

# **Solidificación**

## **Contenido**

<b>Introducción .....</b>	<b>1</b>
<b>Solidificación .....</b>	<b>2</b>
<b>Nucleación homogénea.....</b>	<b>4</b>
<b>Nucleación heterogénea .....</b>	<b>8</b>
<b>Rapidez de nucleación .....</b>	<b>10</b>
<b>Crecimiento.....</b>	<b>11</b>
<b>Velocidad de solidificación .....</b>	<b>14</b>
<b>Morfología y tamaño de granos .....</b>	<b>16</b>
<b>Tiempo de solidificación y curvas de enfriamiento.....</b>	<b>18</b>
<b>Solidificación de aleaciones .....</b>	<b>20</b>
<b>Solidificación eutéctica .....</b>	<b>22</b>
<b>Solidificación y unión de metales.....</b>	<b>25</b>
<b>Defectos producidos por la solidificación .....</b>	<b>27</b>
<b>Referencias .....</b>	<b>29</b>

## Introducción

En este apartado se definirá de manera muy general la solidificación para continuar con el desarrollo de cada uno de sus aspectos. La solidificación, como sabemos, es el cambio de estado de un material de líquido a sólido, pero más específicamente es cuando el material con el cual se trabaja se cristaliza mediante un arreglo de átomos formando una red cristalina, el proceso puede variar dependiendo de cada material, por ejemplo, en los polímeros no es tan fácil pero pueden desarrollar la cristalización mediante algunos métodos, no obstante, en nuestro caso nos importan más los casos de metales y sus aleaciones por su alto uso en la industria y es donde se puede observar de mejor manera este proceso.

Se debe agregar que, la temperatura a la que se desarrolla puede ser constante o no, dependiendo de las condiciones del material en las que se trabaje, además algo importante a mencionar es que el proceso no se completa si no hasta que la temperatura está por debajo de la temperatura de la línea Solidus para cada composición. Otra forma de definir a la Solidificación es simplemente como un proceso que consta de dos pasos, la nucleación y el crecimiento, comenzando por la formación de cristales ultrafinos, dando paso a núcleos a partir del líquido, conforme esto sucede se forman los granos cristalinos y estos comienzan a crecer cuando los átomos del líquido se unen a estos núcleos. Dicho de otra manera, desde el punto de vista atómico, lo que ocurre antes de la solidificación es una agitación térmica, es decir, los átomos poseen una alta energía cinética, entonces cuando el proceso se inicia y se baja la temperatura por debajo de la temperatura de fusión aumentan las fuerzas de interacción y es así como unos pocos átomos se están juntando y forman enlaces entre sí construyendo el primer sólido (esto se explica por una interacción atractiva electrostática y una repulsiva producida por choques provenientes de la agitación térmica), este se forma por ser el estado más estable a baja temperatura, en otras palabras requiere menor energía para formarse por lo cual se tiende a la estabilidad. De manera resumida se puede decir que, en la solidificación, las fuerzas de cohesión entre los átomos son más fuertes que las fuerzas de vibración, de este modo, ahora los átomos se pueden ordenar, alinear y en consecuencia formar la red cristalina.

## Solidificación

La solidificación es el proceso mediante el cual un líquido subenfriado, es decir que se encuentra a una temperatura menor a su temperatura de fusión, disminuye su energía libre de Gibbs, dando lugar a un sólido.

“El proceso de solidificación es el resultado de la búsqueda de la estabilidad por parte del material.”[1]. Al considerar nuestro material de estudio como un sistema termodinámico, debemos considerar que el mismo siempre tenderá a el estado de menor energía libre posible.

La gráfica de la Figura 1 muestra las curvas de energía libre para un material en estado sólido y en estado líquido respecto a la variación de temperatura en grados Celsius. Es posible observar que para una temperatura mayor a la temperatura de fusión (denotada como  $T_F$ ) La curva de energía libre del líquido se encuentra por debajo de la del sólido, por el contrario, para temperaturas menores a la temperatura de fusión la curva de energía libre del sólido se encuentra por debajo de la del líquido, motivo por el cual, al tener un material en estado de líquido subenfriado, el mismo reducirá su energía libre total al solidificarse.

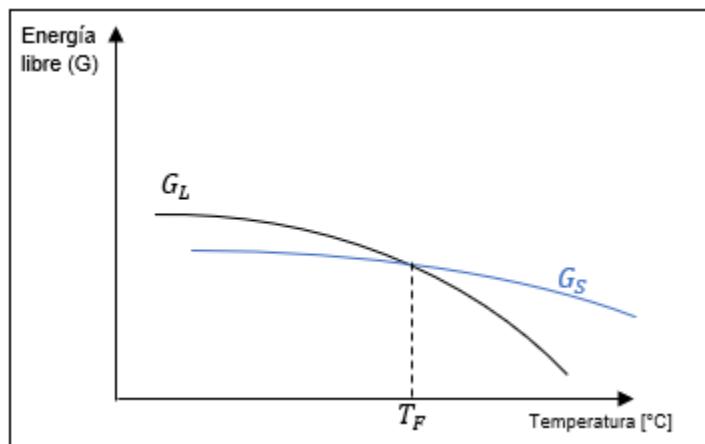


Figura 1. Curvas de la energía libre de Gibbs para un material en fase líquida y sólida con respecto al tiempo.

Según se menciona en el libro Ciencia de materiales para ingenieros [1], un proceso de solidificación se puede dividir en dos procesos.

El primer proceso es conocido como nucleación, representado en la zona izquierda de la Figura 2 y consiste en la formación de estructuras sólidas llamadas núcleos a

partir de las cuales se comenzarán a generar los cristales. El segundo proceso es el crecimiento, el cual está representado del lado derecho de la Figura 2 y consiste como su nombre indica en el crecimiento de los cristales formados previamente hasta su unión y formación de granos.

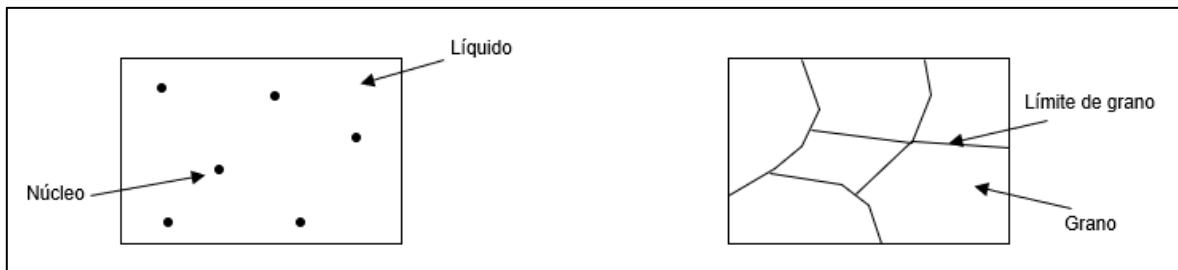


Figura 2. Representación gráfica de la nucleación y crecimiento.

El proceso de nucleación se puede llevar a cabo mediante dos mecanismos, nucleación homogénea y heterogénea.

## Nucleación homogénea

“La nucleación homogénea tiene lugar en el líquido fundido, cuando el metal proporciona por sí mismo los átomos que se requieren para formar los núcleos” [2] Dicho de otra manera, el concepto de nucleación homogénea se refiere al proceso de nucleación en el cual el sólido se comienza a formar de manera dispersa por el líquido, sin contacto con el molde en el cual se lleva a cabo la solidificación.

Durante el proceso de nucleación, se involucran dos variaciones simultáneas de energía libre, una ocasionada por el cambio de volumen del líquido al sólido y otra relacionada a la formación de una intercara entre el sólido y el líquido.

