Solidificación y Segregación

Solidificación

La solidificación de metales y aleaciones es un importante proceso industrial, dado que la mayoría de los metales se funden para moldearlos como productos semiacabados o acabados. En general, la solidificación de un metal o aleación puede dividirse en las siguientes etapas:

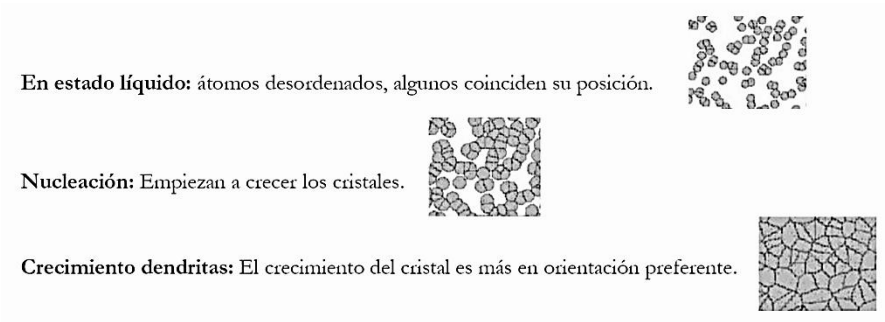


Figura 1. Proceso de solidificación. [Serrano, C, García, E, Orozco, J, Calispa, M, *Introducción a los materiales utilizados en la ingeniería mecánica y eléctrica,* 1°ed., p 78] Fuente: Verhoeven, J. (1995). Fundamentals of physical metallurgy. México, México: Limusa.

Los tipos principales de solidificación son:

- Nucleación Homogénea: No hay algo que propicie la solidificación
- Nucleación Heterogénea: Hay algo que propicie la solidificación.

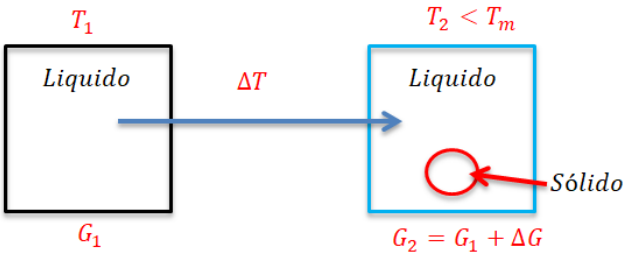


Figura 2. Esquema de solidificación.

Nucleación homogénea

$$G_2 = V_s G_v^s + V_L G_v^L + A_{SL}\gamma_{SL} \qquad 1$$

Donde:

V_s: $Volumen\ sólido.$

V_L: $Volumen\ líquido.$

A_{SL}: $Área.$

γ_{SL}: $Energía\ de\ superficie.$

$$\boldsymbol{G_1 = (V_s + V_L)G_v^L} \qquad 2$$

$$\boldsymbol{\Delta G = G_2 - G_1} \qquad 3$$

$$\boldsymbol{= VG_v^s + V_L G_v^L + A_{SL}\gamma_{SL} - V_s G_v^L - V_L G_v^s} \qquad 4$$

$$\boldsymbol{= V_s(G_v^s - G_v^L) + A_{SL}\gamma_{SL}} \qquad 5$$

$$\boldsymbol{G_v^L - G_v^s = \Delta G_v} \qquad 6$$

$$\boldsymbol{\Delta G = -V_s \Delta G_v + A_{SL}\gamma_{SL}} \qquad 7$$

$$\boldsymbol{\Delta G = -\frac{3}{4}\pi r^3 \Delta G_v + 4\pi r^2 \gamma_{SL}} \qquad 9$$

Para el radio crítico se tiene:

