, Sb, CuAl_2 , Cu_2Sb Estas interfases S/L son perfectamente cristalográficas con muy pocos átomos en exceso o defecto, es decir reproducen las caras del cristal.

En el proceso de solidificación a la temperatura de fusión, T_f los átomos de la interfase apenas se mueven dando lugar a que la interfase sea estable y estática. El subenfriamiento ΔT proporciona la fuerza motriz para el crecimiento del cristal que progresa por movimiento lateral de escalones atómicos a través de la interfase, como se observa en la figura 22

En los metales la interfase se propaga perpendicular a si misma por adición de átomos a cualquier punto de la superficie. En el caso de los no metales las diferencias más importantes son que el crecimiento se produce por migración lateral de escalones de crecimiento en puntos específicos del cristal. Para que el crecimiento sea efectivo

deberá haber bordes sobre la superficie del cristal que cuando se llenan se detiene el crecimiento.

Las formas posibles de aumentar el número de escalones son en primer lugar por nucleación repetida de embriones de átomos sobre la superficie cristalina, figura 22 A y en segundo por emergencia de dislocaciones helicoidales, figura 22 B. La dislocación forma un escalón permanente que se enrosca sobre si mismo alrededor de la dislocación creando una espiral en rampa, que hace que mantenga el escalón y por lo tanto el crecimiento.

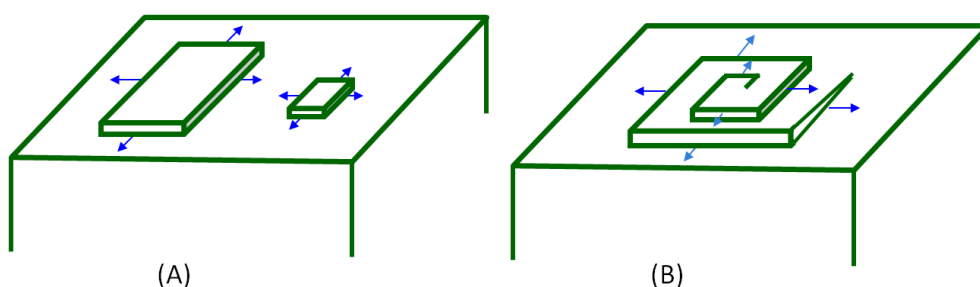


Figura 22. Representación esquemática de la nucleación y crecimiento de nuevos embriones sobre interfases S/L facetadas. A) Nucleación de embriones sobre una interfase perfecta. B) Crecimiento en espiral como un sitio de crecimiento continuo provocado por una dislocación helicoidal emergente.

Otra posibilidad de crecimiento es la nucleación de embriones sobre los límites de macla a ambos lados del cristal maclado como se representa en la figura 23 A. La micrografía muestra un cristal en forma de H que ha crecido por el mecanismo de nucleación en las maclas, como se ve en la figura 23 B.

La forma de crecimiento también depende de las condiciones térmicas en el fundido. Así si el gradiente de temperatura en el líquido es positivo, la interfase no puede avanzar sin que se produzca la disipación del calor latente a través del sólido, pero su forma la determina la orientación cristalográfica de la interfase. Si tiene planos de índices bajos será lisa excepto el movimiento lateral de los escalones de crecimiento.

En un gradiente de temperatura negativo, las interfases planas o serradas son inestables ya que está favorecido el crecimiento dendrítico característico de los metales. Existen gran variedad de formas de crecimiento de los no metales. En la figura 24 se muestran algunas formas como la forma de embudo del bismuto, figura 24 A o largos prismas hexagonales de telurio, figura 24 B. Estas estructuras de los no metales pueden asociarse a las dendritas de los metales. El crecimiento de los no metales se produce en superficies singulares pero su disolución no tiene porque respetar los planos cristalinos. Así en aleaciones bifásicas, la fase primaria de una sustancia facetada puede no presentar esta forma al haberse disuelto ligeramente después del crecimiento de otra fase o fases a partir de ella.

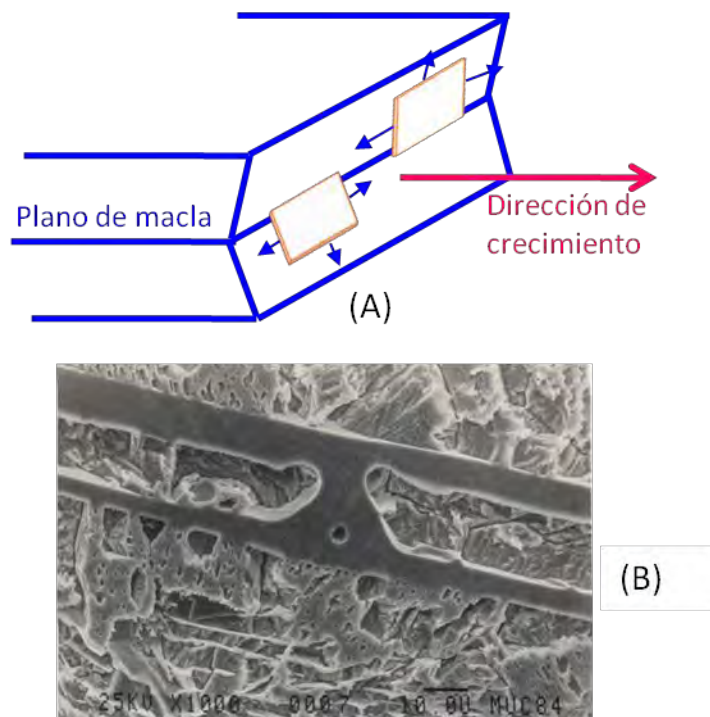


Figura 23. A) La intersección de un plano de macla con la interfase S/L produce un ángulo entrante en el que puede darse el crecimiento. B) Morfología típica de H en sección transversal de cristales creciendo ayudado por el mecanismo de maclas.

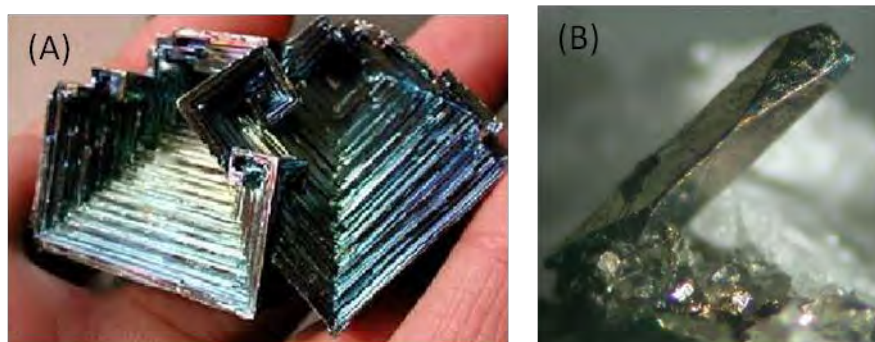


Figura 24. Ejemplos de cristales facetados creciendo en líquidos subenfriados. A) Formas de embudo de Bi. B) Largos prismas hexagonales de Te.

ENFRIAMIENTO DE METALES PUROS Y NO METALES

Un metal puro tiene una única composición y no se produce segregación de soluto y la solidificación se produce en condiciones de equilibrio. Durante la solidificación se obtiene una morfología dendrítica de grano más o menos fino que es función de la velocidad de enfriamiento. Una vez terminada la solidificación el metal presenta una estructura monofásica de granos cuya morfología depende de las

condiciones de enfriamiento, obteniéndose estructura columnar o más o menos equiaxial, figura 25 A y B.

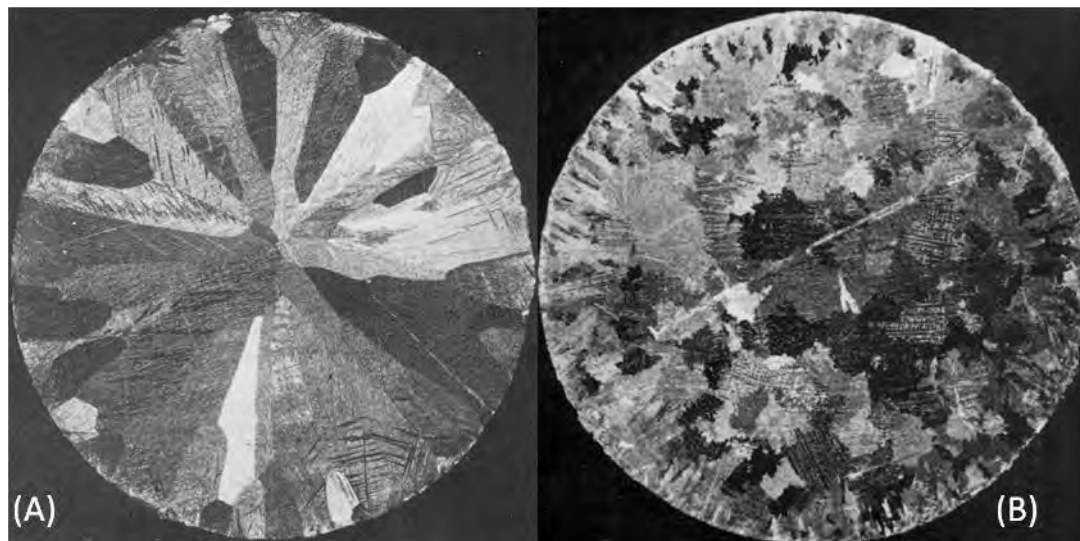


Figura 25. A) Granos columnares de cinc puro. B) Granos equiaxiales de un cobre impurificado .

Enfriamiento de una aleación monofásica

Consideramos una aleación monofásica como la de la figura 26 de composición X_0 en la que el coeficiente de reparto k es el cociente $\frac{X_s}{X_l}$. En este caso el coeficiente

de reparto de equilibrio es menor que la unidad. La figura 27 A y B muestran el trazado de las curvas de solidus y liquidus donde el cociente entre la composición de la fase sólida y líquida o coeficiente de reparto en equilibrio a cada temperatura es mayor o menor que la unidad.

Suponemos que no hay barrera para la nucleación de la fase sólida, por lo que se formará un núcleo heterogéneo sin subenfriamiento en el fundido. La solidificación de equilibrio se produce a largos periodos de tiempo y supone que los gradientes de concentración se igualan en cada momento. Las condiciones reales de solidificación son más rápidas que las de equilibrio y el tiempo es insuficiente para que se alcance el equilibrio. La forma en que solidifican estas aleaciones es función de tres variables: el gradiente de temperatura, las velocidades de enfriamiento y las velocidades de crecimiento.

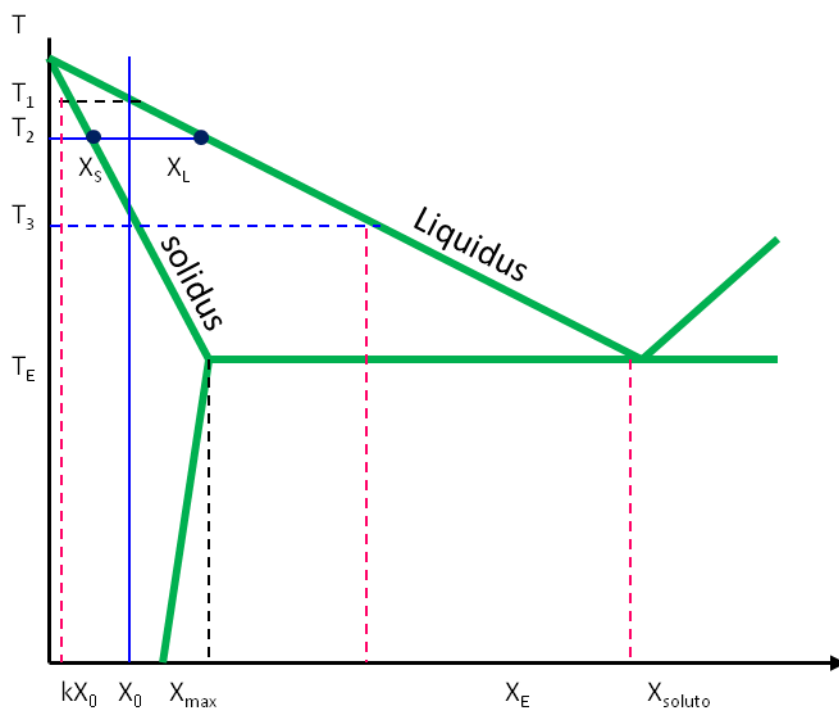


Figura 26. Un diagrama de fases hipotético $k = X_S/X_L$ es constante.

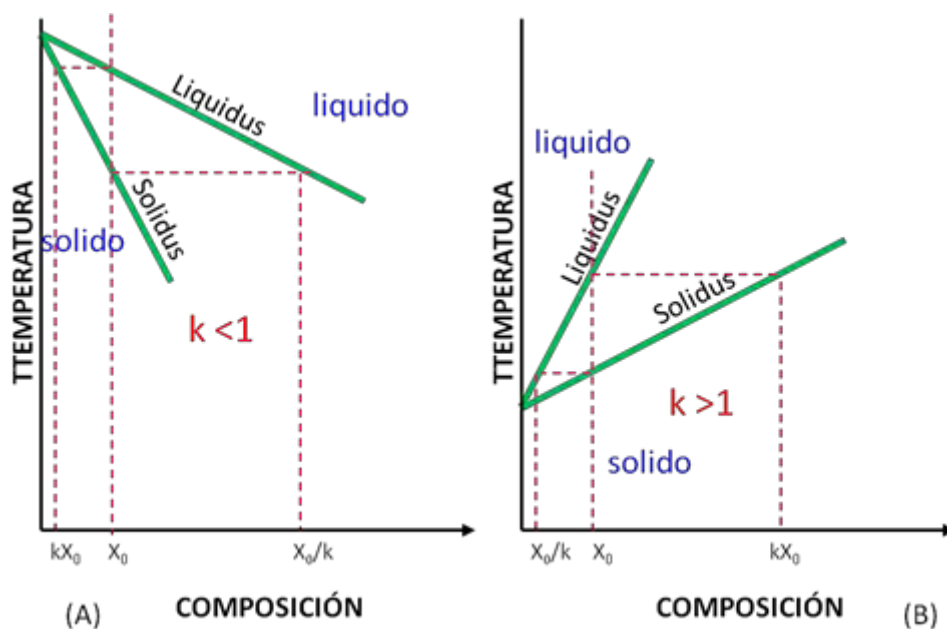


Figura 27. Esquema de diagramas que representa los coeficientes de reparto menor y mayor de la unidad.

Para simplificar vamos a considerar que el movimiento de la interfase es planar a lo largo de una barra que nos permite considerar que la solidificación es unidireccional (como se produce en el proceso de fusión por zonas).

Veremos tres casos límites:

1. Solidificación de equilibrio
2. Solidificación sin difusión en el sólido pero mezcla perfecta en el líquido
3. Solidificación sin difusión en el sólido y solo mezcla por difusión en el líquido

Enfriamiento de equilibrio

Consideramos de nuevo la aleación de composición X_0 de la figura 26. A la temperatura T_1 comienza a solidificar. Si k es el coeficiente de reparto y que es igual a $\frac{X_{SOL}}{X_{LIQ}} = \frac{X_{SOL}}{X_0}$ y por tanto la composición del sólido en equilibrio tendrá una composición como $X_{SOL} = k X_0$

Según desciende la temperatura se va formando más sólido, cumpliéndose que las fases S y L son en todo momento homogéneas y sus composiciones siguen las líneas de solidus y liquidus. Mediante la regla de la palanca podemos calcular en cada momento las cantidades relativas de sólido y líquido. Si representamos otro momento de la solidificación como es la temperatura T_2 en la figura 26, tendremos que la composición de sólido será X_s y la del líquido X_L . En la figura 28 representamos la solidificación unidireccional de la aleación X_0 .

Tenemos la barra en la que vemos que a una determinada distancia x , está la interfase S/L planar y que el flujo de calor es axial, figura 28 A. En la figura 28 B se muestra el perfil de composición correspondiente a la temperatura T_2 asumiendo que existe equilibrio. La conservación de soluto requiere que las áreas rayadas sean iguales.

Cuando finaliza la solidificación y se alcanza la temperatura T_3 la última gota de líquido solidifica con la composición del líquido $X_{LIQ} = \frac{X_0}{k}$. Durante la solidificación la fase sólida va aumentando su composición en soluto al igual que lo hace la fase líquida. La razón para que las dos fases aumenten su composición es que las cantidades relativas de una y otra se van modificando durante el proceso comenzando en 100% de fase líquida y 0% de fase sólida a las cantidades relativas de 0% de fase líquida y 100% de fase sólida al final de la solidificación, de la misma composición del líquido inicial.

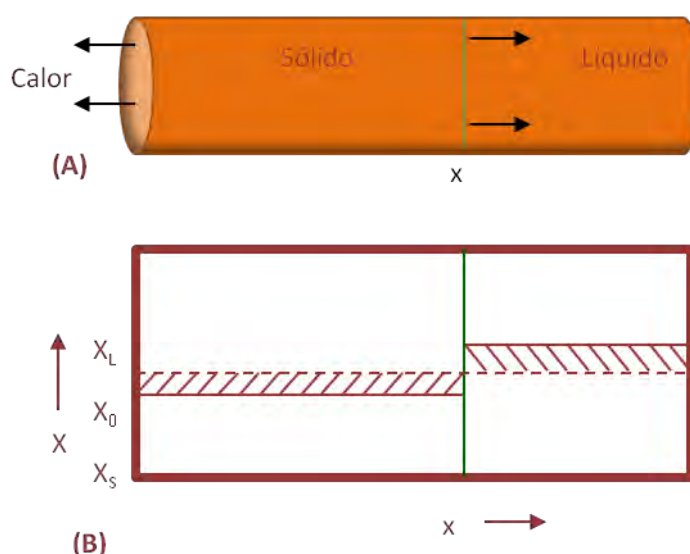


Figura 28. Solidificación unidireccional de la aleación X_0 . A) Interfase S/L planar y flujo de calor axial. B) Perfil de composición correspondiente a T_2 asumiendo que existe equilibrio. La conservación de soluto requiere que las áreas rayadas sean iguales.

No difusión en el sólido y perfecta mezcla en el líquido

Muy frecuentemente la velocidad de enfriamiento es demasiado rápida para que pueda producirse difusión apreciable en la fase sólida. En esas condiciones el líquido mantiene una composición homogénea mediante la agitación.

Supongamos de nuevo la solidificación unidireccional. La primera porción de sólido que se forma a la temperatura T_1 tiene una composición X_s que es igual a X_0 . Al ser el primer sólido más puro que la composición inicial de líquido X_0 , figura 29 A, en la interfase sólido/líquido se rechaza soluto hacia el líquido cuya composición se hace mayor que X_0 .

La temperatura de la interfase debe disminuir por debajo de T_1 para que progrese la solidificación. La siguiente capa de sólido será más rica en soluto y así continuará el proceso. Se establece un equilibrio local en la interfase cuyas composiciones serán X_s y X_L que corresponden a las que define el diagrama de equilibrio a cada temperatura, figura 29 B. Como no se produce la difusión en el sólido las capas separadas mantienen su composición. Esto hace que la composición media $\bar{X}_s$ de la fase sólida sea menor que la que le correspondería de acuerdo con el diagrama de equilibrio como se muestra en la figura 29 A.

A medida que transcurre la solidificación, la concentración del sólido formado sigue una línea como la mostrada en la figura 29 C, manteniendo en la interfase las concentraciones X_s y X_L . La concentración del líquido permanece constante e igual a X_L .

