



**UNIVERSIDAD
DE ANTIOQUIA**

**VALORACIÓN DE PROPIEDADES MECÁNICAS DE
ALEACIONES CuSn REFINADAS CON ZIRCONIO**

Marco Aurelio Paniagua Villa

Universidad de Antioquia

Facultad de Ingeniería, Maestría en Ingeniería de Materiales

Medellín, Colombia

2021



Valoración de propiedades mecánicas de aleaciones CuSn refinadas con zirconio

Marco Aurelio Paniagua Villa

Trabajo de investigación presentada como requisito parcial para optar al título de:

Maestría en Ingeniería de Materiales

Asesor:

Juan Marcelo Rojas Arango, PhD

Línea de Investigación:

Materiales no Ferrosos

Grupo de Investigación:

Investigaciones Pirometalúrgicas y de Materiales - GIPIMME

Universidad de Antioquia

Facultad de Ingeniería, Maestría en Ingeniería de Materiales

Medellín, Colombia

2021

AGRADECIMIENTOS

A mi familia, mi esposa Miriam Amparo y mi hija Bibiana Catalina, por su dedicación y aliento.

A mi asesor, el Dr. Juan Marcelo Rojas Arango, por su apoyo, ayuda y profesionalismo.

A la Universidad EAFIT, por su financiación a través del convenio UDEA-EAFIT, al Dr. Gabriel J. Arango Velásquez, director de formación integral.

Al Laboratorio de materiales de la Universidad EAFIT, especialmente al coordinador Carlos A. Restrepo y al Dr. Edgar Alexander Ossa, a los técnicos Juan C. Duque Mona, Elizabeth Henao Cardona, Sandra Uribe Uribe, por su desinteresada colaboración en los trámites y ejecución de pruebas, utilización de equipos y maquinado de las probetas de tracción.

Al laboratorio de fundición de la Universidad de Antioquia, especialmente al Dr. Ricardo E. Aristizábal S., a sus colaboradores: Ingeniero Oscar E. Ríos Díez, ingeniero Mateo Montoya, Ingeniero Daniel Augusto Ramírez, por su apoyo en los procesos de moldeo, fundición y corte de las piezas de las aleaciones, a Andrés F. Santacruz Londoño del laboratorio de espectroscopia por la realización de análisis químico, a Lizeth por su gran acompañamiento y ayuda realizados durante este tiempo de la maestría.

A todos muchas gracias.

RESUMEN

La mayoría de las propiedades mecánicas de una pieza metálica dependen del tamaño de grano; a menor tamaño de grano se logra mayor resistencia mecánica.

Dentro del grupo de aleaciones de Cu se encuentran las aleaciones Cu-Sn; éstas son un grupo de aleaciones base Cu aleadas con estaño (Sn) con algunas trazas de fósforo (P), que son utilizadas a nivel industrial por sus requisitos de buena resistencia a la corrosión, tenacidad, bajo coeficiente de fricción, de utilidad en aplicaciones como arandelas de sujeción, bujes, resortes y discos de embrague.

Durante el proceso de solidificación de un metal o aleación metálica desde el estado líquido se producen transformaciones de fase por mecanismos de nucleación y crecimiento. La nucleación se refiere a la formación de pequeños embriones a partir del líquido, puede ser homogénea o heterogénea. Una vez formados los embriones con tamaño crítico, gracias a la reducción de la energía superficial y al sobreenfriamiento logrado por la disminución de la temperatura, éstos forman núcleos estables que van creciendo espacialmente, formando una estructura conocida como estructura dendrítica, sumando además variaciones de composición en el metal solidificado.

Dichas estructuras *as-cast*, no son favorables para la obtención de buenas propiedades en las aleaciones metálicas; de tal forma que se requieren procesos que promuevan la formación de una estructura no segregada y equiaxial dendrítica con tamaño de grano fino. Uno de estos procesos involucra el empleo de técnicas de inoculación al metal líquido antes de que ocurra el proceso de solidificación. La refinación del tamaño de grano se obtiene mediante la inoculación del metal líquido, con lo cual se provee de un gran número de núcleos dentro del metal líquido, que posibilitan posteriormente la obtención de muchos granos finos.

El principal objetivo en la realización de esta investigación fue el de establecer el efecto que tiene el Zr, empleado como refinador de grano sobre las propiedades mecánicas de aleaciones Cu-Sn.

La utilización de software de simulación de los procesos de solidificación permitió diseñar las piezas, de las cuales se extrajeron las muestras para la realización de los ensayos de tracción, dureza y análisis micro y macroestructural. Las muestras fueron analizadas mediante diferentes técnicas: a) Observación de macroestructura de granos, b) análisis químico, c) examen de microestructura en microscopía óptica, microscopía electrónica de barrido (MEB) con microanálisis de espectroscopía de

energía dispersiva (EED), d) microscopia electrónica de barrido (MEB) de la superficie de fractura.

Se observó que la adición de Zr en un contenido de 0,32% peso a los baños líquidos de las aleaciones Cu₂Sn, Cu₄Sn y Cu₈Sn con una fuente de carbono, redujo el tamaño de grano hasta un 85%. Esta reducción del tamaño medio de grano estuvo acompañada de un aumento de la resistencia última (UTS), cedencia (σ_y), resistencia a la rotura (σ_{rot}) dureza (HB) y reducción de la ductilidad (% alargamiento) para estas aleaciones. El análisis con MEB de las superficies de fractura de las probetas utilizadas en el ensayo de tracción, mostró la transición de la estructura columnar dendrítica a una estructura equiaxial dendrítica, así mismo, se pudo observar un tipo mixto de fractura: desprendimiento dendrítico y coalescencia de microcavidades para estas aleaciones.

Palabras clave: Refinación de grano, inoculación, propiedades mecánicas, aleación CuSn, zirconio.

ABSTRACT

Most of the mechanical properties of a metal part depend on the grain size, at a smaller grain size, greater mechanical strength. Within the group of Cu alloys are the Cu-Sn alloys; these are a group of base alloys Cu, tin-alloyed (Sn) with some traces of phosphorus (P), which are used industrially for the requirements of good corrosion resistance, toughness, low coefficient of friction, useful in applications such as clamping washers, bushings, springs and clutch discs.

During the solidification process of a metal or metal alloy from the liquid state, are produced phase transformations by nucleation and growth mechanisms. The nucleation, which, refers to the formation of small embryos from the liquid can be homogeneous or heterogeneous. Once the embryos with critical size have been formed, thanks to the reduction of surface energy and the supercooling achieved by the decrease in temperature, they form stable nuclei that grow spatially, forming a structure known as dendritic structure, also adding compositional variations in solidified metal.

Such *as-cast* structures are not favorable for obtaining good properties in metal alloys; in such a way that processes that promote the formation of a non-segregated and dendritic equiaxial structure with fine grain size are required. One of these processes involves the use of liquid metal inoculation techniques before the solidification process occurs. The refinement of the grain size is obtained by inoculating the liquid metal, thereby providing many nuclei within the liquid metal, which subsequently make it possible to obtain many fine grains.

The main objective in this research was to establish the effect that Zr has, used as a grain refiner on the mechanical properties of Cu-Sn alloys.

The use of simulation software for the solidification processes allowed the design of the pieces, from which the samples extracted for conducting the tensile, hardness and micro and macrostructure analysis. The samples were analyzed using different techniques: a) Observation of grain macrostructure, b) chemical analysis, c) microstructure examination in optical microscopy, scanning electron microscopy (SEM) with dispersive energy spectroscopy (EED) microanalysis, d) scanning electron microscopy (SEM) of the fracture surface. It observed that the addition of Zr in a content of 0.32% by weight to the liquid baths of the Cu₂Sn, Cu₄Sn and Cu₈Sn alloys with a carbon source reduced the grain size to 85%. This reduction in average grain size was accompanied by an increase in ultimate strength (UTS), yield (σ_y), resistance to break (σ_{rot}), hardness (HB) and reduction in ductility (% elongation) for these alloys.

The analysis with SEM of the fracture surface so the test specimens used in the tensile test, showed the transition of the dendritic columnar structure to a dendritic equiaxial structure, likewise, a mixed type of fracture could be observed: dendritic detachment and coalescence of micro cavities for these alloys.

Keywords: Grain refining, inoculation, mechanical properties, CuSn alloy, zirconium.

Contenido

1.	INTRODUCCIÓN.....	1
2.	OBJETIVOS	2
2.1.	General.....	2
2.2.	Específicos	2
3.	REVISION BIBLIOGRAFICA	3
3.1.	Solidificación en moldes de arena	3
3.1.1.	Gradiente de temperatura.....	6
3.1.2.	Conducción de calor y la solidificación	7
3.1.3.	Cálculo de la temperatura de la intercara (Ts).....	9
3.1.4.	Cálculo del tiempo de enfriamiento de las piezas fundidas fabricadas en moldes de arena.....	10
3.1.5.	Simulación en SOLIDcast®.....	11
3.2.	Proceso de nucleación	12
3.2.1.	Nucleación homogénea.....	12
3.2.2.	Nucleación heterogénea	13
3.3.	Crecimiento de grano durante la solidificación	16
3.3.1.	Crecimiento columnar.....	16
3.3.2.	Crecimiento equiaxial	17
3.4.	Refinación de grano en condición <i>as-cast</i>	19
3.4.1.	Efecto de la relación de orientación entre núcleo y sustrato.....	20
3.4.2.	Restricción al crecimiento de grano	20
3.5.	El tamaño de grano y el comportamiento mecánico de aleaciones <i>as-cast</i>	22
3.5.1.	Mecanismo de endurecimiento por tamaño de grano	22
3.5.2.	Endurecimiento por trabajo (deformación).....	24
3.5.3.	Relación de Hall-Petch entre tamaño de grano y el Esfuerzo de cedencia.....	25
3.6.	Inoculación de aleaciones de Cu	27
4.	METODOLOGÍA	28
4.1.	Simulación en <i>SOLIDCast</i> ®.....	31
4.2.	Sistema de solidificación y obtención de probetas	31
4.2.1.	Fabricación de modelos para placa modelo por impresión 3D.....	31
4.2.2.	Fabricación del molde de arena-resina fenólica.....	33
4.3.	Fusión y tratamiento del metal líquido	35
4.4.	Caracterización química y micro-macro estructural	35

4.4.1.	Corte de probetas de la pieza	36
4.4.2.	Análisis químico	36
4.4.3.	Medición del tamaño de grano.....	37
4.4.4.	Ensayos de tracción.....	38
4.4.5.	Ensayos de dureza	39
5.	RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	40
5.1.	Simulación en SOLIDcast	40
5.2.	Análisis químico	44
5.3.	Efecto de las adiciones de Sn y Zr al baño de Cu	46
5.3.1.	Efecto de las adiciones de Sn sobre la macroestructura	46
5.3.2.	Efecto de las adiciones de Sn sobre las propiedades mecánicas.....	47
5.3.3.	Efecto de las adiciones de Zr sobre la macroestructura	49
5.3.4.	Efecto de las adiciones de Zr sobre las propiedades mecánicas.....	50
5.3.5.	Endurecimiento por deformación de aleaciones CuSn y CuSnZr	52
5.3.6.	La relación de Hall-Petch para aleaciones CuSnZr	52
5.4.	Análisis estructural.	56
5.4.1.	Análisis de fases y precipitados en MEB.....	56
5.4.2.	Análisis de fractura.....	63
6.	CONCLUSIONES	67
7.	BIBLIOGRAFÍA	69
8.	ANEXOS.....	74

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Parámetros P y Q para Sn, Zn y Pb en Cu.....	22
Tabla 2. Propiedades de entrada de aleaciones CuSn para realizar la simulación de fundición en SOLIDcast®	30
Tabla 3. Tipo de arena y porcentajes de los constituyentes de la resina utilizada	34
Tabla 4. Procedimientos metalográficos utilizados para el análisis estructural.	38
Tabla 5. Profundidad de contracción para el modelo optimizado.....	43
Tabla 6. Rango del tiempo de la fracción crítica de sólidos.	44
Tabla 7. Composición nominal de las aleaciones CuSnZr.	45
Tabla 8. Resultados de composición química para aleaciones CuSn y CuSnZr	45
Tabla 9. Resultados de la medición de tamaño de grano de aleaciones CuSn.....	46
Tabla 10. Resultados del ensayo de tracción de las probetas CuSn.....	48
Tabla 11. Resultados de la medición del tamaño de grano para aleaciones CuSnZr ..	49
Tabla 12. Resultados del ensayo de tracción de las probetas CuSnZr.....	51
Tabla 13. Valores de n y k para aleaciones CuSn	53
Tabla 14. Valores de n y k para aleaciones CuSnZr	53

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. (a) Sección transversal de un molde después del proceso de solidificación (b) Perfil térmico del sistema metal-molde asociado a las formas de transferencia de	3
Figura 2. Propiedades termofísicas de la arena de sílice: a) conductividad térmica b) calor específico.....	5
Figura 3. (a) Representación esquemática de un sistema metal/molde b) Perfil térmico	6
Figura 4. Variación de temperatura y k para aleación AlSi7Mg. a) Curva de enfriamiento y b) coeficiente de transferencia de calor, asumiendo resistencia en el molde de arena.....	9
Figura 5. Diagrama de tensión en el borde del casquete esférico. [24]	15
Figura 6. Diagrama de la barrera de energía libre en la nucleación [26]	16
Figura 7. Representación esquemática de estructura equiaxial dendrítica. [31].....	18
Figura 8. Sobreenfriamiento necesario para la iniciación del grano. a) muestra el modelo de casquete esférico clásico para la nucleación heterogénea. b) muestra un casquete de α -Al creciendo sobre una partícula de inoculante de TiB_2 . Adaptado de [30].	18
Figura 9. Imágenes macro de: a) Al-0,7Mg sin agitación y b) Al-0,7%Mg con agitación.	19
Figura 10. Formas ideales de la curva esfuerzo deformación uniaxial: a) Perfectamente plástica b) elastoplástica ideal. c) elastoplástica ideal con endurecimiento por trabajo lineal d) endurecimiento por trabajo parabólico [53].....	25
Figura 11. Curvas esfuerzo-deformación ingenieril de dos grupos de aleaciones de Zn con diferentes tamaños de grano: (a) aleación Zn-0,1% peso Mg (b) Aleación Zn-0,5% peso Al [56].....	27
Figura 12. Diseño de barra de prueba con ataques inferiores, a) con alimentador compartido. b) con alimentador individual.[59]	33
Figura 13. Diseño de la placa modelo.	33
Figura 14. Componentes del sistema de enfriamiento utilizado en la fabricación de las piezas:a) Cavidades impresas en el molde de arena. b) Ubicación de matachos en el molde. c) Molde para matachos fabricado por impresión 3D. d) Matachos fabricados en arena con resina.	34
Figura 15. Representación esquemática del corte en el sistema de enfriamiento: a) ubicación de muestras de ensayos. b) plano de corte de secciones A y B.....	36
Figura 16. Probeta maquinada con dimensiones de la norma ASTM E8. [65].....	39

Figura 17. Simulación de llenado de los modelos usando el diseño propuesto por la norma ASTM B208-14 para las aleaciones: a) Cu ₂ Sn, b) Cu ₄ Sn, c) Cu ₈ Sn	40
Figura 18. Simulación de llenado de los modelos usando el diseño propuesto por la norma ASTM B208-14 para las aleaciones: a) Cu ₂ Sn, b) Cu ₄ Sn, c) Cu ₈ Sn	41
Figura 19. Simulación de llenado de los modelos usando el diseño optimizado para las aleaciones: a) Cu ₂ Sn, b) Cu ₄ Sn, c) Cu ₈ Sn	42
Figura 20. Predicción de la porosidad por contracción para las aleaciones: a) Cu ₂ Sn, b) Cu ₄ Sn, c) Cu ₈ Sn.....	43
Figura 21. Fracción crítica de sólidos para las aleaciones: a) Cu ₂ Sn, b) Cu ₄ Sn, c) Cu ₈ Sn	44
Figura 22. Macroestructura de granos de las aleaciones: a) Cu ₂ Sn, b) Cu ₄ Sn, c) Cu ₈ Sn.	47
Figura 23. Curvas esfuerzo-deformación para probetas del sistema CuSn.....	48
Figura 24. Macroestructura de granos de las aleaciones: a) Cu ₂ SnZr, b) Cu ₄ SnZr, c) Cu ₈ SnZr	50
Figura 25. Curvas esfuerzo-Deformación para las probetas del sistema CuSnZr.	52
Figura 26. Relación de Hall-Petch para el sistema Cu ₂ SnZr.....	55
Figura 27. Relación de Hall Petch para el sistema Cu ₄ SnZr.....	55
Figura 28. Relación de Hall Petch para el sistema Cu ₈ SnZr.....	56
Figura 29. Micrografía MEB de la aleación Cu ₈ SnZr, mostrando los brazos dendríticos (Cu- α) y regiones interdendríticas ricas en Sn	57
Figura 30. Diagrama de fases Cu-Sn [64].....	58
Figura 31. a) Micrografía MEB y b). Espectro en la región interdendrítica de la aleación Cu ₈ SnZr.	58
Figura 32. a) Micrografía MEB y b). Espectro en la región dendrítica de la aleación Cu ₈ SnZr.	59
Figura 33. a) Micrografía MEB y b) Espectro de dispersión de energía de precipitado conteniendo partículas de Pb.....	59
Figura 34. a) Micrografía MEB y b) Espectro de dispersión de energía de precipitado conteniendo partículas de P y Si.....	59
Figura 35. a) Micrografía MEB y b). Espectro de dispersión de energía de precipitado, conteniendo partículas de S.....	60
Figura 36. a) Micrografía MEB y b) Espectro de dispersión de energía de la aleación Cu ₂ SnZr	61
Figura 37. a) Micrografía MEB y b) Espectro de dispersión de energía de la aleación Cu ₄ SnZr	61

Figura 38. a) Micrografía MEB y b) Espectro de dispersión de energía de la aleación Cu ₈ SnZr	61
Figura 39. Diagrama de fases Cu-Zr. Adaptado de [65].....	62
Figura 40. Variación de la energía libre molar en función de la temperatura, calculada para los compuestos ZrC, ZrN y ZrO ₂	63
Figura 41. Fractura en probeta de tracción: a) Cu ₂ Sn y b) Cu ₂ SnZr.	63
Figura 42. Fractura en probeta de tracción: a) Cu ₄ SnZr.....	64
Figura 43. Fractura en probetas de tracción: a) Cu ₈ Sn y b)Cu ₈ SnZr.....	64
Figura 44. Imágenes MEB de la superficie de fractura de las aleaciones: a) Cu ₂ Sn y b) Cu ₂ SnZr.	65
Figura 45. Imágenes MEB de la superficie de fractura de las aleaciones: a) Cu ₄ Sn y b) Cu ₄ SnZr.....	65
Figura 46. Imágenes MEB de la superficie de fractura de las aleaciones: a) Cu ₈ Sn, b) Cu ₈ SnZr.	65
Figura 47. Imágenes MEB de superficie de fractura de las aleaciones: a) Cu ₂ Sn y b) Cu ₂ SnZr.....	66
Figura 48. Imágenes MEB de superficie de fractura de las aleaciones: a) Cu ₄ Sn y b) Cu ₄ SnZr.....	66
Figura 49. Imágenes MEB de superficie de fractura de las aleaciones: a) Cu ₈ Sn y b) Cu ₈ SnZr.	67

1. INTRODUCCIÓN

Dentro del grupo de aleaciones de Cu se encuentran las aleaciones Cu-Sn; éstas son un grupo de aleaciones base Cu aleadas con estaño (Sn) con algunas trazas de fósforo (P), que son utilizadas a nivel industrial por sus requisitos de buena resistencia a la corrosión, alta tenacidad, bajo coeficiente de fricción, de utilidad en aplicaciones como arandelas de sujeción, bujes, resortes y discos de embrague.