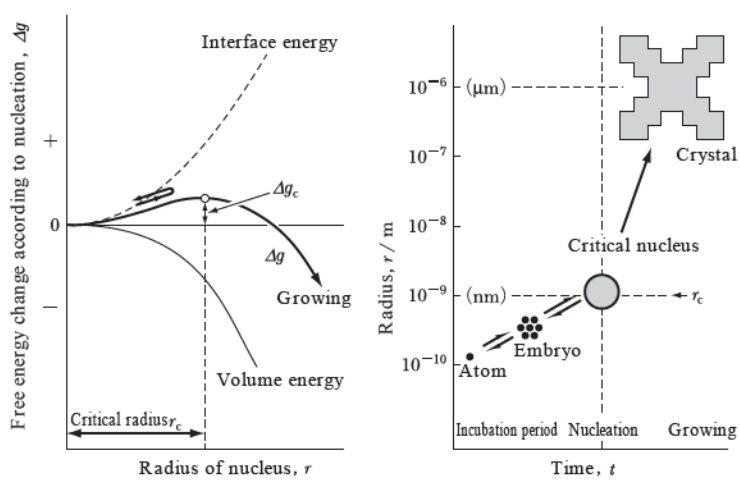


Figura 3. Esquema de solidificación. [Serrano, C, García, E, Orozco, J, Calispa, M, *Introducción a los materiales utilizados en la ingeniería mecánica y eléctrica,* 1°ed., p 81]

$r < r^* \rightarrow$ busca la disolución del embrión

$r > r^* \rightarrow Solidificación\ y\ crecimiento.$

$$\frac{\partial(\Delta G)}{\partial r} = 0 \qquad 10$$

$$-4\pi r^2 \Delta G_v + 8\pi r \gamma_{SL} = 0 \qquad 11$$

$$-r\Delta G_v + 2\gamma_{SL} = 0 \qquad 12$$

$$r^* = \frac{\partial \gamma_{SL}}{\Delta G_v} \rightarrow Radio\ crítico. \qquad 13$$

$$\Delta G^* = \frac{16\gamma_{SL}^3}{3(\Delta G_v)^2} \rightarrow Fuerza\ impulsora\ del\ radio\ críutico. \qquad 14$$

$$\Delta G = \frac{L_v \Delta T}{T_m} \quad ,L_v \rightarrow Calor\ latente. \qquad 15$$

$$\Delta G^* = \frac{16\pi\gamma_{SL}^3 T_m^2}{3L_v^2} \frac{(1)}{(\Delta T^2)} \qquad 16$$

$$\Delta T = T_m - T \qquad 17$$

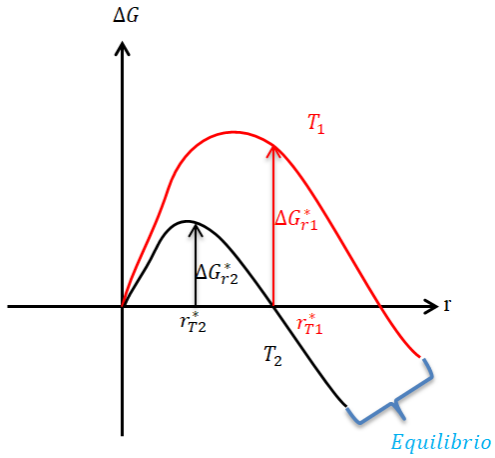


Figura 3. Gráfica fuerza impulsora Vs radio

$T_2 < T_1$

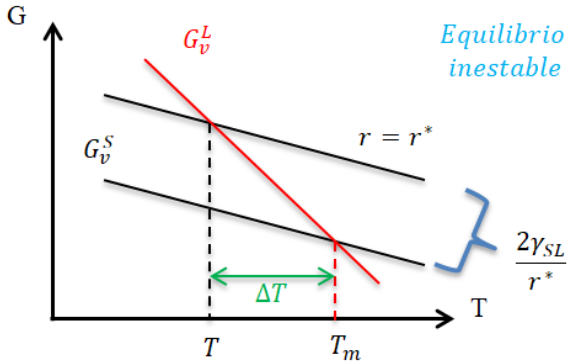


Figura 4. Gráfica equilibrio inestable para una nucleación homogénea

$$\Delta \boldsymbol{G_v} = \frac{\boldsymbol{2\gamma_{SL}}}{\boldsymbol{r^*}} \qquad 18$$

$r > r^*$

$$\boldsymbol{n^*} = \boldsymbol{nexp}\frac{-\Delta \boldsymbol{G^*}}{\boldsymbol{KT}} \qquad n \rightarrow número\ total\ de\ nucleos\ sólidos\ (n\frac{atomos}{vol}) \qquad 19$$

$f_0 \rightarrow Energía\ cinética, Energía\ de\ activación, superficie\ del\ nucleo.$

f_0 está asociada a la liberación del sistema (función compleja).