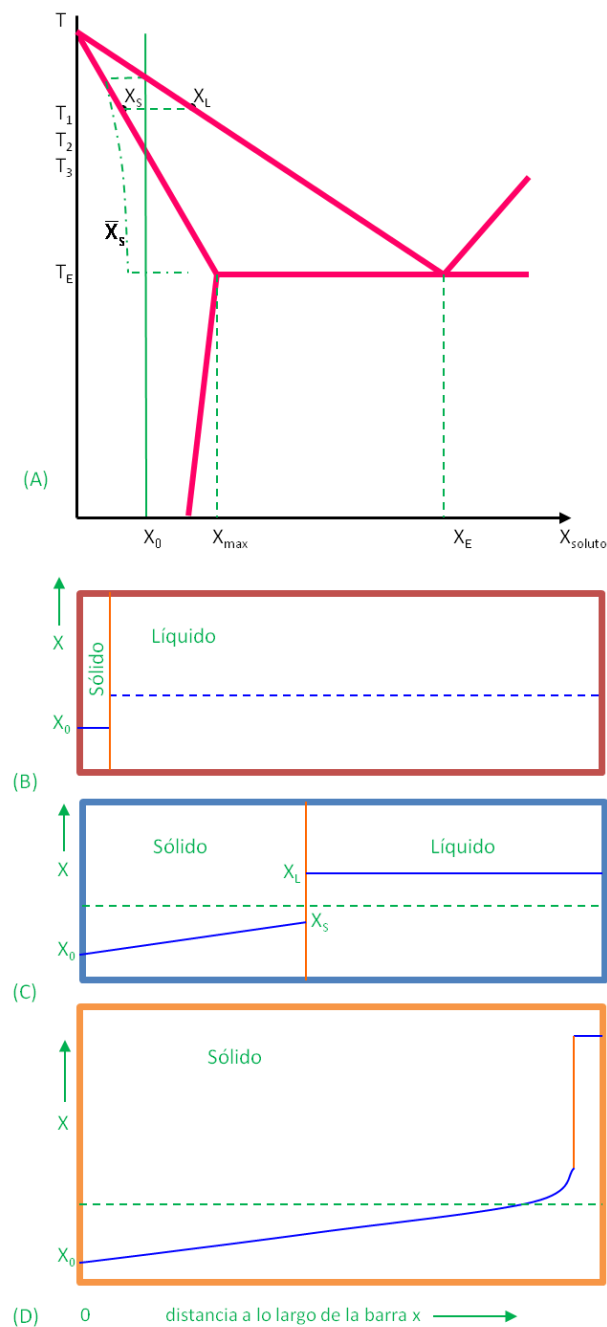


Figura 29 Frente de solidificación planar de la aleación X_0 . Sin difusión en el sólido pero si en el líquido. A) Sobre el diagrama de equilibrio se traza la composición media de la aleación $\bar{X}_s$. B) Perfil de composición justo por debajo de T_1 . C) Perfil de composición a T_3 . D) perfil de composición a la T_E y por debajo

Las cantidades relativas de ambas fases se calculan por la regla de la palanca considerando $\bar{X}_s$ y X_L . En este caso el líquido, a la última temperatura de solidificación de equilibrio, es más rico que X_0/k por lo que ese líquido, en pequeñas cantidades, puede alcanzar la composición eutéctica. Bajo estas condiciones, el último líquido

solidifica a la temperatura eutéctica T_E cuando la composición media del sólido $\bar{X}_S$ corresponde a la de la aleación X_0 . Tendremos entonces, que cuando el coeficiente de reparto es menor que la unidad, la última porción de líquido que solidifica será siempre eutéctico, figura 29 D.

En la figura 30 se muestra la microestructura de una aleación Ag 40% en masa de Hg. El enfriamiento fue lo suficientemente lento para evitar la formación de otras fases. Se aprecia la microsegregación dendrítica en una estructura de granos equiaxiales, donde además se observa porosidad. Otra estructura típica segregada se ve en la figura 18 A, las dendritas de fase α muestran la microsegregación o "coring" donde la concentración de soluto en el centro de la dendrita es inferior a la del exterior.

Las variaciones de composición del centro de los granos y sus límites dependen de la velocidad de solidificación, de la amplitud de la separación de las líneas de liquidus y solidus y de la composición inicial de la aleación. (no hay segregación en metales puros ni aleaciones que funden congruentemente).

La separación entre las líneas de solidus y liquidus se puede medir por el cociente X_S/X_L o coeficiente de reparto. Si el coeficiente de reparto k es menor que la unidad el soluto es rechazado por el sólido y las regiones interdendríticas se enriquecen en soluto. Si k es mayor que la unidad las regiones interdendríticas son ricas en disolvente.

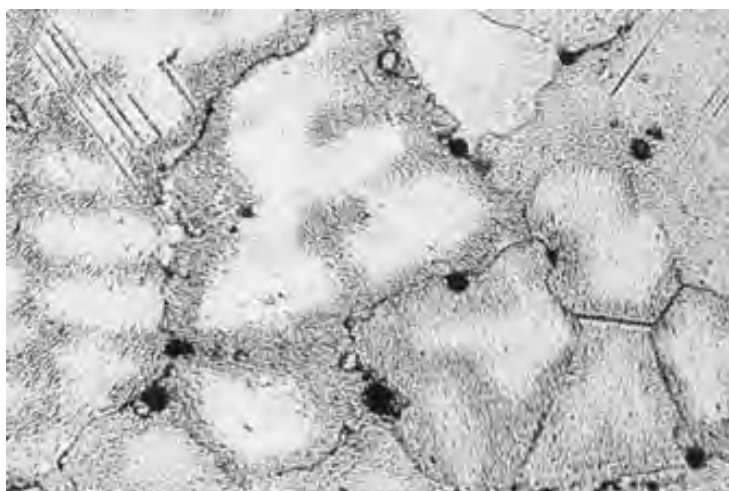


Figura 30. Segregación dendrítica en aleaciones mostrando la segregación interdendrítica, porosidad y límites de grano.

Solidificación sin difusión en el sólido y mezcla por difusión en el líquido (no agitación)

El soluto rechazado desde el sólido se transporta sólo por difusión en el líquido lo que provoca que aumente la concentración de soluto delante de la interfase generándose una **capa de difusión**.

Si la solidificación se realizara a velocidad constante, v , se puede demostrar que se alcanza un estado estacionario cuando la interfase alcance la última temperatura de solidificación T_3 . El líquido adyacente al sólido tendrá una composición X_0/k y el sólido se estaría formando con una composición como X_0 , figura 31 A

En estado estacionario el perfil de composición en el líquido deberá ser tal que la velocidad a que difunde el soluto descendiendo el gradiente de concentración, alejándose de la interfase, esté equilibrada con la velocidad a que el soluto es rechazado en el líquido que solidifica.

$$-D \frac{dX_L}{dx} = v (X_L - X_S)$$

Donde D es la difusividad en el líquido, dX_L/dx es el gradiente de concentración en la interfase y X_L y X_S las concentraciones de soluto en el líquido y en el sólido en equilibrio en la interfase. Ecuación análoga a la conducción de calor en la interfase para la solidificación de metales puros. En el caso de aleaciones la velocidad de solidificación está controlada por la dispersión del exceso de soluto (X_L y X_S) en lugar de por el calor latente (L_v).

En el caso de la aleación habrá que disipar por conducción, el calor latente de solidificación pero es un problema menor comparado con la difusión de soluto, puesto que la conducción de calor es aproximadamente 10^4 veces más rápida.

El perfil de la concentración en el líquido para la solidificación en un sistema en estado estacionario viene dado por la ecuación

$$X_L = X_0 \left\{ 1 - \frac{1-k}{k} \exp \left[-\frac{x}{(D/v)} \right] \right\}$$

que significa que X_L decrece exponencialmente desde X_0/k a x igual a 0 (interfase), hasta X_0 a gran distancia de la interfase. El perfil de concentración tiene una anchura dada por D/v , figura 31 B.

Cuando la interfase S/L está a una distancia aproximadamente igual a D/v del extremo de la barra, la onda de soluto se reduce a un volumen muy pequeño y la

concentración aumenta rápidamente para llegar a un tránsito final con la formación del eutéctico. figura 31 C.

En la práctica la solidificación de aleaciones presentarán evidencia de los tres casos citados. Siempre habrá algo de agitación (turbulencia al derramar o llenar, corrientes de convección, efectos de gravedad), pero generalmente, no será suficientemente efectiva para evitar la formación de una capa límite y habrá fenómenos de difusión; la agitación parcial reducirá la amplitud de la capa límite. Los perfiles de concentración que se encuentran en la práctica pueden presentar detalles para situaciones comprendidas entre las representadas.

Debe tenerse en cuenta, la difusión en el sólido, por ejemplo cuando se trate de átomos intersticiales en red cúbica centrada. En este caso el soluto puede difundir desde la interfase que solidifica hacia el sólido o hacia el líquido, resultando de ello que después de la solidificación la aleación es más homogénea. Incluso cuando no se trate de una solidificación monodireccional se pueden aplicar estas ideas para interpretar estructuras microscópicas.

La solidificación, monodireccional tiene importancia industrial en la producción de materiales resistentes al creep (estructuras con fases alineadas para turbinas de gas), fabricación de metales extra puros (afino por fusión por zonas).

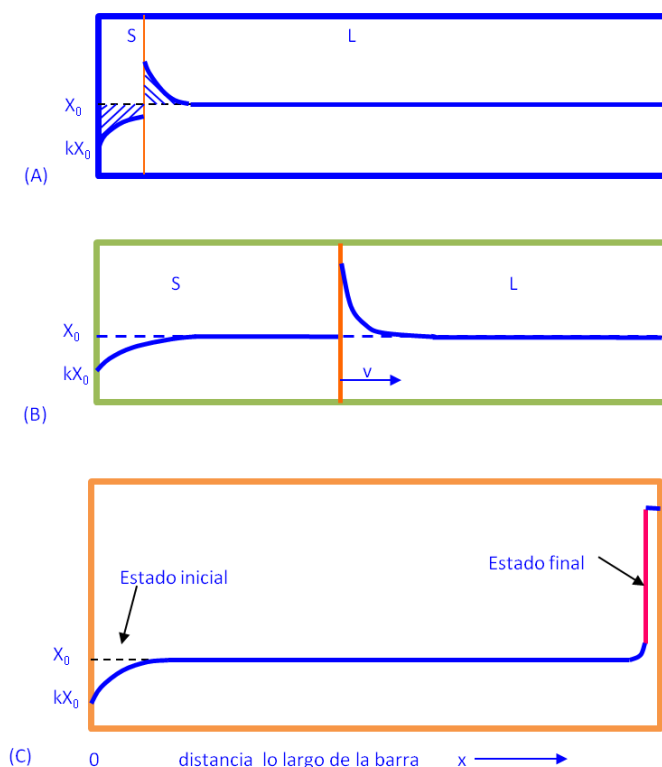


Figura 31. Frente de solidificación planar de la aleación X_0 . Sin difusión en el sólido y sin agitación en el líquido. A) Perfil de composición cuando la interfase S/L está entre T_2 y T_3 . B) Solidificación en estado estacionario a T_3 . La composición en la interfase es igual a la composición del líquido delante del sólido X_0 . C) Perfil de composición a T_E y por debajo.

Solidificación celular y dendrítica

Consideremos un frente de solidificación plano. La difusión de soluto hacia el interior del líquido durante la solidificación de una aleación es un fenómeno análogo a la conducción de calor latente por el líquido durante la solidificación de un metal puro. Al variar la concentración de soluto delante del frente de solidificación se varía la temperatura de solidificación de equilibrio.

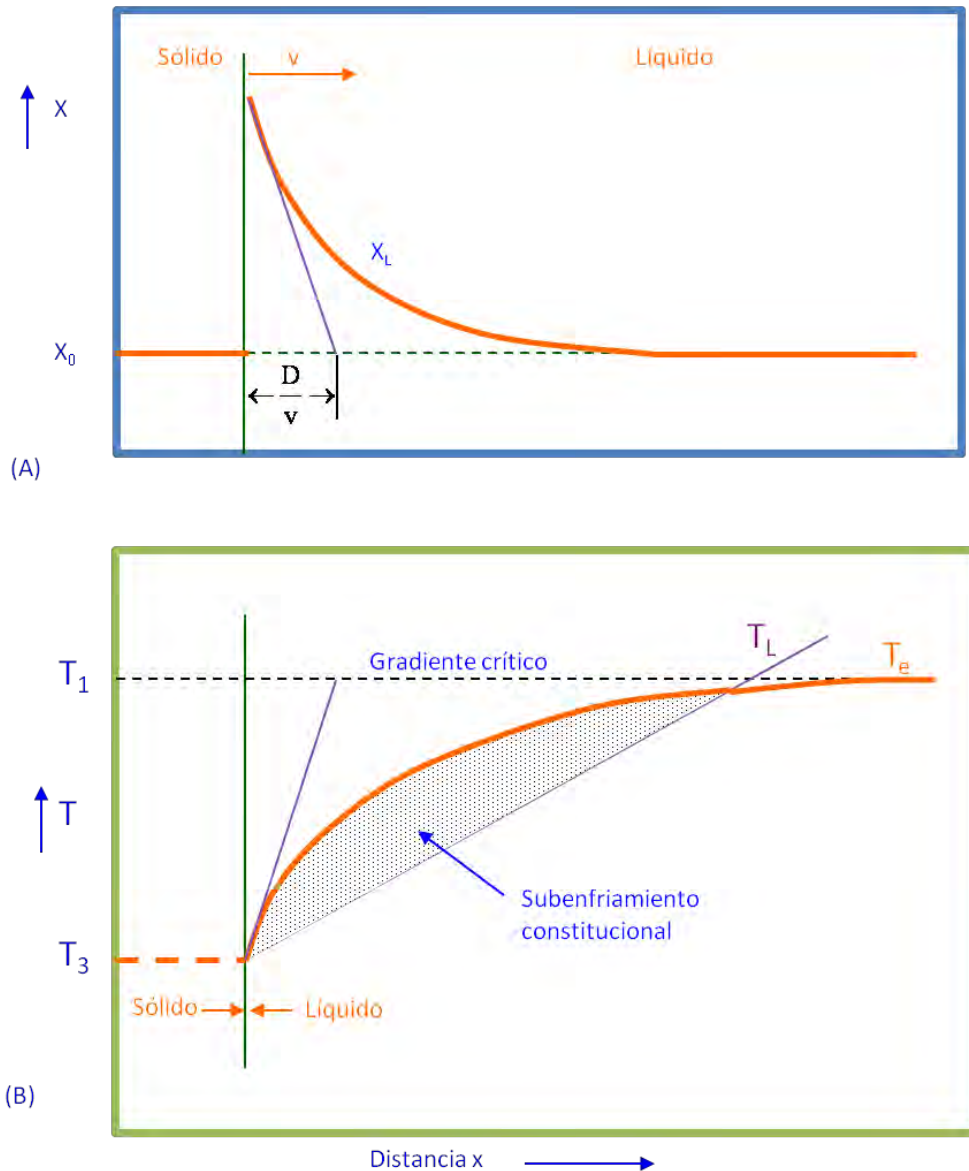


Figura 32. El origen del subenfriamiento constitucional delante de un frente plano de solidificación A) Perfil de composición a través de la interfase S/L durante la solidificación en estado estacionario. La línea azul muestra el gradiente de concentración dx_L/dx en la interfase S/L. B) La temperatura del líquido delante del frente de solidificación sigue la línea T_L . La temperatura de equilibrio del líquido adyacente a la interfase varía como T_e . El subenfriamiento constitucional se alcanza cuando T_L cae por debajo del gradiente crítico.

La temperatura real del líquido aumenta desde la intercara S/L hacia el interior del líquido por la línea de liquidus T_L , figura 32 A Debido a la no existencia de agitación en el líquido, existen gradientes de concentración en el líquido delante de la interfase. Este hecho provoca que un frente de solidificación plano sea muy difícil de formarse para aleaciones con un gran intervalo de solidificación y altas velocidades de solidificación.

Como consecuencia de la variación de la concentración de soluto en el frente de solidificación, habrá una correspondiente variación de la temperatura de solidificación de equilibrio, es decir de la temperatura representada por la línea T_e que se puede obtener si trasladamos la concentración del líquido en cada punto al diagrama de equilibrio, y para esa composición vemos cual es su temperatura de solidificación. En la intercara, la temperatura del líquido, T_L es la temperatura de equilibrio, T_3 , figura 32 B.

Podemos definir el gradiente crítico como el que se produce bajo condiciones de crecimiento en estado estacionario y que está dado por $(T_1 - T_3)/(D/v)$ donde T_1 y T_3 son las temperaturas de liquidus y solidus.

La condición para que se tenga una interfase planar es $T'_L > \frac{(T_1 - T_3)}{(D/v)}$. Por tanto si el gradiente de temperatura es menor que el valor del gradiente crítico, el líquido estará subenfriado. Este subenfriamiento se debe a la diferente composición del líquido delante de la interfase, por lo que recibe el nombre de subenfriamiento constitucional.

La condición necesaria para que se formen protuberancias estables en una intercara plana es que exista una región de subenfriamiento, por lo que el subenfriamiento constitucional en el líquido provoca la rotura de la interfase plana.

Si el gradiente de temperatura en el líquido frente a una interfase inicialmente plana se reduce gradualmente hasta situarse por debajo del valor crítico el primer paso en la rotura de la interfase es la formación de una estructura celular, figura 33.

La formación de la primera protuberancia determina un rechazo lateral de soluto que se acumula en la base de la protuberancia figura 33 B, lo cual hace disminuir la temperatura de solidificación de equilibrio, produciendo un rechazo en el frente sólido, figura 33 C, que, a su vez, provoca la formación de otras protuberancias figura 33 D, a partir de ellas, las protuberancias se desarrollan formando largos brazos o celdas que crecen paralelas a la dirección del flujo calorífico (E).

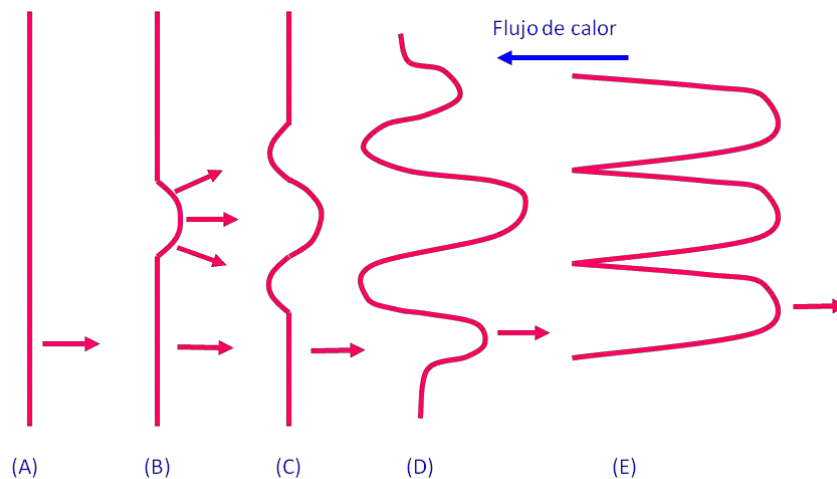


Figura 33. La rotura de un frente de solidificación inicialmente plano. A) Frente plano. B) Formación de una protuberancia. C) El rechazo de soluto en los lados provoca la disolución de los lados de la protuberancia. D) El proceso continua. E) Formación de celdas.

El soluto rechazado o segregado en el líquido se concentra en las paredes de las celdas que solidificarán a las temperaturas más bajas. Los extremos de las celdas crecen penetrando en el líquido más caliente y por tanto solidifican conteniendo menos soluto, incluso cuando X_0 es mucho menor que la concentración máxima $X_{máx}$. El líquido intercelular puede alcanzar la composición eutéctica en cuyo caso las "paredes" de las celdillas contendrán una segunda fase. En la figura 34 A podemos ver un esquema de las células y en la figura 34 B la sección transversal donde se aprecia que las paredes de las celdas pueden tener una segunda fase. Todas las celdillas tienen virtualmente la misma orientación y juntas forman un solo grano.

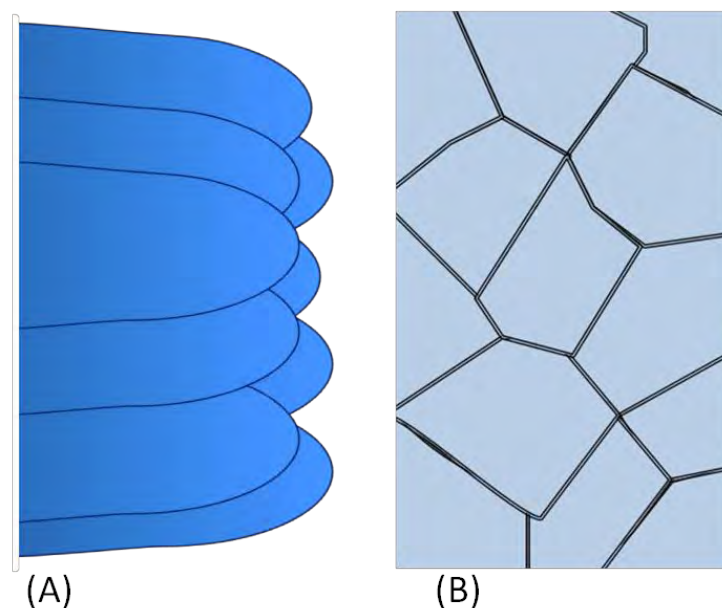


Figura 34. Esquema de una microestructura celular. A) Sección longitudinal de las celdas. B) Sección transversal de las celdas.

Las estructuras celulares solo son estables para ciertos gradientes de temperatura. Si los gradientes de temperatura son más bajos se desarrollan brazos secundarios y terciarios formando estructuras dendríticas. Además, la tendencia a formar dendritas aumenta con el intervalo de solidificación. Una imagen de una dendrita en una aleación de hierro se muestra en la figura 35



Figura 35. Imagen de una microestructura dendrítica.

SOLIDIFICACIÓN DE LINGOTES

A un bloque de metal moldeado con una forma simple se llama lingote, en los aceros los lingotes son de 6 a 8 toneladas. Los lingotes nunca se usan directamente en aplicaciones comerciales, se convierten en otras formas por uno o más procesos de deformación. La facilidad con que los lingotes pueden trabajarse para dar lugar a piezas manufacturadas, depende a menudo de la estructura del lingote; forma, tamaño y distribución de los granos individuales y de la localización y composición de alguna falta de homogeneidad que surja durante la solidificación.