Cuando se diseña un material para una aplicación específica se debe tener en cuenta la relación compleja entre la técnica de procesamiento, la estructura obtenida mediante esa técnica y las propiedades finales obtenidas para dicho material. Cuando se cambia alguno de estos tres aspectos de la relación, cualquiera o ambos de los tres también cambian [1].

Los productos terminados o semiterminados se obtienen mediante procesos de forja o mediante vaciado en moldes de arena o metálicos (permanentes). La microestructura obtenida en cualquiera de estos dos casos afecta las propiedades que se requieren en servicio; las propiedades requeridas de los productos finales se obtienen mediante el control de la composición química y la manipulación de la microestructura resultante. Una de las formas de manipular esta microestructura en los productos fundidos consiste en controlar la distribución de los constituyentes, las inclusiones y el tamaño de grano [2].

La mayoría de las propiedades mecánicas de una pieza metálica dependen del tamaño de grano; a menor tamaño de grano se logra mayor resistencia mecánica. La refinación del tamaño de grano se obtiene mediante la inoculación del metal líquido, con lo cual se provee de un gran número de núcleos dentro del metal líquido, que posibilitan posteriormente la obtención de muchos granos [3].

Durante el proceso de solidificación de un metal o aleación metálica desde el estado líquido se producen transformaciones de fase por mecanismos de nucleación y crecimiento. La nucleación se refiere a la formación de pequeños embriones a partir del líquido, este mecanismo puede ser de forma homogénea o heterogénea. Mediante la nucleación homogénea los embriones de la fase primaria (Cu- α) se forman aisladamente en el interior líquido sin la presencia de alguna interfase, mientras que en la nucleación heterogénea los embriones se forman sobre una interfase sólido/líquido (S/L) preexistente [4]. En la mayoría de las aleaciones metálicas la nucleación ocurre heterogéneamente. Una vez formados los embriones con tamaños críticos, gracias a la reducción de la energía superficial y al sobreenfriamiento logrado

por la disminución de la temperatura, éstos forman núcleos estables que van creciendo espacialmente, formando una estructura conocida como estructura dendrítica, sumando además variaciones de composición en el metal solidificado [5].

Dichas estructuras obtenidas durante la fundición (*as-cast*), no son favorables para la obtención de buenas propiedades mecánicas en las aleaciones metálicas; de tal forma que se requieren procesos que promuevan la formación de una estructura no segregada y de granos dendríticos equiaxiales de tamaño fino. Uno de estos procesos involucra el empleo de técnicas de inoculación al metal líquido antes de que ocurra el proceso de solidificación. La inoculación en metales líquidos tiene como finalidad aumentar el número núcleos en el interior del líquido, para posteriormente disminuir el tamaño de grano [6]. Como efectos benéficos de la inoculación se encuentran también la desaparición de grietas como consecuencia de la contracción por solidificación, el aumento de la fluidez y la reducción de la rotura en caliente por forja [7].

Las técnicas experimentales realizadas por Cibula (1954) [8] y Martorano-Capocchi (2000) [9], son las primeras reportadas para el sistema de aleación Cu-Sn, más concretamente para la aleación Cu-8%Sn adicionando 0,08%Zr al baño fundido, en las cuales estos investigadores obtuvieron una estructura equiaxial de granos finos, pero sin evidenciar los mecanismos implicados en la refinación de grano y sin reportar la influencia del tamaño de grano sobre las propiedades mecánicas para dicha aleación. Este trabajo tiene como propósito hacer una valoración de las propiedades mecánicas de algunas aleaciones CuSn en estado *as-cast*, cuando se adiciona zirconio (Zr) como refinador de grano en presencia de una fuente de carbono.

2. OBJETIVOS

2.1. General

- Establecer el efecto del Zr como refinador de grano sobre las propiedades mecánicas de aleaciones Cu₂Sn, Cu₄Sn y Cu₈Sn.

2.2. Específicos

- Determinar las condiciones de inoculación necesarias para obtener microestructuras refinadas con resistencia última, esfuerzo de cedencia, ductilidad y dureza mejoradas.

- Determinar la relación entre las microestructuras obtenidas y las propiedades mecánicas de aleaciones CuSn.
- Establecer los intervalos de composición química del soluto con la adición del inoculante, que permitan obtener estructuras con mejores propiedades mecánicas.

3. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

3.1. Solidificación en moldes de arena

Desde el punto de vista general cualquier transformación de fase que implique el paso de un metal líquido al estado sólido deberá producirse necesariamente mediante la liberación de calor. Esta liberación de calor que ocurre durante la solidificación se efectuará a través de las paredes del molde. La evolución calórica durante la solidificación de una pieza obtenida por proceso de fundición tiene un efecto determinante sobre el tipo de estructura y por supuesto sobre las propiedades finales (físicas, químicas y mecánicas) del producto [10].

El proceso de extracción calórica comprende la transferencia a través de una serie de resistencias térmicas del sobrecalentamiento del metal líquido y de los calores específicos y de fusión del metal solidificado. Las resistencias térmicas corresponden:

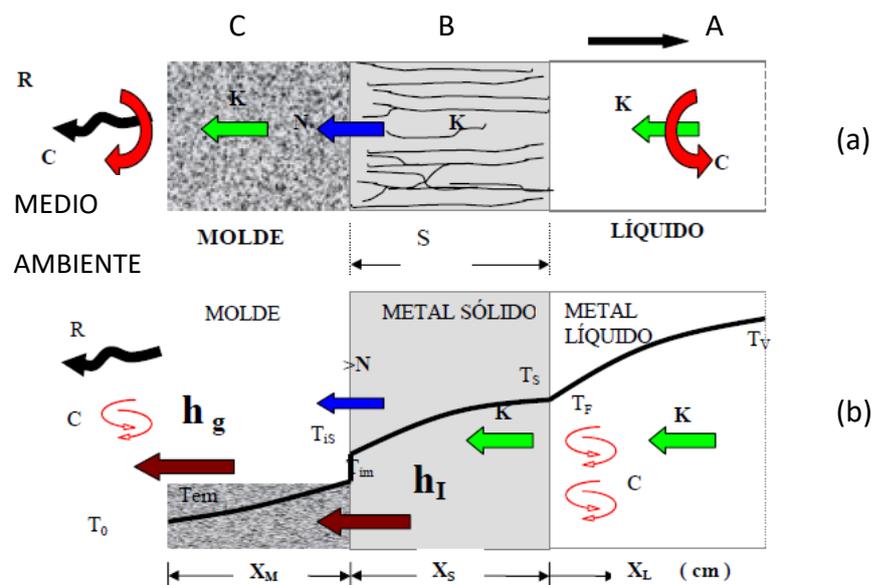


Figura 1. (a) Sección transversal de un molde después del proceso de solidificación
 (b) Perfil térmico del sistema metal-molde asociado a las formas de transferencia de calor en cada caso [11].

a) la del líquido, b) la del metal que solidifica, c) la de la interfase metal-molde y d) la del molde mismo. Algunas de estas resistencias térmicas se pueden representar esquemáticamente por medio de la figura 1.

La figura 1-(a) muestra la sección transversal de un molde de arena y de una pieza, la transferencia de calor se da por convección; la parte B representa la parte del metal o aleación solidificada y en ella el calor se transmite por conducción: La parte C indica el molde de arena. Se puede asumir que en las distintas partes del sistema metal-molde, la transferencia de calor se realiza por conducción, convección y radiación. La figura 1-(b) muestra la complejidad de la naturaleza del contacto metal-molde, de la cual depende la resistencia térmica interfacial o Newtoniana $R_i = 1/h_i$, donde h_i es el coeficiente de transmisión calórica de la intercara metal-molde.

Según lo anterior la transferencia de calor no solo se lleva a cabo por conducción, sino también por convección y radiación. También en los casos corrientes los moldes se encuentran recubiertos por pinturas, etc., en cuyo caso se puede hablar de una resistencia térmica en la intercara metal-molde "global" R_{ig} , que involucra una conductividad térmica "global" K_{ig} . El modelo Newtoniano equivalente en la interfase metal-molde sería [12]:

$$q = k \frac{(T_{is} - T_{im})}{L} \quad \text{Ecuación: 1}$$

k = coeficiente de conductividad térmica ($\text{cal}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{°C}^{-1}$)

L = espesor equivalente (cm)

q = flujo de calor ($\text{cal}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$)

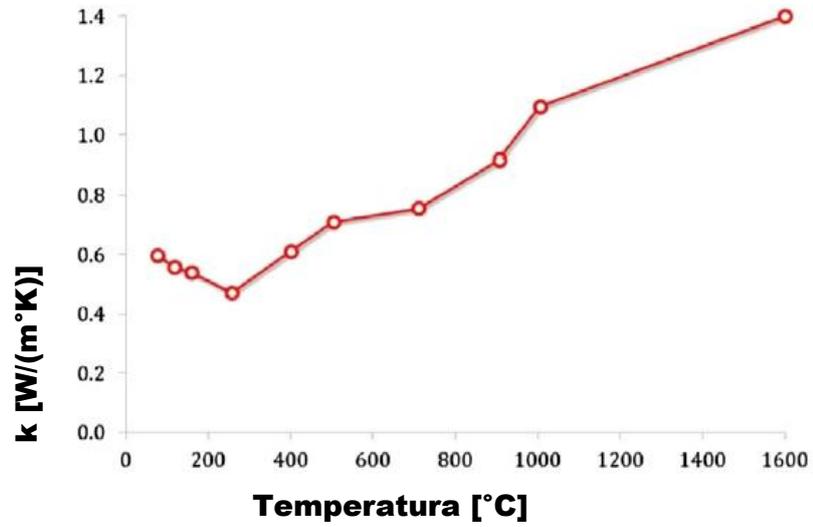
T_{is} = temperatura del metal en la intercara metal-molde

T_{im} = temperatura del molde en la intercara metal-molde

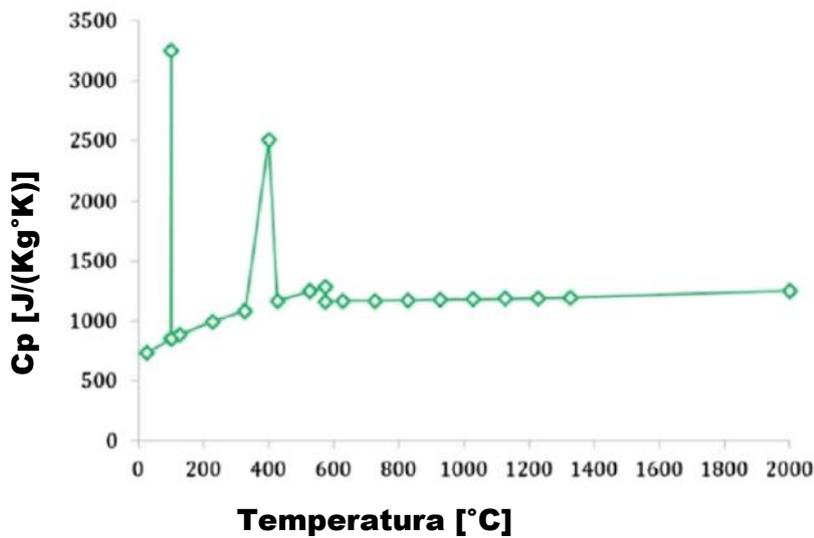
En el molde de arena alrededor de la pieza, ocurren los tres métodos de transferencia de calor al mismo tiempo. La transferencia de calor dentro de los granos de arena y el material aglutinante ocurre por conducción. El calor es transferido a través de los huecos por radiación y el calor absorbido por el molde también es transferido por el movimiento de los gases; esto es por convección.

Las características de la transferencia de calor de un molde dependen principalmente de las propiedades térmicas de la arena de moldeo. Muchos métodos de medición de las propiedades térmicas de transferencia de calor, tales como conductividad térmica, capacidad calórica y difusividad térmica han sido propuestos para las arenas de moldeo. Utilizando métodos numéricos con ayuda de software computacionales, se pueden medir los coeficientes de transferencia de calor a alta temperatura. Según Palumbo [13] k y C_p tienen una tendencia a incrementar con el aumento de la

temperatura por debajo de 400°C y luego se aproxima a un valor asintótico, como se observa en la figura 2.



a)



b)

Figura 2. Propiedades termofísicas de la arena de sílice: a) conductividad térmica b) calor específico [13].

El tamaño de grano de la arena de moldeo también tiene influencia sobre los coeficientes de transferencia de calor. El coeficiente de conductividad térmico k es menor para grandes tamaños de grano de la arena, ya que la cantidad de espacios entre los granos de la arena aumentan con el incremento del tamaño de grano. Además, la densidad ρ disminuye también con el incremento del tamaño de grano. Como la difusividad térmica (α) es la relación $k/\rho C_p$, el efecto del tamaño de grano es poco. Por debajo de 400°C el producto (ρC_p) aumenta [14].

Se concluye entonces que, al seleccionar la arena de moldeo con las mejores características de transferencia de calor, es importante notar que la remoción del calor de la arena depende no solo de la conductividad térmica, sino también de su capacidad calórica.

3.1.1. Gradiente de temperatura.

Cuando el metal líquido entra en contacto con el molde, el calor del metal es transferido a través del molde y debido a esto la temperatura del metal disminuye, mientras la temperatura del molde aumenta, dependiendo del tiempo y de la distancia x . La relación entre la temperatura, el tiempo y la distancia x , se denomina campo de temperatura: $T = f(t, x)$. Para determinar el cambio de la temperatura a lo largo de una dirección, se utiliza el concepto de gradiente térmico o de temperatura, el cual representa la caída de la temperatura a través de una distancia. El gradiente de temperatura se define para diferencias finitas como:

$$\frac{\Delta T}{\Delta x} = \frac{T_2 - T_1}{x_2 - x_1} \cong \text{tg } \theta \quad \text{Ecuación: 2}$$

Y para diferencias infinitas como:

$$\frac{\partial T}{\partial x} = \tan \theta \quad \text{Ecuación: 3}$$

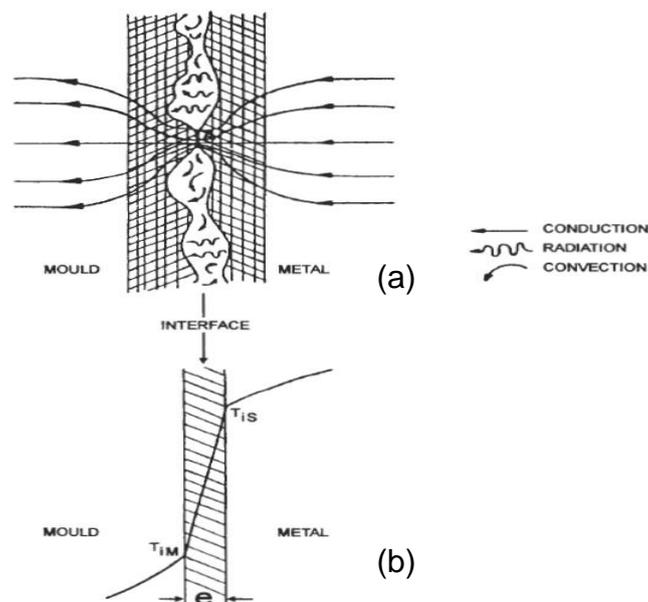


Figura 3. (a) Representación esquemática de un sistema metal/molde
b) Perfil térmico [15].

Desde el punto de vista geométrico, el gradiente en cualquier punto del campo de temperatura es igual a la pendiente de la tangente de la curva $T(x, t)$ en aquel punto. El gradiente térmico depende del sobrecalentamiento de la temperatura de vaciado y disminuye a medida que aumenta el espesor del metal solidificado. En la figura 3, se considera un sistema metal-molde durante la solidificación, con su respectivo perfil.

3.1.2. Conducción de calor y la solidificación

Si se establece la solidificación como un fenómeno de transferencia de calor en régimen transitorio, se debe aplicar la teoría matemática de transmisión de calor mediante la aplicación de la ecuación diferencial en derivadas parciales de conducción de calor. Esta teoría puede desarrollarse mediante métodos analíticos y métodos gráficos [12].