$$\boldsymbol{N_{Homo}} = \boldsymbol{f_0 nexp}\left(-\frac{\Delta \boldsymbol{G^*}}{\boldsymbol{KT}}\right)\left[\frac{\boldsymbol{nucleos}}{\boldsymbol{m^3 s}}\right] \qquad 20$$

$$\boldsymbol{f_0 = K_1 \exp\left(\frac{\Delta H_d}{KT}\right)} \qquad 21$$

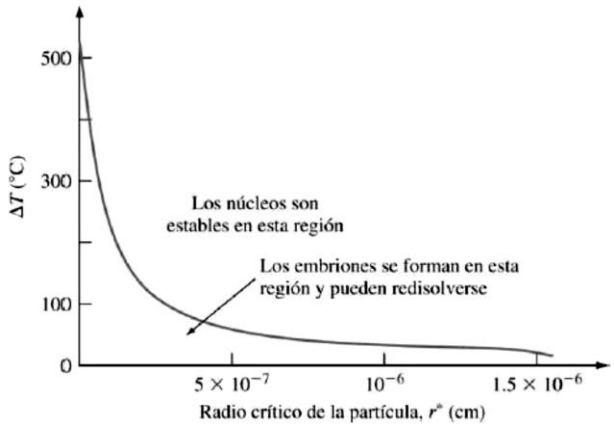


Figura 5. Gráfica equilibrio inestable. [Serrano, C, García, E, Orozco, J, Calispa, M, *Introducción a los materiales utilizados en la ingeniería mecánica y eléctrica,* 1°ed., p 83]

$$\boldsymbol{K_1 n = K_2} \qquad 22$$

$$\boldsymbol{N_{Homo} = K_2 \left[\exp\left(\frac{-\Delta G}{KT}\right) \exp\left(\frac{-\Delta H_d}{KT}\right)\right]} \qquad 23$$

Ejemplo

$L_v = -1.16x10^9 \frac{1}{m^3}$

$\gamma_{SL} = 0.132 \frac{J}{m^2}$

$T_m = 1064°C$

$\Delta T = 230°C$

a) Calcular r^* y ΔG^*
b) Calcular el número de átomos en un radio crítico (a = 0.413nm).

Solución.

a) $r^* = \frac{2\gamma_{SL}}{\Delta G_v}$

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

$$r^* = \frac{2(0.132)(1337)}{-1.16x10^9(230)} = 1.32nm$$

$$\Delta G^* = 9.66x10^{-19}J$$

b) $r^* = 1.32x10^{-9}m$

$a = 0.413x10^{-9}m$

$$\#\frac{celdas}{núcleo} = \frac{Volumen\ del\ núcleo}{volumen\ de\ la\ celda}$$

$$\#\frac{celdas}{núcleo} = 137\ celdas$$

$FCC \rightarrow 4 \rightarrow \#\ de\ núcleos$

$$\#\ átomos = 137(4) = 584\frac{átomos}{núcleos}$$

Nucleación heterogénea

$$\Delta \boldsymbol{G}^* = \frac{16\pi\gamma^3 T_m^2}{3L^2}\left(\frac{1}{\Delta T^2}\right) \qquad 24$$

$\Delta G^* \rightarrow Energía\ libre\ o\ fuerza\ impulsora.$

$L \rightarrow Calor\ latente.$

Se recuerda que:

$$\boldsymbol{\gamma} = \left[\frac{3L^3\Delta G^*}{16\pi T_m^2}\ \Delta T^2\right]^{1/3} \qquad 25$$

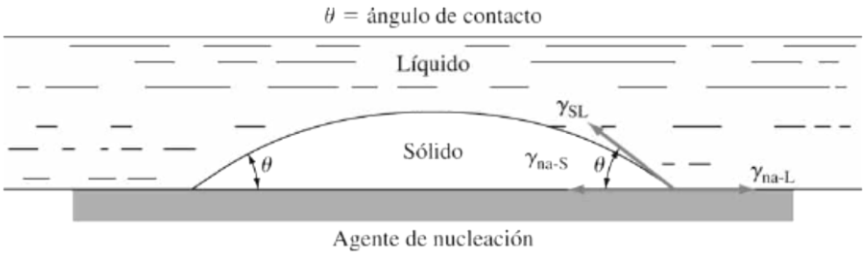


Figura 6. Nucleación heterogénea de un sólido. [Serrano, C, García, E, Orozco, J, Calispa, M, *Introducción a los materiales utilizados en la ingeniería mecánica y eléctrica,* 1°ed., p 78]