Durante la solidificación de un lingote se producen tres zonas diferenciadas: 1.- Zona de fría en la que se forman pequeños cristales equiaxiales; 2.- Zona columnar en la que prevalece el crecimiento dendrítico direccional y 3.-Zona central donde de nuevo se forman cristales equiaxiales, como se ven en la figura 36.

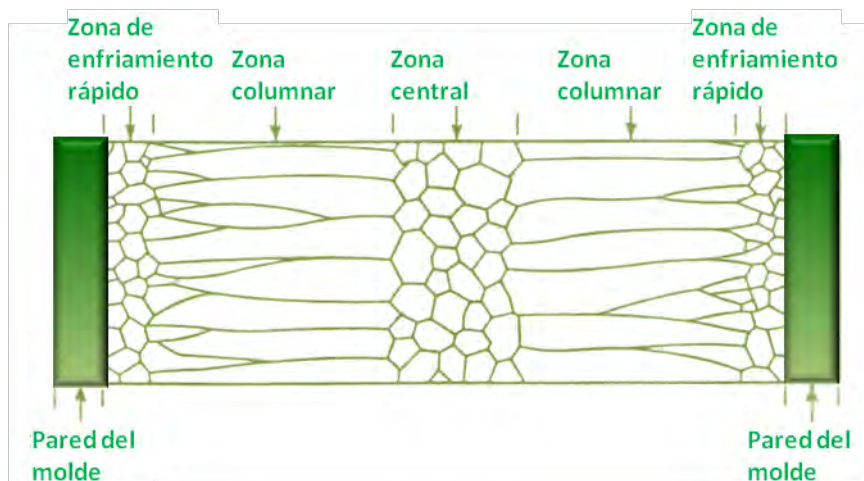


Figura 36. Sección a través de un gran lingote y las tres zonas básicas que se pueden formar.

Zona fría equiaxial en la pared del molde

Una vez colado el metal, la capa de líquido próxima a la pared del molde está sometida a un elevado subenfriamiento, lo que conduce a que se produzca un predominio de la nucleación, nucleación heterogénea en las paredes del molde. Los cristales en esa zona de enfriamiento rápido se desarrollan tanto por nucleación como por crecimiento. Estos cristales presentan una orientación al azar y su crecimiento está limitado por los cristales vecinos lo que da lugar a que se formen cristales pequeños de carácter dendrítico y equiaxiales.

La extensión de la zona fría es una función del material del molde, (arena o metálico), la temperatura del líquido a colar y la temperatura y conductividad térmica del molde. El metal líquido se suele colar muy sobrecalentado y las paredes del molde están frías lo que da lugar a una zona fría estrecha pudiendo, el líquido muy caliente, fundir la zona fría y no llegar a apreciarse en la estructura final del lingote. Si el líquido se cuela a temperatura justo por encima de la temperatura de fusión se produce una zona fría ancha.

Zona columnar

Una vez formada la zona equiaxial, predomina el crecimiento de cristales y se observa poca nucleación. La zona columnar se origina a partir de la zona fría de cristales que tienen una orientación favorable para el crecimiento rápido, hacia el centro del lingote y en sentido contrario al flujo de calor como se observa en la figura 37. En la pared del molde se nuclean una serie de cristales que crecen hasta que se chocan con sus vecinos. Solo aquellos cristales cuyo sentido de crecimiento es contrario al del flujo de calor avanzan hacia el líquido formando la zona columnar. La dirección de crecimiento rápido será aquella en la que las dendritas están orientadas perpendiculares a la zona fría, dando lugar a la zona columnar de cristales con

orientación preferente en el lingote. Para aleaciones con un amplio margen de solidificación, los cristales columnares serán dendríticos debido al subenfriamiento constitucional de la interfase S/L.

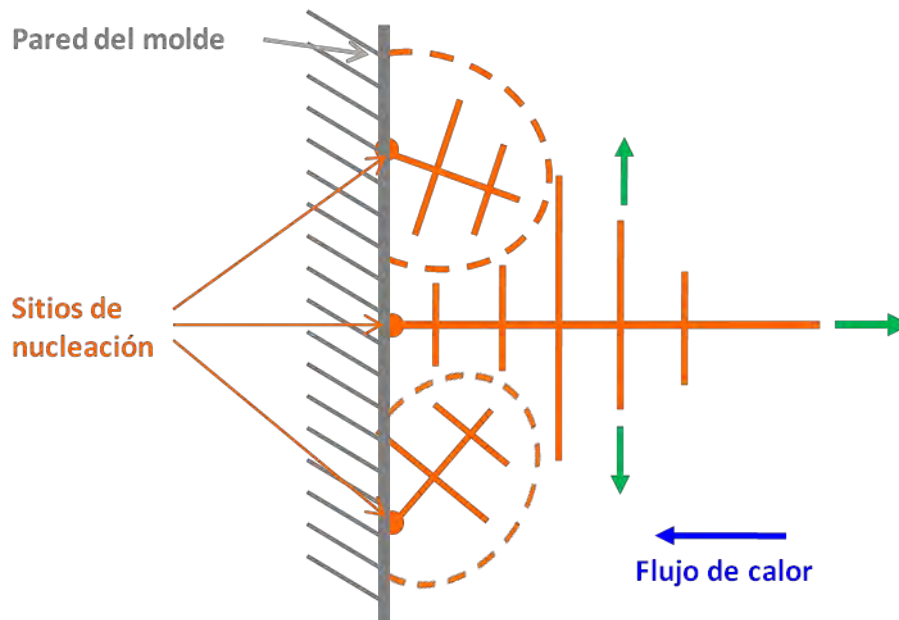


Figura 37. Crecimiento competitivo después del colado. Las dendritas con brazos primarios perpendiculares a la pared del molde, paralelos al gradiente máximo, crecen más favorablemente que sus vecinos.

En metales puros, los cristales columnares crecen dendríticamente en un frente plano S/L, dependiendo de que el gradiente de temperatura sea positivo o negativo. El crecimiento de los cristales columnares avanza hasta el centro del lingote. Cada grano columnar originado por nucleación heterogénea puede contener muchas dendritas primarias como vemos en la figura 38 que muestra un mayor avance del crecimiento dendrítico que la figura 37.

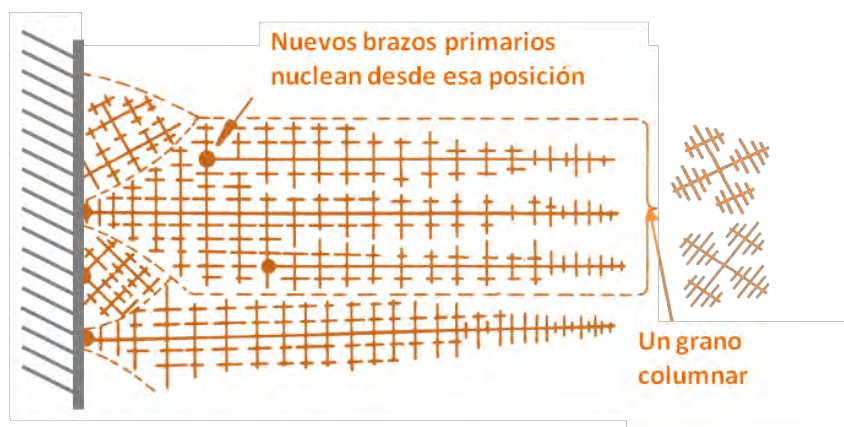


Figura 38. Las dendritas orientadas favorablemente se desarrollan en granos columnares. Cada grano columnar originado por nucleación heterogénea puede contener muchas dendritas primarias.

Zona central equiaxial

El líquido del centro del lingote puede llegar a subenfriarse tanto por efecto térmico como constitucional dando lugar a una zona central de cristales dendríticos equiaxiales. Los metales puros no suelen presentar zona central. Existen varios mecanismos que intentan explicar la formación de esta zona equiaxial central en aleaciones. El primero supone que algunos cristales formados en la superficie fría del molde se funden parcialmente, se separan y por convección llegan a la zona central del lingote, y el segundo que los brazos secundarios de las dendritas pueden llegar a fundir debido a que al difundirse el calor latente de la solidificación, se puede acumular en el lateral de la dendrita que avanza, provocando la fusión parcial de la base del brazo dendrítico y la posibilidad de que se separen.

Podemos entonces justificar los dos tipos de subenfriamiento que se producen en la solidificación de las aleaciones subenfriamiento térmico y constitucional. Las dos primeras zonas se forman de manera análoga a la de los metales puros. El líquido se subenfria debido a que el molde retira calor rápidamente, por lo que se produce el subenfriamiento térmico. La figura 39 muestra como se produce el subenfriamiento constitucional. Inicialmente una vez formada la zona fría, figura 39 A, se producen a ambos lados del molde, dos zonas de subenfriamiento constitucional delante de la interfase S/L. A medida que avanza la zona columnar en el centro del lingote se juntan las dos zonas de subenfriamiento provocando que la temperatura real del líquido, sea bastante inferior a la de solidificación, lo que provoca un gran subenfriamiento y se favorece de nuevo la nucleación formando una zona central equiaxial.

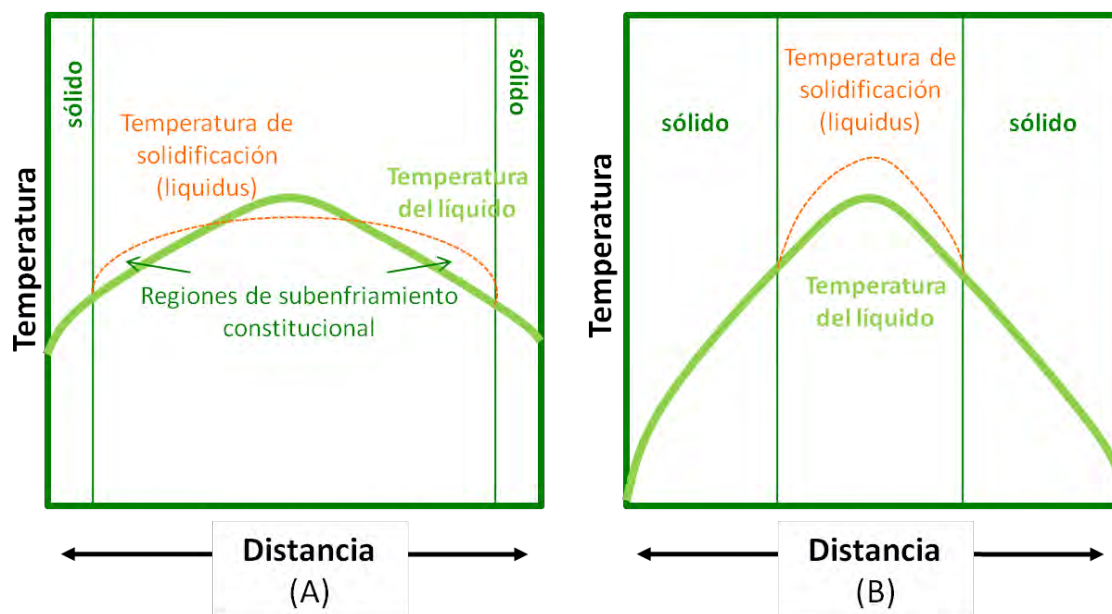


Figura 39. Desarrollo de la región subenfriada constitucionalmente en el centro de un lingote de aleación que produce una zona equiaxial central.

En consecuencia, por subenfriamiento constitucional se forma una zona equiaxial central. El subenfriamiento es tan elevado en el centro del lingote por solapamiento de las dos zonas de subenfriamiento constitucional que da lugar a la nucleación y crecimiento de nuevos cristales equiaxiales.

En la figura 40 podemos ver tres ejemplos de estructuras de solidificación de lingotes. En la primera la zona equiaxial es estrecha, figura 40 A la zona columnar también estrecha y la zona equiaxial central grande. Por el contrario en la figura 40 B, la zona columnar es grande y la zona equiaxial central es estrecha. En la última imagen figura 40 C apenas hay zona fría, la zona columnar es muy estrecha y la zona equiaxial central es muy grande.

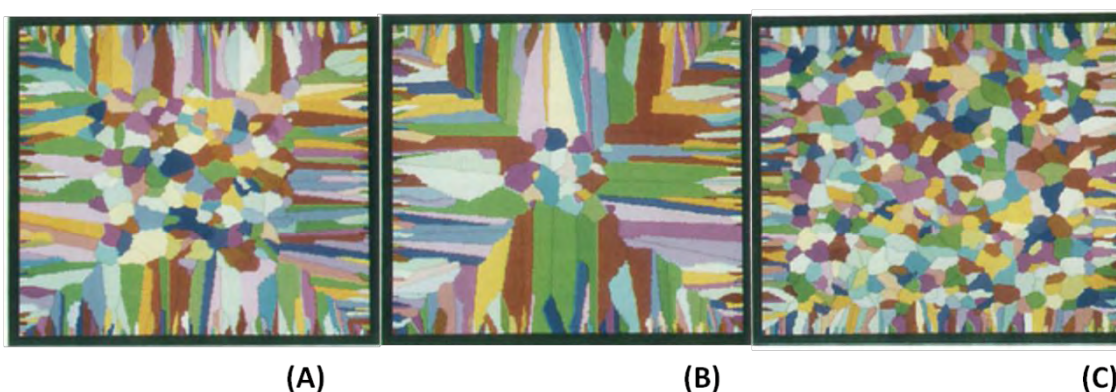


Figura 40. Estructuras de solidificación de lingotes. A) Zona equiaxial estrecha, zona columnar estrecha y la zona equiaxial central grande. B) Zona columnar grande y zona equiaxial central estrecha. C) Zona columnar muy estrecha y zona equiaxial central muy grande.

Efecto de la contracción

La mayoría de los metales contraen al solidificar. En las aleaciones con estrecho margen de solidificación la zona pastosa es estrecha lo que da lugar a una cavidad central en el lingote, ya que ésta es la última zona en solidificar. Cuando la aleación tiene un amplio margen de solidificación, la zona pastosa puede ocupar todo el lingote y no se forma una cavidad central. En este caso, el líquido remanente que rodea a las dendritas no puede fluir hacia el centro, y la contracción se produce en los espacios interdendríticos produciéndose pequeños huecos o poros, que posteriormente pueden eliminarse por conformación plástica, figura 41 A.

Segregación en lingotes y fundiciones

En un líquido metálico existen una serie de elementos que vamos a enumerar para analizar la influencia que pueden tener en la microestructura final del lingote. El primero de ellos es el soluto añadido, además existen elementos impureza, solutos procedentes de los minerales a partir de los cuales se obtiene el metal, restos de revestimientos del tabique refractario del horno, gases y por último inoculantes

añadidos para favorecer una determinada microestructura en el lingote que actúan, todos ellos, como centros de nucleación heterogénea proporcionando un tamaño de grano fino.

En los lingotes se pueden dar tres tipos de segregación: macrosegregación, microsegregación y segregación inversa.

Macrosegregación

Se refiere a los cambios de composición a lo largo de toda la pieza. Como hemos comentado, los lingotes tienen un tamaño apreciable, la macrosegregación puede conducir a modificaciones importantes de la composición a lo largo del lingote, lo que haría que las piezas que se pueden obtener de ellos, tuvieran propiedades diferentes.

Hay cuatro factores importantes que pueden conducir a la macrosegregación en los lingotes: la contracción térmica debido a la solidificación y a la diferencia de temperaturas, las diferencias de densidad en el líquido interdendrítica, las diferencias de densidad entre el sólido y el líquido y por último las corrientes de convección impulsadas por la temperatura e inducidas por las diferencias de densidad del líquido.

El sólido es más denso que líquido y desciende hacia el fondo del lingote, llevando menos soluto que el líquido dando lugar a una región de segregación negativa en el fondo del lingote. En general la macrosegregación no es deseable ya que deteriora las propiedades mecánicas del material. Podemos analizar un ejemplo: en el sistema Pb–Sb presenta un eutéctico con una composición 11%Sb a 252°C. Si tenemos una aleación del 20%Sb, y como la densidad del antimonio puro es menor que la del líquido, los cristales de antimonio suben a la superficie y el eutéctico se queda en la parte inferior del lingote como se ve en la figura 41 B.

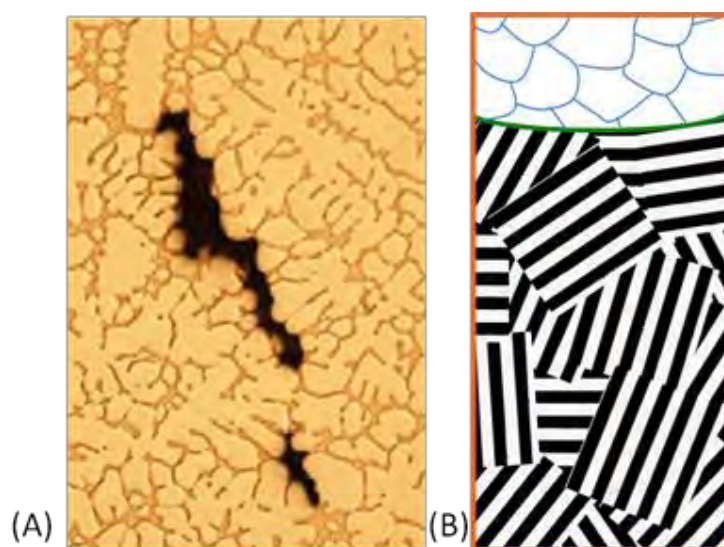


Figura 41. A) Porosidad interdendrítica en el lingote. B) Esquema de la segregación del Sb en la parte superior del lingote de una aleación Sn20% Sb.

La macrosegregación solo puede combatirse o eliminarse con un buen control del proceso de solidificación.

Microsegregación

Este efecto se refiere a la segregación que se produce en la distancia de separación de los brazos secundarios de las dendritas. Está asociada a la estructura celular debida a subenfriamiento constitucional. La segregación dendrítica de las aleaciones da lugar a brazos dendríticos con composición en soluto inferior a la del líquido, estos brazos están rodeados de un líquido que tiene una concentración de soluto elevada lo que conduce a la segregación en la que los brazos dendríticos tienen una composición variable.

Las impurezas con coeficientes de reparto menores que la unidad, son más solubles en el líquido y se segregan al final de la solidificación. La microsegregación puede mitigarse por homogeneización posterior del lingote, pero la difusión en el sólido es lenta.

Segregación inversa

La segregación dendrítica puede producir el fenómeno de segregación inversa. Entre las dendritas columnares hay líquido con elevada concentración de soluto, que debe fluir entre ellas para compensar la contracción y aumentar la concentración de soluto en otros puntos del lingote, que no es en el centro. El flujo de líquido interdendrítico se desplaza por gravedad. Como ejemplo podemos ver que en aleaciones Al/Cu, el cobre segregado en el líquido aumenta su densidad y hace se hunda. Este efecto se ve aumentado por las diferencias de temperatura que aumentan las corrientes de convección.

La succión que atrae el líquido hacia la superficie es debida a la presencia de los canales interdendríticos, a la contracción hacia el centro de la pieza y a que las paredes se separan del molde.

Porosidad

En la solidificación se produce porosidad en el lingote que es debida a dos causas básicas. La primera de ellas es por la evolución gaseosa durante la solidificación y por la contracción de volumen que acompaña a la solidificación. No consideramos la posibilidad de agrietamiento por la contracción que se produce por la diferente velocidad de solidificación de las piezas moldeadas.

La solubilidad de los gases es una función de la presión de acuerdo con la ecuación $C_g = k\sqrt{P}$. Donde C_g es la solubilidad del gas, k es una constante y P la presión del gas, siendo los gases que se disuelven normalmente diatómicos O_2 , N_2 , H_2 y cuya solubilidad es baja. Así por ejemplo en el caso de la solubilidad del H_2 en

Mg cuyo punto de fusión es 650°C tenemos la grafica de la figura 42. En ella vemos que la representación es una línea recta a las tres temperaturas representadas, por encima y por debajo de punto de fusión lo que indica que la ecuación anterior es válida tanto en magnesio líquido como sólido.

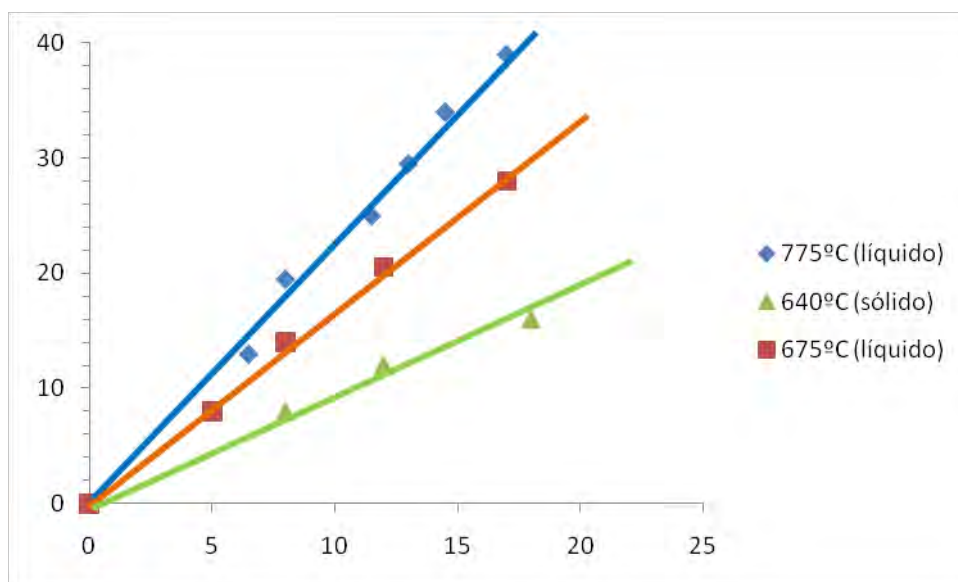


Figura 42. Solubilidad del H₂ en Mg tanto líquido como sólido en función de la presión parcial de hidrógeno.