Empleando métodos analíticos, la solución simple emplea la ecuación de Fourier para régimen transitorio sin generación de pérdidas adicionales de energía calórica y conducción unidireccional:

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \alpha \nabla^2 T \quad \text{Ecuación: 4}$$

Para el calentamiento del molde, el cual está limitado por una superficie plana y por el otro lado no ($x \rightarrow \infty$):

$$\frac{dT}{dt} = \alpha \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} \quad \text{Ecuación: 5}$$

Integrando la ecuación 3 con las condiciones límite:

Para $t = 0$, $T = T_a$; Para $x = 0$, $T = T_s$ y $x \rightarrow \infty$, $\frac{\partial T}{\partial x} = 0$, se obtiene:

$$T = T_s - (T_s - T_a) \operatorname{erf}(u) \quad \text{Ecuación: 6}$$

Integrando la ecuación 3 con las condiciones límite: para $t = 0$, $T = T_a$; Para $x = 0$,

$T = T_s$ y donde:

T = La temperatura después de un tiempo t , para un punto cuya distancia normal al plano límite es x ; $\operatorname{erf}(u)$ es la función error de Gauss, con valores comprendidos entre 0 y 1.

Teniendo en cuenta que:

$$q = -K \frac{\partial T}{\partial x} \quad \text{Ecuación: 7}$$

El flujo de calor que pasa a través de la intercara entre el metal y el molde de arena es:

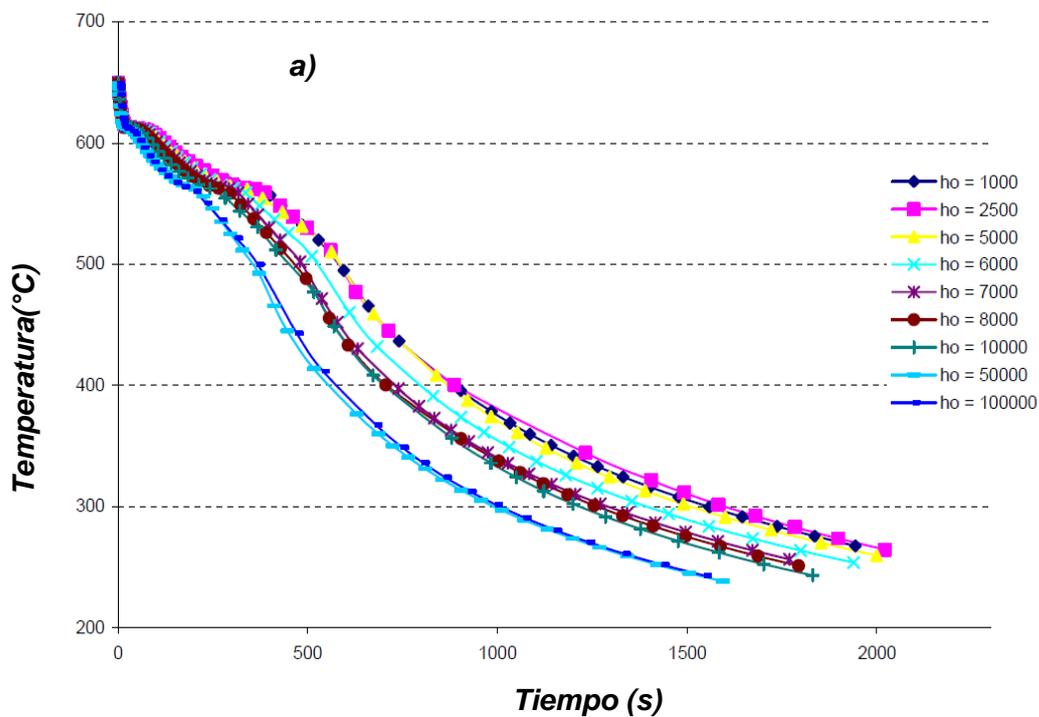
$$q = \frac{K(T_s - T_a)}{(\alpha\pi t)^{\frac{1}{2}}} = \frac{b(T_s - T_a)}{(\pi t)^{\frac{1}{2}}} \quad \text{Ecuación: 8}$$

$$b = K\alpha^{-\frac{1}{2}} = (K\rho C_p)^{\frac{1}{2}} \quad \text{Ecuación: 9}$$

El calor total absorbido a través del área de la superficie del molde, en el tiempo t es:

$$dQ = \frac{b(T_s - T_a)}{(\pi t)^{\frac{1}{2}}} dt \quad \text{Ecuación: 10}$$

La relación dQ/dt disminuye con el tiempo y significa la velocidad a la cual el calor es transferido del metal al molde, b es la difusividad de calor del molde, sus valores se encuentran en el rango de 0,10 a 0,16 ($J\cdot cm^{-1}$), figura 4 y depende de la densidad del material del molde.



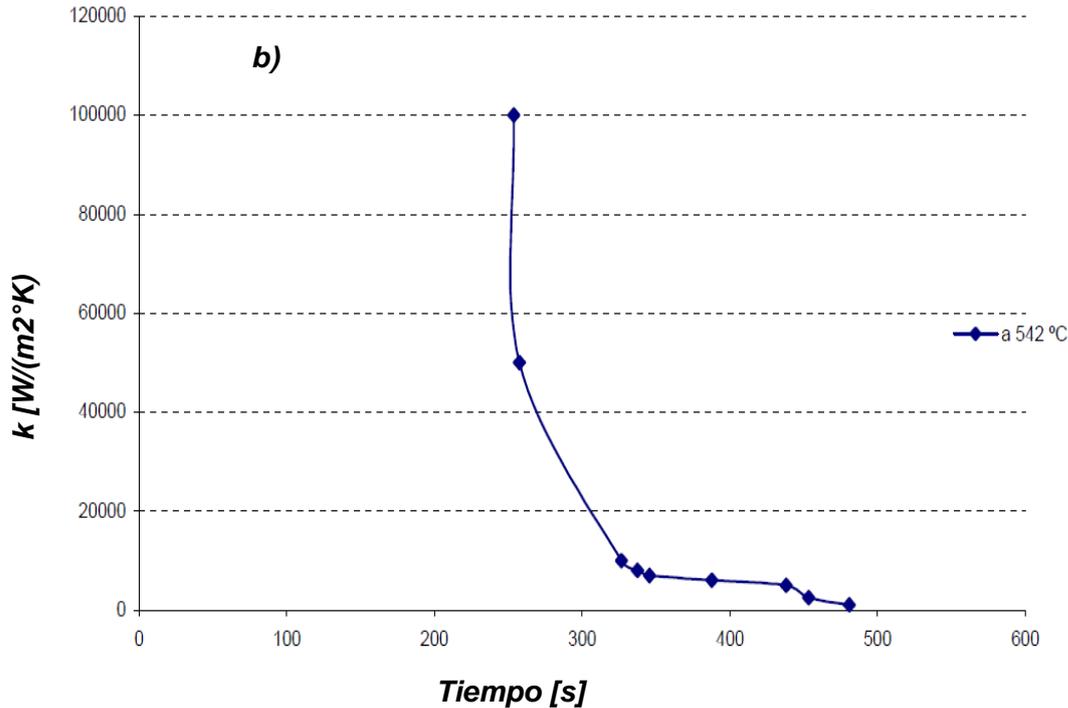


Figura 4. Variación de temperatura y k para la aleación AlSi7Mg: a) Curva de enfriamiento y b) coeficiente de transferencia de calor, asumiendo resistencia en el molde de arena [16].

3.1.3. Cálculo de la temperatura de la intercara (T_s).

Para determinar la temperatura de la intercara (T_s) se puede emplear la fórmula de Rieman, la cual es una fórmula aproximada para calcular T_s .

$$T_s = \frac{b_1 T_v + b_2 T_a}{(b_1 + b_2)} = \frac{(K_1 \alpha_1^{-\frac{1}{2}}) T_v + (K_2 \alpha_2^{-\frac{1}{2}}) T_a}{(K_1 \alpha_1^{-\frac{1}{2}}) + (K_2 \alpha_2^{-\frac{1}{2}})} \quad \text{Ecuación: 11}$$

Aplicada a la fusión y colada de aleaciones en molde de arena se tiene que:

T_v = la temperatura uniforme de colada o temperatura de vaciado

T_a = la temperatura inicial del molde

b_1 = difusividad de calor de la aleación = $(K_1 C p_1 \rho_1)^{\frac{1}{2}}$

b_2 = difusividad de calor del molde = $(K_2 C p_2 \rho_2)^{\frac{1}{2}}$

La fórmula de Rieman para el cálculo de la temperatura de la intercara no tiene en cuenta el hecho real de que durante la solidificación el molde está en contacto parte del tiempo con el metal líquido y otra parte con el metal solidificado, dicha expresión es

únicamente aproximada y su valor es ligeramente inferior al de la temperatura de *líquidus* en las aleaciones con intervalo de solidificación.

Cuando se intenta tomar en consideración tanto la liberación de calor específico, como el calor latente, la solución llega a ser más complicada. Algunos investigadores llegaron a diferentes soluciones indicando que la temperatura de la intercara era constante, pero considerando que la conductividad térmica y el calor específico del molde y el metal eran diferentes, Neumann [17], o tomando en consideración solo las propiedades térmicas del molde, Schwartz [18], o considerando la superficie plana de solidificación como una fuente de movimiento de calor, Lighfoot [19]. También algunos investigadores como Schmidt [20] han formulado soluciones gráficas al problema de flujo de calor transitorio.

3.1.4. Cálculo del tiempo de enfriamiento de las piezas fundidas fabricadas en moldes de arena.

Una deducción del tiempo de solidificación de una superficie plana a partir de la ecuación 8 sería:

$$dQ = \frac{b(T_s - T_a)}{(\pi t)^{\frac{1}{2}}} dt = \frac{0,564(T_s - T_a)}{(t)^{\frac{1}{2}}} dt \quad \text{Ecuación: 12}$$

$$Q = \int_0^q dQ = \int_0^t \frac{0,564(T_s - T_a)}{(t)^{\frac{1}{2}}} dt = 1.128b(T_s - T_a)(t)^{\frac{1}{2}} \quad \text{Ecuación: 13}$$

Donde Q = calor total absorbido en el tiempo t por la unidad de superficie de la pared plana de un molde que inicialmente tenía una temperatura uniforme T_a y que es instantáneamente elevada a T_s en el tiempo $t = 0$

La cantidad de calor absorbido en el tiempo t por la superficie total del molde será:

$$Q_a = 1.128bS(T_s - T_a)(t)^{\frac{1}{2}} \quad \text{Ecuación: 14}$$

Donde S es el área de la superficie del molde.

La cantidad de calor cedido durante la solidificación será:

$$Q_c = w(L + C_1(T_v - T_{sm})) \quad \text{Ecuación: 15}$$

Con L = calor latente de solidificación, C_1 = calor específico medio en el sobrecalentamiento y la zona de solidificación (entre T_v y T_{sm})

Estableciendo un balance térmico entre el calor absorbido por el molde y el calor cedido por la aleación se tiene: $Q_a = Q_c$

$$(t)^{\frac{1}{2}} = \frac{\rho_1(L + C_1(T_v - T_{sm}))V}{1.128bS(T_s - T_a)} \quad \text{Ecuación: 16}$$

V = volumen total de la aleación, ρ_1 = densidad de la aleación. Si se define la constante K' como la constante de solidificación:

$$K' = \frac{1.128b(T_s - T_a)}{\rho_1(L + C_1(T_v - T_{sm}))} \quad \text{Ecuación: 17}$$

El tiempo de solidificación sería:

$$t = \frac{1}{K'^2} \left(\frac{V}{S}\right)^2 \quad \text{Ecuación: 18}$$

La ecuación 18 corresponde a la conocida regla empírica de Chvorinov [21] donde (V/S) es el módulo de solidificación. Tanto la ecuación 17 como la regla de Chvorinov, se limitan exclusivamente a cuerpos semi-infinitos en los que aquellos posibles efectos originados por superficies no planas (esquinas, superficies cilíndricas, etc.) son despreciables.

3.1.5. Simulación en **SOLID-Cast®**

La solución analítica utilizada en la solidificación de los metales y aleaciones son aplicaciones para situaciones físicas de geometrías relativamente simples. Pero las piezas obtenidas mediante el proceso de fundición son caracterizadas típicamente por geometrías complejas, lo que implica la no utilización de estas soluciones para esas condiciones. La solidificación de las aleaciones metálicas en un intervalo de temperaturas implica una liberación gradual del calor latente y, por lo tanto, en diferentes formas de la evolución de la fracción sólida. Las propiedades termofísicas también varían con el estado de adición de los elementos y con la temperatura, de tal forma que cuando todas esas complejidades son reunidas, las únicas soluciones reales son aquellas obtenidas a través de métodos numéricos. Los métodos numéricos de diferencias finitas o de elementos finitos son los más utilizados en la solución de problemas de solidificación, los cuales son la base para las técnicas de simulación del proceso de solidificación [12].

3.2. Proceso de nucleación

La solidificación es un fenómeno de transformación de fases (sólida y líquida). Un elemento puro o una aleación metálica pueden existir como un líquido o como un sólido cristalino, existiendo una temperatura encima de la cual la forma estable es el líquido y por debajo de la cual el sólido es más estable. También el punto de fusión puede ser definido como aquella temperatura a la cual las energías libres de las dos fases son iguales, como se expresa en la ecuación 19. Otra manera de expresar esta idea sería la de afirmar que a esa temperatura (T_m), tanto el líquido como el sólido tienen la misma capacidad de realizar trabajo: [12]

$$G_s = G_l \quad \text{Ecuación: 19}$$

3.2.1. Nucleación homogénea

La solidificación puede ser descrita como un proceso de nucleación y crecimiento (movimiento de la interfase líquido-sólido). La nucleación puede ser definida como la formación de una nueva fase a partir de otra en posición específica y caracterizada por contornos bien definidos que la separa del medio que la rodea [22].

Por debajo de T_m la fase sólida tiene una menor energía libre que la fase líquida, pero una partícula sólida pequeña no es necesariamente estable debido a la energía libre asociada con la interfase líquido-sólido formada. El cambio de energía libre correspondiente a la transición de líquido a sólido debe incluir tanto el cambio de energía libre de las dos fases como la energía libre de la interfase L-S [23].

A cualquier sobreenfriamiento dado dentro del líquido existe una distribución estadística de átomos apiñados (embriones) de diferentes tamaños, teniendo la característica de la fase sólida. La probabilidad de encontrar un embrión de un tamaño dado incrementa a medida que la temperatura disminuye. La nucleación ocurre cuando el sobreenfriamiento es tal que hay suficientes embriones con un radio mayor que un radio crítico (r_c). El cambio de la energía libre por unidad de volumen ΔG (sólido-líquido) para formar un embrión sólido de forma esférica de radio r , desde el líquido de un metal puro involucra la suma del cambio de la energía libre volumétrica y la energía libre de la superficie asociada con la interfase S/L [23].

$$\Delta G = \Delta G_v + \Delta G_s = -\pi r^3 L^V + 4\pi \gamma_{sl} r^2 \frac{4\Delta T_R}{3T_m} \quad \text{Ecuación: 20}$$

L^V = Calor latente de fusión/vol.

γ_{sl} = energía de superficie L-S.

Como el radio crítico ocurre cuando ΔG es máximo:

$$\frac{\partial \Delta G}{\partial r} = 0 \Rightarrow r^* = \frac{2\gamma_{sl}T_m}{\Delta TL^V} \quad \text{Ecuación: 21}$$

Cuando una fluctuación térmica da origen a que un embrión llegue a tener un radio crítico $r > r^*$, ocurrirá el crecimiento como un resultado de la disminución de la energía libre total. La nucleación en un líquido homogéneo recibe el nombre de nucleación homogénea y la energía crítica de activación para un embrión de radio r^* es:

$$\Delta G^* = \frac{16\pi\gamma_{sl}^3 T_m^2}{3(\Delta TL^V)^2} \quad \text{Ecuación: 22}$$

La expresión que define la tasa de nucleación homogénea con el tiempo por unidad de volumen es: [24]

$$I = \eta_L \frac{D_L}{a^2} \left(\frac{4\pi r^{*2}}{a^2} \right) \exp \left(\frac{-16\pi\gamma_{sl}^3 T_m^2}{3(\Delta TL^V)^2 KT} \right) \quad \text{Ecuación: 23}$$

I : Tasa de nucleación

a : Espaciamiento reticular

T : Temperatura

D_L : Coeficiente de difusión en el líquido

k : Constante de Boltzmann

La tasa de nucleación depende del sobreenfriamiento ΔT . Esta tasa de nucleación es nula hasta que el valor crítico del sobreenfriamiento es alcanzado, pero crece rápidamente una vez, el sobreenfriamiento es alcanzado.

Pequeñas partículas en el metal líquido, óxidos sobre la superficie o en contacto con la pared del molde, pueden catalizar la nucleación a sobre-enfriamientos mucho más pequeños y con menos átomos requeridos para formar el núcleo crítico, esto es conocido como nucleación heterogénea [25].

3.2.2. Nucleación heterogénea

La nucleación heterogénea puede ocurrir sobre sitios preferenciales; para un casquete esférico de sólido que se forma sobre un sustrato plano, se postuló un factor crítico θ (ángulo de mojado) como una función de la energía de superficie de la intercara líquido-

sustrato (γ_{sl}), la energía de superficie de la intercara líquido-molde (γ_{lm}) y la energía de superficie de la intercara sustrato-molde (γ_{sm}), como se muestra en la figura 5 [26] .