Puesto que para la nucleación homogénea se considera la formación de sólido a partir del líquido sin contacto con algún sólido previamente existente, la forma de adoptada por los núcleos es esférica. Las expresiones matemáticas que describen el volumen del núcleo y su superficie (la intercara sólido líquido), son las expresiones que representan el volumen y el área de una esfera.

Por lo que el cambio de energía libre debido al cambio de volumen se expresa como:

$$\frac{4}{3}\pi r^3 \Delta G_V$$

El cambio de energía libre debido a la intercara se expresa como:

$$4\pi r^2 \gamma_{SL}$$

Y el cambio en la energía libre total del sistema corresponde a la suma de ambas variaciones.

Como se puede ver en la gráfica de la *Figura 3*, inicialmente la suma de la variación en la energía interna debido al cambio de volumen y a la intercara entre el sólido y el líquido es positiva hasta llegar a un radio crítico, marcado en la figura como  $r^*$  al cual le corresponde un valor máximo de energía libre representado con  $\Delta G_T^*$  al que se le conoce como energía de activación, a partir del cual la variación comienza a disminuir mediante r incrementa. A los sólidos formados con un radio menor al radio crítico se les llama embriones.

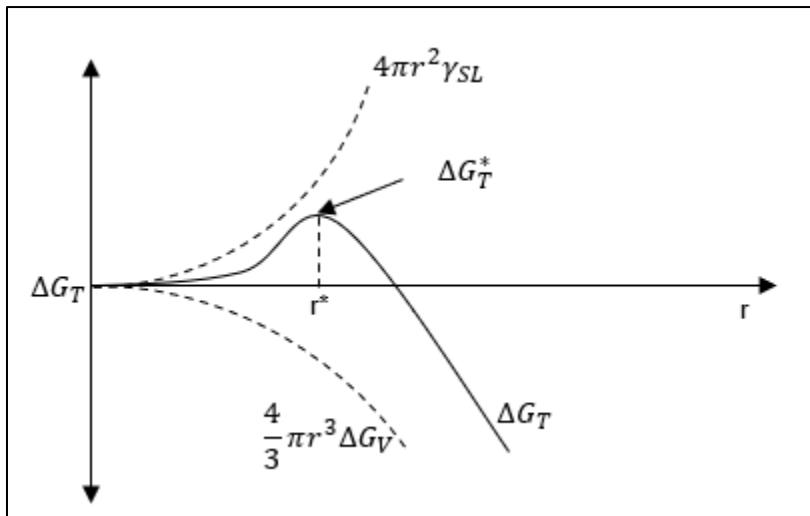


Figura 3. Cambio de energía libre total de un material con respecto a el tamaño del radio del sólido formado.

*“Un embrión es una partícula pequeña de sólido que se forma a partir del líquido a medida que los átomos se aglomeran entre sí. El embrión es inestable y puede crecer dentro de un núcleo estable o disolverse de nuevo.” [3]*

Debido a que, para disminuir su energía libre, un embrión puede disolverse en el líquido o aumentar su tamaño (generando inicialmente un cambio positivo de energía libre), la cantidad de núcleos formados será solo una parte de la cantidad total de embriones generados durante el proceso.

Al número de embriones que alcanzan un radio mayor o igual al radio crítico ( $r^*$ ) se les denota en la literatura como  $n^*$  “el número nr de gérmenes de radio r existentes a una temperatura dada T será, según establece la estadística de Boltzmann, proporcional a  $\exp(-\Delta G_T/kT)$ ”[1]

De igual manera, es posible expresar al radio crítico ( $r^*$ ) y a la energía de activación ( $\Delta G_T^*$ ) en función de las variaciones de energía por cambio de volumen y por la intercara generada. Obteniendo  $\Delta G_T^* = 16\pi \left(\frac{\Delta \gamma_{SL}^3}{3}\right) * \Delta G_V^2$  para la energía de activación para la nucleación y  $r^* = \frac{2\gamma_{SL} * T_f}{\Delta H_f * \Delta T}$  para el radio crítico, donde  $\Delta H_f$  es el calor latente de fisión del material y  $\Delta T$  el subenfriamiento.

De dichas expresiones matemáticas, resulta de gran importancia la relación entre el radio crítico y la energía de activación (recordando que la variación de energía libre del material se encuentra en función del radio) con el subenfriamiento, pues para

mayores valores de subenfriamiento corresponden menores valores para el radio crítico y energía de activación. Es decir que mientras más bajamos la temperatura del líquido por debajo de la temperatura de fusión, se facilita el proceso de nucleación, mientras que para valores cercanos a la temperatura de fusión el radio crítico y por tanto la energía de activación tienden a infinito.

Al representar el subenfriamiento en grados Celsius con respecto a el radio crítico, obtenemos la gráfica de la *Figura 4*. La zona por debajo de la curva, representa embriones inestables energéticamente pues su radio es menor que el radio crítico, mientras que la zona que se encuentra por encima de la curva representa núcleos que ya sobrepasaron el radio crítico.

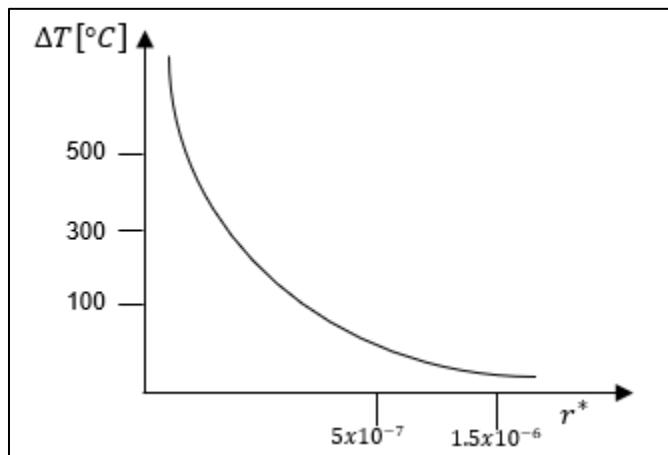


Figura 4. Valor del subenfriamiento en grados Celsius con respecto al radio crítico.

Como se mencionaba anteriormente, para un subenfriamiento cercano a cero, es decir para un líquido a temperaturas cercanas a la temperatura de fusión, el valor que adquiere el radio crítico de un núcleo tiende a infinito. La elevada energía de activación requerida para la nucleación homogénea hace que la misma solo sea posible a valores de subenfriamientos elevados.

La siguiente tabla con valores recuperados del libro Ciencia e Ingeniería de materiales[3], muestra los valores de temperatura de fusión y subenfriamiento necesario común para llevar a cabo la nucleación homogénea para diferentes materiales.

De la *tabla 1* podemos observar que el subenfriamiento mínimo común mostrado para la nucleación homogénea en la tabla es para el agua, el cual a pesar de ser el menor en la tabla es un valor elevado para lo que el conocimiento empírico dicta. La magnitud de los subenfriamientos necesarios para poder llevar a cabo la nucleación homogénea en los materiales, provoca que la misma sólo se pueda llevar a cabo bajo condiciones controladas.

*Tabla 1. Valores de temperaturas de fusión y subenfriamientos necesarios para la nucleación homogénea de distintos materiales. [3]*

Material	Temperatura de fusión [°C]	Subenfriamiento común para nucleación homogénea [°C]
Ga	30	76
Pb	327	80
Ag	962	250
Cu	1085	236
Ni	1453	480
Fe	1538	420
NaCl	801	169
H <sub>2</sub> O	0	40

## Nucleación heterogénea

A diferencia de la nucleación homogénea en la cual consideramos que la formación del sólido comienza en medio del líquido sin ningún contacto con algún otro sólido previamente existente. La nucleación heterogénea considera que el sólido se comienza a formar a partir de otro sólido ya existente, pudiendo ser el molde en el que se lleva a cabo la solidificación, el mismo material solidificado o alguna impureza insoluble en el líquido al cual se le llama agente de nucleación, tal como se menciona en el libro Fundamentos de la ciencia e ingeniería de materiales [2].