También la solubilidad de los gases es función de la temperatura y en la mayoría de los casos es una función exponencial $C_g = B e^{-Q/RT}$, siendo Q el trabajo para introducir un mol de átomos de gas en el metal y B una constante.

En la figura 43 está representada la solubilidad del H₂ en Cu a la presión constante de 1 atmósfera, donde vemos que la solubilidad aumenta hasta 1083°, temperatura de fusión del cobre y como ésta de nuevo aumenta en la fase líquida. Durante la solidificación estos cambios se producen igual, es decir, desciende la solubilidad con la temperatura. De forma que cuando un metal solidifica disminuye mucho su capacidad para retener gases. Si el proceso de solidificación es rápido no hay tiempo para que escapen, estos solutos se segregan en el líquido de la misma forma que otros solutos. Las elevadas concentraciones de gas en zonas determinadas provocan la nucleación y crecimiento de burbujas en la interfase S/L. Estas burbujas gaseosas crecen de la misma forma que un sólido en el seno del líquido por lo que adoptan formas esféricas, llamadas sopladuras. A veces se pueden producir cavidades tubulares que se forman cuando la burbuja crece en longitud a la misma velocidad que se desplaza la interfase S/L.

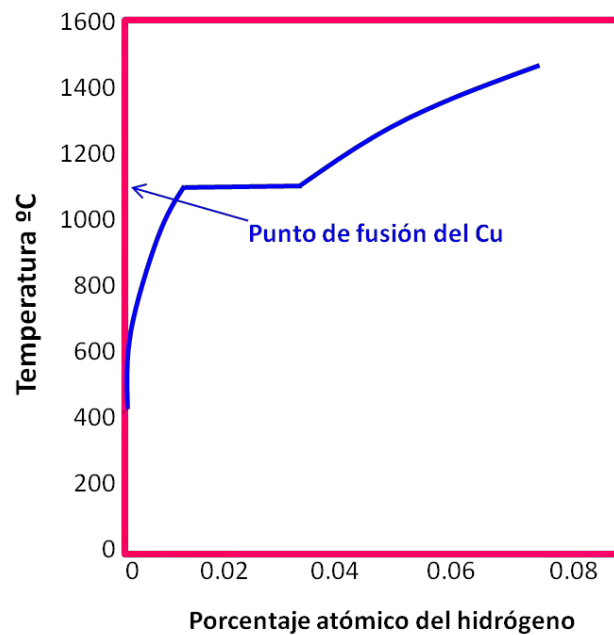


Figura 43. Solubilidad del H_2 en Cu a una atm de presión.

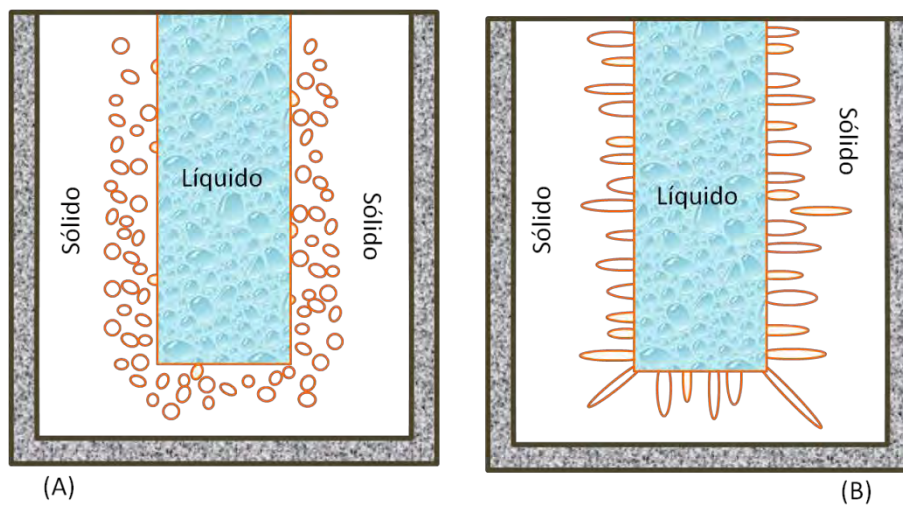


Figura 44. Dos formas de porosidad gaseosa. A) sopladuras. B) Cavidades tubulares, ambas de tamaño macroscópico en contraste con la porosidad dendrítica que es microscópica.

Si la parte superior del lingote no ha solidificado las burbujas se escapan a la atmósfera. Cuando la velocidad de crecimiento de las burbujas es baja, quedan atrapadas por el crecimiento del sólido, como se observa en la figura 44 A y se forman sopladuras. Las sopladuras pueden no ser perjudiciales si al lingote se le somete a un proceso posterior de conformación plástica. Si no se han oxidado, las cavidades se sellan y el defecto desaparece, siendo el gas absorbido por el sólido. Si por el contrario se oxidan, quedan en forma de grietas en el material. Los efectos de la formación de burbujas durante la solidificación, en la estructura metálica dependen de

varios factores como el hecho de que las burbujas quedan atrapadas y de la forma de las cavidades que las alojan. Las burbujas con velocidades de crecimiento elevadas se liberan de la intercara.

Si la velocidad de crecimiento de las burbujas es intermedia se originan cavidades tubulares en las que las burbujas crecen a la misma velocidad que se desplaza la intercara S/L y en la dirección del flujo de calor, figura 44 B. Cuando se combinan los efectos de la contracción y de la evolución del gas se produce una porosidad fina e irregular.

En resumen, las formas que adopta la porosidad pueden ser de tres tipos: la porosidad interdendrítica en la que los poros son paralelos a los brazos dendríticos con formas angulosas, poros de contracción que son finos y muy numerosos y poros más o menos esféricos que son debidos a la evolución del gas y producen cavidades grandes y menos numerosas.

SOLIDIFICACIÓN EUTÉCTICA

En la solidificación de aleaciones o mezclas de composiciones eutécticas binarias se forman dos fases sólidas cooperativamente desde la fase líquida, es decir, la fase líquida se transforma en las fases $\alpha + \beta$, $L \leftrightarrow \alpha + \beta$, a la temperatura de equilibrio T_E .

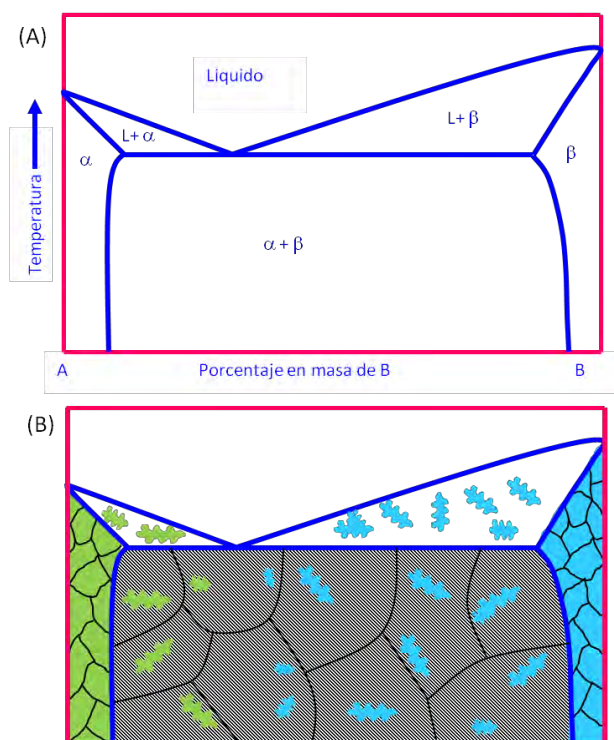


Figura 45. A) diagrama eutéctico con los campos de las fases marcados. B) Representación esquemática de las diferentes morfologías de aleaciones.

Las características de un diagrama eutéctico son dos: la primera de ellas es que exista completa miscibilidad en la fase líquida y parcial solubilidad en la fase sólida y que las líneas de solidus y liquidus tengan un coeficiente de reparto k , menor que la unidad, como se ve en la figura 45 A. La característica fundamental es la mezcla íntima de dos fases, figura 45 B, en la que se muestra tanto las fases primarias como la estructura de las dos fases del eutéctico en forma laminar. Son posibles distintas formas de solidificación eutéctica que dependen de las características individuales de cada fase (facetadas o no facetadas).

Podemos agrupar a los eutécticos en tres categorías, eutécticos no facetados-no facetados, eutécticos no facetados–facetados y eutécticos facetados–facetados. La inclusión de las fases sólidas α y β en estas categorías dependen de la interfase. El crecimiento de cada interfase dependerá de su entropía de fusión. Así en el caso de las aleaciones Cu-Ag se forman interfases no facetadas de baja entropía de fusión. En este caso será el eutéctico no facetado-no facetado.

En las aleaciones Al-Si las interfases serán no facetadas y facetadas ya que tienen respectivamente baja y alta entropía de fusión. Sería un ejemplo de los eutécticos no facetado-facetado. Para muchos compuestos intermetálicos no es fácil conocer a priori, las entropías de fusión y hay que recurrir a la observación directa pero se pueden englobar dentro de uno de los tres grupos anteriores.

Se puede también hacer otra clasificación en la que los eutécticos se denominan normales y anómalos. Las estructuras normales se producen cuando ambas fases tienen bajas entropías de fusión dando lugar a eutécticos no facetado-no facetado. Las estructuras anómalas se producen cuando una o las dos fases forman caras cristalinas, que tienen elevadas entropía de fusión. Estos eutécticos son no facetado–facetado o facetado–facetado.

En la figura 46 se muestran una serie de micrografías de microestructuras de eutécticos con distintas morfologías.

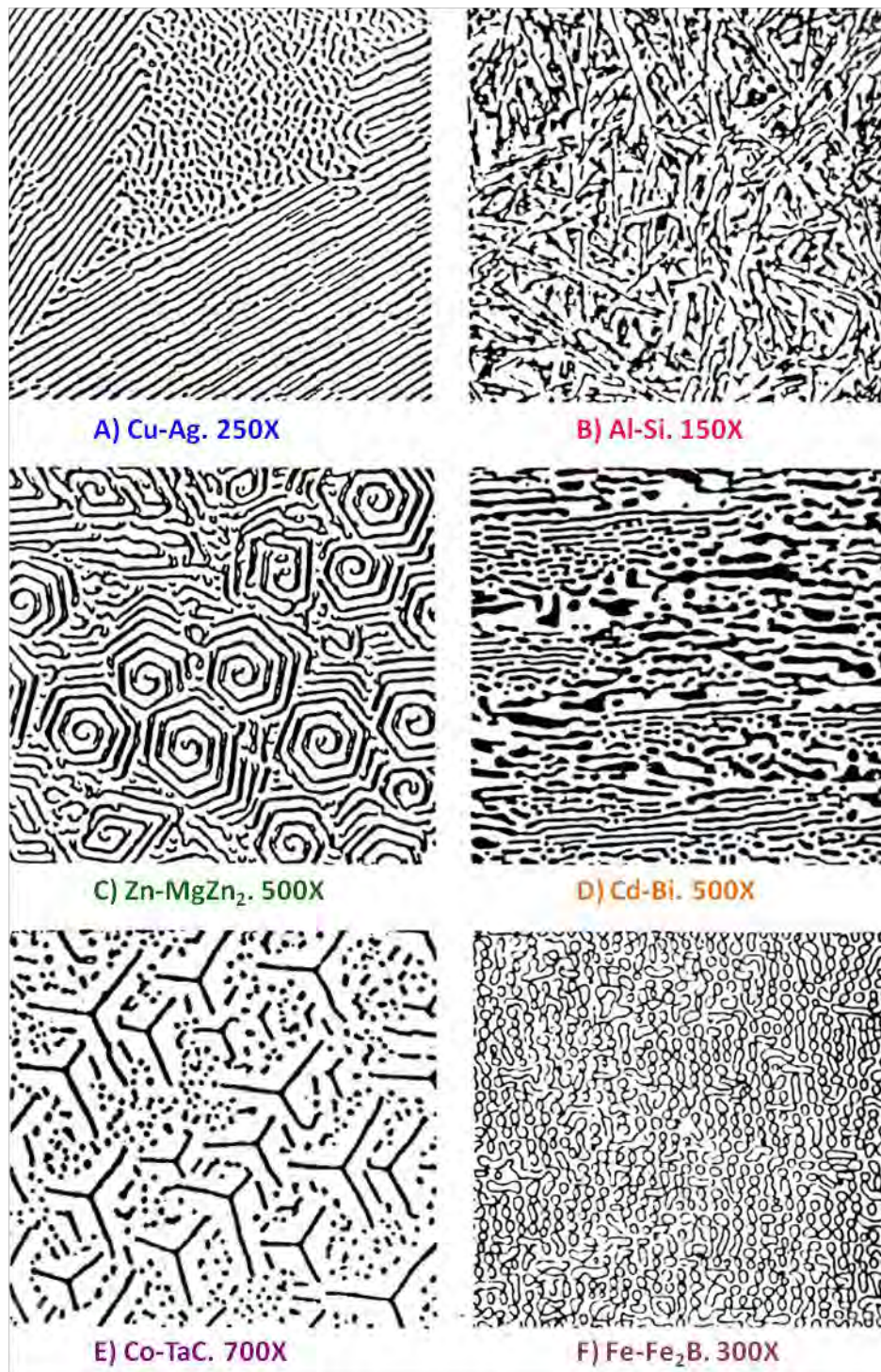


Figura 46. Microfotografías de microestructuras de eutécticos (adaptado de Chadwick G.A., 1972).

Crecimiento de eutécticos no facetados-no facetados.

En los eutécticos normales, las dos fases que crecen presentan una estructura alternada en forma de láminas, cintas, varillas o fibras de la fase minoritaria embebida en la otra fase matriz, como se observa en la figura 47. Durante la solidificación ambas fases crecen simultáneamente manteniendo una interfase S/L esencialmente plana. La interfase S/L es no facetada o rugosa y el crecimiento no está controlado por la adición de átomos en planos específicos. Las dos fases están subenfriadas y las características de crecimiento son función de la dirección y flujo de calor, de la interdifusión de los componentes y de las relaciones de orientación de ambas fases.

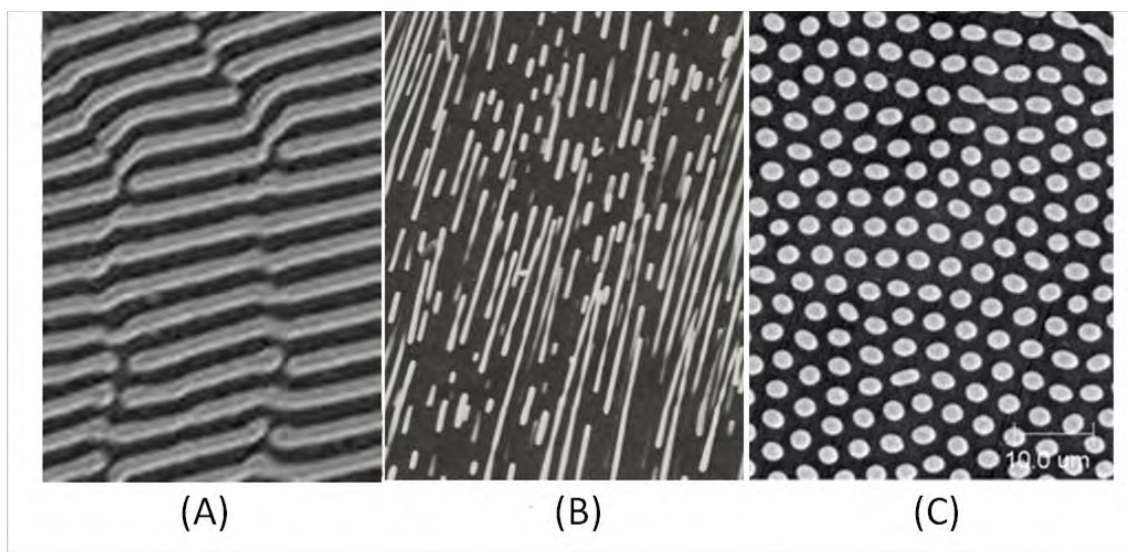


Figura 47 Microestructura típica metal-metal en sección transversal. A) Láminas Prof T W Clyne. Department of Materials Science and Metallurgy, University of Cambridge, cortesía DoITPoms). B) Cintas o listones (Tomado de Martin j.W.1976). C) Fibras o varillas (cortesía de F. Dynys)

Ejemplos con estas características los presentan las aleaciones Cu-Al y Ag-Cu, en las que el eutéctico es laminar, en las aleaciones Ag-Al el eutéctico tiene formas fibrosas y con formas de cinta lo presentan las aleaciones Al-Ni. Un caso especial es el de las aleaciones Zn-MgZn₂. Cuando esta aleación es suficientemente pura y el enfriamiento bastante rápido se forma un eutéctico metaestable entre el Zn y el ZnMg₂ antes que el estable entre el Zn y Mg₂Zn₁₁. La figura 48 muestra la morfología característica en espiral del eutéctico metaestable Zn-ZnMg₂ visto en sección transversal en condiciones de estado estacionario así como un esquema de cómo se forman las espirales.

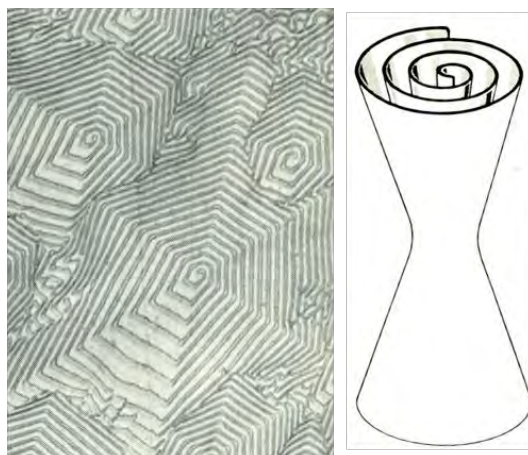


Figura 48. Microestructura del eutéctico metaestable Zn-ZnMg₂ y esquema del crecimiento en espiral (tomado de Chalmers B. 1964).

Nucleación de eutécticos laminares

La nucleación y crecimiento de eutécticos se produce a una velocidad uniforme en todas las direcciones con un frente de crecimiento esférico sin anisotropía en su crecimiento. El nódulo del eutéctico laminar consiste en láminas de las dos fases colocadas radialmente a partir del centro. En la figura 49 se muestra como a partir de un núcleo inicial, se produce el desarrollo radial de las dos fases del eutéctico. En una aleación Al-Cu eutéctica, primero nuclea el Al y sobre él se forma un fino halo de CuAl₂ a partir del cual radialmente crece el eutéctico. Las dos fases no nuclean independientes si no que provienen de un crecimiento sencillo que se ramifica, sin necesidad de posterior nucleación.

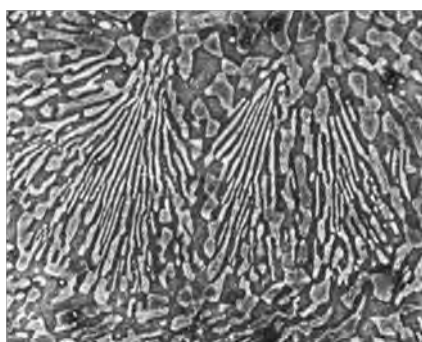


Figura 49. Sección de un diámetro en una aleación eutéctica Al-CuAl₂ mostrando como de un nódulo de una de las fases salen las dos fases del eutéctico de forma radial.

Podemos representar de forma esquemática, como a partir de un pequeño núcleo más o menos esférico de una de las fases, la α , se produce sobre él la nucleación heterogénea de la fase β y la posterior multiplicación de las láminas, figura 50 A y B formando un nódulo eutéctico. Una vez formadas las primeras láminas el

crecimiento de la fase β se produce por el mecanismo de puenteo y ramificado de ambas fases, figura 50 C, dando lugar al crecimiento con un frente esférico sin necesidad de que produzcan nuevas nucleaciones. En la figura 50 D se muestra la definición del espaciado interláminar λ como la distancia entre dos láminas contiguas o bien entre la mitad de dos láminas de la misma fase. Por último se muestra la forma del crecimiento unidireccional de un grano de eutéctico, figura 50 E, en la que se aprecia las láminas de ambas fases. He de hacer notar que las fases de un eutéctico, no tienen porque ocupar el mismo volumen ya que su relación está indicada por la regla de la palanca.