El ángulo de mojado se define como:

$$\cos \theta = \left(\frac{\gamma_{lm} - \gamma_{sm}}{\gamma_{sl}} \right) \quad \text{Ecuación: 24}$$

El cambio de la energía libre asociada con la formación del embrión es:

$$\Delta G_{Het} = -V_s \Delta G + A_{sl} \gamma_{sl} + A_{sm} \gamma_{sm} - A_{sm} \gamma_{ml} \quad \text{Ecuación: 25}$$

V_s : Volumen del casquete esférico

A_{sl} : Área de la interfase sólido-líquido

A_{sm} : Área de la interfase sólido-molde

La ecuación para el cambio de la energía libre en términos del ángulo de mojado (θ) y el radio del casquete esférico es: [5,27]

$$\Delta G_{Het} = -\left(\frac{4}{3} \pi r^3 \Delta G_V + 4 \pi r^2 \gamma_{sl} \right) s(\theta) \quad \text{Ecuación: 26}$$

$$s(\theta) = \frac{(2 + \cos \theta)(1 - \cos \theta)}{4} \quad \text{Ecuación: 27}$$

Las ecuaciones para el radio crítico y el cambio de la energía libre en la nucleación heterogénea corresponden a:

$$r_{Het}^* = \frac{2\gamma_{sl}}{\Delta G_V} \quad \text{Ecuación: 28}$$

$$\Delta G_{Het} = \frac{16\pi\gamma_{sl}^3}{3(\Delta G_V)^2} s(\theta) \quad \text{Ecuación: 29}$$

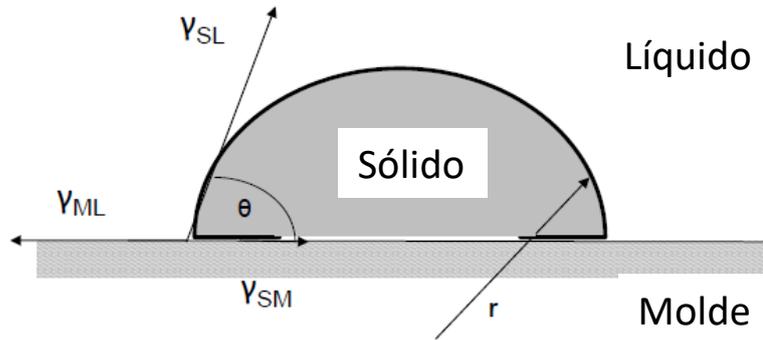


Figura 5. Diagrama de tensión en el borde del casquete esférico. [26]

En la figura 6, se muestra una comparación de las energías homogénea y heterogénea. La barrera de la energía de activación en la nucleación heterogénea es menor que la ΔG_{Hom} por un factor $s(\theta)$, además el radio del núcleo crítico no es afectado por la pared del molde y depende del sobreenfriamiento [28].

$$\Delta G_{Het} = \Delta G_{Hom}s(\theta) \quad \text{Ecuación: 30}$$

$s(\theta)$ varía entre 0 y 1.

La tasa de nucleación heterogénea se calcula mediante la expresión: [29]

$$I = \eta_L \frac{D_L}{a^2} \left(\frac{4\pi r^{*2}(1 - \cos \theta)}{a^2} \right) \exp \left(\frac{16\pi\gamma_{sl}^3 T_m^2}{3(\Delta T L^V)^2 K T} f(\theta) \right) \quad \text{Ecuación: 31}$$

La tasa de nucleación heterogénea también es dependiente de la magnitud del sobreenfriamiento ΔT , con valores menores cuando se compara con la de la nucleación homogénea.

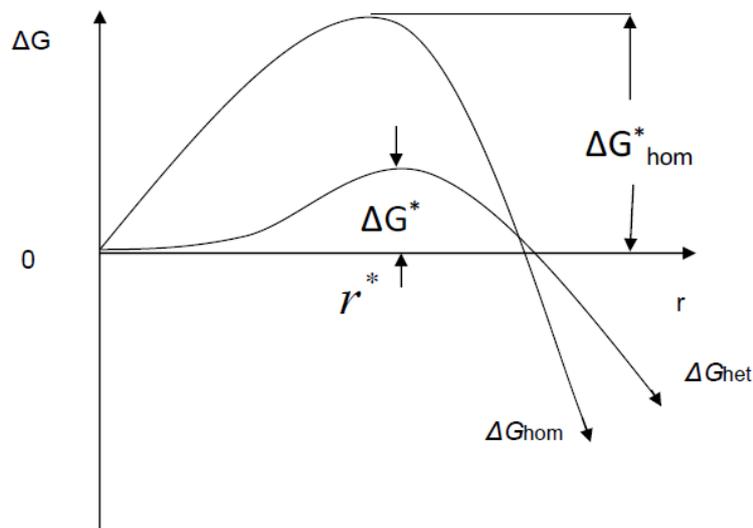


Figura 6. Diagrama de la barrera de energía libre en la nucleación [28].

3.3. Crecimiento de grano durante la solidificación

Después de formado el núcleo estable se inicia la etapa de crecimiento de la estructura, la cual se caracteriza por el aumento del tamaño del sólido que crece, formándose un sólido con una morfología ya sea dendrítica o celular, dependiendo del tipo de aleación. Las mínimas estructuras del sólido que se forman se denominan granos. Dependiendo de la dirección de extracción de calor y de las condiciones químicas se pueden obtener estructuras equiaxiales o columnares. La estructura columnar se caracteriza por tener una dirección de crecimiento paralela a la de la extracción de calor y es encontrada en metales de mayor pureza y en aleaciones solidificadas direccionalmente. La estructura equiaxial se forma por el crecimiento radial uniforme de la estructura [5]. Durante la solidificación de metales y aleaciones por procesos de moldeo tradicional sin utilizar técnicas de refinación es posible encontrar los dos tipos de estructura [30].

3.3.1. Crecimiento columnar

Lejos de la pared del molde la estructura de grano evoluciona a una estructura columnar creciendo más o menos en dirección perpendicular a la superficie del molde. Inicialmente la explicación para este tipo de crecimiento fue atribuido a la eliminación que los granos favorablemente orientados, hacían de los granos con orientaciones cristalográficas menos favorable. En metales FCC y BCC, la orientación $\langle 100 \rangle$ es la

estructura preferida [25], [31]. Según la convergencia o divergencia de los granos vecinos y de la habilidad para formar brazos terciarios, se da esta eliminación [31]. El flujo de fluidos también afecta la estructura de la zona columnar: En lingotes convencionales el crecimiento columnar puede ocurrir en dirección no perpendicular a la pared del molde, si la convección pasa la interfase S/L debido a gradientes de temperatura horizontal, también si se elimina la convección por medio de campos magnéticos o mediante la rotación del molde, el crecimiento columnar perpendicular puede ser restaurado [32].

3.3.2. Crecimiento equiaxial

Las primeras investigaciones conducentes a la predicción del tamaño de grano final de la estructura durante la solidificación estuvieron enfocadas sobre la dispersión y densidad de las partículas nucleantes, utilizando el concepto de la capacidad de adherencia de un sustrato para actuar como una superficie para la nucleación heterogénea y usando simplemente el ángulo de contacto (θ). Davies and et. [33] y Cissé and et. [34], explicaron como a medida que el baño se enfría por debajo de la temperatura de líquidos ocurren dos procesos simultáneamente. Uno es el de la nucleación del sólido sobre la superficie del sustrato disponible y el otro asociado a la recalcificación. El número de granos formados varía de acuerdo con la velocidad de nucleación y es determinado por el comienzo del tiempo de recalcificación [6].

El crecimiento dendrítico equiaxial en las aleaciones metálicas se caracteriza por la formación de los núcleos en el interior del líquido sobre-enfriado mediante la disipación del calor latente de fusión a través del líquido en frente de la interfase sólido-líquido. La estructura dendrítica equiaxial se puede describir como una estructura con segregación de soluto, compuesta de tres regiones: la primera es un sólido de composición C_0 , con una velocidad de avance en la punta de la dendrita (V) a lo largo de sus ejes; la segunda región es un líquido interdendrítico enriquecido en soluto, seguida por un líquido extradendrítico, región que disminuye su composición a medida que se separa del sólido como se ilustra en la figura 7 [35]. La formación de un grano equiaxial proviene de un único evento de nucleación ya sea por la formación espontánea o por la presencia de un agente de nucleación, el cual suministra sustratos con bajos sobre-enfriamientos en el interior del líquido [23]. Investigaciones en aleaciones de Al formulan modelos para la explicación del fenómeno de refinación de grano, siendo uno de ellos el modelo de crecimiento libre [36].

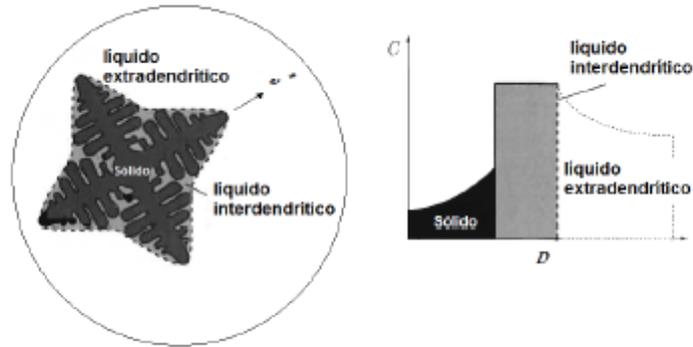


Figura 7. Representación esquemática de la estructura equiaxial dendrítica y de la variación de la composición. Adaptado de [35]

Este modelo establece que la nucleación ocurre sobre un sustrato sobre-enfriado formando un casquete esférico de bajo ángulo de contacto θ , que crece con un radio restringido, limitado por la superficie total del sustrato. La condición crítica para el crecimiento del cristal a través de la forma esférica de radio mínimo es $d = 2r^*$.

El sobreenfriamiento requerido para el crecimiento libre ΔT_{fg} y el diámetro de la partícula nucleante d , están relacionados mediante [36]:

$$\Delta T_{fg} = \frac{4\gamma}{\Delta S_V d} \quad \text{Ecuación: 32}$$

donde: γ es la energía de superficie de la intercara sólido/líquido y ΔS_V es la entropía de fusión por unidad de volumen. En la figura 8 se muestra la dependencia de ΔT_{fg} con el tamaño de la partícula nucleante (d) para la refinación de grano. La línea a trazos cortos indica el sobreenfriamiento necesario para el inicio del grano.

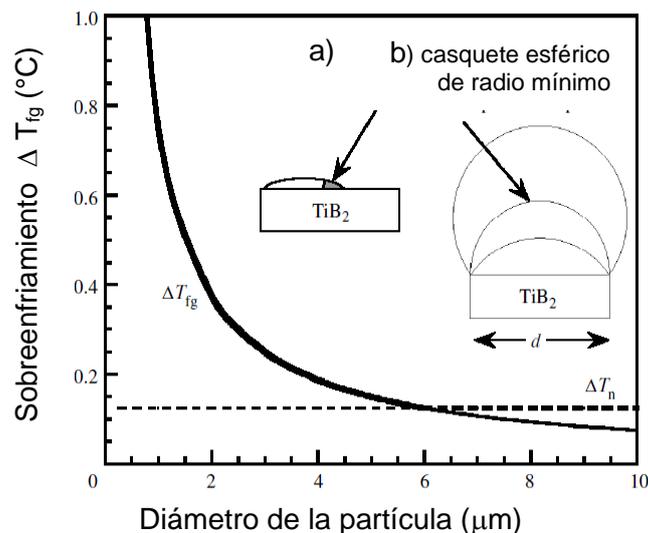


Figura 8. a) Modelo de casquete esférico clásico para la nucleación heterogénea.
b) casquete de Al- α creciendo sobre una partícula de inoculante de TiB_2 .
Adaptado de [36].

3.4. Refinación de grano en condición *as cast*

Uno de los más importantes ejemplos de la modificación de la estructura en la industria de las piezas fundidas es el refinamiento de grano de las aleaciones de aluminio, usando inoculantes que incrementan la nucleación heterogénea. La inoculación de los baños líquidos de metales y aleaciones es uno de los procesos de refinación de grano de la estructura *as-cast*. La inoculación consiste en el tratamiento a un metal líquido mediante la adición de elementos inoculantes, que de alguna manera producen un aumento del número de núcleos sólidos formados en el interior del líquido, resultando en un mayor número de granos y por lo tanto en un tamaño de grano fino [6]. La figura 9 muestra este efecto de refinación en el sistema Al-0,7Mg.

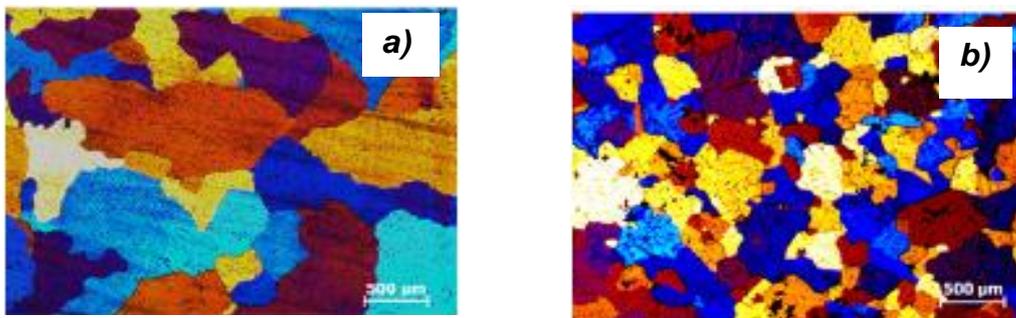


Figura 9. Imágenes macro: a) Al-0,7Mg sin agitación y b) Al-0,7Mg con agitación [37].

Los mecanismos que gobiernan la inoculación en las aleaciones metálicas no ferrosas se basan principalmente en los estudios realizados por algunos investigadores con el aluminio y algunas de sus aleaciones y con aleaciones de cobre plomo. Marcanto y Mondolfo (1970) [38], explicaron los efectos de los tipos de sustratos que producen nucleación heterogénea y el enfriamiento crítico para la nucleación heterogénea; Cibula (1949) [39], Bramfitt (1970) [40], Davies et al. (1970) [33] y Marasli-Hunt (1998) [41], los efectos de la orientación cristalográfica entre las redes cristalinas del núcleo y del sustrato, y las energías superficiales entre el núcleo y el sustrato.

En la actualidad se conocen los mecanismos que gobiernan la refinación de grano en estructuras *as-cast* para el aluminio y sus aleaciones [23]. Los dos principales mecanismos que explican la inoculación de los baños líquidos son: el efecto de la relación de orientación reticular entre el núcleo y el sustrato, y la restricción al crecimiento de los granos.

3.4.1. Efecto de la relación de orientación entre núcleo y sustrato

Los estudios mediante los cuales se trató de cuantificar la potencia de los sustratos para promover la nucleación heterogénea mediante el parámetro de desajuste cristalográfico δ se realizaron a mediados de los años 50 [26]. Este parámetro fue definido como:

$$\delta = \frac{a_T - a_S}{a_S} \quad \text{Ecuación: 33}$$

Donde a_T es el parámetro de red del inoculante y a_S es el parámetro reticular del núcleo sólido que crece.

Esta propuesta del parámetro δ se basa en la hipótesis de que el sólido formado tiene una relación de orientación cristalográfica definida con el sustrato sobre el cual se forma. La relación de orientación establece que las direcciones y planos más compactos entre el sustrato y el núcleo que se forma son paralelos, teniendo ambos la misma estructura cristalina. También otros investigadores realizando estudios de difracción de rayos x en aluminio con compuestos intermetálicos, encontraron que para cada cristal sólido formado existe por lo menos una relación de orientación con bajos valores de δ [38].

Recientemente se ha presentado un modelo de cálculo modificado cuya fórmula general es [23]:

$$\delta = \frac{\delta_1 + \delta_2 + \delta_3}{3} \times 100 \quad \text{Ecuación: 34}$$

Donde: δ_1 , δ_2 y δ_3 son los desajustes a lo largo de tres direcciones de bajo índice de Miller. Este investigador encontró un desajuste de 4,5% entre las redes cristalinas de Cu- α y ZrC, donde la relación de orientación entre el sustrato y el nucleante corresponde a:

$$(022)(0\ 2\ 2)[1\ 1\ 1]_{Cu\alpha} // (2\ -\ 2\ 2)[1\ -\ 1\ -\ 2]_{ZrC} \quad \text{Ecuación: 35}$$

Obteniéndose evidencia de la nucleación heterogénea de la fase Cu- α sobre ZrC.

3.4.2. Restricción al crecimiento de grano

Algunos investigadores, entre ellos Johnson y Backerud [42] sugirieron que los elementos de aleación tienen influencia sobre el mecanismo de refinación de grano, ya que estos elementos durante la solidificación son segregados por el sólido hacia el

líquido delante de la intercara sólido-líquido. Como el proceso de difusión depende del tiempo, esta difusión retarda el avance de la intercara sólido-líquido y a mayor cantidad de estos elementos, mayor es el efecto retardador. Cuando el crecimiento de los granos es retardado y el sistema sólido-líquido está a menor temperatura, el líquido remanente se vuelve más sobre-enfriado. Este sobreenfriamiento promueve un aumento del número de sustratos sobre los cuales ocurre la nucleación heterogénea, aumentando así el número de núcleos formados [42].

Este efecto causa refinación de grano y es llamado restricción al crecimiento y está cuantificado por medio de dos parámetros denominados P y Q [36;43].

$$P = \frac{m(k-1)C_0}{k} \quad \text{Ecuación: 36}$$

La ecuación 36 es llamada ecuación potencia [44].

$$Q = m(k-1)C_0 = kP \quad \text{Ecuación: 37}$$

La ecuación 37 es llamada índice de restricción al crecimiento [45]. Ambos parámetros indican que los elementos más efectivos para el mecanismo de restricción presentan valores de k menores ($k < 1$) y mayor inclinación de la línea de líquidos del diagrama de fases.

Donde m es la inclinación de la línea de *líquidus* del diagrama de fases binario solvente-soluto; C_0 es la concentración de soluto en el líquido inicial y k es el coeficiente de partición de soluto. Se sabe que, en condiciones de equilibrio, un sólido y un líquido pueden presentar composiciones distintas según el diagrama de fases. Dadas las composiciones de sólido y de líquido, C_s y C_l respectivamente, el coeficiente de partición de soluto es definido como:

$$k = \frac{C_s}{C_l} \quad \text{Ecuación: 38}$$

Una reducción de la velocidad de crecimiento de los granos debido a la adición de los elementos de aleación permite al baño líquido tener un sobreenfriamiento más elevado, antes del final de la solidificación, aumentando así el número de sustratos efectivos para la nucleación [23].

Balart y colaboradores [28] han reportado valores de los parámetros P y Q para diversos elementos de aleación del Cu. Ellos encontraron que el Sn tiene un mayor efecto de restricción que el Zn, y que el Pb presenta un factor muy elevado debido a su bajísima solubilidad en el Cu- α . [23]. En la tabla 1 se muestran los factores de restricción para estos elementos de aleación del Cu.