*“La nucleación heterogénea ocurre sobre el agente de nucleación porque la energía superficial para formar el núcleo estable es inferior a que si el núcleo se formara en el propio líquido puro” [2].*

Al ya existir una intercara sólido líquido al momento de la nucleación, la energía debido a la formación de superficie del núcleo disminuye, haciendo que en comparación a la nucleación homogénea se requiera de una menor energía de activación para un mismo radio crítico.

Debido a que el tamaño del embrión al comenzar a formarse el sólido es demasiado pequeño, se considera que la porción del sólido con la que tiene contacto es plana. La Figura 5, representa un embrión formado sobre la superficie de un sólido ya existente, al que se le llamará impureza, la porción de sólido generada se considera como la porción de una esfera y el ángulo que forma la superficie ya existente con el embrión en crecimiento se llama ángulo de mojado.

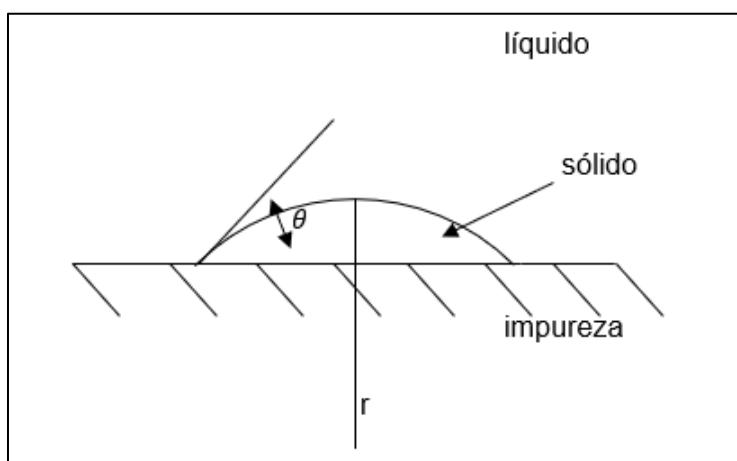


Figura 5. Representación de un embrión generado sobre un sólido. Señalando el ángulo de mojado y el radio de la circunferencia correspondiente a dicha porción de sólido.

Partiendo de la energía de la intercara entre el líquido y la impureza definida como

$$\gamma_{IL} = \gamma_{SI} + \gamma_{SL} * \cos(\theta)$$

Podemos obtener una expresión que nos permita obtener el ángulo de mojado a partir de las energías de las correspondientes intercaras  $\theta = \cos^{-1}\left(\frac{\gamma_{SI} + \gamma_{SL}}{\gamma_{IL}}\right)$

La *Figura 6* presenta la comparación entre las energías de activación necesarias para un proceso de nucleación homogénea y heterogénea. Es debido a esta diferencia que para procesos de nucleación no controlados, los primeros núcleos suelen presentarse en el molde de solidificación, considerando que no existan sólidos o impurezas en el líquido.

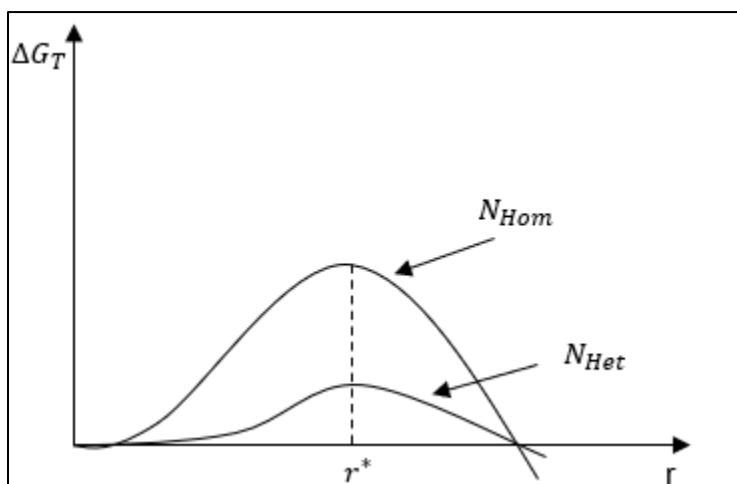


Figura 6. Comparación de las energías de activación correspondientes a la nucleación homogénea y heterogénea para un mismo radio crítico.

## Rapidez de nucleación

La velocidad de nucleación o número de núcleos que se forma por unidad de tiempo, es proporcional al número de núcleos formados (número de embriones que alcanzan el radio crítico), este número aumenta a medida que disminuye la temperatura.

*“Cuando de forma espontánea se forma un germen de tamaño crítico, la adición de un átomo más desde el seno del líquido lo convierte en un núcleo estable, y esto requiere una difusión de átomos hasta la zona de intercara entre el sólido y el líquido” [1]*

A pesar de que el número de núcleos aumenta al aumentar el subenfriamiento, la velocidad de nucleación dependerá también de la velocidad de difusión, la cual varía de acuerdo a la expresión  $\exp(-Q/kT)$  y disminuye de acuerdo a la disminución de temperatura.

De la *Figura 7*, es posible observar que existe un subenfriamiento para el cual la velocidad de nucleación es máxima.

Para el caso de la nucleación heterogénea, otro factor que interviene en la velocidad de nucleación es la concentración de agentes de nucleación, pues la cantidad de estos será proporcional a los núcleos que se pueden formar durante la misma

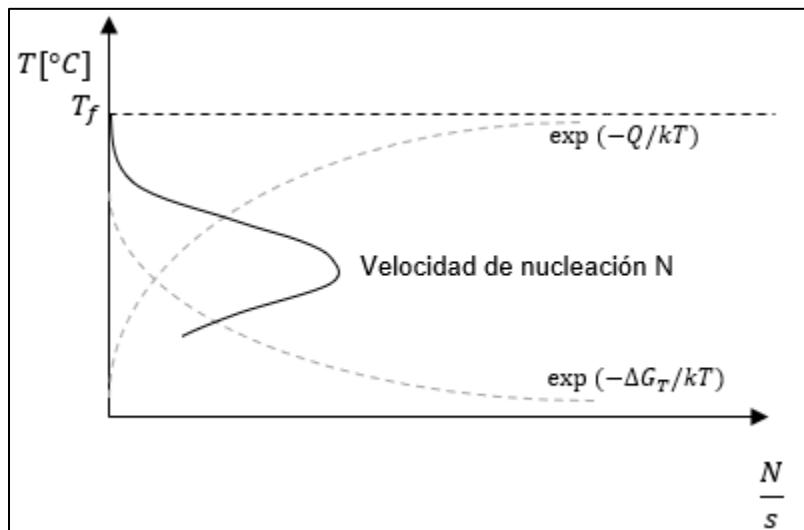


Figura 7. Velocidad de nucleación de un sólido como producto de la cantidad de núcleos y de la velocidad de difusión.

## Crecimiento

Una vez que los embriones superan el radio crítico y se convierten en núcleos, la manera mediante la cual disminuyen su energía libre total es mediante su crecimiento, según se puede ver en la Figura 3. El crecimiento de los cristales a partir de la formación de núcleos se lleva a cabo mediante la unión y acomodamiento de átomos del líquido al sólido.

Durante el proceso de solidificación, es necesaria la eliminación de dos calores, el calor específico del líquido y el calor latente de fusión.

“El calor específico debe eliminarse primero, ya sea por radiación a la atmósfera circundante o por la conducción en el molde que lo rodea”[3]. Dicha eliminación de calor específico tendrá lugar hasta que el líquido llegue a la temperatura de solidificación.