$$\boldsymbol{\gamma_{ML} = \gamma_{SM} + \gamma_{SL} cos\theta} \qquad 26$$

$$\boldsymbol{cos\theta = \frac{\gamma_{ML} - \gamma_{SM}}{\gamma_{SL}}} \qquad 27$$

$$\boldsymbol{\Delta G_{Hetero} = -V_s \Delta G_V + A_{SL}\gamma_{SL} + A_{SM}\gamma_{SM} - A_{SM}\gamma_{ML}} \qquad 28$$

$$\boldsymbol{\Delta G_{Hetero} = \left[-\frac{4}{3}\pi r^2 \Delta G_v + 4\pi r^2 \gamma_{SL}\right] S(\theta)} \qquad 29$$

$$\boldsymbol{S(\theta) = \frac{(2+Cos\theta)(1-Cos\theta)^2}{4}} \qquad 30$$

$S(\theta) \leq 1 \rightarrow Factor\ de\ Forma$

Nota: si se tiene un θ (ángulo de mojado) muy grande suelen haber problemas

Por lo tanto, para un núcleo heterogéneo resulta:

$$\boldsymbol{\Delta G^*_{Hetero} = \frac{16\pi\gamma^3 T_m}{3L^2}\left(\frac{1}{\Delta T^2}\right) S(\theta)} \qquad 31$$

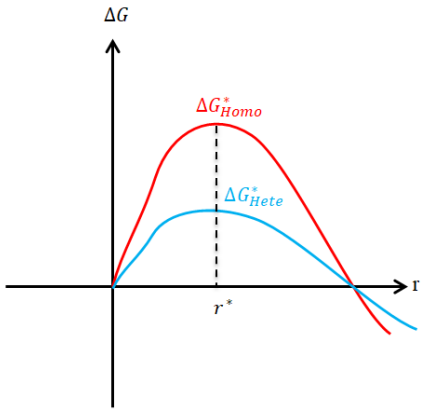


Figura 7. Comparación nucleación heterogénea y homogénea respecto al radio crítico.

$$\Delta \boldsymbol{G}^*_{\boldsymbol{Hetero}} = \frac{\mathbf{1}}{\mathbf{2}} \boldsymbol{V}^* \Delta \boldsymbol{G}_{\boldsymbol{V}} \qquad 32$$

Crecimiento

Después que se forman los núcleos estables en un metal en solidificación, crecen hasta formar cristales. En cada cristal los átomos están ordenados en un modelo esencialmente regular, pero la orientación de cada cristal varía. Cuando finalmente concluye la solidificación del metal, los cristales se juntan unos con otros en diferentes orientaciones y forman límites cristalinos en los que los cambios de orientación tienen lugar en una distancia de pocos átomos. Un metal solidificado que contenga muchos cristales se llama policristalino.

$r > r^*$

$$\dot{\boldsymbol{G}} = \boldsymbol{C}\ \boldsymbol{exp}\left[\frac{-\Delta \boldsymbol{h}_{\boldsymbol{D}}}{\boldsymbol{KT}}\right] \qquad 33$$

Donde:

$C: Cantidad\ de\ atomos\ que\ estan\ difundiendo.$

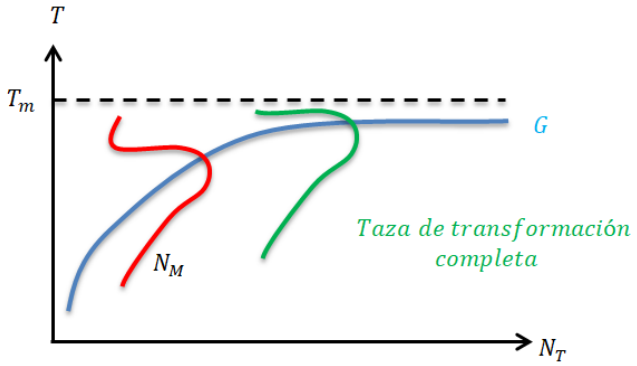


Figura 8 Transformaciones difusivas.