Tabla 1. Parámetros P y Q para Sn, Zn y Pb en Cu. Adaptada de [28].

Elemento	m (°C/w%)	k	C ₀ (w%)	P(°C)	Q(°C)
Sn	-113	0,5	1,0	10,0	5,3
			3,0	30	15,9
			8,0	80	42,4
			20	200	106
			10	7,5	6,5
Zn	- 4,9	0,9	20	15,0	13,0
			30	22,5	19,5
			36	27,0	23,4
Pb	-3,5	0,0	0,0	130	0
			0,1	649,2	0,2
			0,5	6491	1,7

3.5. El tamaño de grano y el comportamiento mecánico de aleaciones *as-cast*.

En esta sección se presentan algunas relaciones entre el tamaño de grano y la respuesta mecánica encontrada en aleaciones *as-cast*. En el ítem 3.5.1 se hace alusión al mecanismo de endurecimiento basado en las teorías de dislocaciones. En el ítem 3.5.2 se presentan las ecuaciones de Ludwick-Hollomon para analizar la deformación de las aleaciones con el refinamiento de grano y en el 5.3.2 se analiza el esfuerzo de cedencia en términos del tamaño de grano por medio de la relación de Hall-Petch.

3.5.1. Mecanismo de endurecimiento por tamaño de grano

Varios investigadores han presentado teorías avanzadas para explicar el endurecimiento debido a la microestructura. Hall (1951) [46] y Petch (1953) [47], basados en los trabajos previos de Eshelby (1951) [48], propusieron la teoría de acumulación de las dislocaciones en los límites de grano. Cottrell [49] en 1963 propuso algo similar a los anteriores, pero con la diferencia de que la generación de dislocaciones se realizaba por medio de fuentes de Frank-Read desde el centro del

grano hacia los límites de grano. Li [50] en 1963 consideró que los límites de grano eran fuentes de generación de dislocaciones, las cuales eran bombeadas hacia el interior de los granos. En la actualidad el mecanismo más aceptado para explicar el endurecimiento debido a la microestructura es el deslizamiento múltiple debido a Meyers-Ashworth [51], el cual se puede resumir como se expone a continuación.

Los límites de grano tienen un papel importante en la deformación plástica de los materiales policristalinos. A bajas temperaturas $T < 0,5 T_m$ (T_m = temperatura de fusión en °K), los límites de grano actúan como una fuente de obstáculos para el movimiento de las dislocaciones. Las dislocaciones móviles se apilan contra los límites y por lo tanto aumentan la concentración de esfuerzos que puede ser relajada por deslizamiento múltiple inicialmente localizado. Allí existe una condición de compatibilidad entre los granos vecinos durante la deformación de los policristales, es decir que, al no existir vacíos o grietas, la deformación en cada grano debe ser acomodada por sus vecinos [51].

Este acomodamiento es realizado mediante deslizamiento múltiple en la vecindad de los límites, lo cual conduce a una alta velocidad de endurecimiento por deformación. Se requiere entonces que cada grano tenga al menos 5 sistemas de deslizamiento; esta condición de compatibilidad de la deformación obliga a un metal policristalino a tener deslizamiento múltiple en la vecindad de los límites de grano.

Así cuando una muestra policristalina tiene un tamaño de grano fino, mayor será el área de superficie de límites de grano por unidad de volumen, lo cual quiere decir que para una deformación dada en el comienzo de la curva esfuerzo deformación, el volumen total ocupado por el material endurecido por trabajo, se incrementa con la disminución del tamaño de grano. Esto implica un mayor endurecimiento debido a las interacciones de las dislocaciones inducidas por deslizamiento múltiple. [51].

Las propiedades mecánicas de las estructuras *as-cast*, a temperatura ambiente generalmente presentan una tendencia a aumentar con la disminución del tamaño de grano. Ellas dependen del arreglo microestructural que se define durante el proceso de solidificación y por lo tanto dependen del tamaño de grano, del espaciamiento interdendrítico, de la forma, tamaño y dispersión de cualquier porosidad, producto segregado y otras fases, lo que determinará el comportamiento mecánico de la estructura, expresado por tensiones y/o deformaciones [12].

Los efectos del tamaño de grano sobre las propiedades son la consecuencia inmediata de los cambios que ocurren en la distribución de porosidades, inclusiones y productos resultantes de la segregación del soluto. Por lo general, esas heterogeneidades son

particularmente severas en los límites de grano, las cuales se convierten en las rutas de fractura preferidas en estructuras de grano grueso y que conducen a propiedades mecánicas inferiores. Una manera más eficiente de mejorar las propiedades de las estructuras *as-cast* consiste en reducir o causar una mejor distribución de esas heterogeneidades. Dentro de cada grano existe una red de brazos dendríticos caracterizada por bajas concentraciones de soluto en el centro de los brazos y zonas ricas en soluto, entre los brazos dendríticos ($k < 1$), lo cual provoca problemas de microsegregación, generando concentración de esfuerzos cuando el material es sometido a la aplicación de fuerzas. En la actualidad se reconoce que el espaciado interdendrítico tiene una correlación mucho más inmediata con las propiedades mecánicas, que el tamaño de grano mismo [12].

Rooy (1988) [52], investigando la aleación Al-7%Si encontró una disminución de la resistencia última y de la ductilidad con el aumento del espaciado dendrítico. Por lo tanto, para aplicaciones con estructuras *as-cast* como para estructuras que serán sometidas a tratamientos térmicos, es importante una refinación de grano de la estructura dendrítica.

3.5.2. Endurecimiento por trabajo (deformación)

La figura 10 muestra cuatro formas diferentes idealizadas para las curvas esfuerzo-deformación de los materiales. Éstas son curvas esfuerzo real-deformación real. Cuando se tiene una gran cantidad de deformación plástica, la deformación elástica es pequeña comparada con aquella y puede ser despreciada. Si el material no endurece por trabajo, la curva plástica es horizontal y el comportamiento idealizado es llamado perfectamente plástico, como se muestra en la figura 10a). Si la deformación plástica no es tan grande, la porción elástica de la curva no puede ser despreciada y se tiene un material elastoplástico ideal, figura 10b). Una aproximación adicional al comportamiento de los materiales reales es el comportamiento elastoplástico ideal esquematizado en la figura 10c). Pero la mejor representación del comportamiento de endurecimiento por deformación es obtenida cuando se asume una disminución gradual en la pendiente de la curva σ_{real} vs. ϵ_{real} , a medida que la deformación plástica continúa [53], como se muestra en la figura 10d). La forma convexa de la curva puede ser representada por una ecuación del tipo:

$$\sigma = K \epsilon^n$$

Ecuación: 39

Donde $n < 1$. Esta respuesta es generalmente llamada endurecimiento parabólico. Si se traslada la curva hacia arriba, asumiendo un esfuerzo de cedencia σ_0 , la ecuación anterior se convierte en:

$$\sigma = \sigma_0 + K \varepsilon^n \quad \text{Ecuación: 40}$$

El exponente n es llamado coeficiente de endurecimiento por trabajo y es una medida de la capacidad de endurecimiento del material, k es llamado índice de resistencia del material. Estas dos ecuaciones que describen la curva esfuerzo-deformación de un metal policristalino, son conocidas como las ecuaciones Ludwick-Hollomon [53]. En ellas K es una constante y el exponente n depende de la naturaleza del material, la temperatura a la cual éste es endurecido por trabajo y de la deformación. El exponente n varía entre 0,2 y 0,5. En la ecuación 40, ε es la deformación plástica real, mientras que en la ecuación 39, ε es la deformación total real. El coeficiente de endurecimiento por deformación es numéricamente igual a la deformación real uniforme (ε_v^u), es decir, a la deformación verdadera correspondiente a la resistencia última del material [53].

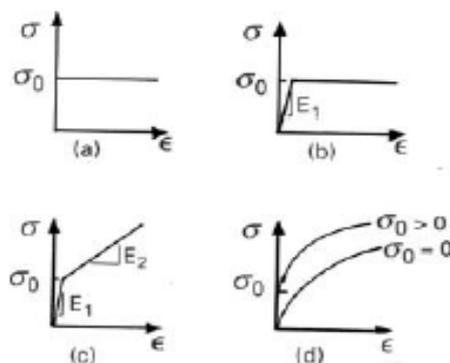


Figura 10. Formas ideales la curva esfuerzo deformación uniaxial: a) Perfectamente plástica b) elastoplástica ideal. c) elastoplástica ideal con endurecimiento por trabajo lineal d) endurecimiento por trabajo parabólico [53].

3.5.3. Relación de Hall-Petch entre tamaño de grano y esfuerzo de cedencia

Las aleaciones metálicas son los materiales estructurales más ampliamente usados en la sociedad moderna y desde el punto de vista de las propiedades mecánicas, una combinación de alta resistencia, alta ductilidad, baja densidad son necesarias. Dependiendo de las aplicaciones, la resistencia a la fluencia (*creep*) a altas temperaturas, o fatiga, o tenacidad a la fractura, también son requeridas para los materiales.

La resistencia mecánica de las aleaciones metálicas está gobernada principalmente por el tamaño de los granos como es descrita por la relación de Hall-Petch [54]:

$$\sigma_y = \sigma_0 + k_{HP}d^{-1/2} \quad \text{Ecuación: 41}$$

Donde: σ_y = esfuerzo de cedencia

σ_0 = esfuerzo de flujo necesario para mover las dislocaciones

k_{HP} = constante del material

d = diámetro de grano

La resistencia producida por la microestructura es debido al bloqueo al movimiento de las dislocaciones en las intercaras de la microestructura. Los átomos del soluto actúan como un obstáculo de tamaño atómico para el movimiento de las dislocaciones. La constante k_{HP} se interpreta como una medida de la dificultad para desbloquear el movimiento de las dislocaciones [55]. La ecuación 41 muestra que el esfuerzo de cedencia es inversamente proporcional a la raíz cuadrada del tamaño de grano. Así, cuando el tamaño de grano del material es disminuido, el esfuerzo de cedencia es aumentado. Por lo tanto, reduciendo el tamaño de grano, la microestructura de los materiales debería normalmente incrementar la resistencia de los materiales, si se controla la cantidad de defectos originados durante el procesamiento [12].

Para fundiciones en bruto de colada con grandes granos columnares, el mecanismo de aumento de resistencia por tamaño de grano no es funcional y la ecuación de Hall-Petch no es válida. El refinamiento de grano durante el vaciado de una pieza es benéfico tanto para las piezas enfriadas en moldes de arena como para las trabajadas (forja). Por lo tanto, el principal objetivo durante el vaciado de piezas es suprimir el crecimiento columnar y obtener una estructura equiaxial uniforme, ya que esta tiende a reducir el tamaño y la cantidad de la porosidad en piezas fundidas [23].

En la figura 11 se ilustra este aumento de la resistencia y la ductilidad obtenido con la refinación de grano para aleaciones ZnMg y ZnAl₃.

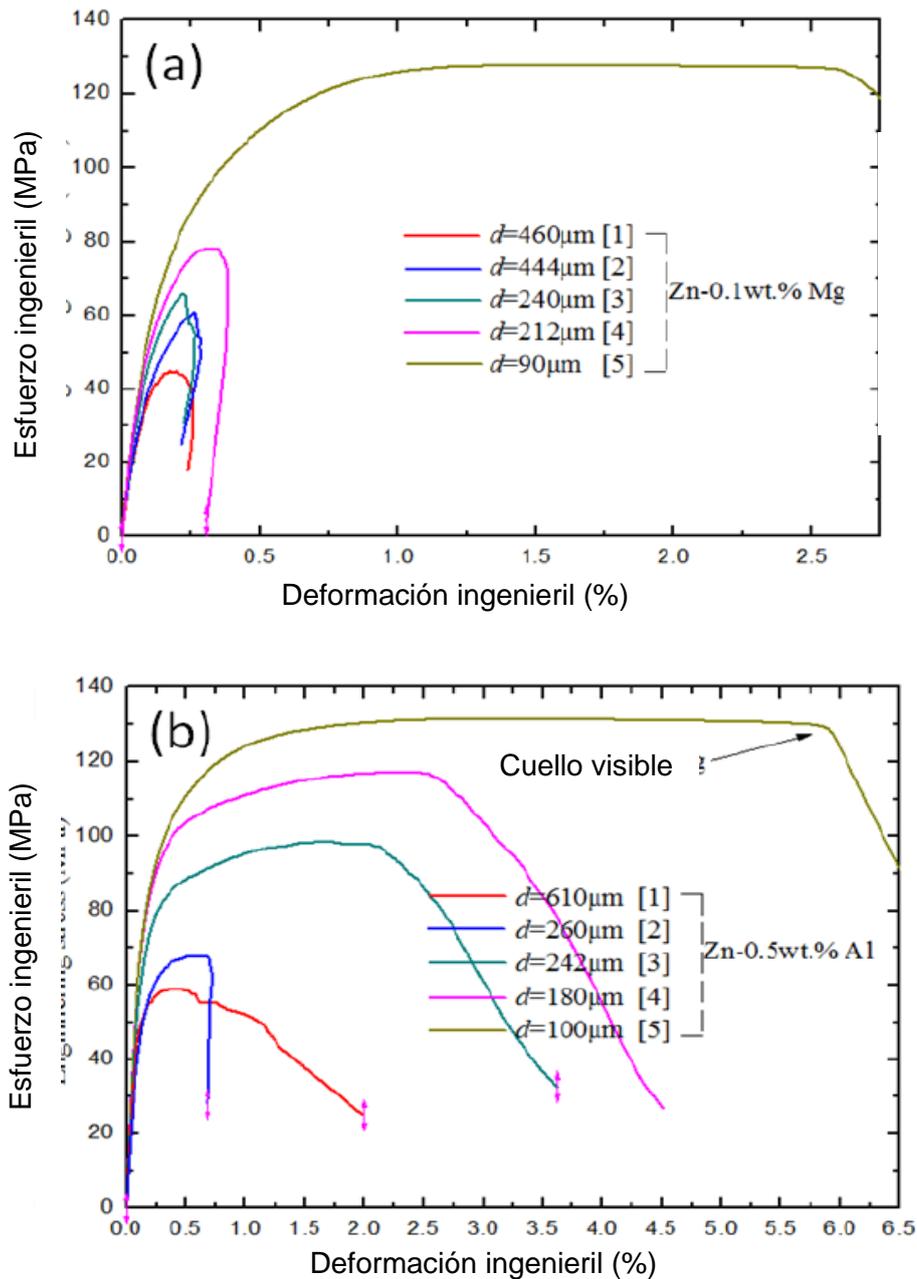


Figura 11. Curvas esfuerzo-deformación ingenieril de dos grupos de aleaciones de Zn con diferentes tamaños de grano: (a) aleación Zn-0,1% peso Mg (b) Aleación Zn-0,5% peso Al [56].

3.6. Inoculación de aleaciones de Cu

Como fue mencionado anteriormente, existe una bibliografía bastante extensa sobre los estudios de la inoculación del aluminio y algunas de sus aleaciones, donde se explican los mecanismos reinantes sobre la refinación de grano en estado as-cast. Para el caso de las aleaciones de cobre los estudios reportados son escasos y en algunos casos sin explicación de los mecanismos involucrados [23].

Cibula (1954) [8] investigó el efecto de las adiciones de 10%-15% estaño al cobre puro sobre el tamaño de grano, no encontrando variaciones significativas en el tamaño de grano; sin embargo, obtuvo una reducción significativa en el tamaño de grano cuando adicionó simultáneamente Zr y B a una aleación Cu10%Sn, debido a la nucleación heterogénea de Cu- α sobre las partículas de ZrB₂. También, él reportó que esta refinación de grano era menor a la que se obtenía cuando se realizaban adiciones de Zr con C, pero sin B.

También Couture y Edwards (1973) [57] reportaron las adiciones de 0,05% Fe y 0,025% B a la aleación Cu10%Sn-2%Zn con un leve efecto de refinación.

La adición de 0,01% Zr a la aleación Cu10% Sn en presencia de carbono, fue reportada por Cibula (1954) [8] con una disminución del tamaño de grano de 2mm hasta 200 μ m, pero observándose un efecto menor cuando se adicionó B, debido a que el ZrB₂ no es un sustrato efectivo para la nucleación heterogénea de Cu- α .

Couture y Edwards (1973) [57], obtuvieron un efecto de refinación de grano benéfico mediante la adición de Zr a las aleaciones Cu10%Sn2%Zn, Cu10%Sn10%Pb y Cu5%Sn5%Zn5%Pb por separado. Martorano y Capocchi (2000) [9], encontraron un efecto semejante al reportado por Cibula (1954) [8], es decir, una transición brusca de estructura dendrítica columnar a una completamente dendrítica equiaxial cuando adicionaron Zr a la aleación Cu8Sn.

Recientemente se ha reportado una disminución del tamaño de grano hasta del 90%, cuando se adicionó Zr dentro de un rango de 0,04% a 0,4% al sistema CuSn, con una cubierta protectora de grafito [23]. La nucleación heterogénea de la fase Cu- α sobre sustratos de ZrC fue reportada en esta investigación, donde se evidenció también el efecto de la restricción al crecimiento para contenidos de Sn \geq 4%(peso).

4. METODOLOGÍA

En esta sección se describen las condiciones y métodos adoptados para la obtención de los resultados experimentales, siguiendo el trabajo de Rojas [23]. Se seleccionaron tres aleaciones del sistema cobre-estaño con la adición de zirconio en estado *as-cast*, mediante el vaciado en molde de arena para valorar sus propiedades mecánicas. En el ítem 4.1 se describe el proceso de simulación de solidificación para las aleaciones utilizando el software SOLIDCast® [58]. En el ítem 4.2 se hace referencia al proceso de fabricación del sistema de enfriamiento. El ítem 4.3 describe el proceso de fusión empleado para la obtención de las aleaciones y las adiciones de los elementos de aleación al baño líquido de Cu. Las técnicas empleadas en las caracterizaciones

químicas, micro y macroestructurales de las aleaciones obtenidas se detallan en el ítem 4.4. El procedimiento seguido para la obtención de las probetas requeridas en el ensayo de tracción es mencionado en el ítem 4.4.1. Las técnicas seguidas en el análisis químico de las aleaciones, la medición del tamaño de grano, los ensayos de tracción y de dureza son descritas en los ítems 4.4.2, 4.4.3, 4.4.4 y 4.4.5, respectivamente.