Caso contrario a un proceso de fusión, en el cual se debe suministrar energía en forma de calor a un sólido para que se transforme en líquido, la transformación de líquido a sólido genera calor, el cual debe ser retirado de la intercara para que el proceso de crecimiento continúe. Es la eliminación del calor latente la que determina el mecanismo de crecimiento de los cristales.

Para el caso de un líquido con presencia de agentes de nucleación (líquido inoculado), en el que no es necesario tener un alto subenfriamiento debido a que es posible la nucleación heterogénea, el líquido se encontrará a una temperatura mayor a la temperatura de solidificación, mientras que el sólido se encontrará a una temperatura menor.

El mecanismo de crecimiento será el crecimiento planar, en este mecanismo de crecimiento “el calor latente de fusión se elimina por conducción de la interfase sólido-líquido”[3].

En este mecanismo de crecimiento, las protuberancias de sólido generadas en la interfase sólido-líquido son alcanzadas por el resto de la interfase.

De la *Figura 8* es posible observar que el crecimiento se lleva a cabo de manera perpendicular al frente de solidificación, el cual se considera como plano debido a que se considera una parte muy pequeña del sólido.

Para el caso de un líquido subenfriado, pero carente de agentes de nucleación dispersos en él, es decir que la formación de núcleos es mala, la temperatura del líquido es menor a la temperatura de solidificación, siendo el líquido el medio por el cual se eliminará el calor latente. Cuando el calor latente se elimina a través del líquido, se da lugar al crecimiento dendrítico, en el cual, al generarse una protuberancia, la intercara no alcanza a la misma, si no que la misma crece formando una estructura similar a las ramas de un árbol, pudiendo generarse dendritas secundarias y terciarias con la finalidad de acelerar la liberación de calor latente al líquido. El crecimiento dendrítico se detiene una vez que el líquido alcanza la temperatura de solidificación.

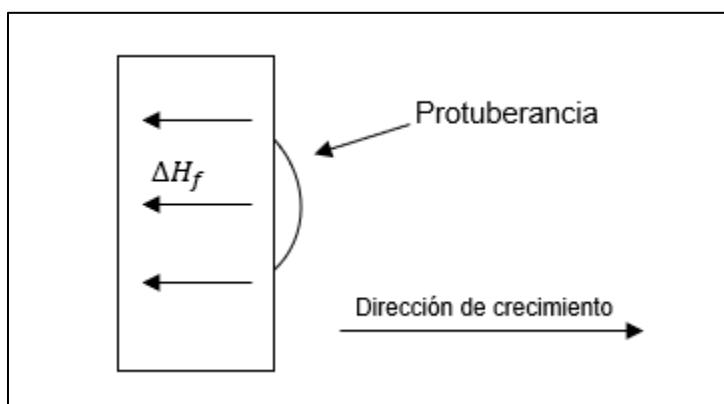


Figura 8. Representación del crecimiento planar.

De la *Figura 9* es posible identificar que el crecimiento de la dendrita principal se genera de manera perpendicular al sólido del que se genera la misma. Mientras que, para las dendritas secundarias, su dirección de crecimiento es perpendicular a la de la dendrita principal.

Es importante considerar que para un proceso de solidificación de un metal puro, el crecimiento dendrítico representa solo una fracción del crecimiento total del proceso, dicha fracción se puede expresar matemáticamente en términos del calor específico y el calor latente del material como:  $Fraccion\ dendritica = \frac{c\Delta T}{\Delta H_f}$ , tal como se menciona en el libro Ciencia e ingeniería de materiales [3].

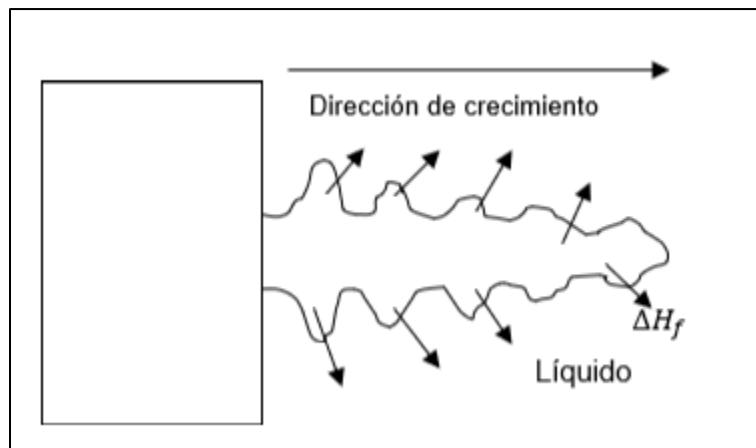


Figura 9. Representación del crecimiento dendrítico.

En cuanto a la velocidad de crecimiento de los cristales, el libro ciencia de materiales para ingenieros menciona que para un núcleo estable “el crecimiento del mismo está regido por la difusión, es decir, por la capacidad de los átomos para llegar a la entre cara del núcleo y agruparse para ir formando el grano cristalino”[1]. Esto quiere decir, que la velocidad de crecimiento es igual que la velocidad de nucleación es proporcional a la expresión  $\exp(-Q/kT)$ , donde  $Q$  es la energía de activación para la difusión del material.

De la *Figura 10*, podemos observar que la curva que describe el crecimiento de los cristales en términos de la temperatura comparte forma con uno de los factores de los que depende la velocidad de nucleación, debido a que ambas formas son dependientes únicamente de un proceso difusivo.

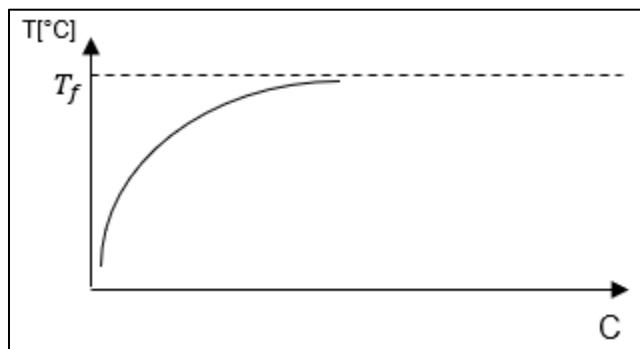


Figura 10. Velocidad de crecimiento de los cristales respecto a la temperatura.

## Velocidad de solidificación

La velocidad de transformación total en el proceso de solidificación será proporcional a la velocidad de nucleación,  $N$ , y a la de crecimiento,  $C$ , de manera que puede obtenerse como el producto de ambas. A alta temperatura, aunque la capacidad de difusión es alta, la inestabilidad del líquido es pequeña, y la velocidad de solidificación es baja. A temperaturas intermedias-bajas, aumenta la tendencia a la formación del sólido, aumentando también la velocidad de transformación. A temperaturas muy bajas, la velocidad de formación del sólido cristalino puede ser prácticamente nula, formándose en ese caso un sólido amorfo durante el proceso de solidificación.