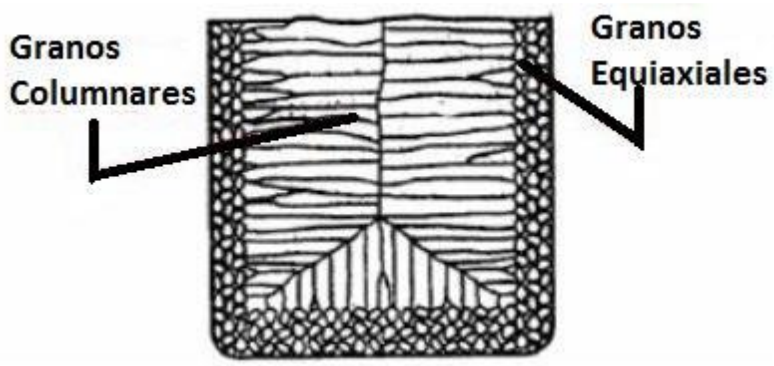
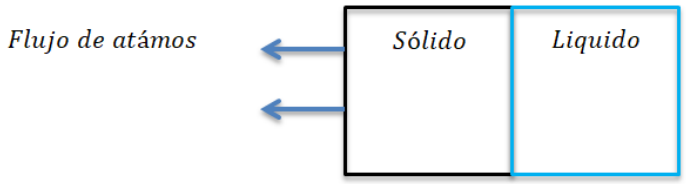


Figura 9. Tipos de grano en una fundición. [Serrano, C, García, E, Orozco, J, Calispa, M, *Introducción a los materiales utilizados en la ingeniería mecánica y eléctrica,* 1°ed., p 88]

Proceso de Solidificación lento.



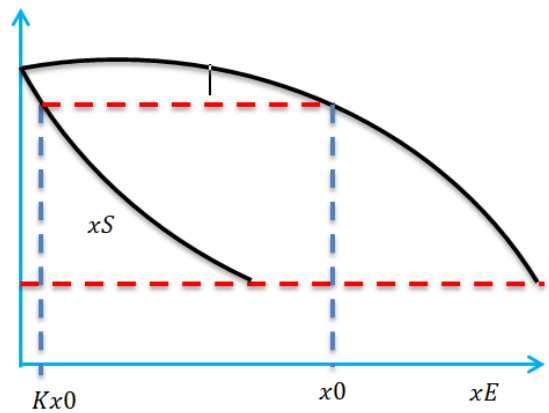


Figura 10. Proceso de solidificación lento

$$(\boldsymbol{X_L} - \boldsymbol{X_S})\boldsymbol{df_S} = (\mathbf{1} - \boldsymbol{f_s})\boldsymbol{dX_2} \qquad 34$$

Donde:

df_S: $Fracción\ Solidificada.$

Para pequeños subenfriamientos.

$$(\boldsymbol{X_L} - \boldsymbol{KX_L})\boldsymbol{df_S} = (\mathbf{1} - \boldsymbol{f_S})\boldsymbol{dX_L} \qquad 35$$

$$\boldsymbol{X_L}(\mathbf{1} - \boldsymbol{K}) \int_{\mathbf{0}}^{\boldsymbol{f_S}} \frac{\boldsymbol{df_S}}{\mathbf{1} - \boldsymbol{f_S}} = \int_{\boldsymbol{X_0}}^{\boldsymbol{X_L}} \frac{\boldsymbol{dX_L}}{\boldsymbol{X_L}} \qquad 36$$

Integrando

$$(\mathbf{1} - \boldsymbol{K})\left[-\mathbf{ln}\left(\mathbf{1} - \boldsymbol{f_S}\right]_{\mathbf{0}}^{\boldsymbol{f_S}}\right] = [\boldsymbol{lnX_L}]_{\boldsymbol{X_0}}^{\boldsymbol{X_L}} \qquad 37$$

$$(\mathbf{1} - \boldsymbol{K})[\mathbf{ln}(\mathbf{1} - \boldsymbol{f_S}) - \mathbf{ln}\ (\mathbf{1})] = \boldsymbol{ln}\frac{\boldsymbol{X_L}}{\boldsymbol{X_0}} \qquad 38$$

$$(\mathbf{1} - \boldsymbol{f_S})^{\boldsymbol{K}-\mathbf{1}} = \frac{\boldsymbol{X_L}}{\boldsymbol{X_0}} \qquad 39$$

$$X_L = X_0(1 - f_s)^{K-1} \qquad 40$$

$$X_L = X_0 {f_s}^{K-1} \qquad 41$$

$$X_S = KX_0(1 - f_s)^{K-1} \qquad \text{Ecuación de Sheil.} \qquad 42$$

Válido para una sola fase.