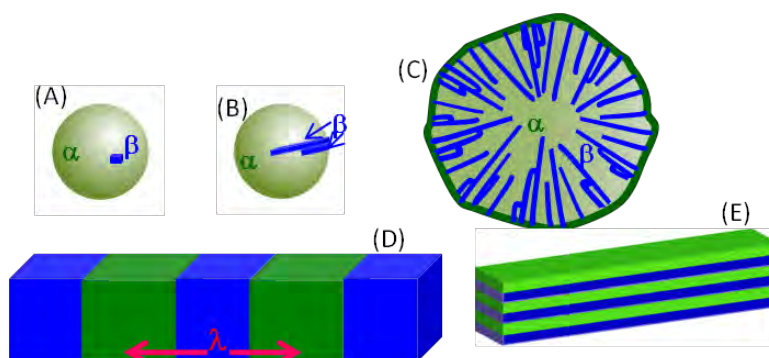


Figura 50. Representación esquemática de la nucleación y multiplicación de las láminas en un nódulo eutéctico. A) Núcleo primario de fase α y nucleación heterogénea de la fase β . B) Crecimiento de la fase β por puenteo y ramificado de ambas fases. C) Crecimiento con un frente esférico que da lugar a la multiplicación de las láminas. D) Definición de λ . E) Crecimiento unidireccional de un grano de eutéctico.

En la figura 51 se muestra la microestructura de una aleación eutéctica en la que se observan los granos orientados en la dirección de la solidificación y como dentro de ellos están las colonias eutécticas con orientaciones distintas.

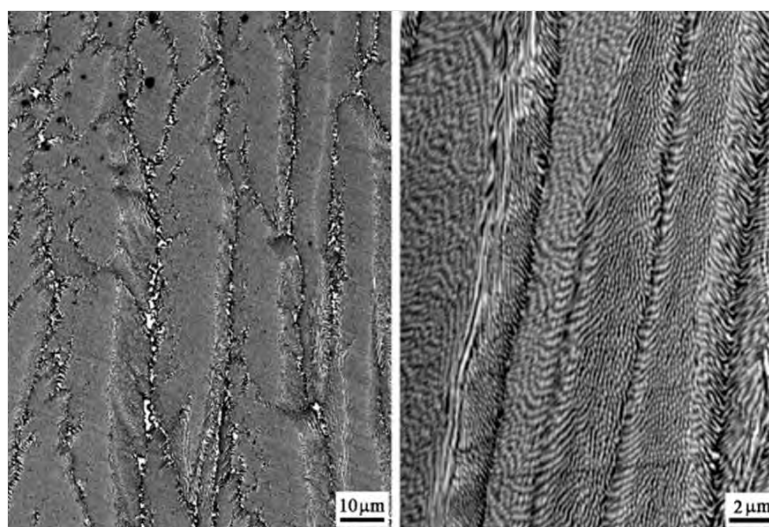


Figura 51 Microestructura eutéctica de una aleación Cu-Ag.

Crecimiento de eutécticos laminares

Vamos a explicar el crecimiento de un eutéctico laminar utilizando el esquema de la figura 52 en el que las fases son α y β y los componentes A y B. Al solidificar la fase α rica en A, se produce un exceso de B delante de la interfase α/L , que difunde lateralmente por el líquido a una distancia corta hasta delante de la interfase β/L , donde se incorpora a la fase β rica en B. De la misma forma los átomos de A rechazados o segregados frente a la fase β difunden a los extremos de las láminas adyacentes de α , haciendo que crezcan las dos fases simultáneamente. La velocidad a que crece el eutéctico dependerá de la rapidez con que se produzcan esas difusiones, lo cual, a su vez dependerá del espaciado interláminar λ .

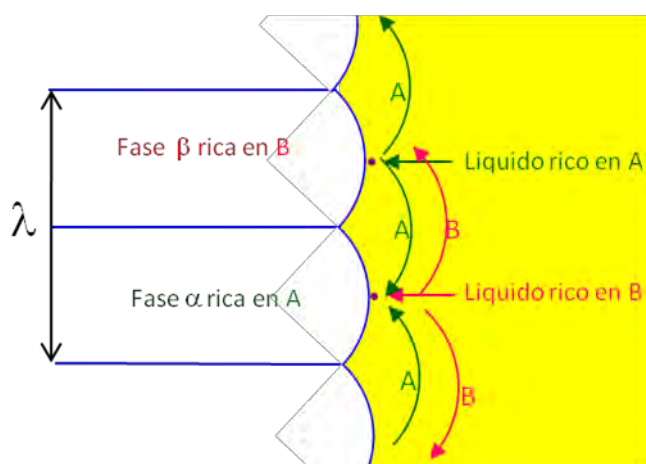


Figura 52. Interdifusión en el líquido en el frente de solidificación.

Si el espaciado interláminar, λ es pequeño el crecimiento será rápido. Sin embargo hay un límite inferior para λ determinado por la necesidad de proporcionar la energía interfacial a la interfase α/β , $\gamma_{\alpha\beta}$. Para un espaciado λ hay un total de $2/\lambda$ m² de interfase α/β por m³ de eutéctico. Si sabemos la energía asociada a la interfase, podremos calcular la energía libre de Gibbs.

La variación de energía libre ΔG asociada a la solidificación de un mol de líquido, con un espaciado interláminar λ , será:

$$\Delta G_{(\lambda)} = -\Delta G_{(\infty)} + \frac{2\gamma_{\alpha\beta}V_m}{\lambda}$$

Donde V_m es el volumen molar del eutéctico y $\Delta G_{(\infty)}$ es la disminución de energía libre para valores muy grandes de λ . Puesto que la solidificación no tendrá lugar si la $\Delta G_{(\lambda)}$ es mayor que cero, $\Delta G_{(\infty)}$ deberá ser suficientemente grande para compensar el valor del término de energía interfacial, es decir la interfase eutéctico/líquido debe subenfriarse por debajo de la temperatura de equilibrio del eutéctico T_E .

Si el subenfriamiento total es ΔT se puede demostrar que $\Delta G_{(\infty)}$ viene dado aproximadamente por $\Delta G_{(\infty)} = \frac{\Delta H \cdot \Delta T_0}{T_E}$, por lo que el espaciado mínimo posible (λ^*) se obtiene utilizando la relación $\Delta G_{(\lambda^*)}$ e igualándola a cero. Tendremos $\Delta G_{(\infty)} = \frac{2\gamma_{\alpha\beta} V_m}{\lambda^*}$ y $\lambda^* = \frac{2\gamma_{\alpha\beta} \cdot T_E \cdot V_m}{\Delta H \cdot \Delta T_0}$

Cuando el eutéctico tiene este espaciado, la energía libre del líquido G_L es igual a la del eutéctico sólido, $G_{\text{eutéctico(sólido)}}$ es decir, las tres fases están en equilibrio. Esto es así porque la interfase α/β eleva las energías libres de α y β desde $G^\alpha(\infty)$ y $G^\beta(\infty)$ hasta $G^\alpha(\lambda^*)$ y $G^\beta(\lambda^*)$, como se muestra en la figura 53.

La causa de esta elevación de la energía libre está en la curvatura de las interfases $\alpha/\text{líquido}$ y $\beta/\text{líquido}$ y que tienen su origen en la necesidad de equilibrar las tensiones interfaciales en el punto triple $\alpha/\beta/L$. Así si el espaciado es infinito tendríamos la menor contribución de la tensión superficial a la energía libre, por lo que las curvas de las fases α y β se sitúan a menores valores de energía libre. Al aumentar el espaciado interláminar λ , hay una mayor contribución de la tensión superficial por lo que los valores de la energía libre son mayores. En cualquier caso al existir una interfase, S/L habrá una contribución de la tensión superficial a la energía libre que se pone en juego, siendo esta diferencia $\Delta G_{(\infty)}$.

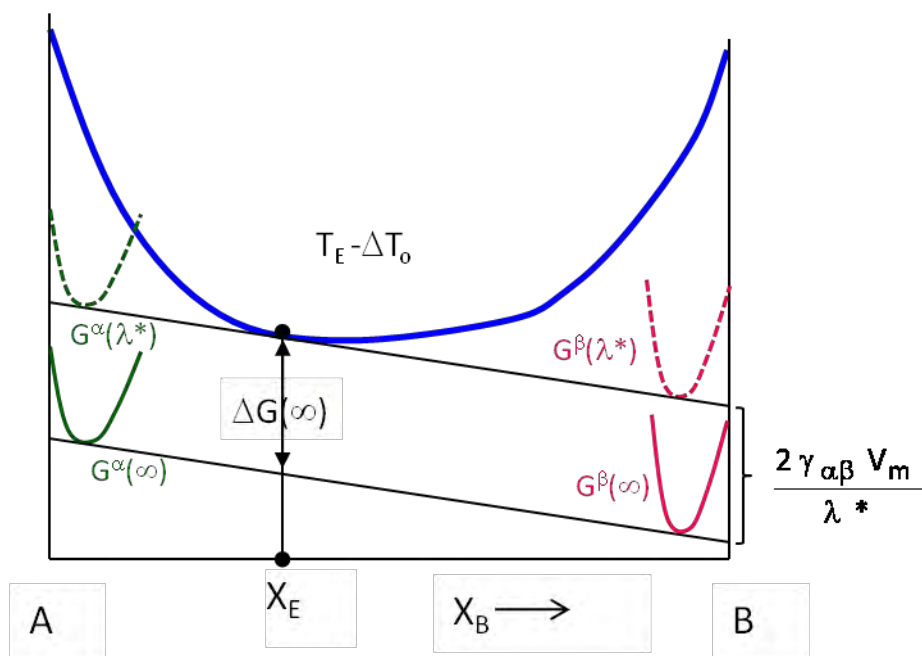


Figura 53. Diagrama de energía libre molar a la temperatura ΔT_0 por debajo de la temperatura eutéctica, para el caso de $\lambda = \lambda^*$.

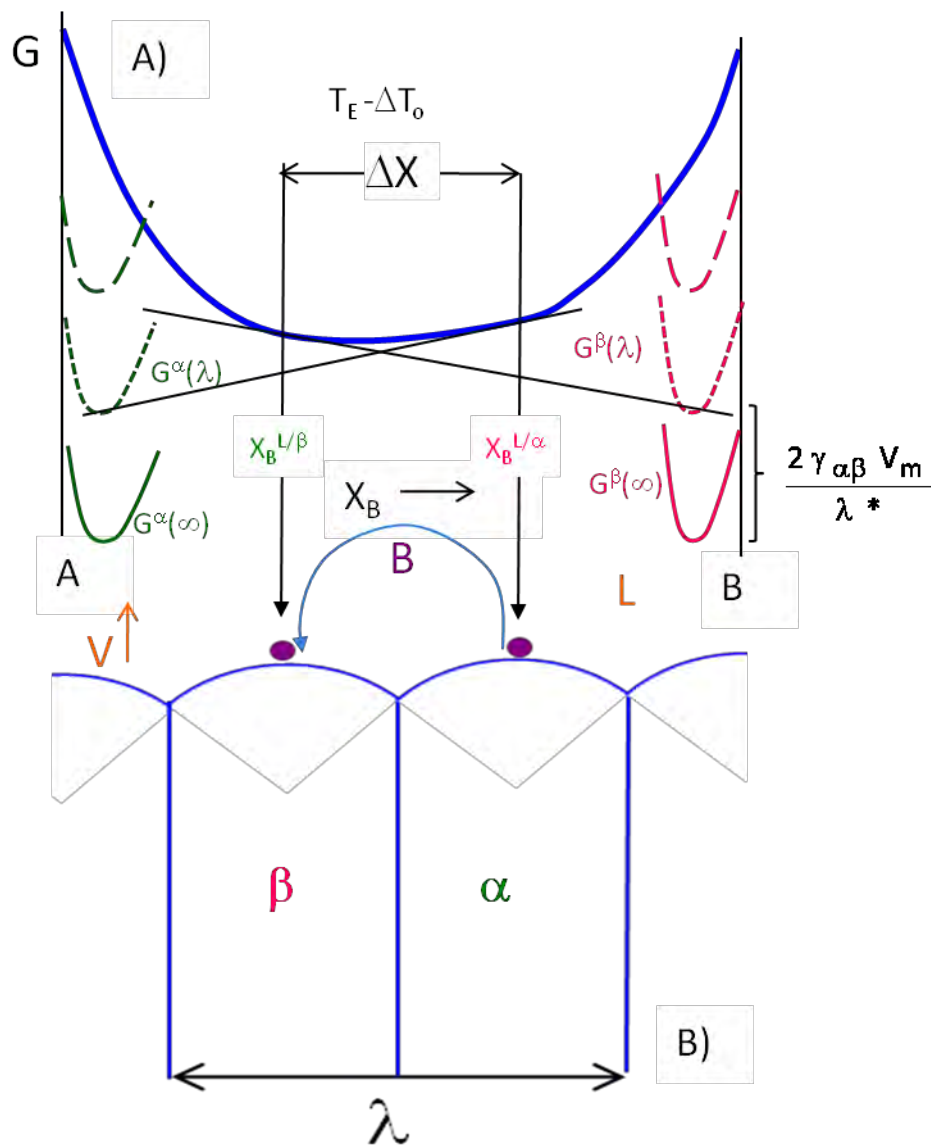


Figura 54. A) Diagrama de energía libre molar a $(T_E - \Delta T_0)$ para el caso que $\lambda^* < \lambda < \infty$, mostrando la diferencia de composición que permite la difusión a través del líquido (ΔX). B) Modelo utilizado para calcular la velocidad de crecimiento.

El aumento de la energía libre de cada fase será diferente para cada una de ellas, pero en los casos más sencillos se demuestra que, para ambas, es $2 \gamma_{\alpha\beta} V_m / \lambda$. Para que se pueda producir el avance del proceso de solidificación eutéctica, deberá haber un flujo de átomos entre los extremos de las láminas de las fases α y β y ello requiere una diferencia finita en su composición ΔX . La diferencia de composición se establece porque la concentración del componente B en el punto marcado en la figura delante de la fase α es mayor que frente a la fase β , dado por los diferentes puntos de tangencia de las fases α y β con la fase líquida, como se ve en la figura 54 A.

Los átomos de B rechazados (segregados) al formarse la fase α tienen que difundir hacia los extremos de las láminas donde se está formando β . Si el espaciado interláminar λ es el λ^* (figura 53) en el que las tres fases están en equilibrio, el crecimiento sería infinitamente lento porque el líquido en contacto con ambas fases tendría la misma composición, la del eutéctico X_E . Si por el contrario λ es mayor que λ^* habría menos energía retenida en las interfases y G^α y G^β serían menores. En este caso se establece un equilibrio local del líquido con la fase α cuya composición sería $X_B^{L/\alpha}$ que es más rico en B que el líquido en equilibrio local con la fase β $X_B^{L/\beta}$, figura 54 B.

Si las interfases α/L y β/L fuesen muy móviles el crecimiento estaría controlado por la difusión en cuyo caso la velocidad (v) de crecimiento eutéctico, sería proporcional al flujo de soluto a través del líquido. Se puede demostrar que la velocidad de avance del eutéctico es $v = K_1 D \frac{\Delta X}{\lambda}$ y que la sobresaturación es

$\Delta X = X_B^{L/\alpha} - X_B^{L/\beta}$. K_1 es una constante de proporcionalidad y la sobresaturación ΔX dependerá del espaciado interláminar λ ya que cuando λ es igual a λ^* , no hay sobresaturación y ΔX es 0, y al crecer λ , ΔX tenderá a un valor máximo ΔX_0 que puede obtenerse extrapolando las líneas liquidus en el diagrama de equilibrio ($\lambda = \infty$), figura 55. Por tanto la diferencia de composición en el líquido la podemos expresar como

$$\Delta X = \Delta X_0 \left(1 - \frac{\lambda^*}{\lambda} \right)$$

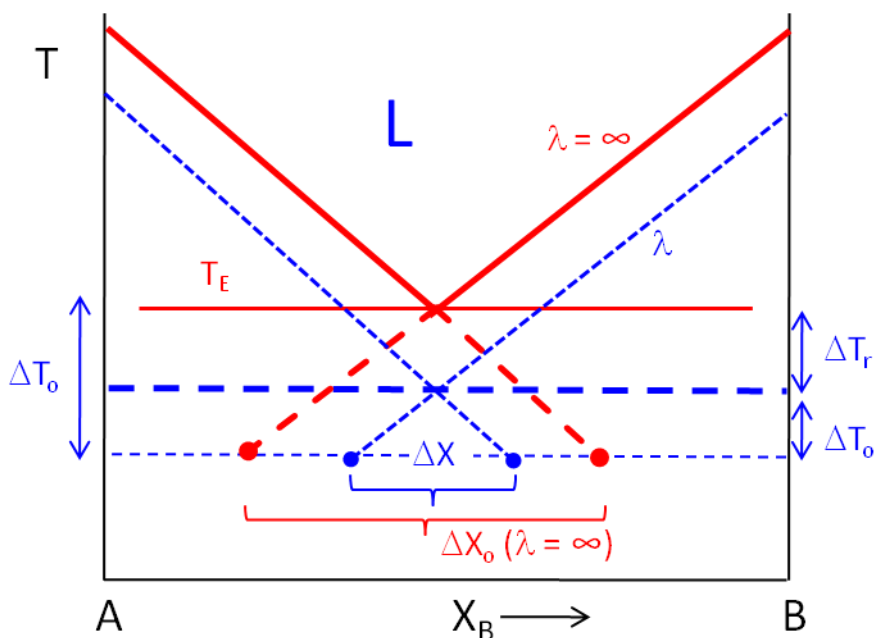


Figura 55. Diagrama de fase de un eutéctico mostrando la relación entre ΔX y ΔX_0 (Se muestra de forma exagerada para mayor claridad).

Cuando el subenfriamiento que se produce en la solidificación es pequeño, la diferencia de concentración ΔX_0 es proporcional al subenfriamiento ΔT_0 , como se ve en la figura 55. Las líneas de trazos son las líneas liquidus cuando el espaciado λ es mayor que λ^* pero menor que λ_∞ . Si combinamos las ecuaciones anteriores tendremos que la velocidad de crecimiento del eutéctico $v = K_2 \cdot D \cdot \Delta T_0 \frac{1}{\lambda} \left(1 - \frac{\lambda^*}{\lambda}\right)$, donde K_2 es otra constante. Si analizamos esta ecuación podemos establecer que variando el subenfriamiento en la interfase (ΔT_0) es posible variar tanto la velocidad V como el espaciado interláminar λ independientemente, siendo posible predecir el λ que se observará a una velocidad dada.

Cuando el espaciado λ es dos veces λ^* , la velocidad de crecimiento del eutéctico es máxima para un subenfriamiento ΔT dado o al revés el subenfriamiento requerido es un mínimo para una velocidad dada. Si asumimos que el crecimiento se produce en condiciones óptimas cuando el espaciado λ_0 es $2\lambda^*$ la velocidad de crecimiento es $v_0 = K_2 D \Delta T_0 / 2\lambda^*$. Como el subenfriamiento ΔT_0 es proporcional a $1/\lambda^*$ podemos sustituir y tendremos que $v_0 \lambda_0^2 = K_3$ y $\frac{v_0}{(\Delta T_0)} = K_4$. No hay una base física para suponer que el espaciado λ es dos veces λ^* y se pueden hacer otras suposiciones.

El subenfriamiento total (ΔT_0) tiene dos contribuciones, $\Delta T_0 = \Delta T_r + \Delta T_D$, donde ΔT_r es el subenfriamiento requerido para compensar los efectos interfaciales debidos a la curvatura de la interfase y ΔT_D el subenfriamiento requerido para dar lugar a la diferencia de composición que permita la difusión. Podemos suponer que habría un término más llamado ΔT_i debido a la barrera que supone cruzar la interfase pero es despreciable debido a la movilidad de la interfase, por lo que no se tiene en cuenta.

La figura 56 A muestra la sección transversal de unas láminas de las dos fases. La composición del líquido en contacto con la interfase y , por tanto, ΔT_D varía periódicamente con un periodo igual a λ , figura 56 B. La temperatura de solidificación de cada punto será menor que la de equilibrio eutéctica T_E y su variación es la representada en la figura 56 D. Para conseguir que la interfase sea isoterma las superficies de las láminas en contacto con el líquido deberán tener una curvatura variable para compensar las diferencias de ΔT_D . Las láminas estarán más curvadas en las posiciones próximas al límite de la intercara, figura 56 C.