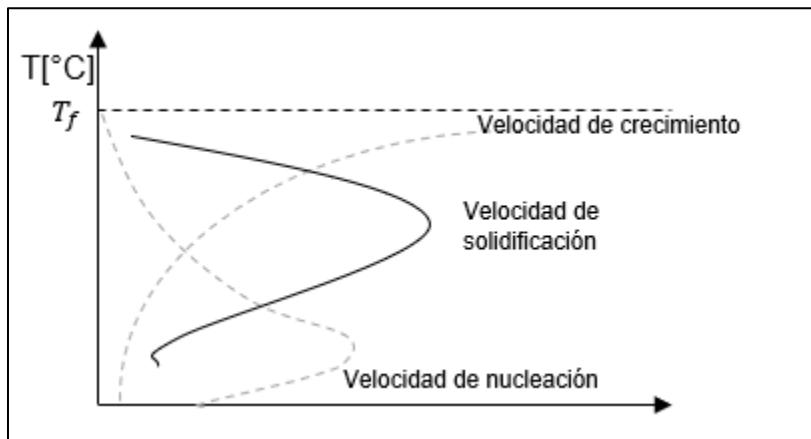
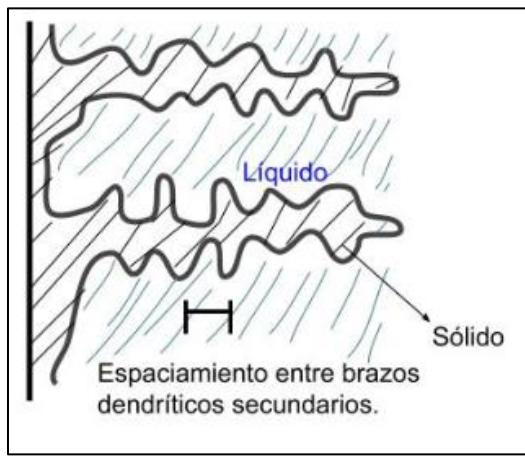


Figura 11. Velocidad de solidificación en función de la temperatura, obtenida como el producto de la velocidad de nucleación por la velocidad de crecimiento.

La rapidez de enfriamiento o extracción de calor influye en la velocidad a la cual ocurre la solidificación, así mismo se debe de tener en cuenta la superficie a la que comienza el proceso. A su vez, no solo podemos ver la velocidad por medio del tiempo, sino que, también se manifiesta al ver el tamaño de las dendritas, esto se puede observar por el espaciamiento entre los brazos dendríticos secundarios que cambian por la rapidez de enfriamiento, por ejemplo, el espaciamiento disminuye si el proceso ocurre de manera rápida, lo anterior de si el espaciamiento es fino o no tiene sus aplicaciones para cada caso, por lo cual es necesario verificar la rapidez de enfriamiento a la cual se trabaja. Conviene subrayar que la velocidad de

solidificación es proporcional a la velocidad de nucleación y enfriamiento, el espaciamiento mencionado se puede ver en la *Figura 12*.

*“El tiempo de solidificación afecta el tamaño de las dendritas que, por lo general, se caracteriza midiendo la distancia entre los brazos dendríticos secundarios.”[3]*



*Figura 12. Espaciamiento de dendritas secundarias.*

El espaciamiento entre los brazos dendríticos secundarios, depende de la velocidad de enfriamiento bajo la cual se lleva a cabo del proceso.

## Morfología y tamaño de granos

Cuando un material metálico atraviesa un proceso de solidificación, los granos generados por el crecimiento de los cristales durante dicho proceso suelen presentar dos formas o tipos, equiaxiales y columnares.

Según se explica en el libro *Introducción al conocimiento de los materiales y sus aplicaciones* [4], el crecimiento equiaxial es aquel en el que las condiciones de nucleación y crecimiento de los cristales permite que los granos crezcan de forma casi igual en todas las direcciones, siendo bastante común para procesos de solidificación en moldes de arena y metálicos. Mientras que, la solidificación columnar se presenta cuando el crecimiento de los granos presenta direcciones preferentes, lo que provoca que los granos presenten formas alargadas orientadas en dichas direcciones, siendo esta forma de grano la más común cuando el líquido en solidificación presenta gradientes de temperatura de gran magnitud.

De la Figura 13 se puede observar que, para el caso de los granos con forma columnar, estos se generan en el molde o superficie sobre la cual se lleva a cabo la solidificación, mientras que aquellos con una forma equiaxial se generan en el interior del líquido, pudiendo ser por una nucleación homogénea, o nucleación heterogénea si es que hay agentes de nucleación dentro del líquido.

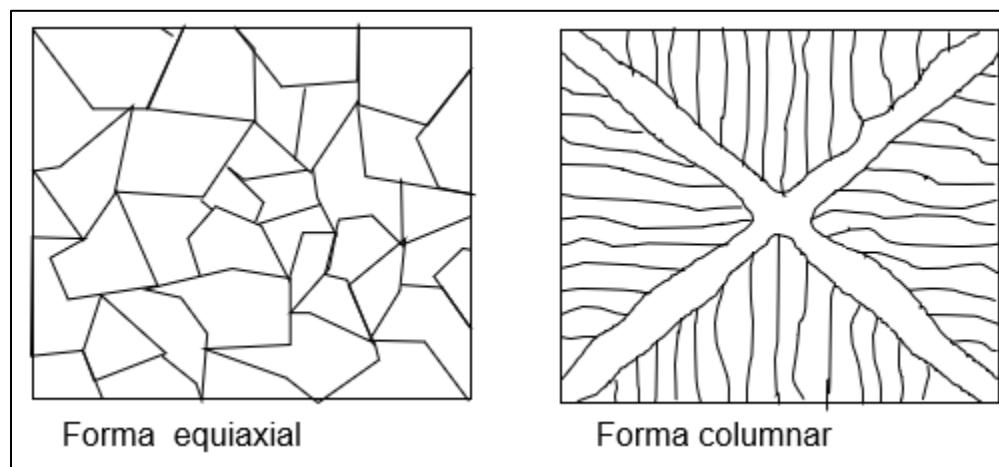


Figura 13. Comparación gráfica de granos con forma equiaxial y forma columnar.

Una estructura de granos equiaxiales suele presentarse cuando los núcleos de crecimiento se encuentran dispersos en el líquido, ya sea por un proceso de nucleación homogénea o de nucleación heterogénea con agentes de nucleación en el líquido.

Por otro lado, la forma columnar en los granos se presenta de forma casi natural en la solidificación bajo condiciones no controladas, en las que el molde extrae la mayor parte del calor latente, generando un crecimiento paralelo perpendicular al mismo. Referente al tamaño de los granos generados, el libro Ciencia de materiales para ingenieros divide a la manera de llevar a cabo el proceso de solidificación en dos. En la primera, se baja la temperatura bruscamente desde el estado líquido y se mantiene constante todo el proceso; es lo que se conoce como solidificación isotérmica. En la segunda, denominada solidificación por enfriamiento continuo, se hace disminuir la temperatura de forma progresiva, con una cierta velocidad de enfriamiento, siendo esta la forma habitual de solidificación en metales y aleaciones.

[1]

En el caso de una solidificación isotérmica, si la temperatura es alta, los granos generados serán de gran tamaño, si la temperatura es baja se producirán varios cristales de tamaño fino, mientras que si la temperatura es muy baja el sólido generado podría ser amorfo.

En caso de la solidificación por enfriamiento continuo, si la velocidad de enfriamiento es baja se obtendrá un grano grande, si la velocidad de enfriamiento es alta se llegará a la formación de granos finos, mientras que si la velocidad de enfriamiento es muy alta el sólido generado puede ser amorfo.

## Tiempo de solidificación y curvas de enfriamiento

La solidificación involucra la transformación de un metal derretido de nuevo a su estado sólido. El proceso de solidificación difiere en función de si el metal es un elemento puro o una aleación. [5]

**Metales puros:** Un metal puro se solidifica a una temperatura constante igual a su punto de fusión y su punto de adhesión. La solidificación real toma tiempo, llamado tiempo local de solidificación del fundido, durante el cual el calor latente de fusión se libera hacia el molde que lo rodea. El tiempo total de solidificación es aquel que transcurre entre el vertido y la solidificación completa. Después de que el fundido se ha solidificado por completo, el enfriamiento continúa a la tasa indicada por la pendiente hacia abajo de la curva de enfriamiento.