Resumen solidificación

Usualmente en todos los metales y en muchos semiconductores, cerámicos, polímeros y compuestos, el procesado implica la transformación de estado líquido a sólido, al reducir la temperatura por debajo de la de solidificación. La estructura producida durante la solidificación (forma y tamaño de granos), afecta a las propiedades mecánicas e influye en los tratamientos posteriores para modificarla.

En forma general, se puede decir que la solidificación de materiales y aleaciones es el proceso mediante el cual ocurre la formación de la red dendrítica cristalina, debido a la transformación desde el estado líquido al estado sólido, iniciado gracias a un proceso de nucleación y crecimiento de una nueva fase cuya interfaz sólido-líquido avanza continuamente, sucediéndose cambios en la morfología de esa intercara.

Segregación

Mediante el uso de diagramas de fase y TTT, se ha descrito las fases y composiciones que se forman durante estos procesos de manera general, sin entrar a describir a detalle, lo ocurrido en cada región del material. Si bien las consideraciones hechas son validadas si se considera todo el sistema, en cada zona del material las condiciones pueden ser cercanas a las globales, pero no las mismas.

A continuación se describirán algunos fenómenos que se dan dentro del sistema que solidifica y que son de interés en el estudio de los metales.

Composición de fases líquidas y sólidas durante solidificación

Durante un proceso de solidificación bajo condiciones de equilibrio, se puede describir la composición del líquido mediante la siguiente ecuación.

$$\boldsymbol{C_L = \frac{C_0}{1-f_S(1-K_0)}} \qquad 1$$

Considerando ahora los efectos que el fenómeno de convección ocasiona:

$$\boldsymbol{C_S = C_0 K_0 (1 - f_S)} \qquad 2$$

Finalmente, si se incluye el fenómeno de difusión dentro del proceso:

$$\boldsymbol{C_S = K_e C_0 (1 - f_S)^{(K_0 - 1)}} \qquad 3$$

El coeficiente K_e puede ser calculado mediante la siguiente expresión

$$\boldsymbol{K_e = \frac{K_0}{K + (1 - K_0) e^{-\frac{R}{D_L}\delta}}} \qquad 4$$

$$\boldsymbol{K_0 = \frac{C_L}{C_S}} \qquad 5$$

Capa limite – δ.

$$\boldsymbol{\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + \frac{R}{N}\frac{\partial C}{\partial x} = 0} \qquad 6$$

$$\boldsymbol{y'' + \frac{R}{D} y = 0} \qquad 7$$

$$\boldsymbol{\lambda^2 + \frac{R}{D}\lambda = 0 \rightarrow \lambda_1 = 0, \lambda_2 = -\frac{R}{D}} \qquad 8$$

Condiciones de frontera.

Considerando que lejos del frente de salificación, ninguno de los procesos (convección y difusión no tiene efecto alguno por lo cual se conserva la concentración original

$x \rightarrow \infty$ $\qquad \boldsymbol{C_L = C_0}$

Mientras tanto, en el frente de solidificación la concentración se da de forma ideal.

$x \rightarrow 0$ $\qquad \boldsymbol{C_L = {C_0}/{K_0}}$ $\qquad 9$

$$\boldsymbol{C_L = A e^{\lambda_1 x} + B e^{\lambda_2 x}} \qquad 10$$

$$\boldsymbol{C_L = Ae^{0(\infty)} + Be^{-\frac{R}{D}(\infty)}} \qquad 11$$

$$\boldsymbol{C_0 = A}$$

$$\boldsymbol{C_L = Ae^{(D)(0)} + Be^{(D)\left(-\frac{R}{D}\right)} = A + B} \qquad 12$$

$$\boldsymbol{B = \frac{C_0}{K_0} - C_0} \qquad 13$$

$$\boldsymbol{C_L = C_0 + \left[\frac{C_0}{K_0} - C_0\right] e^{-\frac{R}{D}x}} \qquad 14$$

$$\boldsymbol{C_L = C_0 + C_0 \left[\frac{1-K_0}{K_0}\right] e^{-\frac{R}{D}x}} \qquad 15$$

$$\boldsymbol{C_L = C_0 + 0.00X} \qquad 16$$

Gradiente crítico

La formación de dendritas, producto de la solidificación viene dado por el enfriamiento constitucional. Este enfriamiento consiste en el enriquecimiento del líquido en el frente de la intercara. Este cambio de composición disminuye su temperatura de solidificación dando lugar al crecimiento dendrítico.