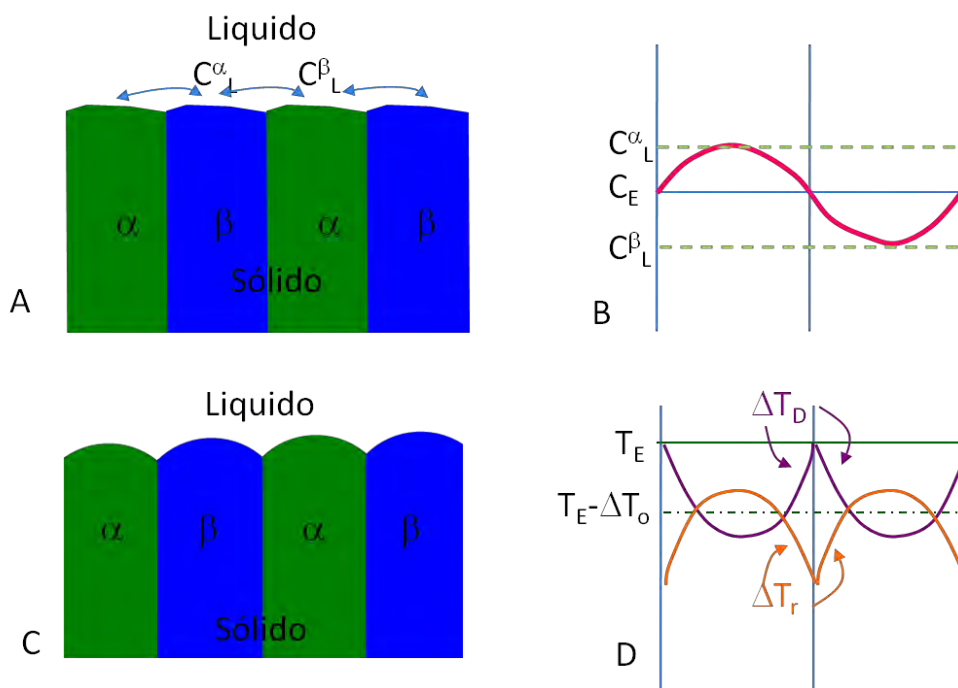


Figura 56. A) Sección transversal delante de la interfase S/L. B) Se produce la fluctuación periódica de la composición de longitud de onda λ que llega da lugar a diferencias en la temperatura de solidificación de equilibrio en el líquido. C) La interfase adopta una mayor curvatura en el límite de la intercara entre las láminas que en el centro para compensar esto y mantener la interfase isoterma. D) Variación de la temperatura de la interfase en función de la curvatura como suma de ΔT_D y ΔT_r .

No siempre la solidificación eutéctica se produce en un frente plano. Si la aleación binaria contuviese alguna impureza la interfase tiende a "romperse" y formar una estructura de morfología celular.

Efecto de las impurezas en los eutécticos metal-metal

Si las impurezas presentes tienen un coeficiente de reparto menor que 1 en ambas fases sólidas, estas segregarán la impureza al líquido y la concentración de impurezas en la interfase puede ser muy alta. Se puede producir subenfriamiento constitucional aunque el gradiente de temperaturas impuesto sea pequeño provocando que no sea estable una interfase plana y formando una estructura en colonia. En la figura 57 A se muestra una simulación del crecimiento eutéctico en colonia. En el crecimiento laminar de las interfases sólido/líquido las láminas son aproximadamente paralelas pero si la interfase es convexa como se produce en la estructura celular, hay divergencia de las láminas durante el crecimiento.

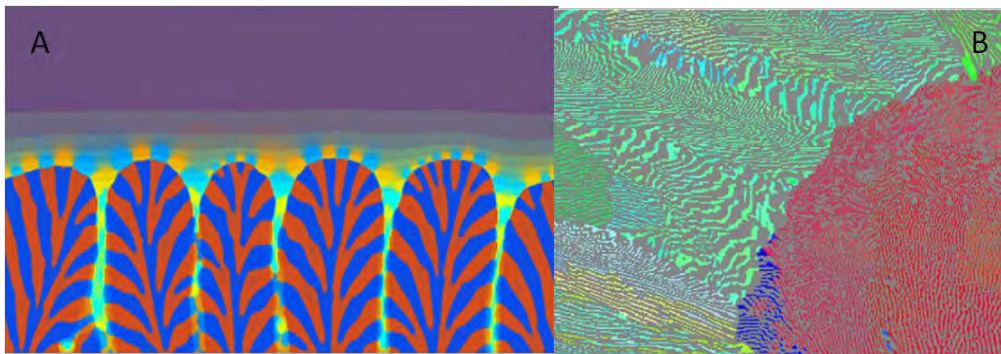


Figura 57. A) Simulación del crecimiento celular de una aleación eutéctica con una impureza. B) Imagen de una colonia eutéctica de muestra un grano con varias colonias. (cortesía M. Plapp, A. Karma).

Un hecho a destacar es que las colonias no separan granos eutécticos. Se producen cambios en la dirección de las colonias eutécticas pero en todas las colonias que se originan en un grano eutéctico la orientación cristalográfica de las fases dentro de cada colonia es aproximadamente constante, figura 57 B. Existen relaciones de orientación en las dos fases del eutéctico, pero no se ha podido comprobar si esta relación se establece en la nucleación o en el crecimiento.

La figura 58 muestra una simulación de cómo va avanzando el crecimiento de las láminas de las dos fases. La modificación del espaciado interláminar es función de la velocidad de crecimiento del eutéctico.

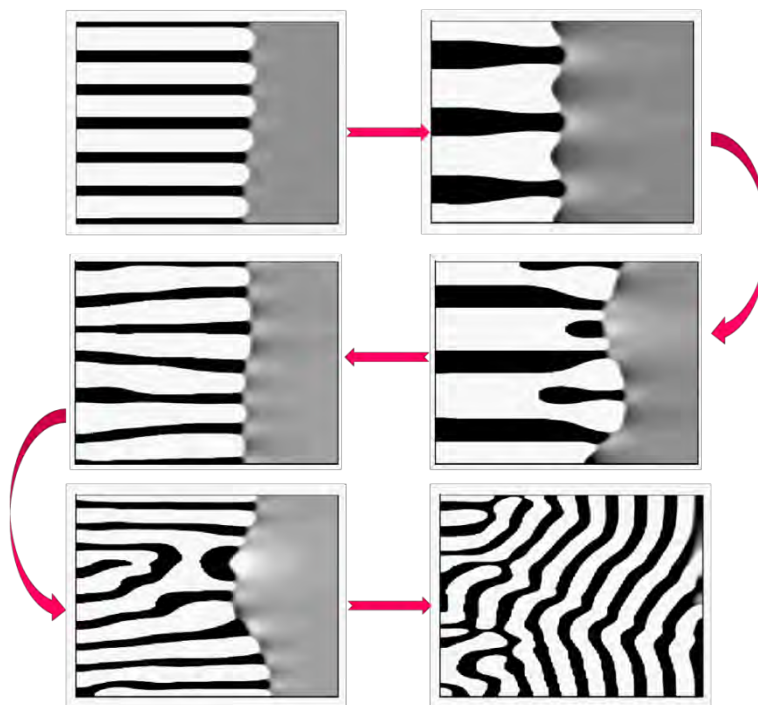


Figura 58. Simulación del crecimiento eutéctico.

Zona de crecimiento cooperativo de eutécticos

Por debajo de la temperatura de equilibrio eutéctico T_E es posible solidificar los líquidos de un amplio rango de composiciones formando sólidos con morfología eutéctica y que crecen con una intercara plana estable. Se puede trazar una región de crecimiento estable a temperatura inferior a T_E denominada zona conjunta, como la representada en la figura 59 A. Tenemos varias posibilidades. En la primera de ellas i) se traza una zona conjunta simétrica respecto a ambas fases, que más o menos representa la prolongación de las líneas de líquidus. En el caso ii) la zona conjunta está ligeramente desplazada hacia una de las fases y en el tercero iii) la zona conjunta está muy desplazada hacia la fase de mayor punto de fusión. Con estos esquemas podemos apreciar que existe una gran variedad de posibilidades de desplazamiento de las zonas conjuntas de precipitación eutéctica. Los dos casos más característicos de las zonas conjuntas están representados en la figura 59 B. Muestran que justo por debajo de la temperatura eutéctica las zonas están ensanchadas justificando el hecho de que cuando el enfriamiento es muy lento pueden formarse las dos fases simultáneamente en sistemas en los que la zona conjunta está desplazada. Vemos además que la zona de crecimiento conjunto aumenta conforme aumenta el subenfriamiento ΔT .

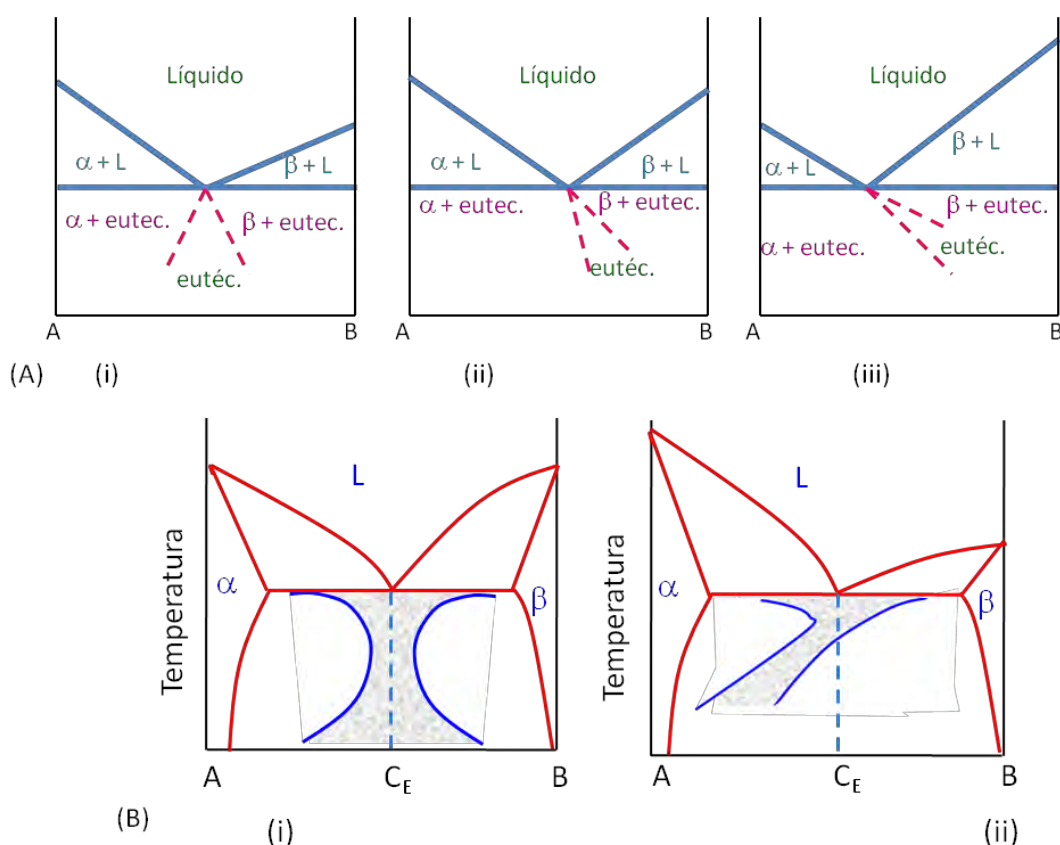


Figura 59. A) Ejemplos de los muchos posibles de la zona conjunta en aleaciones eutécticas, i) Simétrica. ii) Ligeramente desplazada. iii) Muy desplazada. B) Dos casos típicos de zonas conjuntas con el ensanchamiento debajo de T_E . i) Simétrica. ii) Desplazada hacia la fase de mayor punto de fusión.

La forma de la zona conjunta no influye sobre la morfología del eutéctico, solamente establece las características de la cinética de solidificación de las fases que lo componen. La zona crecimiento conjunto a temperaturas menores de la de equilibrio T_E es explicable en términos de la velocidad de crecimiento de las microestructuras bifásicas en relación con las velocidades de crecimiento de las fases que forman el eutéctico aisladas.

Dentro de la zona, las dos fases son capaces de crecer cooperativamente por mecanismos normales de difusión de corto alcance a una velocidad superior que la de las dos fases componentes separadamente. Si las fases primarias nucleasen en la zona conjunta, el crecimiento dendrítico libre se anula rápidamente porque el eutéctico engulle a las dendritas. Fuera de la zona conjunta crece primero una fase primaria hasta que el líquido se enriquece suficientemente en el otro componente para permitir el crecimiento eutéctico.

En sistemas donde los puntos de fusión de las fases componentes son muy diferentes, y por tanto la composición eutéctica está desplazada respecto al centro del diagrama de fases, la zona conjunta se desplaza también de la posición de simetría entorno a la composición eutéctica, figura 59 A iii y B ii.

Cuando la temperatura es menor que la de equilibrio eutéctico, T_E el subenfriamiento ΔT del líquido es relativamente mayor para la fase de temperatura de fusión más alta que para la fase de temperatura de fusión más baja y por eso la temperatura tiene mucha mayor influencia en la velocidad de crecimiento de la primera que la de la segunda. Esta diferencia en la velocidad decrecimiento produce el desplazamiento de la zona conjunta. Podemos ver un ejemplo de una aleación hipereutéctica en el caso de la aleación con zona no simétrica, figura 59 B ii. Si esta aleación se sitúa por debajo de la temperatura de solidificación eutéctica, se encuentra en una zona en la que no está favorecido el crecimiento conjunto de las dos fases. Se formara fase primaria β , y de esta forma la composición del líquido se desplaza hacia la izquierda, enriqueciéndose en A, hasta que se alcanza la zona de precipitación conjunta, y entonces se pueden formar las dos fases cooperativamente. En este caso la microestructura de la aleación tendría mayor cantidad de fase primaria que la que le correspondería y se compensaría con menor cantidad de esa fase en el eutéctico.

En aquellos sistemas eutécticos que la zona conjunta sea muy asimétrica figura 59 A iii, suele desplazarse hacia la fase de mayor temperatura de solidificación. Desde el punto de vista de la microestructura de la aleación, la zona conjunta permite explicar los halos de segunda fase alrededor de la fase primaria en aleaciones hipo e hipereutécticas. Este hecho es frecuente en aleaciones eutécticas metal-no metal.

Eutéticos facetados-no facetados

Los principios cinéticos y termodinámicos de eutéticos facetados-no facetados son iguales a los de los eutéticos metal-metal. Las únicas diferencias apreciables son su morfología y se deben a los mecanismos de crecimiento atómico diferente entre los metales y no metales. La morfología dúplex que se desarrolla depende de la anisotropía específica de crecimiento del constituyente no metálico, siendo este el factor que normalmente controla la microestructura. Las características de crecimiento de los no metales condicionan la morfología del crecimiento de estas, en aleaciones eutéticas.

Dos casos característicos son el silicio y el germanio que se forman como cristales finos en forma de cinta o cristales idiomórficos facetados. Si la aleación es eutética Me-no Me, el Si y el Ge tienden a crecer como cristales en forma de cinta o en forma de tela de araña como vemos en la figura 60 A para el caso del eutético Al-Si y el Sn-Bi en la figura 60 B. El bismuto tiende a crecer como cristales tridimensionales cuando crece a partir de sus fundidos, pero en aleaciones Pb-Bi y Sn-Bi la microestructura muestra complejas unidades de crecimiento tridimensional del eutético. La fase Bi anisótropa, controla el tipo de crecimiento.

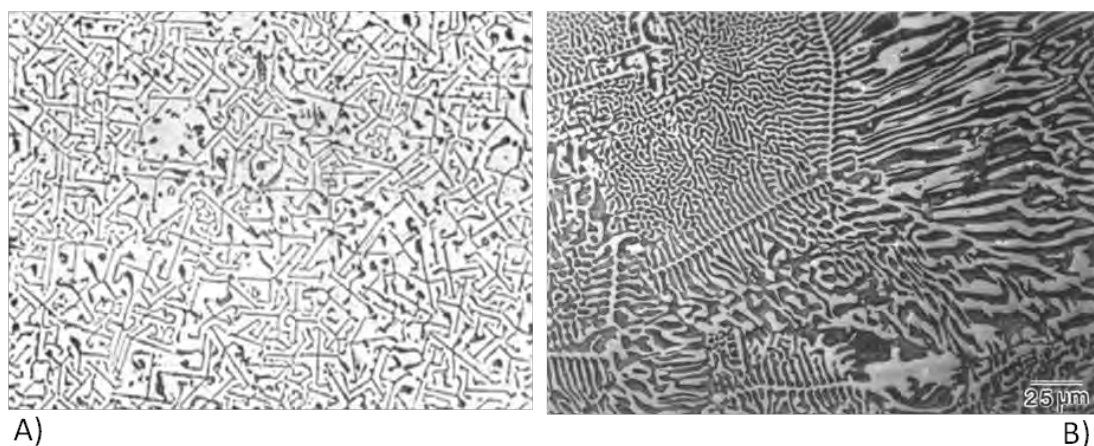


Figura 60. Microestructura de eutéticos que muestran la formación de telas de araña. A) Eutético Al-Si (cortesía Guthy H, 2002). B) Eutético Sn-43Bi (cortesía Dr. Morris).

La formación del halo alrededor de las fases primarias es muy frecuente y representa la acumulación del soluto del segundo componente en la interfase sólido/líquido debido a la incapacidad de la fase primaria para nuclear a la segunda fase del eutético (por la asimetría de la zona de precipitación cooperativa). La acumulación del soluto puede desplazar la concentración del líquido hacia la zona de crecimiento cooperativo con lo que se debe formar primero el halo de segunda fase para llevar la composición hasta la zona conjunta. En aquellos sistemas en los que se observa la presencia de halo en composiciones a un lado del eutético y la ausencia en el otro indica que la zona conjunta es asimétrica.

En la figura 61 A y B se muestra un ejemplo de una aleación Nb-Si. En el caso de que la aleación sea hipoeutéctica se forman dendritas de Nb de color claro junto con el eutéctico, donde la fase oscura es Nb₃Si. Si la aleación es hipereutéctica alrededor de los cristales primarios del compuesto Nb₃Si se forma un halo blanco de la fase Nb antes de producirse la precipitación cooperativa del eutéctico.

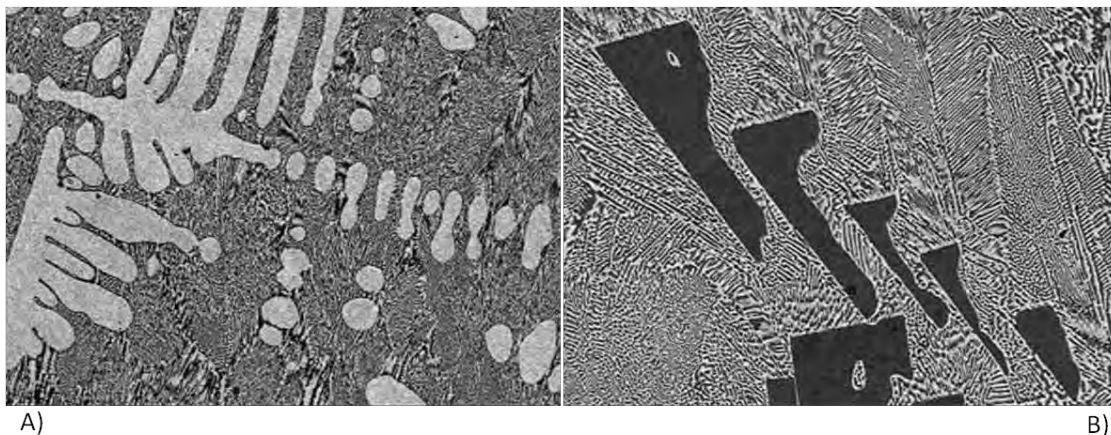


Figura 61. A) Microestructura de una aleación Nb-Si hipoeutéctica en la que alrededor de las dendritas de Nb no se forma halo. X 500. B) Microestructura de una aleación Nb-Si hipereutéctica. Halo blanco de Nb alrededor de los cristales primarios del compuesto Nb₃Si. X 1000 (cortesía J.L. Raviart ©ONERA, the French Aerospace Lab).

El proceso de nucleación en los eutécticos metal-no metal es muy similar a la nucleación de los eutécticos metal-metal. La aleación eutéctica se subenfía un poco por debajo de la temperatura de equilibrio eutéctico, T_E y un cristal primario de una de las fases crece independientemente en el líquido. La magnitud del crecimiento del cristal primario depende de la facilidad con que la segunda fase se nuclea a partir de la primera.

La segunda fase nucleará normalmente como un halo rodeando completamente los cristales primarios. Una vez que están las dos fases se produce el crecimiento conjunto de ambas. Normalmente el metal produce una interfase no facetada mientras que el no metal da lugar a interfases facetadas. Aunque el crecimiento del eutéctico se produce de una forma cooperativa, se requiere difusión cruzada a través de la interfase de las dos especies atómicas para mantener el crecimiento de las dos fases contiguas. A pesar de las consideraciones expuestas, ninguna teoría permite el análisis cualitativo de las características que van a dar lugar a las morfologías irregulares de estos eutécticos.

Los eutécticos de las aleaciones Fe-C y Al-Si son dos ejemplos típicos de gran importancia industrial por lo que vamos a ver con algún detalle las características de estas aleaciones eutécticas.