Debido a la acción enfriadora de la pared del molde, al principio se forma una capa delgada de sólido en la interfaz inmediatamente después del vertido. El espesor de esta capa se incrementa y forma una costra alrededor del metal derretido conforme la solidificación avanza hacia el centro de la cavidad. La tasa a la que la solidificación sucede depende de la transferencia de calor al molde, así como de las propiedades térmicas del metal.

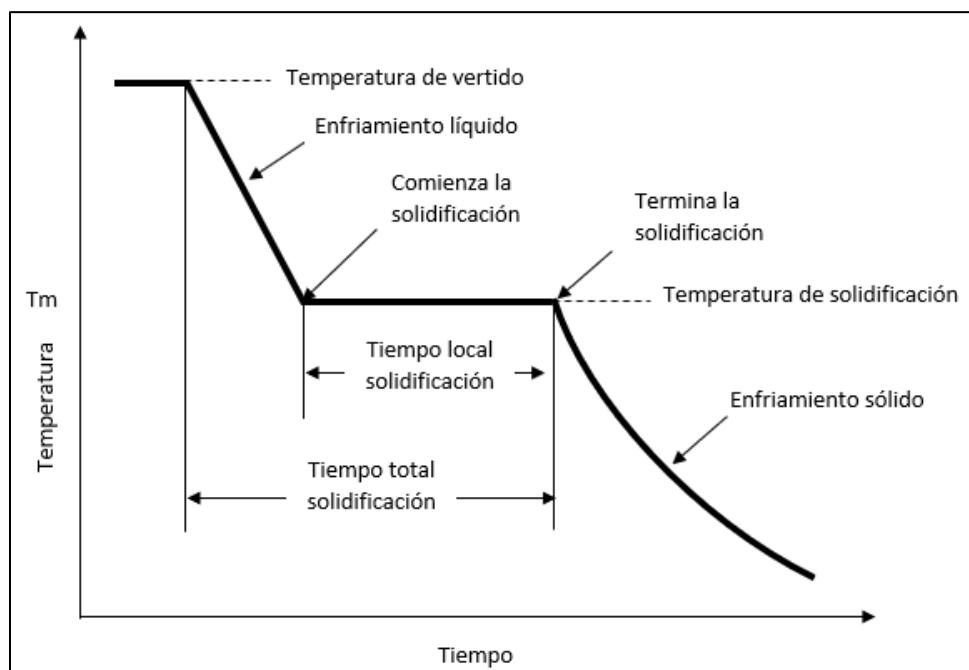


Figura 14. Curva de enfriamiento para un metal puro.

**Mayoría de las aleaciones:** La mayor parte de las aleaciones se solidifican en un rango de temperaturas en vez de una temperatura única. El rango depende del sistema de aleación y la composición particular. Conforme la temperatura cae, comienza la solidificación a la temperatura indicada en la *Figura 15* por la línea de *líquidus* y termina cuando se alcanza el *solidus*. El comienzo de la solidificación es similar a la de un metal puro. Se forma una capa delgada en la pared del molde debido al gradiente de temperatura mayor en esa superficie. Luego, la solidificación continua igual, sin embargo, debido a la dispersión de temperatura entre el líquidus y el solidus la naturaleza del crecimiento dendrítico es tal que se forma una zona de avance en la que coexisten metal tanto el líquido como sólido.

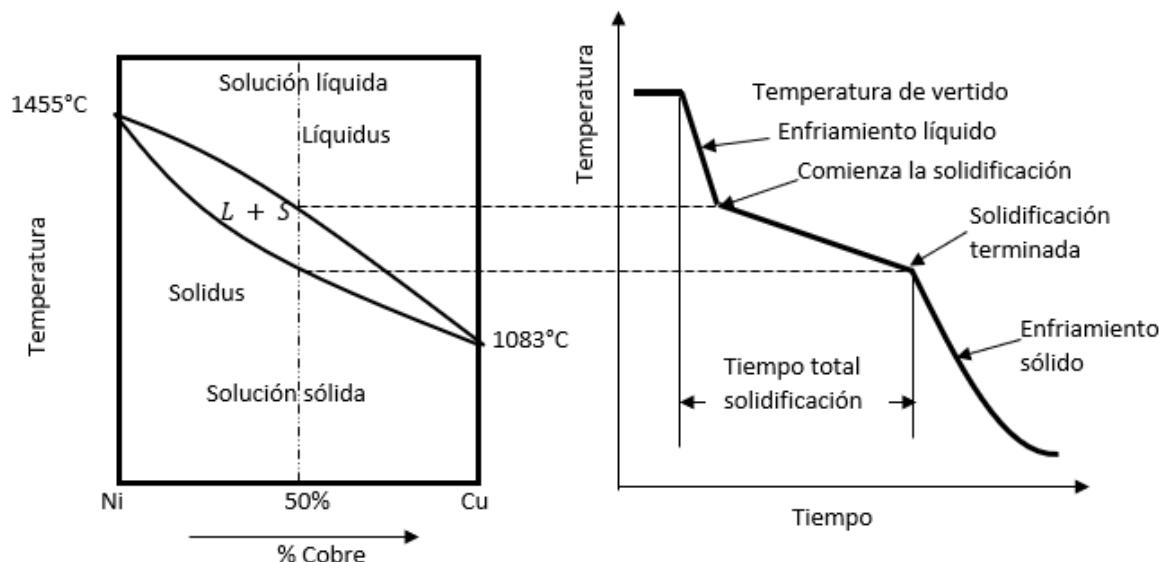


Figura 15. Diagrama de fase para una aleación cobre-níquel y curva de enfriamiento asociada a la composición 50% Cu y 50% Ni.

## Solidificación de aleaciones

Este proceso se puede llevar a cabo en aleaciones de manera muy lenta y permitir un proceso difusivo y con esto lograr una estructura en equilibrio, donde a su vez se utilizará esto como una ventaja para usar los diagramas de fases, que como sabemos siempre tienden al equilibrio. Para lo anterior, se necesita una diferencia de temperaturas que permita solidificar lentamente para seguir la regla de la palanca:

$$\%W = \frac{X_L - X_0}{X_L - X_S}$$

Y con ello, obtener la composición de equilibrio en la que nos encontramos.

Como se puede observar en la *Figura 16*, podemos observar que en una composición  $X_0$  el primer sólido obtenido está relacionado con la temperatura inicial del proceso de solidificación, es decir, cuando ya estamos en la línea de liquidus, por lo tanto tenemos la composición que nos indica la línea de sólidus, conforme se va bajando, como en la temperatura 2 de ejemplo, la composición del sólido va a seguir la línea de sólidus, mientras que la composición del líquido va a seguir la línea de liquidus, y finalmente, el último líquido va a tener la composición de la línea de liquidus y la del sólidus va a estar en  $X_0$ .

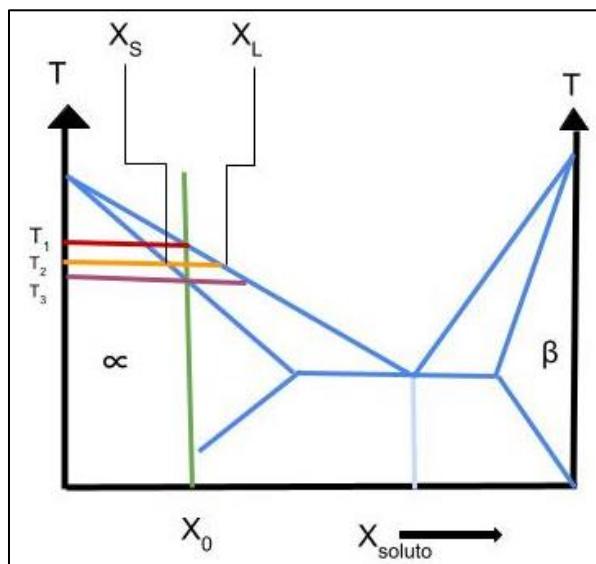
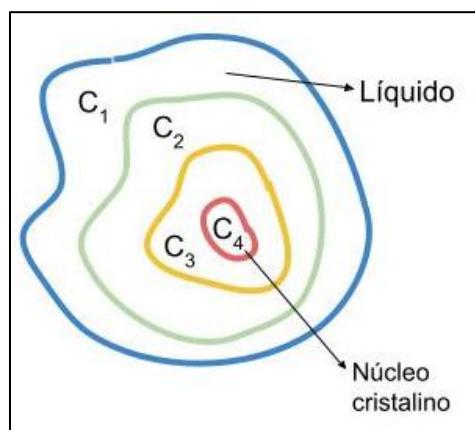


Figura 16. Ejemplo de diagrama de fases para explicar la solidificación en aleaciones. Se da a entender que las propiedades mecánicas que nos genere la solidificación dependerán de la cantidad de soluto.