4.1. Simulación en SOLID-Cast

Para la simulación del llenado del molde dentro de la cavidad del molde de arena se utilizó el software SOLIDCast® [58], el cual permitió fijar las condiciones para que el flujo del metal fuera casi completamente laminar de acuerdo con la geometría de la pieza. También el software permitió prever las condiciones adecuadas para la obtención de las piezas libres de defectos y evitar la aparición de problemas inherentes a la contracción del metal en las partes de la pieza que se utilizaron para la obtención de las probetas requeridas para la evaluación de las propiedades mecánicas.

Para dar inicio al proceso de simulación de fundición en el software SOLIDCast® [58] se sugirieron ciertos pasos esenciales para obtener resultados confiables y que el funcionamiento del software fuera el correcto. El primer paso fue realizar la configuración de los parámetros de la simulación. Para completar este paso se eligió el directorio donde se almacenaron los archivos de simulación, preferiblemente en la unidad con mayor espacio disponible. Posteriormente se consultó la fracción crítica de sólido 30%, el punto de Niyama 35% (para aleaciones de cobre) y la contracción volumétrica de solidificación 6% para el bronce al estaño. A continuación, se activaron las unidades métricas del sistema en milímetros y se configuró el número de intervalos de temperatura que se grafican en pantalla a la hora de lanzar la simulación, 10 intervalos con lectura cada 10°C. El segundo paso consistió en realizar el montaje del sistema de colada en SOLIDCast® [58], que fue diseñado previamente. En este punto fue necesario realizar una revisión bibliográfica para obtener las propiedades de los sistemas Cu-Sn, los cuales se muestran a continuación en la tabla 2.

Tabla 2. Propiedades de entrada de aleaciones CuSn para realizar la simulación de fundición en SOLIDCast® [59], [60], [61].

Propiedad	Unidad	Aleación		
		Cu2Sn	Cu4Sn	Cu8Sn
Conductividad térmica	w/(m°K)	140	86	62,3
Calor específico	J/(kg°K)	380	377	377
Densidad	Kg/m ³	8900	8858	8803
Temperatura de Líquidus	°C	1073	1058	1027
Temperatura de sobrecalentad.	°C	1173	1158	1127
Temperatura de solidificación	°C	1018	974	892
Intervalo de solidificación	°C	55	84	135
Calor latente de fusión	KJ/kg	197,57	197,57	197,57

El sobrecalentamiento utilizado para el vaciado del metal fundido fue de 100°C por encima de la temperatura de fusión. Los sistemas de aleación se deben crear desde cero en el software, debido a que no se encuentran en la base de datos que proporciona SOLIDCast® [58]. Luego de tener la información necesaria para personalizar cada una de las simulaciones, fue necesario elegir el tipo de molde a utilizar, en este caso se eligió de la base de datos un molde de arena de sílice el cual ya trae los parámetros predeterminados por el software como temperatura inicial 26,667 °C, conductividad térmica 0,59 W/m-k, calor específico 1075,288 J/kg-k y densidad 1521,71 kg/m³. Se introdujeron los valores de la temperatura ambiente (26°C) y el tiempo de vaciado 10 segundos. El tiempo de vaciado se calculó con la ecuación 42 de sección de control [62], la cual se expresa a continuación.

$$Sc = \frac{V * F}{t * \sqrt{2 * g * h}} \quad \text{Ecuación: 42}$$

Donde,

Sc: sección de control.

V: volumen que se debe llenar.

F: Factor de pérdidas.

t: tiempo en que se debe llenar el molde.

g: gravedad.

h: altura metalostática.

El tercer paso fue la importación de los archivos de diseño en formato. STL de manera individual y disponerlos correctamente en el área de trabajo de SOLIDCast® [58] teniendo cuidado de no dejar planos de separación entre las partes, esto se evitó realizando una pequeña superposición entre ellas y dando correctamente la prioridad a cada una de las partes. El concepto de prioridad es muy significativo a la hora de realizar el montaje de las geometrías debido a que el software podrá diferenciar entre la pieza a fundir, los alimentadores, el bajante, el canal, los ataques y por donde entra el material de llenado a la cavidad del molde y lo más importante, que partes solidifican primero que las otras.

El cuarto paso fue la creación de la malla, en esta etapa se eligió la precisión según el requerimiento del usuario. En este caso se requería una alta precisión en los detalles de las geometrías diseñadas a la hora de lanzar la simulación, por lo tanto, se eligió un tamaño de nodo de 2 mm, tipo de molde de arena de sílice rectangular, con un espesor de pared de 50,8 mm cerrado en la parte superior. El último paso fue realizar el lanzamiento de la simulación verificando que todos los parámetros estuvieran correctamente definidos para lograr un resultado confiable [58].

4.2. Sistemas de solidificación y obtención de probetas

En este ítem se detalla el proceso de fabricación del sistema de enfriamiento utilizado para la obtención de las aleaciones CuSn y CuSnZr. En el ítem 4.2.1 se describe el proceso de fabricación de prototipos para la placa modelo y en el ítem 4.2.2 se menciona el procedimiento usado para la fabricación del molde de arena-resina fenólica.

4.2.1. Fabricación de modelos para placa modelo por impresión 3D

La norma ASTM B208-14 [63] recomienda la utilización de algunos modelos para el proceso de fundición en moldes de arena y moldes permanentes. La elección del modelo empleado para una situación particular depende de las condiciones físicas, químicas, metalúrgicas del material que se emplee en su fabricación. En la figura 12 se muestran dos de estos modelos sugeridos por la norma. La simulación del proceso de solidificación para los dos modelos inicialmente seleccionados permitió la elección del diseño de barra de prueba con ataques inferiores y con alimentador compartido [63], para su utilización en la obtención de las piezas de las aleaciones Cu-Sn con/sin Zr. El modelo empleado consistió en una placa modelo con sistema de llenado por el fondo como se muestra en la

figura 13. Cabe mencionar que se hicieron algunas correcciones en el modelo sugerido por la norma ASTM B208-14 [63], con el fin de obtener un flujo más laminar [64].

Las modificaciones en el diseño fueron el bajante, el canal y los ataques, donde se cambió de una geometría rectangular ahusada en el bajante a una geometría cilíndrica ahusada y por el lado del canal lo que se hizo fue recortar la longitud de éste en 50,8 mm, se diseñó un acelerador del fluido, se rediseño también la zona de unión entre el bajante y el canal, por último en los ataques se realizó una extensión de 12,7 mm y se puso el llenado de la pieza por la parte inferior a diferencia del diseño original que propone un llenado lateral. Tanto para el canal como para los ataques, se adicionaron en el diseño ángulos de salida y redondeo de las aristas debido a que en el diseño original no se tuvieron en cuenta [63].

El objetivo de cambiar el diseño del bajante fue pensado en obtener un flujo más laminar del metal fundido, además de eliminar las aristas del propuesto, pues este tipo de geometría influye en una pérdida de temperatura en un tiempo menor. El recorte y el acelerador en el canal fueron realizados para optimizar material, acelerar el llenado de la pieza y favorecer el sostenimiento de temperatura por encima de la temperatura de líquidos hasta el llenado completo del molde. Los ángulos de salida y redondeo de la geometría se realizaron pensando en la facilidad del proceso de moldeo en arena.

En la optimización del diseño para el proceso de fundición se tuvo en cuenta el número de probetas que era posible obtener del mismo molde y se realizó una selección en la norma ASTM B208-14 [63] de las dimensiones a utilizar para los cuerpos de prueba.

Posteriormente se dispuso el modelo optimizado para realizar la simulación bajo las mismas condiciones, parámetros y sistemas de aleación que para el modelo original. Para el diseño y fabricación de las partes de la placa modelo se utilizó el sistema de impresión 3D UltimakerCura®, utilizando como material de relleno un polímero PLA [65], por sus condiciones adecuadas de resistencia, durabilidad y bajo costo.

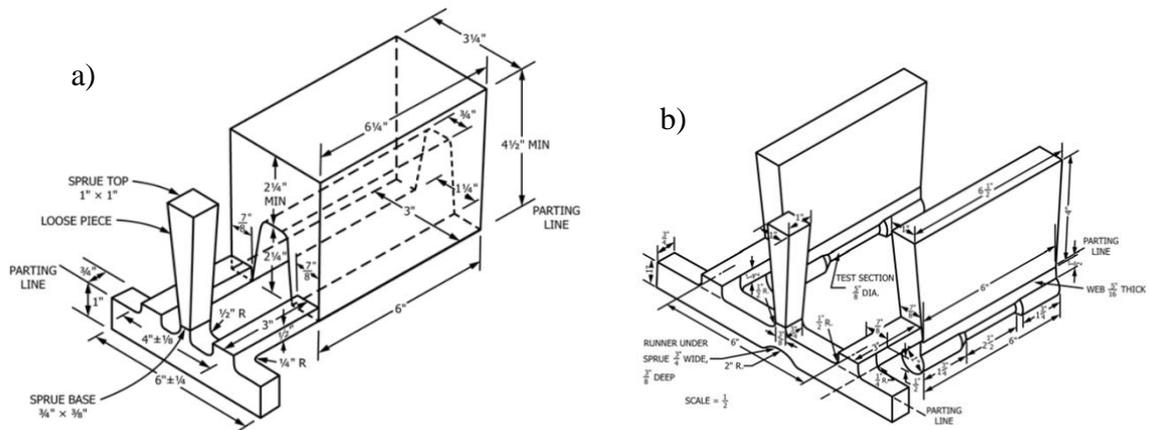


Figura 12. Diseño de barra de prueba con ataques inferiores, a) con alimentador compartido. b) con alimentador individual [63].

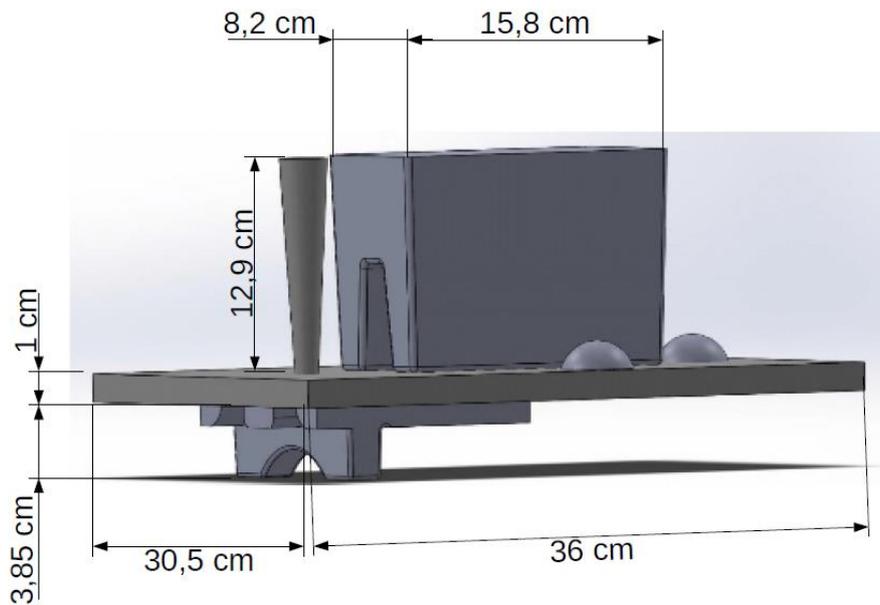


Figura 13. Diseño de la placa modelo.

4.2.2. Fabricación del molde de arena-resina fenólica

Para la obtención de las piezas de las aleaciones se utilizó el mismo sistema de moldeo, el cual consistió en dos cajas (superior e inferior) y la placa modelo. Una vez ubicados los prototipos en la placa modelo y ésta en medio de las dos semi-cajas del molde, se procedió al llenado en forma manual con la arena de moldeo. La arena de moldeo típica utilizada en la fabricación del sistema de enfriamiento consistió en arena de sílice aglomerada con resina, cuya composición se detalla en la tabla 3 [64].

Tabla 3. Tipo de arena y porcentajes de los constituyentes de la resina utilizada.

Arena de sílice	Resina fenólica		
	Polímero I	Polímero II	Catalizador
30000 g	1,3 % del peso de la arena		
	55% del cálculo anterior	45% del cálculo anterior.	4% del peso del Polímero I

Este sistema arena-resina presenta ventajas con respecto al moldeo tradicional de arena en verde como la no utilización de procesos adicionales de endurecimiento, su rapidez de moldeo, la facilidad de manipulación y extracción de núcleos (matachos), su alta precisión dimensional, mayor resistencia mecánica. En la figura 14 se muestran imágenes de este sistema de enfriamiento utilizado en la fabricación de las aleaciones.

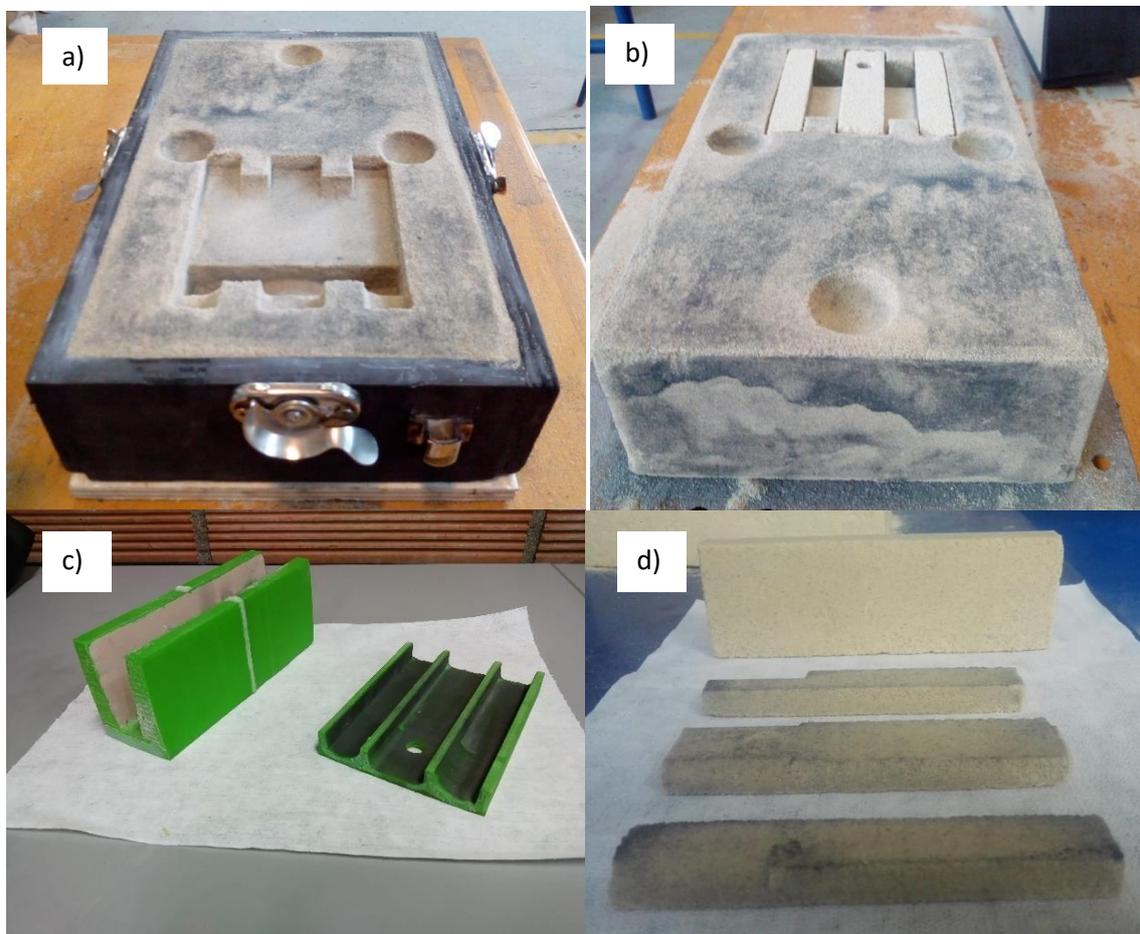


Figura 14. Componentes del sistema de enfriamiento utilizado en la fabricación de las piezas: a) Cavidades impresas en el molde de arena. b) Ubicación de matachos en el molde. c) Molde para matachos fabricado por impresión 3D. d) Matachos fabricados en arena con resina.

4.3. Fusión y tratamiento del metal líquido

Para la obtención de las piezas de cada aleación CuSn y CuSnZr, se utilizó una carga sólida con cobre electrolítico en forma de láminas de 0,5 mm de espesor, estaño electrolítico grado A (99.0%Sn) y zirconio en aleación (Cu-50%Zr). Las cargas fueron colocadas dentro de un crisol de grafito y fundidas en un horno de inducción marca VIP Power-Trak® Si del laboratorio de fundición de la Universidad de Antioquia. Inicialmente se fundió el cobre, luego se adicionó el estaño y se agitó el baño con una barra de grafito, cubriendo la superficie con una capa de grafito de alta pureza (99,9% C), para evitar la oxidación del estaño [23]; el baño se mantuvo a 1250°C por 5 minutos para garantizar la completa disolución del estaño. Después de esto el baño líquido fue desoxidado mediante la adición de una carga de aleación Cu15%P para obtener una composición nominal de 0,025%P.

Para la obtención de las aleaciones CuSn sin Zr, el baño líquido fue vaciado dentro del sistema de enfriamiento (molde de arena), obteniéndose la pieza para la extracción de las probetas requeridas para los ensayos de tracción, dureza y las muestras para el análisis químico. Para la obtención de las aleaciones CuSn con Zr, una vez realizado el periodo de desoxidación con la aleación Cu-15%P, se adicionó una carga de aleación Cu-50%Zr al baño líquido para obtener la composición nominal de 0,32%Zr, agitando el fundido para permitir una distribución adecuada del zirconio en el mismo, a continuación, el baño fue mantenido en el horno por un tiempo de 25 minutos a temperatura de 1250°C con una cubierta protectora de grafito. Finalmente, la aleación fundida fue vaciada dentro del sistema de enfriamiento.