Crecimiento de aleaciones Al-Si y Fe-C

En la figura 62 se muestra el diagrama de equilibrio de las aleaciones aluminio silicio, situándose la composición del eutéctico en el 12,6 % en masa de Si. En las aleaciones eutécticas las dos fases crecen simultánea y contiguamente por procesos de crecimiento cooperativo. La interfase no ha de ser plana. La fase facetada puede adelantar a la posición media de la interfase como vimos en la figura 58. La fase Si adquiere distintas formas en función velocidad de crecimiento.

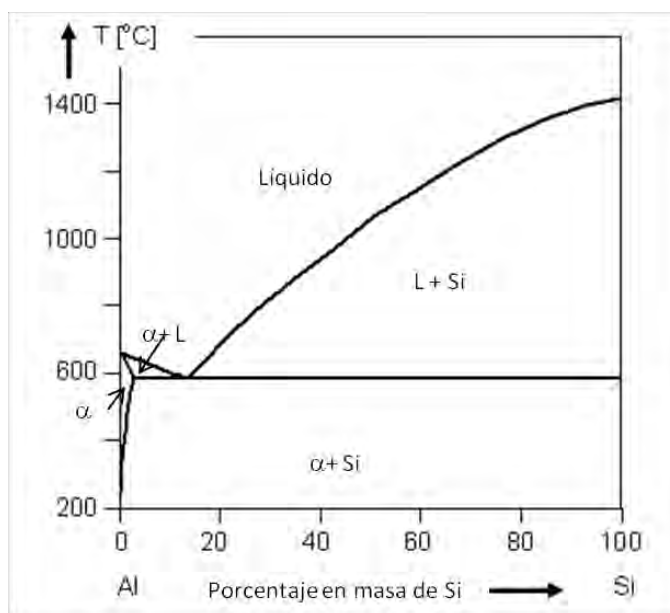


Figura 62. Diagrama de equilibrio del sistema Al-Si.

En la aleación eutéctica, moldeada en arena, se obtiene una estructura de agujas de la fase Si embebidas en una matriz de la fase α , figura 63 A, como consecuencia de una velocidad de crecimiento muy lento ($0.28\mu\text{m/s}$ y $\Delta T 3^{\circ}/\text{min}$). Sin embargo, si el enfriamiento es mucho más rápido como el enfriamiento en coquilla, el Si forma fibras ramificadas y filamentosas y la microestructura cambia completamente y a pesar de ser una aleación eutéctica se obtienen dendritas primarias de fase α como se muestra en la figura 63 B.

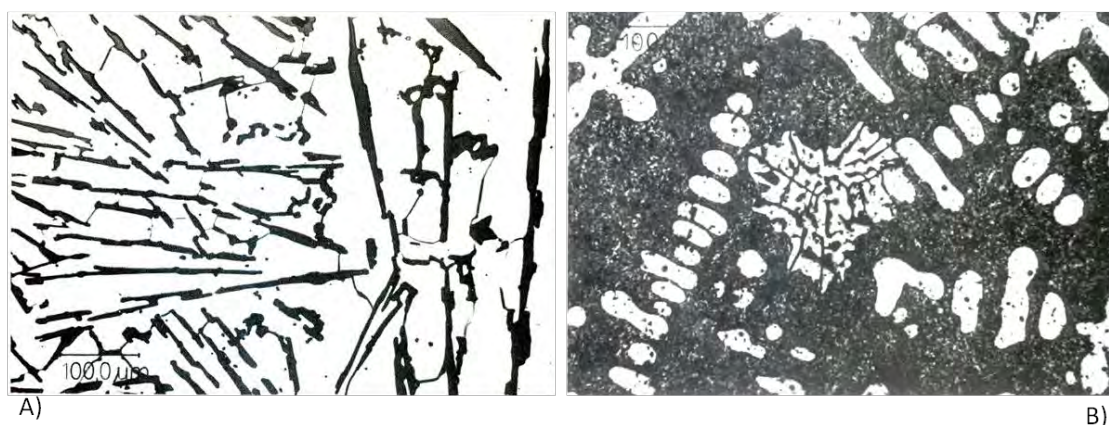


Figura 63. A) Microestructura de la aleación eutéctica Al-Si enfriada en arena. B) Microestructura de la misma aleación enfriada en coquilla.

La figura 64 A muestra la parte del diagrama de equilibrio del sistema Fe-C del eutéctico. Se observa que el eutéctico se sitúa en 4,3 % en masa de C. La aleación eutéctica está formada por dos fases austenita y Fe_3C , llamada ledeburita, figura 64 B.

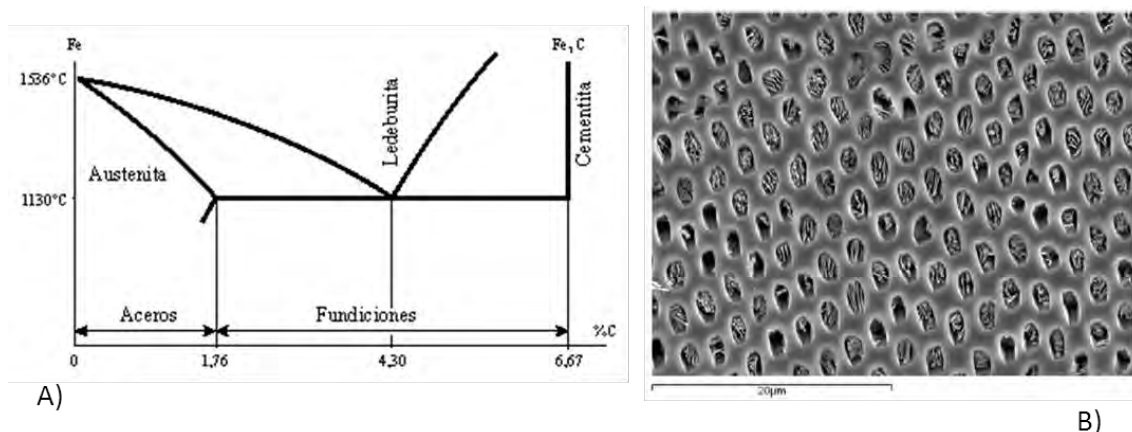


Figura 64. A) Diagrama de equilibrio sistema Fe-C mostrando el eutéctico. B) Eutéctico Austenita- Fe_3C (ledeburita).

Las fundiciones pueden ser hipo o hipereutécticas en las que la fase primaria es la austenita que solidifica en forma de dendritas (que posteriormente se transforma en perlita) o el carburo de hierro en forma de grandes agujas, que como fase primaria presenta un pronunciado carácter facetado en una matriz eutéctica. En ambos casos las fundiciones se denominan fundiciones blancas ya que la forma del carbono es el Fe_3C . En la figura 65 A se muestra la estructura de una fundición blanca hipoeutéctica y la figura 65 B la estructura de las grandes agujas primarias de Fe_3C en una matriz eutéctica, de una fundición hipereutéctica. En el detalle a mayores aumentos vemos como las dendritas de austenita se transforman en una estructura laminar de perlita, figura 65 C y D.

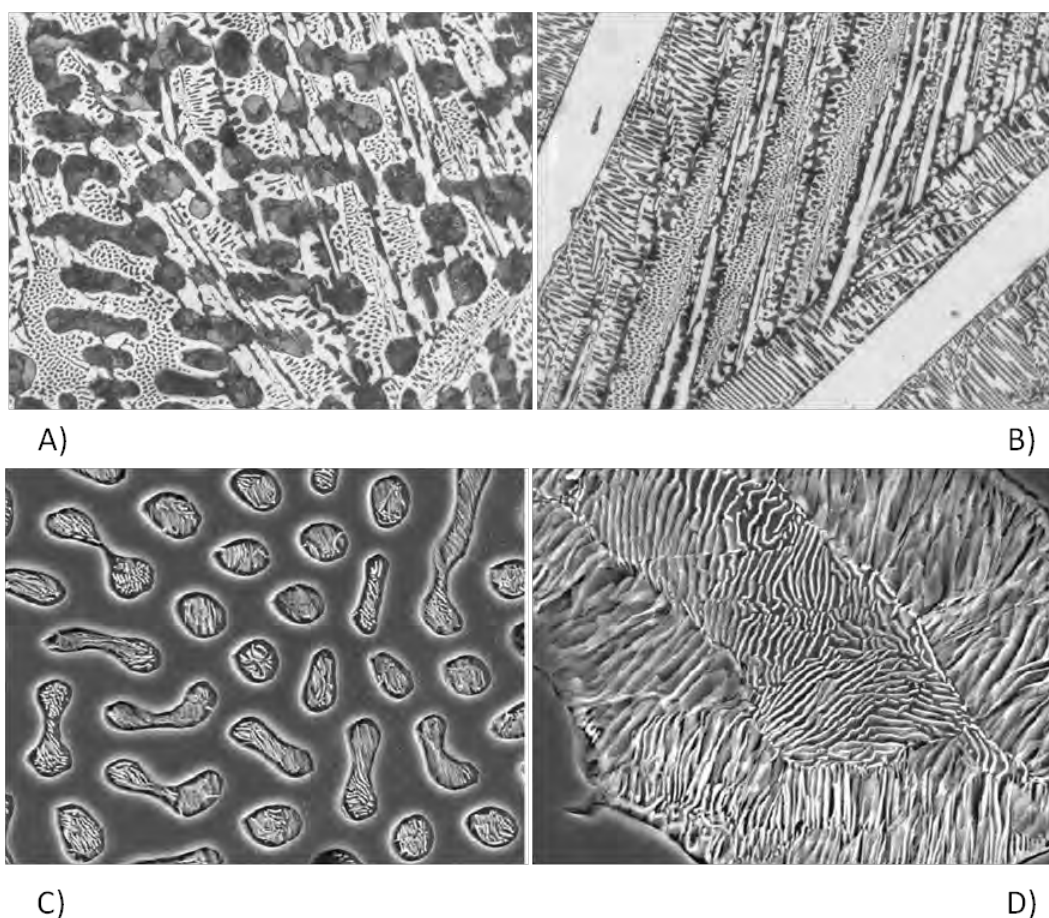


Figura 65 A) Microestructura de una fundición blanca hipoeutética. Dendritas de austenita que posteriormente durante el enfriamiento se transforma en perlita. B) Microestructura de una fundición blanca hipereutética. C) X 200 y D) X 1000. Detalle MEB a mayores aumentos de las dendritas de austenita en la fundición blanca (cortesía Criado A. 2009)

Efecto de las impurezas en los eutéticos metal-no metal

De nuevo vamos a mostrar la influencia de las impurezas en las aleaciones Fe-C y Al-Si. En ambos casos la forma facetada de la fase primaria del no metal, conduce a malas propiedades mecánicas. Por ello si se consigue modificar la microestructura se alcanzan mejoras importantes en las propiedades.

En las aleaciones Al-Si para afinar la microestructura (que se conseguía con enfriamientos muy rápidos) y mejorar la ductilidad de la aleación se añade sodio. Este elemento añadido al caldo antes de colar, reduce la temperatura del eutético y se alcanza un elevado subenfriamiento. Como consecuencia de ello, se favorece la nucleación de las fases del eutético, proceso que se conoce como modificación. En la figura 66 A se muestra una aleación eutética Al-Si a la que en la colada se ha añadido sodio. Se forman dendritas primarias de aluminio y el eutético formado por la matriz de aluminio con pequeñísimas acículas de Si. Cuando se añade sodio en exceso a la colada se produce la sobremodificación en la que aumenta el tamaño de los cristales

de Si probablemente debido a la presencia de fósforo y la interacción de este con el sodio, figura 66 B.

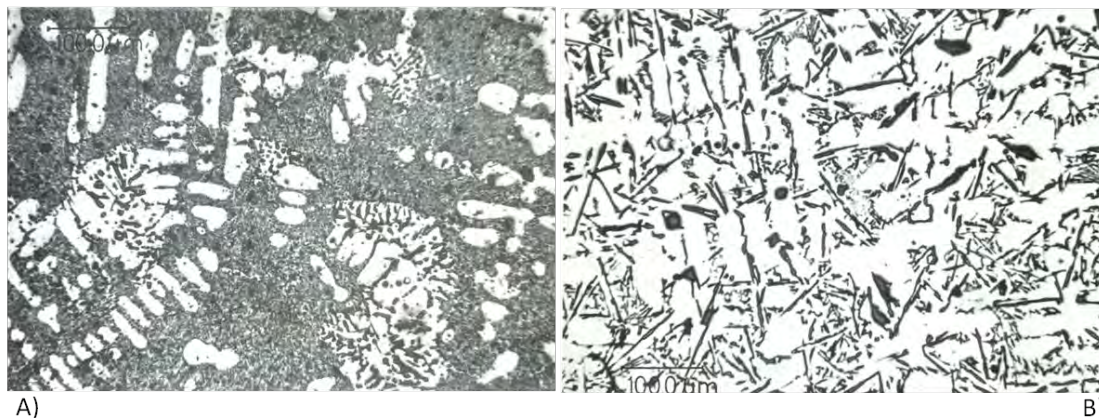


Figura 66. A) Microestructura de una aleación eutéctica Al-Si modificada con sodio. B) La misma aleación sobremodificada con sodio.

En las fundiciones de hierro se puede conseguir que en vez de las agujas primarias del carburo de hierro Fe_3C , se forme grafito. Para ello es necesario que la aleación lleve al menos un 2% de Si consiguiéndose las llamadas fundiciones grises en las que el carbono de la aleación está en forma de grafito y cuya fractura es gris. Para que se obtengan fundiciones grises, además de Si en su composición, se puede jugar con la velocidad de enfriamiento obteniéndose distintas formas del carbono.

En la figura 67 se muestra una representación esquemática de las distintas formas que puede adoptar el carbono en las fundiciones. En la figura 67 A se tiene una fundición gris con la forma más común del grafito, en forma de láminas, hojuelas, copos o escamas. En el dibujo de la figura 67 B corresponde a una fundición blanca con dendritas de austenita que en el enfriamiento se transforma en perlita (color oscuro) y el eutéctico de austenita y carburo de hierro (blanco), fundición blanca. Hay otras formas del carbono como grafito, una de ellas es como nódulos más o menos esferoidales, que da lugar a dos tipos de fundiciones grises. La fundición gris maleable figura 67 C, que se obtiene mediante tratamiento térmico de la fundición blanca y la adición de inoculantes y el segundo la fundición gris dúctil o esferoidal figura 67 D, que se obtiene mediante la adición de magnesio o cerio en la colada. El otro tipo de grafito es una forma intermedia entre nódulos y hojuelas, llamado fundición gris de grafito compacto o vermicular, figura 67 E. En todos los casos se consiguen las formas del grafito que mejoran la ductilidad.

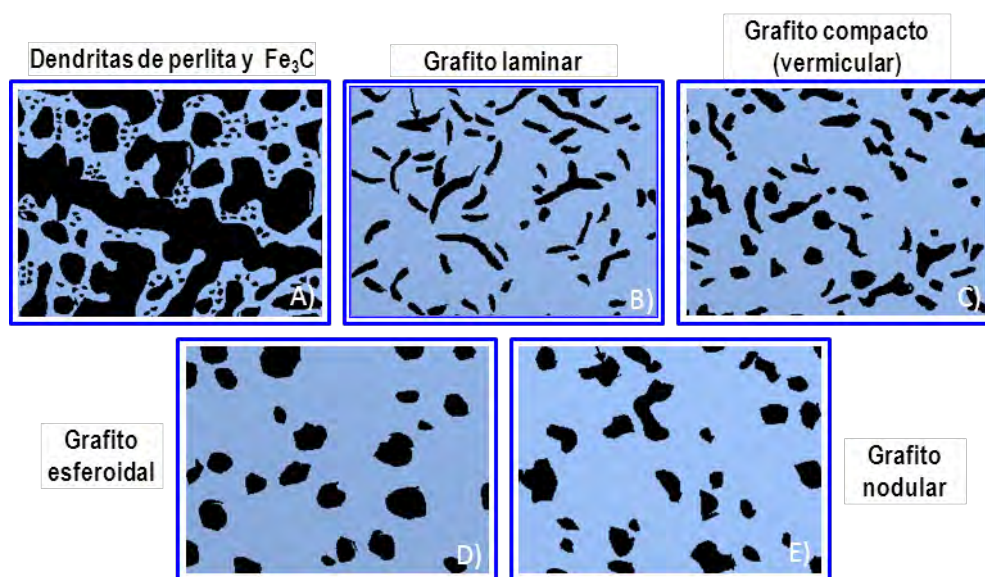


Figura 67. Esquemas de las diferentes microestructuras de fundiciones de hierro. A) Fundición gris. B) Fundición blanca. C) Fundición gris maleable. D) Fundición gris de grafito esferoidal. E) Fundición gris de grafito compacto.

En las aleaciones eutécticas del sistema Fe-C, la adición de Ce o Mg a las estas aleaciones provoca una alteración en la forma de crecimiento del grafito. En vez de láminas unidas por planos basales de la estructura hexagonal del grafito, se desarrolla una morfología nodular o esferoidal. Aumentando las velocidades de enfriamiento también se modifica la morfología del grafito. En las micrografías la figura 68 se muestran un detalle de SEM de los distintos tipos de grafito. Grafito en forma de hojuelas o láminas, figura 68 A. En la figura 68 B se observa el aspecto del grafito vermicular o en forma de estructura coralina. Por último en la figura 68 C se muestra el grafito esferoidal.

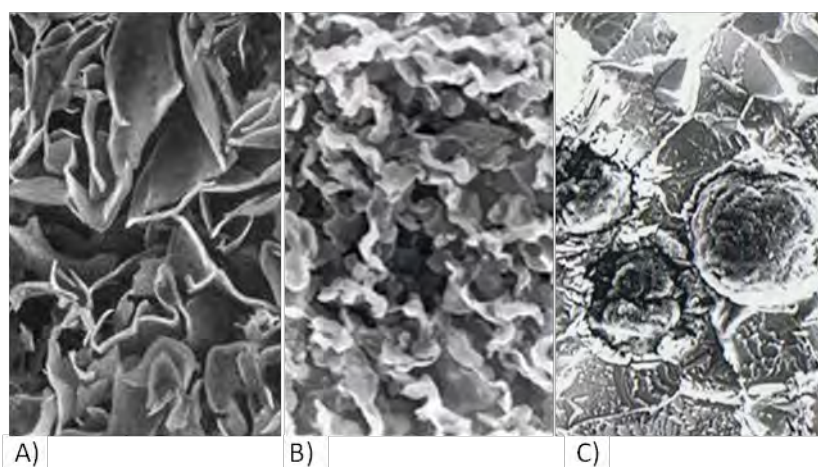


Figura 68. A) detalle de las hojuelas de grafito. B) Grafito vermicular. C) Grafito esferoidal.

En las fundiciones de hierro, como se muestra en la figura 69, el enfriamiento posterior de las aleaciones da lugar a unas reacciones que se verán posteriormente, donde aparece ferrita y perlita. En muchos casos, alrededor del grafito, 100% C, se favorece la formación de la ferrita (solución sólida α pobre en C) mostrándose como zonas blancas, figura 69 A alrededor de las hojuelas de grafito o bien un halo blanco que rodea a las esferas de grafito, figura 69 B, denominados “bull’s eye”. El diagrama de equilibrio muestra una reacción eutectoide que da lugar a perlita que forma la matriz de la aleación.

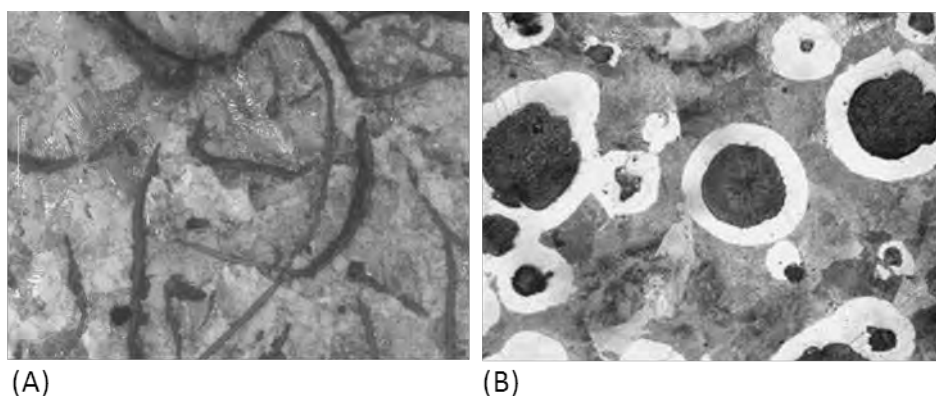


Figura 69. A) Microestructura de una fundición gris con hojuelas de grafito, ferrita y una matriz de perlita B) Microestructura de una fundición gris esferoide mostrando bull's-eye de grafito en una matriz perlítica.