En caso contrario, si la solidificación se lleva a cabo por medio de enfriamientos rápidos (es fuera de equilibrio), no se les va a permitir a los átomos difundirse completamente, es decir, no se acciona la difusión en el sólido. Dados los enfriamientos rápidos se tendrá una microsegregación, la cual se ejemplifica en la *Figura 17* y se va a seguir una línea de composición fuera de equilibrio, que a diferencia del primer caso, donde generamos un primer sólido permitiendo un proceso difusivo conforme se hacen enfriamientos, aquí no se permite este proceso, lo cual provoca una microsegregación y esto es indeseable porque genera problemas de termofluencia (en pocas palabras habrá partes que se fundan más rápido que otras), dadas las diferentes concentraciones, es por ello el uso de otros tratamientos térmicos para corregir lo anterior. Finalmente, para comprender un poco mejor lo anterior mencionado se tomó la siguiente cita:

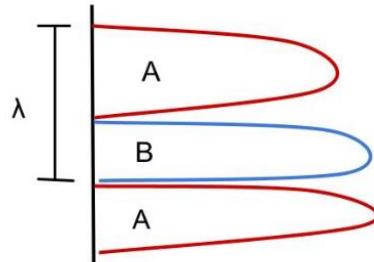
*“Debido a que la solidificación de una solución sólida no se realiza a temperatura constante sino en un intervalo de temperaturas, [...], la composición del sólido y la del líquido van a ir variando al descender la temperatura. Esto hace que la segregación sea inevitable, y el centro del grano (que es lo primero en formarse) tendrá una composición diferente al exterior del grano y al borde del grano, [...]. En un material con este tipo de segregación puede homogeneizarse en parte la composición, por ejemplo, manteniendo la aleación metálica a alta temperatura después de solidificar o en un tratamiento térmico posterior.” [1]*



*Figura 17. Microsegregación. Diferencia de concentraciones.*

## Solidificación eutéctica

Sobre este tipo de solidificación, lo primero a recalcar es la generación de un nuevo sólido, es decir, ahora habrá dos sólidos a partir de un líquido, y además del cambio en la composición de las laminillas. La energía asociada a esta transformación tiene un componente asociado al inicio de ésta, y otro que involucra el crecimiento de las laminillas en la intercara y en la estructura eutéctica o eutectoide, la cual se muestra de manera general para su entendimiento en la *Figura 18*. Para llevar a cabo este crecimiento se debe partir de condiciones de equilibrio, dado el enfriamiento bastante lento que requiere para permitir el proceso de difusión (lo cual no siempre pasa).



*Figura 18. Estructura eutéctica. Se muestra de manera sencilla las fases de esta estructura, así como el espaciamiento entre ellas.*

Continuando con esto podemos ver en el siguiente diagrama de fases, mostrado en la *Figura 19*, que en el eutéctico puro se tiene únicamente laminillas de las fases A y B; cuando se tiene una composición hipoeutéctica o hipereutéctica se tendrá un crecimiento dendrítico (en el ejemplo mostrado se vio un hipoeutéctico), donde se ve el inicio de la transformación cuando entramos a la zona A+L, en condiciones de equilibrio y es donde se tendrán las primeras dendritas. Para este caso, las dendritas que tiene una composición  $A_{\text{hipoeutectoide}}$  conforme se va haciendo el enfriamiento lento, van adquiriendo una composición asociada a la línea de Sólidos.

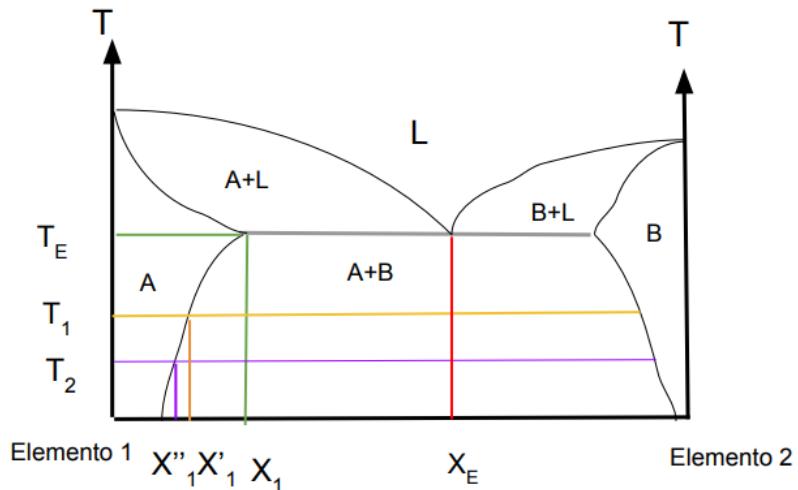


Figura 19. Ejemplo de diagrama de fases para solidificación eutéctica. Se tiene una composición correspondiente a cada temperatura.

A continuación, se ejemplifica de manera gráfica en la *Figura 20*, la energía necesaria para llevar a cabo esta transformación. Como se puede ver, se tiene una fase líquida (en color rojo) y las fases A y B, que dependen de  $\lambda$  (espaciamiento entre las laminillas); para disminuir la energía libre de las fases sólidas y de esta manera llevarlas a equilibrio se necesita  $\Delta G(\infty)$  (permite iniciar la transformación). Una vez lograda la estabilización de la fase sólida, para llevar a cabo el crecimiento se contempla igualar la  $\Delta G(\lambda)$  a 0 y de esta manera tener las condiciones de equilibrio. Se requiere conocer  $\lambda^*$  (espaciamiento asociado al inicio de la transformación, es decir, del primer eutéctico).

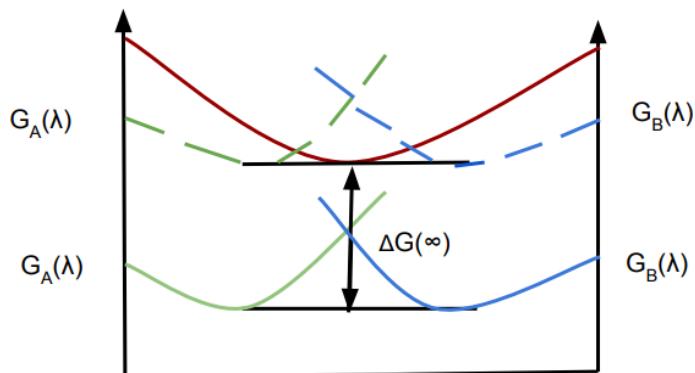


Figura 20. Energía necesaria para llevar a cabo la solidificación.

$$\Delta G(\lambda) = -\Delta G(\infty) + \frac{2\sigma_{AB}V_m}{\lambda}$$

$$\Delta G(\infty) = \frac{\Delta H * \Delta T}{T_z}; \Delta G(\lambda) = 0; \frac{\Delta H * \Delta T}{T_z} = \frac{2\sigma_{AB}V_m}{\lambda}$$

$$\lambda = \frac{2\sigma_{AB}V_m T_E}{\Delta H * \Delta T}$$

Donde:

$\Delta G(\infty)$ : Energía necesaria para estabilizar el primer eutéctico.