4.4. Caracterización química, micro y macroestructural

Una vez obtenido el enfriamiento de la pieza dentro de la cavidad del molde se procedió al acondicionamiento de aquella para la obtención de las probetas requeridas para los ensayos mecánicos, medición del tamaño de grano y análisis de composición química. Todos los procedimientos y técnicas realizados para lograr lo anterior se realizaron siguiendo las recomendaciones de las normas internacionales que rigen la realización de dichos procedimientos.

4.4.1. Corte de probetas de la pieza

Para cada aleación CuSn sin Zr y CuSn con Zr, la pieza obtenida mediante el sistema de enfriamiento fue limpiada por sistema de granallado de arena y cortada en dos mitades, esto es, pieza A y pieza B. De cada mitad se extrajeron dos lingotes, uno de la parte inferior y uno de la parte superior. Los lingotes de la parte inferior en su plano medio inferior se utilizaron para obtener las probetas para el ensayo de tracción, los de la parte superior, para la obtención de la macroestructura de los granos, medición del tamaño de grano y medición de la dureza. Esta selección de las muestras para cada ensayo se realizó así de acuerdo con los resultados hallados por el grupo de trabajo de la maestría sobre los efectos del refinamiento de grano con Zr en la aleación Cu8Sn, donde se encontró que los efectos del Zr sobre la refinación para este sistema vaciado en molde de arena aglomerada con resina se presentaban en una forma más representativa en las probetas inferiores del modelo utilizado como sistema de enfriamiento. En la figura 15 se ilustra la forma como se realizó el corte de la pieza obtenida después del enfriamiento del molde, para la extracción de las probetas utilizadas en los ensayos realizados.

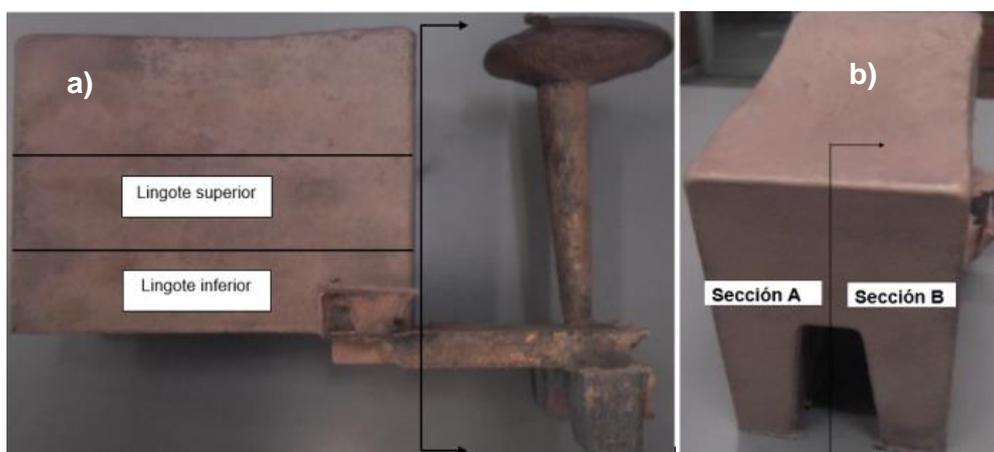


Figura 15. Representación esquemática del corte en el sistema de enfriamiento: a) ubicación de muestras de ensayos. b) plano de corte de secciones A y B.

4.4.2. Análisis químico

Las muestras obtenidas después del vaciado de cada aleación dentro del sistema de enfriamiento fueron analizadas por medio de espectrometría de emisión óptica (OES), utilizando un espectrómetro Bruker Q8 Magellan. Para cada aleación se tomó una muestra cilíndrica de 12,5x12,5 mm, proveniente de un extremo de la cabeza de las probetas de tracción y realizando tres análisis por muestra. El número de elementos a

leer para cada muestra fue de 20, siendo los más representativos para estos sistemas de aleación el Cu, Sn, P, S, Zr, Zn, Pb, Fe, Ni, Si, Al. Se debe mencionar aquí que inicialmente los análisis de las muestras de CuSn con Zr analizadas, no evidenciaron la presencia del zirconio, por lo cual se procedió a realizar un tipo de procedimiento utilizado en la determinación de la composición del carbono en muestras ferrosas. Este procedimiento consiste en realizar la quema en el mismo punto, pero a 5 diferentes profundidades separadas cada una 50 μm .

Con esta técnica se logró determinar la composición química del Zr en cada aleación, debido a que el Zr presente tiene la tendencia de flotar dentro del baño líquido y presenta un tamaño microscópico al estar rodeado por el $\text{Cu}\alpha$.

4.4.3. Medición del tamaño de grano

Las muestras usadas para la realización de la medición del tamaño de grano (TG) fueron preparadas utilizando técnicas metalográficas tradicionales para revelar la macroestructura de los granos. Para cada aleación se utilizó una muestra proveniente del lingote superior en su parte media, analizando su área en 42 campos, mediante el conteo del número de granos que interceptan una circunferencia de diámetro conocido. El trabajo de simulación en SOLIDCast® [58] permite obtener probetas de muy buena calidad y parámetros bien definidos que ayudan a limitar el número de muestras.

La superficie de las muestras fue preparada mediante pulido y ataque químico descrito en la tabla 4 [23]. La imagen de los granos fue obtenida utilizando un digitalizador de imágenes marca *HP Deskjet 1515* de alta resolución. La medición del tamaño de grano fue realizada por medio del método del intercepto circular siguiendo los lineamientos de la norma ASTM E112-73 [66].

Tabla 4. Procedimientos metalográficos utilizados para el análisis estructural.

Tipo de Análisis	Pulido	Ataque químico	Procedimiento
Macroestructura	pulido: 100; 200; 400; 600; 1000; 2000 Pasta diamante: 9 μm	(1) Etanol 500ml FeCl ₃ :25g HCl:15ml	Inmersión por 15s. o hasta obtener contraste deseado, lavado con agua corriente durante 5 min.
Microestructura	pulido 100; 200; 400; 600; 1000, 2000; Pasta de diamante 9; 3; 1; μm Sílica coloidal 0,05 μm pulido 100; 200; 400; 600; 1000; 2000	(2) NH ₄ OH 20 ml H ₂ O ₂ 10 ml (1) Etanol 500 ml FeCl ₃ 25 g HCl 15 ml	Ataque inicial con reactivo (2) durante 2 s., ataque final con reactivo (1) por 3 s. Después de cada ataque, lavado con agua corriente durante 1 min.
		(3) Klemm's I Modificado Na ₂ S ₂ O ₃	Inmersión de la muestra por 2 min., hasta obtener un contraste deseado.

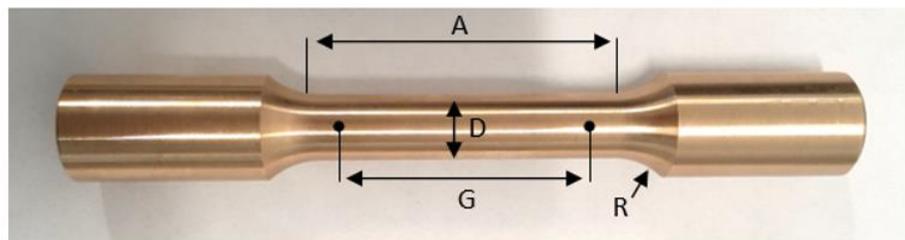
4.4.4. Ensayos de tracción

Los ensayos de tracción de las muestras de aleaciones CuSn y CuSnZr se realizaron con probetas maquinadas, siguiendo los procedimientos indicados en la norma ASTM E8 [68]. Para cada tipo de aleación estudiada se ensayaron dos muestras provenientes de los lingotes inferiores de cada pieza, éstos fueron maquinados hasta llevarlos a las dimensiones nominales requeridas por dicha norma. En la figura 16 se muestra una probeta de sección circular maquinada con dimensiones normalizadas, que es utilizada en el ensayo de tracción de aleaciones metálicas. Las probetas maquinadas fueron ensayadas en una máquina universal de ensayos marca Instron® 5984, empleando una velocidad de aplicación de carga de 5 mm/min.

Con los resultados de los ensayos de tracción realizados a las aleaciones fabricadas se procedió a determinar las gráficas esfuerzo vs. deformación ingenieril, como también las gráficas esfuerzo vs. deformación real. Con dichas gráficas se determinaron los esfuerzos de cedencia al 0,2% de deformación y los esfuerzos y

deformaciones reales en la zona plástica hasta el punto de esfuerzo máximo. Los resultados de esfuerzo de cedencia al 0,2% de la deformación y las mediciones del tamaño de grano, se utilizaron para construir las gráficas de Hall-Petch [54]. Éstas se realizaron graficando el esfuerzo de cedencia (MPa) vs. el inverso de la raíz cuadrada del diámetro de grano (mm) de los sistemas de aleación Cu₂Sn y Cu₂SnZr, Cu₄Sn y Cu₄SnZr, y, Cu₈Sn y Cu₈SnZr.

Los datos de esfuerzos y deformaciones reales en la zona plástica de las aleaciones se reunieron en gráficas logaritmo esfuerzo real vs. Logaritmo de deformación real, con el fin de determinar el coeficiente de endurecimiento por deformación n y el índice de resistencia K, para las aleaciones trabajadas en esta investigación.



Probeta normalizada	
Pulgadas	
Diámetro nominal	0.500
G: Longitud calibrada	2.000±0.005
D: Diámetro	0.500 ± 0.010
R: Radio de curvatura	1/8
A: Longitud de sección reducida, mínima	2 1/4

Figura 16. Probeta maquinada con dimensiones de la norma ASTM E8-09 [67].

4.4.5. Ensayos de dureza

Los ensayos de dureza Brinell para cada aleación CuSn y CuSnZr fueron realizados a los lingotes superiores en la superficie de corte adyacente al lingote inferior de cada pieza, vaciada en el molde de arena. Un lingote superior fue preparado mediante rectificado y esmerilado de las dos superficies opuestas, cuidando que dichas superficies estuvieran paralelas al final del procedimiento de rectificado. Se realizaron 7 indentaciones a lo largo de la longitud del lingote, aplicando una carga de 1500 kgf con tiempos de sostenimiento de 25 s. y empleando un indentador de 10 mm de diámetro. Los ensayos de dureza Brinell fueron realizados en una máquina universal de ensayos marca Instron®5984. Dicho procedimiento se realizó a todas las muestras de cada tipo de aleación, siguiendo los lineamientos de la norma ASTM E10-15 [68].

5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5.1. Simulación en SOLIDCast®

La simulación para el llenado del modelo usando el diseño de cuerpos de prueba con ataques inferiores y con alimentador individual para las aleaciones Cu₂Sn, Cu₄Sn y Cu₈Sn, propuesto por la norma ASTM B208–14 [63], es mostrada en la figura 17. En ella se puede observar que las temperaturas en las probetas de tracción (color azul) se encuentran muy cercanas a la temperatura de líquidus para cada aleación, lo cual indica que estas regiones solidifican muy rápido y posiblemente presenten problemas de porosidad, debido a la falta de compensación de la contracción en los alimentadores.

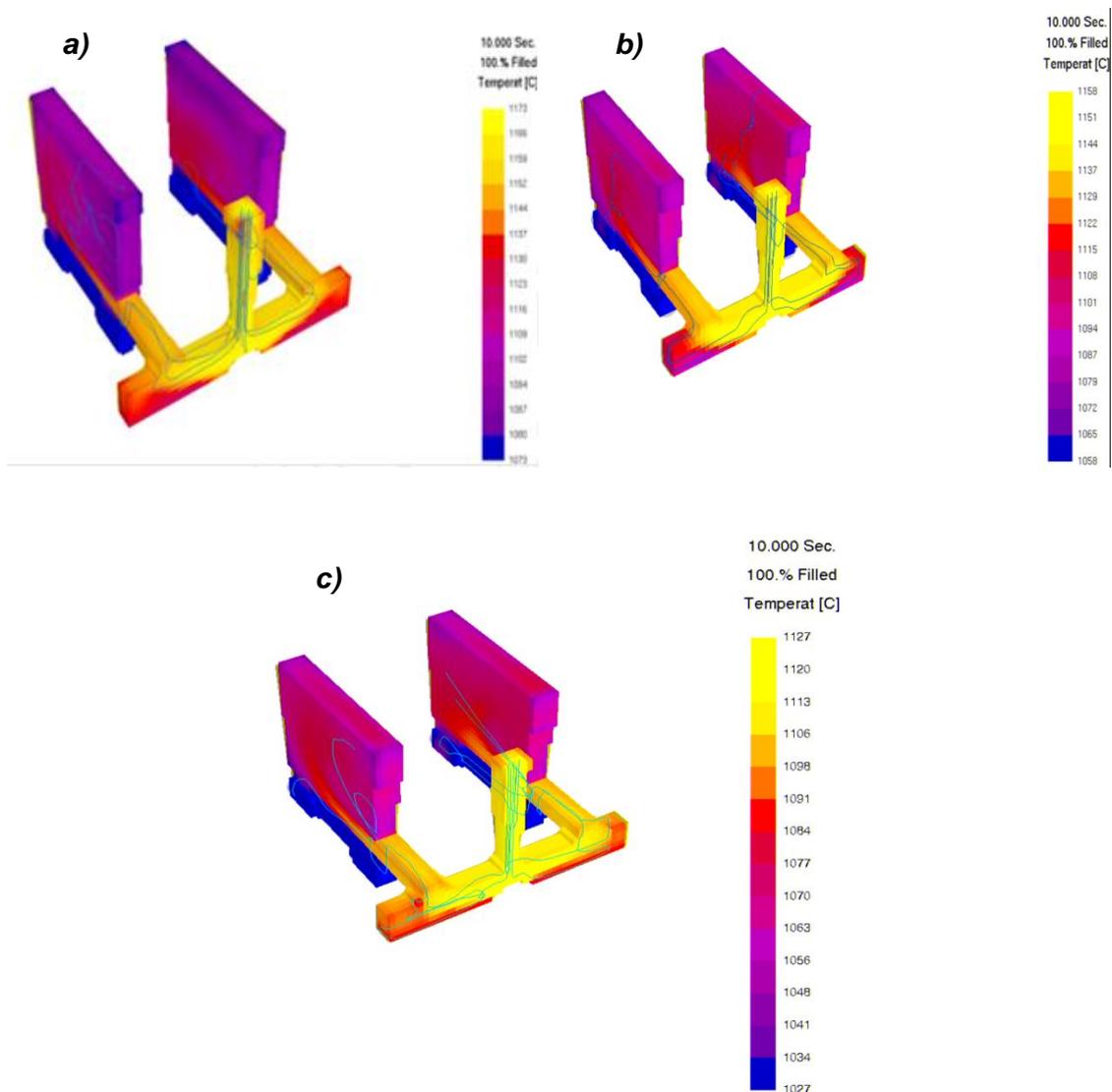


Figura 17. Simulación de llenado de los modelos usando los diseños propuestos por la norma ASTM B208-14 para la aleación a) Cu₂Sn, b) Cu₄Sn y c) Cu₈Sn [69].

La simulación para el llenado de los modelos usando el diseño de doble quilla con ataques inferiores y con alimentador compartido para las aleaciones Cu₂Sn, Cu₄Sn y Cu₈Sn, propuesto por la norma ASTM B208-14[63], se muestra en la figura 18. El mapa de temperaturas indica que las regiones inferiores del alimentador se encuentran muy cercanas a la temperatura de líquidus para cada aleación, justo en el momento en el cual se termina el llenado del molde. Este resultado indica que estas regiones solidifican muy rápidamente, evitando que el alimentador suministre metal líquido para compensar las posibles contracciones. También se observan zonas de turbulencia del flujo que pueden ocasionar la erosión del molde y presencia de porosidad por atrapamiento de gases.

Los resultados anteriores permitieron la elección del modelo de diseño de barra de prueba con ataques inferiores y alimentador compartido, sugerido por la norma ASTM B208-14 [63] con algunas correcciones como se mencionó en el ítem 4.1.2.