Este subenfriamiento dependerá de las magnitudes del gradiente de temperatura. Este gradiente presenta un valor critico a partir del cual se definirá la formación de intercaras planares, celulares o de dendritas.

El gradiente critico se calcula de la siguiente forma:

$$\boldsymbol{G_{cr} = -\frac{mR}{D_L}\left[\frac{1-K_0}{K_0}\right] C_s} \qquad 17$$

Donde:

$R \equiv rapidez\ de\ crecimiento$

$m \equiv Pendiente\ de\ la\ linea\ de\ liquidus$

La comparativa entre el gradiente crítico y el gradiente experimental, podrá determinar el tipo de crecimiento de intercara presente en la solidificación.

$G_{cr} \leq G_{exp}$ Intercara planar

$G_{cr} \approx G_{exp}$ Intercara celular

$G_{cr} \geq G_{exp}$ Crecimiento dendrítico

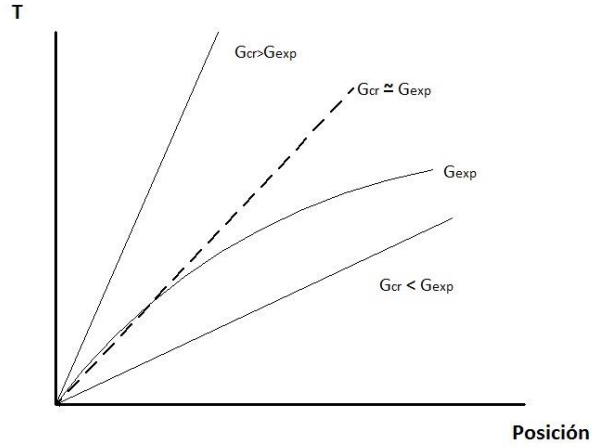


Figura 1. Comparativa entre el gradiente crítico y el gradiente experimental.

Microsegregación

La segregación dendrítica resultante de la redistribución de soluto durante la solidificación dendrítica. Consiste en una variación en la concentración de soluto entre el centro de y el exterior de un brazo dendrítico. En ocasiones extremas, la acumulación de soluto entre los brazos crecientes puede conducir a la formación de segundas fases en las regiones Inter dendríticas.

$$\boldsymbol{C_S = K_0 C_0 \left(\frac{1-f_S}{1+\alpha K_0}\right)^{k_0-1}} \qquad 18$$

$$\boldsymbol{\alpha = \frac{4 D_S t_S}{\lambda^2}} \qquad 19$$

$$\boldsymbol{\lambda = \frac{DAS}{2}} \qquad 20$$

Donde:

$D_S \rightarrow Coeficiente\ de\ difusión\ local$

$t_S \rightarrow Tiempo\ de\ solidificación\ local$

$DAS \rightarrow esparcimiento\ dendritico.$

Se puede observar quién es λ según la Figura 2.

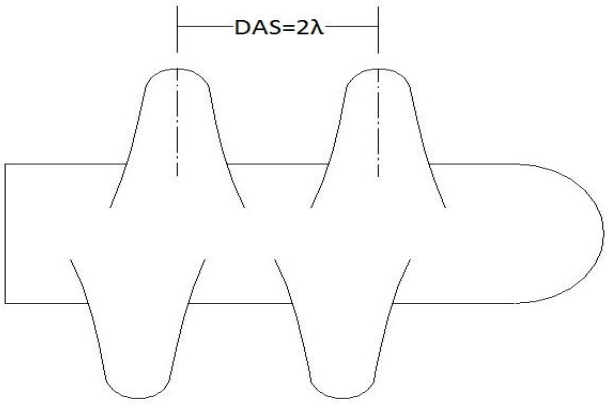


Figura 2. λ en una dendrita

Referencias

- Serrano, C, García, E, Orozco, J, Calispa, M, *Introducción a los materiales utilizados en la ingeniería mecánica y eléctrica,* 1°ed., p 78-88 Fuente: Verhoeven, J. (1995). Fundamentals of physical metallurgy. México, México: Limusa.
- Quintero Sayago, O. Solidificación [PDF] (2-65). Universidad Simón Bolívar. Recuperado desde: https://www.ucursos.cl/ingenieria/2007/2/ME58B/1/material_docente/bajar?id_material=141587