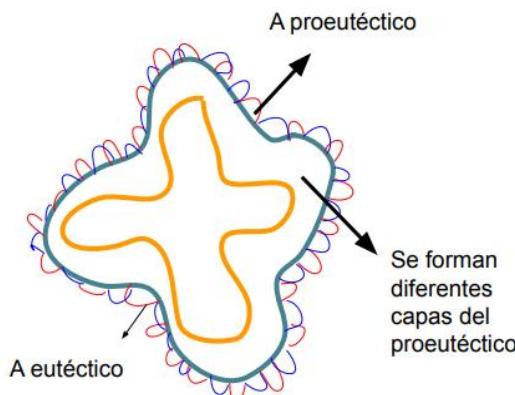
$\sigma_{AB}$ : Energía libre en la superficie de la intercara A/B

$V_m$ : Volumen molar de la fase eutéctica

$\lambda$ : Espaciamiento entre laminillas

$\frac{\Delta H * \Delta T}{T_z}$ : Subenfriamiento para la formación del eutéctico.

Para el caso de una composición hipoeutéctica o hipereutéctica, se tendrá un proceso de solidificación diferente. Una vez que se ha completado la transformación, vemos que por debajo de la  $T_E$  se va a presentar la fase A por medio de estructura de laminillas y se va a rodear de dendritas (van a promover la nucleación). La energía mínima que se requiere está asociada a la energía de superficie de la A proeutéctica y es por ello la formación de dendritas en los alrededores, tal como se ejemplifica en la *Figura 21*.



*Figura 21. Estructura eutéctica de laminillas. también ocurre una microsegregación que se puede corregir con un tratamiento térmico de homogenización.*

## Solidificación y unión de metales

La realización de un proceso para la unión (permanente) de dos piezas metálicas conlleva por lo regular un proceso de solidificación, exceptuando el uso de adhesivos.

Considerando soldadura con o sin el uso de material de aporte, existe un material metálico que se llevará primero a la fase líquida para que posteriormente se solidifique y funja como material de unión entre ambas piezas.

Para el caso de la soldadura con material de aporte, pudiendo ser fuerte o blanda (característica que depende de la temperatura de fusión del material de unión), no se funden las piezas de metal a unir, si no la pieza de material de aporte, la cual al solidificar generará la unión entre las piezas.

Por otro lado, para la soldadura sin material de aporte conocida como soldadura por fusión, se funde una pequeña porción de ambas piezas a unir, juntando dichas porciones para que solidifiquen juntas formando una nueva pieza.

Una vez generado el charco o estanque de metal en fase líquida al cual se le llamará zona de fusión, no se requiere la formación de núcleos para su solidificación pues como se explica en el libro Ciencia e Ingeniería de Materiales [3] el proceso de solidificación se lleva a cabo a partir de los granos ya existentes en los materiales unidos, siendo generalmente columnar la forma adoptada por los granos al crecer.

En la *Figura 22* se muestra el ejemplo de la unión de dos piezas metálicas a través del método de soldadura por fusión, señalando la zona de fusión, es decir la zona de metal que atravesó los procesos de fundición y solidificación, en la que se puede ver un crecimiento de grano con forma columnar.

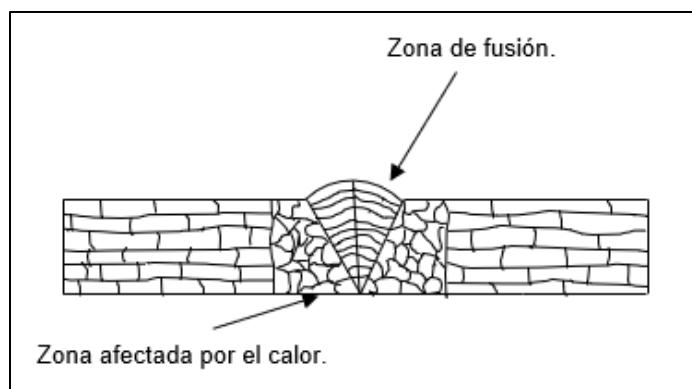


Figura 13. Ejemplo de unión de metales por fusión, mostrando estructura de grano.

La principal manera de asegurar una mayor calidad en el trabajo de soldadura, es agregando agentes inoculantes (de nucleación) en la zona de fusión, al hacer esto se fomenta la nucleación heterogénea en el líquido producto de la fundición, reduciendo el tamaño de grano resultante en la zona de fusión y por tanto mejorando las propiedades mecánicas de la misma como la dureza.

## Defectos producidos por la solidificación

Todos los metales y aleaciones se contraen durante el enfriamiento produciendo una disminución de volumen durante su solidificación. La contracción producida es la causa de la presencia de determinados defectos de las piezas obtenidas por moldeo, como es el caso de rechupes y grietas. Sin embargo, existen otros defectos originados durante la solidificación, entre los que destacan inclusiones gaseosas y segregaciones [4].

### **Rechupes**

Son cavidades en forma de embudo o cono originadas como consecuencia de la contracción sufrida durante la solidificación y suelen encontrarse en zonas de la pieza que solidifica en último lugar. En moldes cerrados, cuando la superficie de la pieza solidifica antes que el núcleo de la misma, la contracción origina un rechupe interno.

### **Grietas**

Cuando se impide la contracción del metal durante la solidificación se producen tensiones internas capaces de originar grietas o microgrietas, que afectan notablemente el comportamiento mecánico del material. Pueden clasificarse como grietas superficiales o internas.

Las grietas superficiales se originan como producto de la concentración de las tensiones en la zona externa de la pieza. Generalmente son poco profundas, perpendiculares a la tensión que las produce y de paredes oxidadas.

Las grietas internas aparecen en el interior de las piezas en las que el núcleo solidifica en último lugar, pudiendo ser longitudinales o transversales.

### **Inclusiones gaseosas**

Como consecuencia de la liberación de los gases disueltos en el proceso de solidificación se producen defectos denominados sopladuras, poros o inclusiones gaseosas, que afectan de manera importante a las propiedades mecánicas del

material. En general, todos los metales en estado fundido disuelven cantidades variables de gases,  $H_2$ ,  $O_2$ ,  $N_2$ ,  $CO_2$ , etc. procedentes de las atmósferas de los hornos o de reacciones químicas.

### **Segregaciones**

Las segregaciones se originan por la falta de uniformidad en la distribución de los aleantes y su formación depende, entre otras causas, de las diferentes afinidades químicas que existen entre los elementos aleantes, de los gradientes de temperatura y presión que se presentan en la masa en solidificación, de los desprendimientos gaseosos y de los efectos de la difusión.

## Referencias

- [1] A. G. Gordo and N. M. Piris, *Ciencia de materiales para ingenieros (Primera edición)*. Pearson Education, 2012.
- [2] W. F. Smith and J. Hashemi, *Fundamentos de la ciencia e ingeniería de materiales*. McGraw-Hill Interamericana, 2006.
- [3] D. R. Askeland and W. J. Wright, *Ciencia e ingenería de materiales (Séptima edición)*. Cengage Learning Editores, 2017.
- [4] S. Barroso Herrero, J. R. Gil Bercero, and A. M. Camacho Lopez, *Introducción al conocimiento de los materiales y sus aplicaciones*. Universidad Nacional de Educación a Distancia, 2008.
- [5] M. P. Groover, *Fundamentos de manufactura moderna : materiales, procesos y sistemas (Tercera edición)*. McGraw-Hill Interamericana, 2007.