Eutéticos divorciados

Los eutéticos divorciados no son una clase especial de eutéticos ya que es un tipo de microestructura que se desarrolla en aleaciones hipo o hipereutéticas cuando la fase primaria está en gran cantidad y el eutético no presenta una microestructura dúplex. En el caso de una aleación Cu-O la fase de cobre primaria se forma como dendritas. En la figura 70 se muestra el diagrama Cu-O y un detalle la zona de las aleaciones donde se sitúa el eutético. La solubilidad del oxígeno en el cobre es muy baja, 0.008% O y el eutético se sitúa en un 0.43% O. Al llegar a la temperatura eutética, se deben formar las dos fases, pero debido a las dificultades de nucleación del compuesto Cu_2O en el cobre, las dendritas primarias siguen solidificando y se forma una distribución de las partículas de Cu_2O en espacios interdendríticos. Por solidificación direccional también es posible obtener los eutéticos divorciados.

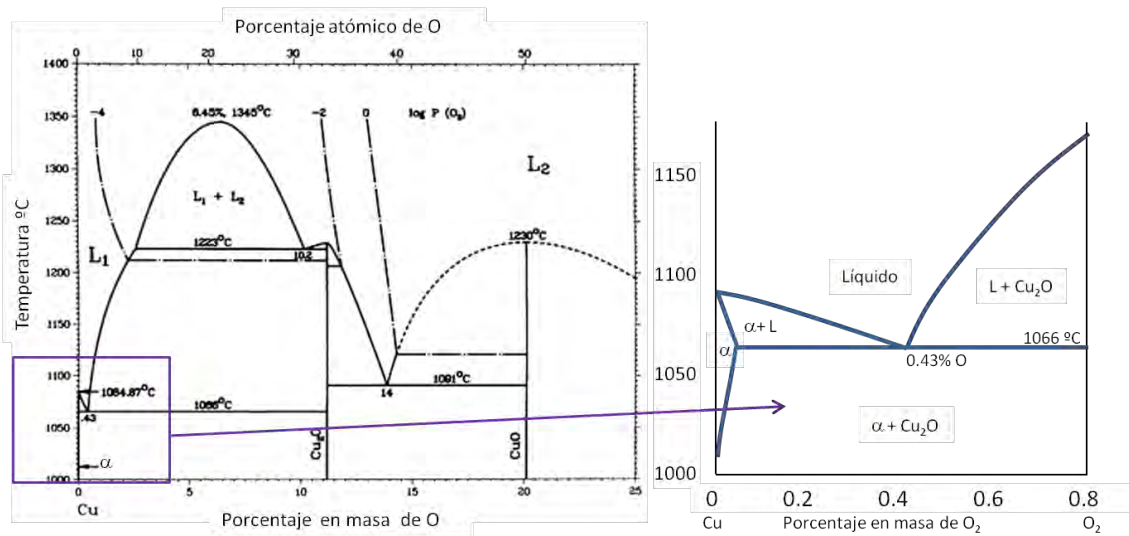


Figura 70. Diagrama de equilibrio del sistema Cu-O.

En la figura 71 se muestra la microestructura de una aleación que presenta este tipo de eutéctico como es el cobre-oxígeno. Durante el proceso de fabricación del cobre se disuelve el oxígeno en pequeñas cantidades dando lugar a un eutéctico divorciado, en el que las partículas del oxidulo están agrupadas en algunas zonas figura 71 A en una matriz de cristales de cobre. La figura 71 B muestra un detalle de las partículas de oxidulo de cobre. Sin embargo la forma que adquiere la estructura eutéctica provoca problemas tanto de soldabilidad del cobre como deterioro de las propiedades mecánicas y por ello y por la elevada porosidad que tienen estas aleaciones después de la solidificación se somete a un proceso de hechurado en caliente que da lugar a cristales de pequeño tamaño de la matriz de cobre y una distribución de las partículas del oxidulo de cobre en la dirección de hechurado, figura 71 C.

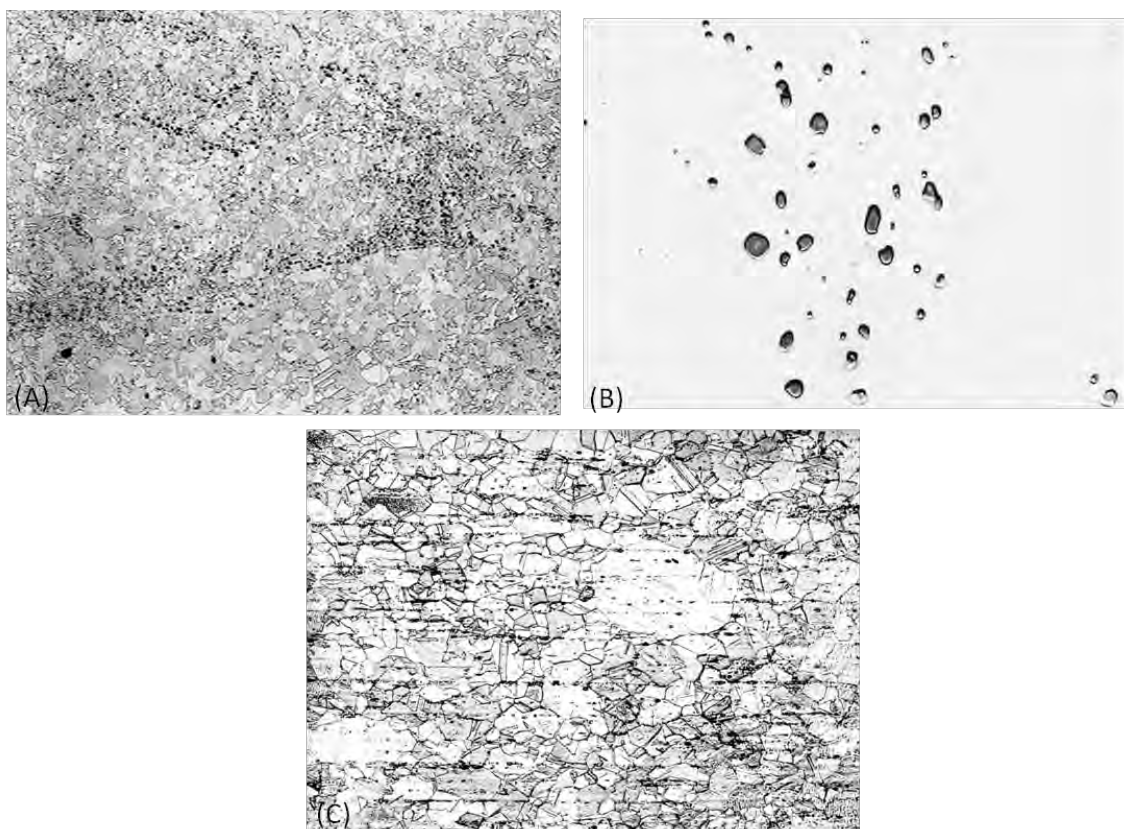


Figura 71. A) Microestructura de aleación Cu-O solidificada mostrando un eutéctico divorciado 100X. B) Detalle de las partículas de óxido de cobre. 1000X. C) Microestructura después del hecharado. 100X.

Aleaciones de composición fuera del eutéctico

Cuando la composición global de la aleación X_0 no corresponde a la composición eutéctica, X_E , como se observa en la figura 72 A, la solidificación empieza por la formación de la fase primaria en forma de dendritas de la fase α . Al engrosar las dendritas, el soluto se segrega en el líquido remanente hasta que su composición llega a la composición eutéctica solidificando el eutéctico a T_E . En condiciones de solidificación unidireccional y régimen estacionario, bajo un gradiente suave de temperatura, la temperatura de la punta de las dendritas estarán por debajo de la primera temperatura de solidificación de la aleación un valor como ΔT_d y la temperatura del frente eutéctico, a T_E , como se aprecia en la figura 72 B y C. Se produce la solidificación dendrítica con coring o microsegregación en la estructura como vemos en la figura 72 D. Controlando las condiciones de solidificación es posible que una aleación de composición no eutéctica tenga una estructura sin las dendritas primarias.

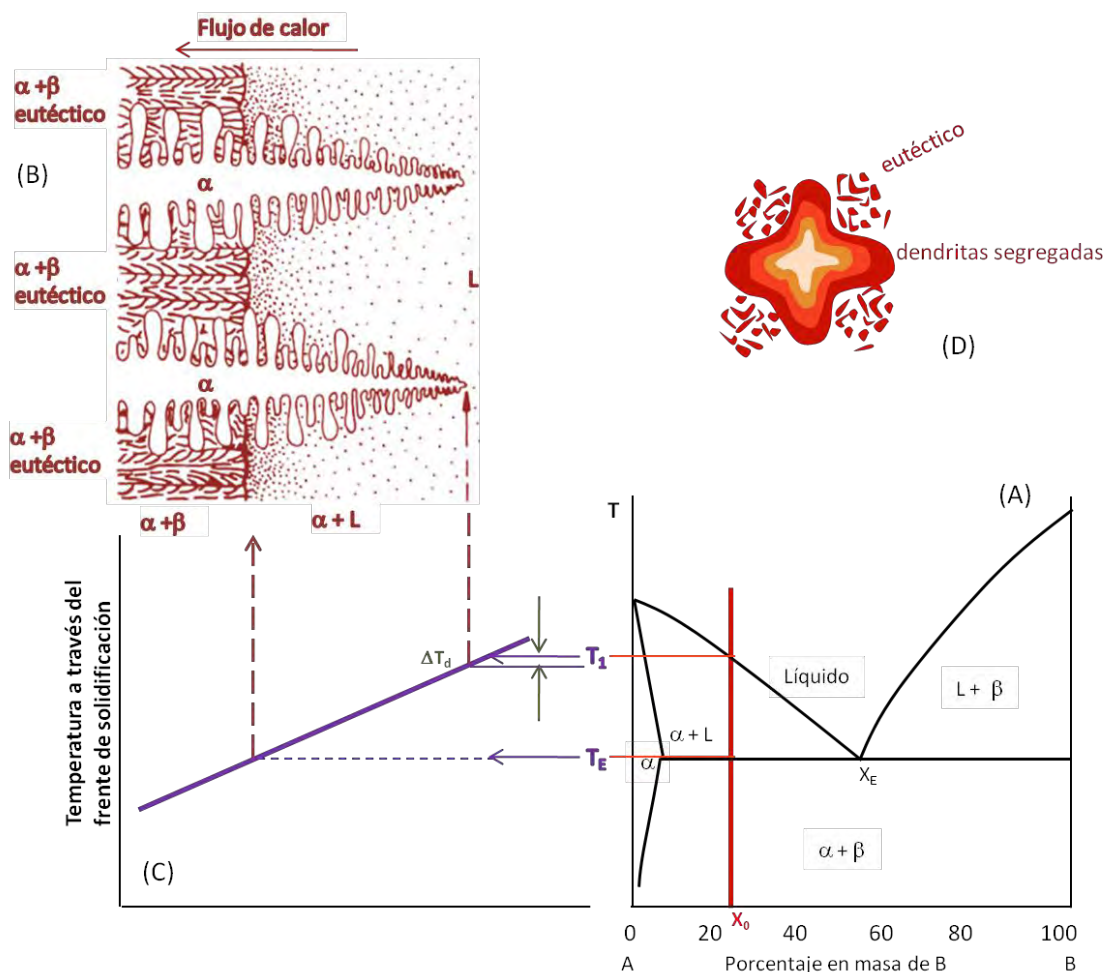


Figura 72. Solidificación de una aleación fuera del eutéctico en un gradiente de temperatura. A) Diagrama de equilibrio. B) esquema del frente de solidificación. C) Variación de temperatura a través del frente de solidificación. D) Sección transversal de la dendrita.

Reacción peritética

La figura 73 A muestra el diagrama de fases de equilibrio de un peritético idealizado en el que se muestra las características de esta reacción invariante. Por una parte tiene completa miscibilidad en estado líquido junto con la parcial solubilidad en estado sólido y por otra tiene dos líneas de reparto con un coeficiente k menor que la unidad y otras dos con un k mayor que la unidad.

La solidificación de una aleación de composición X_0 a una velocidad finita y bajo un gradiente de temperatura suave da lugar a la secuencia de solidificación que describimos. A partir del líquido y al descender la temperatura aparecerá la primera fase sólida, α_1 a la temperatura T_1 , figura 73 B, posteriormente se formará más fase α hasta que se alcance la temperatura del peritético T_p , temperatura en la que la fase α formada reacciona con el líquido para dar fase β . Las dendritas de α deben disolverse a

la vez que se forma β . Posteriormente cuando haya desaparecido la fase α precipitará más fase β hasta que toda la aleación sea β homogénea y de composición X_0 .

Sin embargo, las condiciones de enfriamiento de equilibrio no se cumplen en un enfriamiento normal, por lo que la solidificación peritética sigue otro camino. En primer lugar la fase α primaria crecerá normalmente de forma dendrítica por capas sucesivas que solidifican con composiciones determinadas por la temperatura local en cada punto. Si la difusión en las dendritas es lenta, el líquido alcanzará la composición del líquido peritético L_p y por posterior enfriamiento (extracción de calor, sin cambiar la temperatura) reaccionará con la fase α_p para producir una capa de fase β_p , marcada en rojo en la figura 73 C.

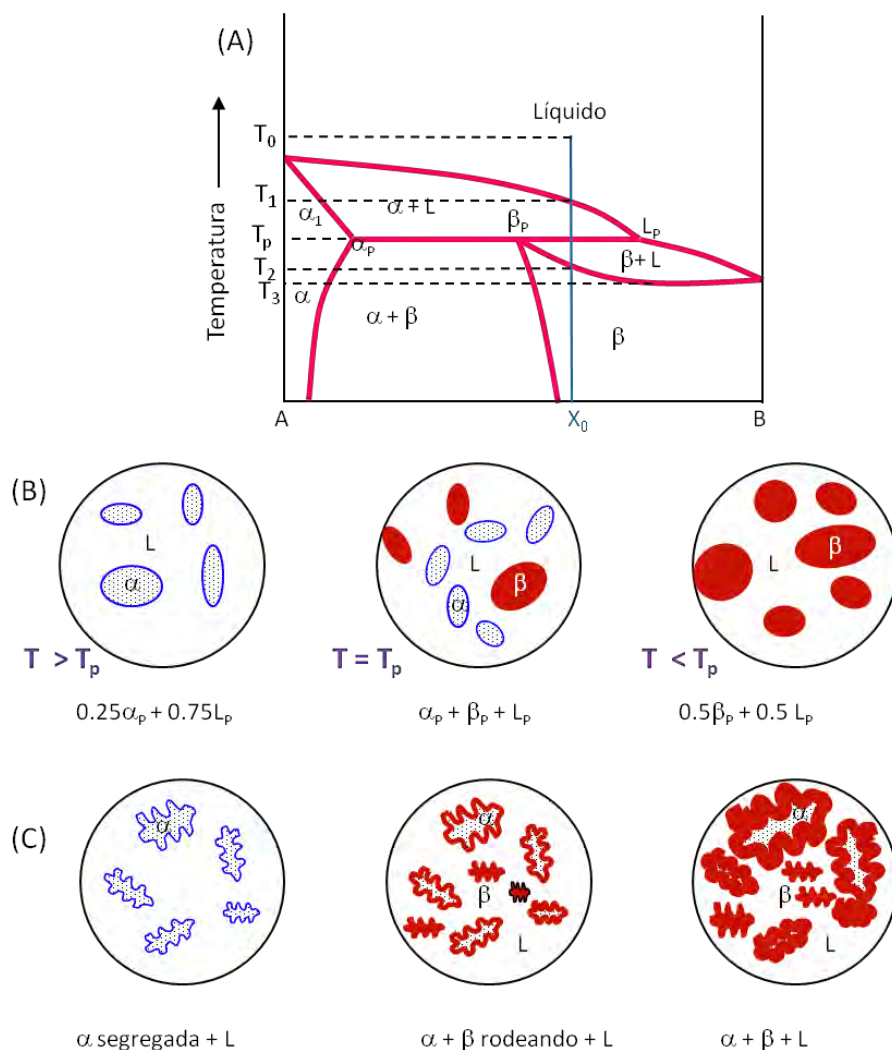


Figura 73. A) Representación idealizada del diagrama de equilibrio peritético. B) Representación esquemática de transformación peritética idealizada. C) Representación esquemática de lo que ocurre en una reacción peritética.

A la temperatura del peritético la reacción de disolución se realiza en la superficie de las dendritas de α y es también donde se forma la fase β . Las dendritas de la fase primaria son aisladas o protegidas de posteriores reacciones y se conservan hasta temperatura más bajas. Mientras tanto la fase β continúa formándose a partir del líquido. En estas condiciones la microestructura final consistirá en dendritas de fase α segregada, rodeadas por una capa peritética de fase β .

El sistema Fe-C contiene una reacción peritética, a elevada temperatura, pero por la gran difusividad del C a las temperaturas en que se sitúa se trata de una reacción muy rápida y todas las dendritas de fase δ se convierten en austenita más estable por lo que esta reacción no se tiene en cuenta en el estudio de estas aleaciones.

La figura 74 A muestra el diagrama de equilibrio de las aleaciones Ag-Sn. La línea azul marca la composición de una aleación Ag-16% en masa de Sn, situada a la derecha de la composición del peritético. Esta composición supone que en la reacción peritética se consume la fase sólida α . A temperaturas inferiores la fase líquida solidifica como β , para, a menores temperaturas, transformarse en fase β . La fase primaria que se forma desde la fase líquida, es la fase α que puede observarse en la figura 74 B, como dendritas primarias, rodeadas por la fase β formada tanto por reacción peritética como por solidificación directa, quedando fase sólida α sin reaccionar. Se observa cómo sobre la superficie de las dendritas de la fase primaria se ha producido la disolución parcial de las dendritas, aunque no se pudo terminar la reacción peritética. En este caso, el líquido remanente, durante el enfriamiento, continua formando más fase β en los espacios interdendríticos de la fase α . Las reacciones peritéticas raramente se completan ya que la formación de la fase β en la interfase L/ α separa está del líquido e impide su posterior crecimiento.

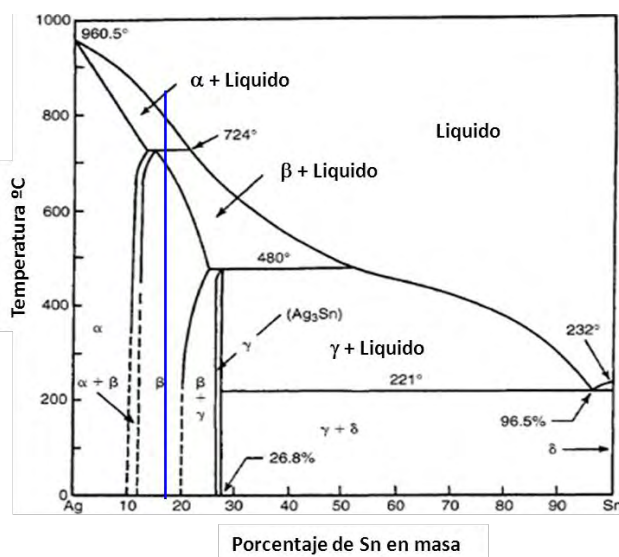


Figura 74. A) Diagrama de equilibrio Ag-Sn. B) Microestructura de la aleación con 16% en masa de Sn mostrando dendritas primarias de fase α rodeada de β en espacios interdendríticos. Diferencias entre las estructuras eutéticas y peritéticas

En la mayoría de los casos ambas reacciones dan estructuras bifásicas $\alpha + \beta$ aunque debido a su proceso de formación las microestructuras son completamente diferentes. En el caso del eutéctico las dos fases se forman simultáneamente a partir del líquido, dando una microestructura de las dos fases finamente dispersas en sus proporciones de equilibrio. En el caso de un peritético en el que inicialmente se ha de formar una fase primaria, que normalmente se forman dendritas y a partir de ella por reacción con el líquido, se forma la segunda fase. Las fases por tanto se forman sucesivamente a partir del líquido, y casi nunca están en sus proporciones de equilibrio. Como hemos comentado, no se completan las reacciones peritéticas.

BIBLIOGRAFÍA DE CONSULTA

- Calvo F.A. 1972. Metalografía práctica. Ed. Alhambra. Madrid
- Chadwick G.A. 1972. Metallography of phase transformation. Butterwoths. London
- Chalmers B. 1964. Principles of solidification. John Wiley & Sons.
- Criado A. 2009. Aceros y fundiciones. Ed. On line
- Dynys F. 2005. Structures Self-Assembled Through Directional Solidification. Glenn Research Center. NASA
- Guthy H. V. 2002 Evolution of the Eutectic Microstructure in Chemically Modified and Unmodified Aluminum Silicon Alloys. Master Thesis. WORCESTER POLYTECHNIC INSTITUTE.
- Plapp M., Karma A., 2002. Eutectic colony formation: A phase field study, Phys. Rev. E 66, 061608.
- Martin J.W., Doherty R.D. 1976. Stability of microstructure in metallic systems. Cambridge Solid State Series. Cambridge
- Porter, D.A. and Easterling, K.E. 1992. Phase transformations in metals and alloys. 2nd edition. Chapman & Hall, London.
- Rostoquer W, Dvorak J.R. 1977. Interpretation of metallographic structures. Academic Press. USA.

Recibido: 5 mayo 2011.
Aceptado: 25 febrero 2012.