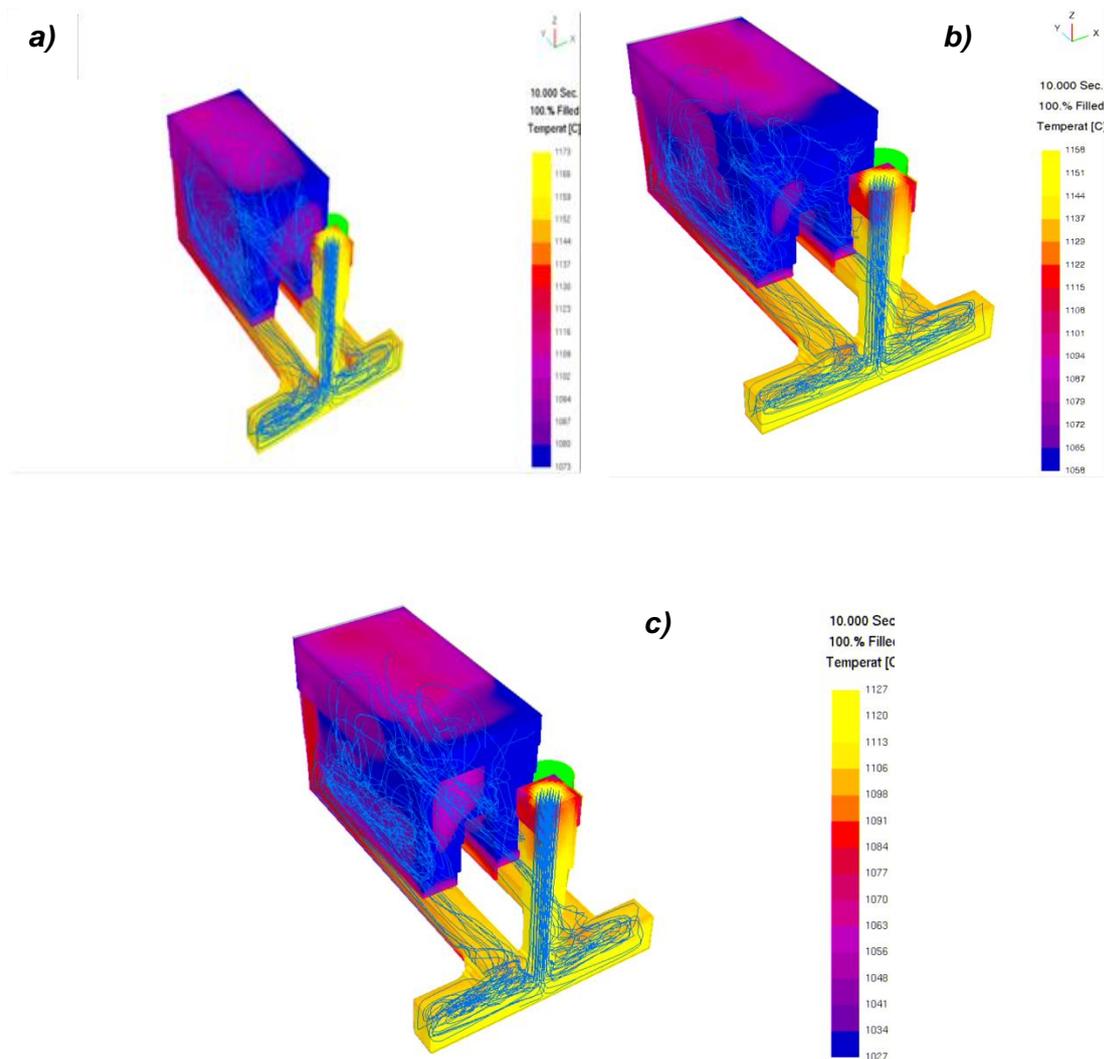


Figura 18. Simulación de llenado de los modelos usando los diseños propuestos por la norma ASTM B208-14 para la aleación a) Cu₂Sn, b) Cu₄Sn y c) Cu₈Sn[69].

En la figura 19 se muestra el resultado de la simulación del llenado del modelo del diseño optimizado para las aleaciones Cu₂Sn, Cu₄Sn y Cu₈Sn. La escala de temperatura indica el intervalo de solidificación de las tres aleaciones, corroborando el llenado total de la cavidad a una temperatura superior a la temperatura de líquidos para cada aleación, indicando que posiblemente la parte inferior del alimentador no presentará porosidad debido a efectos de contracción. También las líneas de flujo en el canal y en el bajante se observan aproximadamente paralelas, corroborando la naturaleza del flujo laminar en el llenado de la pieza y evitando la posible erosión del molde.

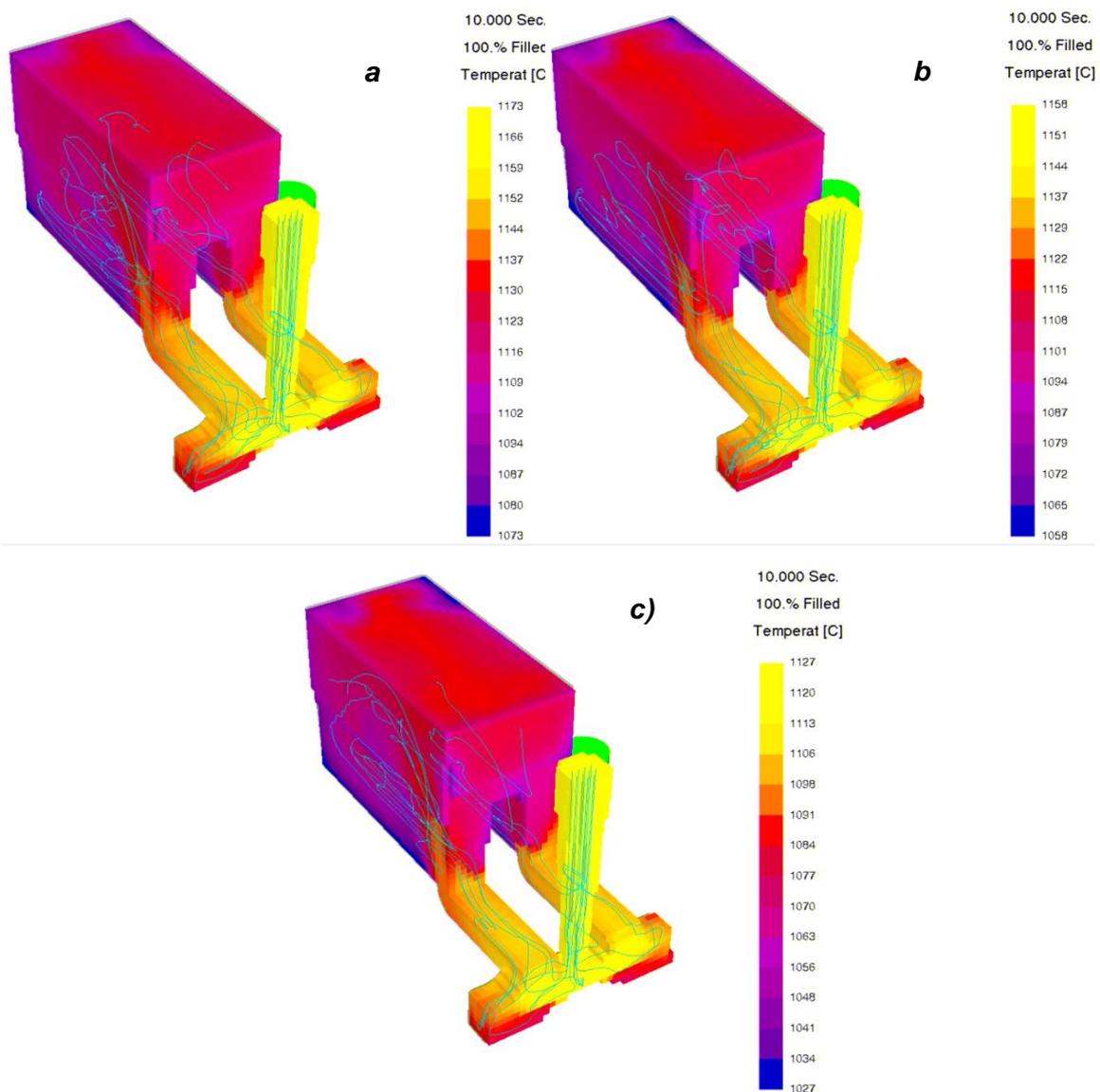


Figura 19. Simulación de llenado del diseño optimizado para la aleación a) Cu₂Sn, b) Cu₄Sn, c) Cu₈Sn [69].

En la figura 20 se muestran los resultados de la simulación realizada con la herramienta *Iso Surface* del programa *SOLIDCast*[®] [58], para las aleaciones Cu₂Sn, Cu₄Sn y Cu₈Sn y en la tabla 5 se muestra la profundidad a la cual se localizan estos

defectos en el modelo optimizado. Los resultados muestran que los defectos por contracción están localizados en la mazarota y en menor extensión en el bajante y en el canal, indicando que la localización de éstos no afectan la zona de extracción de las probetas que serán utilizadas en los ensayos.

Tabla 5. Profundidad de contracción para el modelo optimizado.

Aleación	Profundidad de contracción (mm)
Cu2Sn	23,0
Cu4Sn	23,4
Cu8Sn	20,3

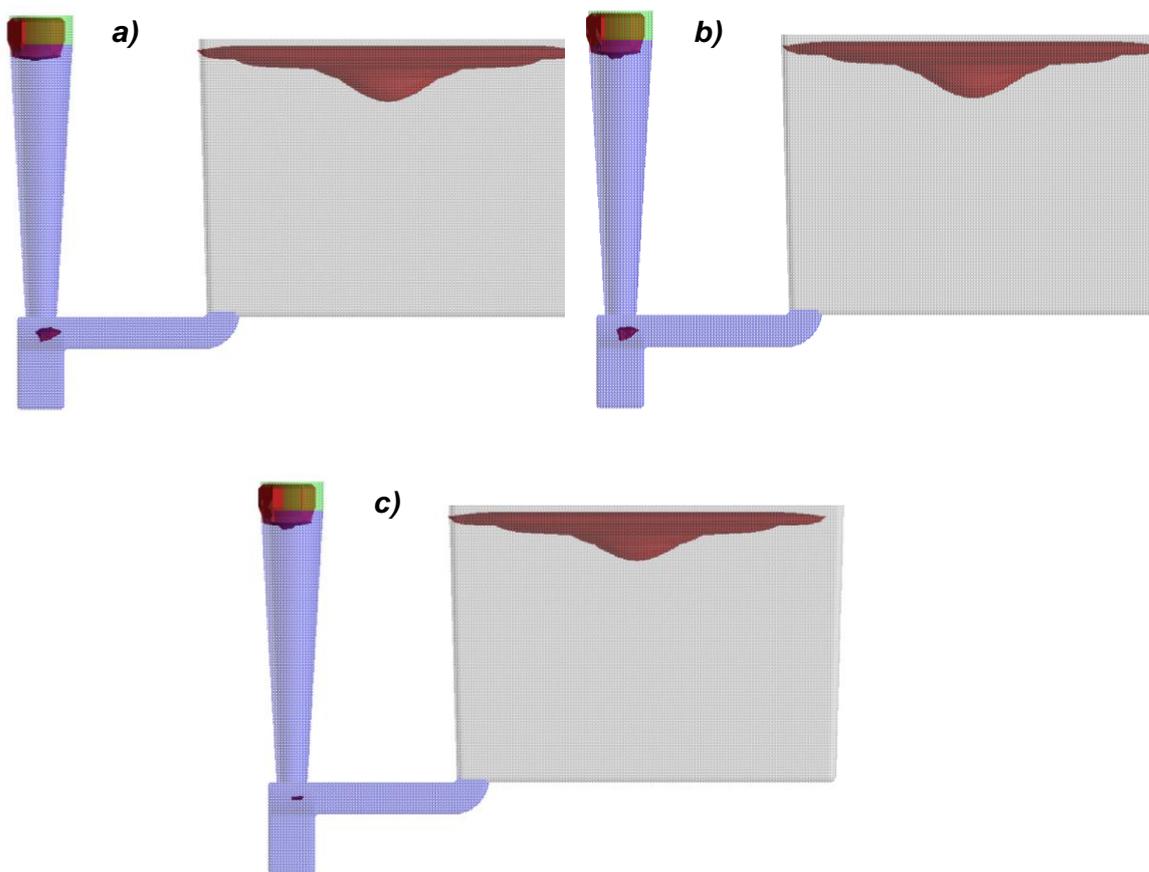


Figura 20. Predicción de la porosidad por contracción en las aleaciones a) Cu2Sn, b) Cu4Sn y c) Cu8Sn[70].

En la figura 21 y tabla 6 se muestran los resultados de la simulación para la fracción crítica de sólidos de las aleaciones Cu2Sn, Cu4Sn y Cu8Sn. Estos resultados muestran que la última zona en solidificar para el modelo optimizado de estas aleaciones es el alimentador, y que en el resto del sistema de colada no quedaron

zonas aisladas sin alimentación. Resultado éste que confirma que la dirección de solidificación fue la adecuada.

Tabla 6. Rango del tiempo de la fracción crítica de sólidos.

Aleación	Fracción crítica de sólidos (min.)
Cu₂Sn	0,26 – 3,81
Cu₄Sn	0,25 – 4,25
Cu₈Sn	0,27 – 4,59

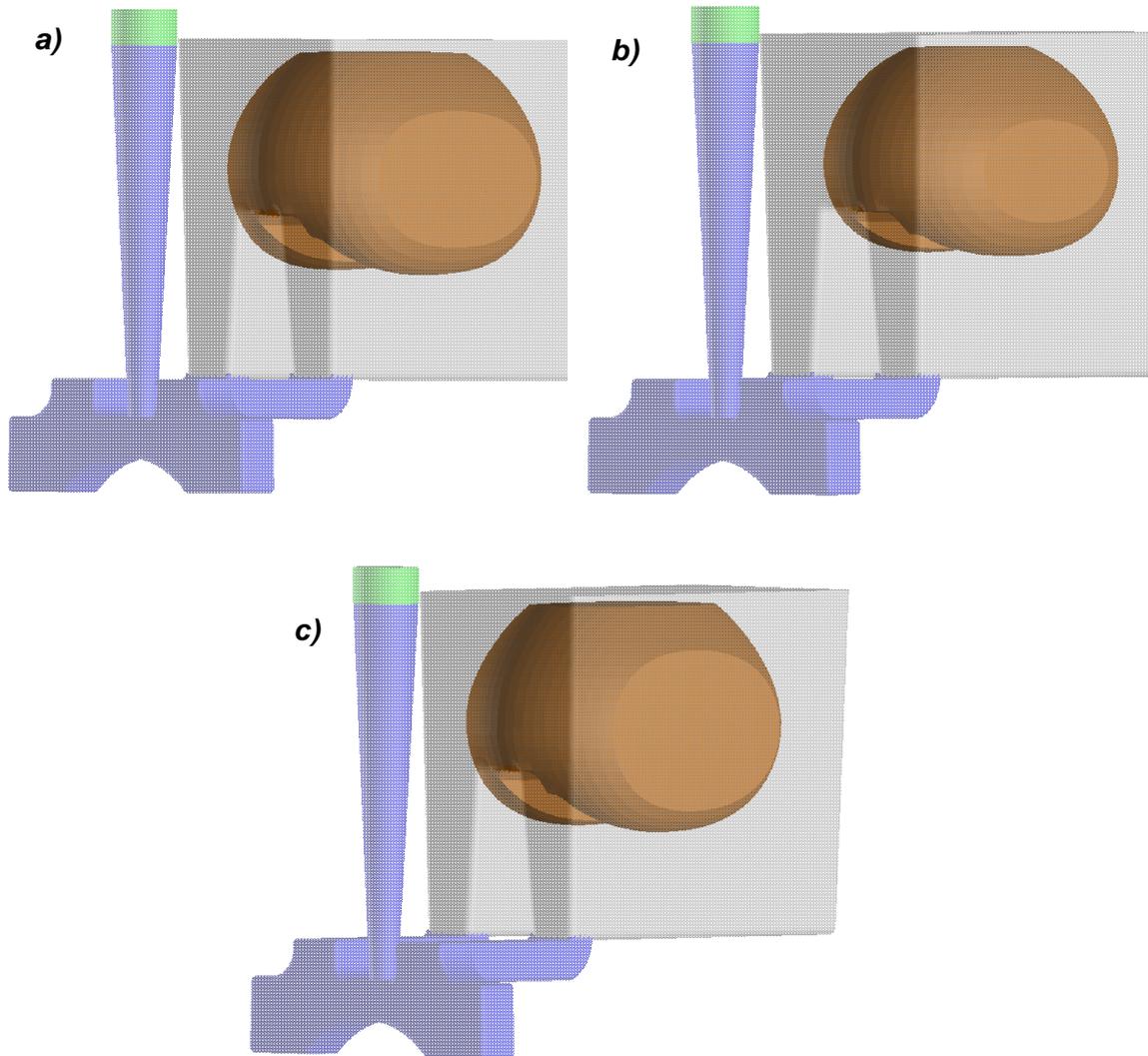


Figura 21. Fracción crítica de sólidos para las aleaciones a) Cu₂Sn, b) Cu₄Sn y c) Cu₈Sn[70].

5.2. Análisis químico

En las tablas 7 y 8 se presentan los resultados de composición química de las piezas solidificadas para las aleaciones CuSn y CuSnZr de cada experimento.

Al comparar los resultados de la tabla 8 con la composición nominal presentada antes en la tabla 7, se observa una pérdida para el Sn y el Zr, las cuales son debidas a la oxidación con el oxígeno disuelto en el baño líquido proveniente de la carga empleada para el Cu. Según estudios previos realizados por el grupo de investigación, el cobre en forma de láminas, utilizado como material de carga para formar las aleaciones contenía una gran cantidad de oxígeno disuelto. Este oxígeno en el baño dará como resultado la formación de óxidos de Sn y principalmente de Zr, que serán transportados como escoria hacia la superficie del baño, disminuyendo el contenido total del Sn y el Zr en las aleaciones. Las pérdidas reportadas para el Sn están dentro de lo esperado, ya que el Sn presenta una mayor tendencia a la oxidación que el Cu [23].

Tabla 7. Composición nominal de aleaciones CuSn y CuSnZr, *

Aleación	%Sn	%Zr	%P
Cu2Sn	2	0,00	0,025
Cu2SnZr	2	0,32	0,025
Cu4Sn	4	0,00	0,025
Cu4SnZr	4	0,32	0,025
Cu8Sn	8	0,00	0,025
Cu8SnZr	8	0,32	0,025

* la composición nominal de las aleaciones se expresa en % en peso.

Tabla 8. Resultados de composición química para aleaciones CuSn y CuSnZr.

Aleación	%Sn	%Zn	%Fe	%S	%P	%Pb	%Zr	%Cu
Cu2Sn	1,86± 0,042	0,006	0,0021	0,0013	0,013± 0,00082	0,0075	0,0013± 0,0007	98,05± 0,1
Cu2SnZr	1,98± 0,02	**	0,0013	*	0,031± 0,00058	*	0,172± 0,012	97,8± 0,031
Cu4Sn	3,75± 0,0014	**	0,0024	0,0011	0,014± 0	*	*	96,18± 0
Cu4SnZr	3,91± 0,032	0,034	0,0027	0,0013	0,030± 0,00071	0,0024	0,188± 0,0021	95,82± 0,035
Cu8Sn	7,77± 0,047	**	0,013	0,0038	0,010± 0,00071	0,0033	*	92,13± 0,05
Cu8SnZr	8,26± 0,052	**	0,012	0,0029	0,028± 0,00071	*	0,228± 0,0049	91,39± 0,05

* Menos de 0,0010%(peso). ** menos de 0,0030(% peso)

Observando los resultados de la tabla 8 para la aleación Cu₂Sn, ésta reporta un contenido de 0,0013%Zr no esperado, ya que este elemento no fue incorporado en la carga empleada para obtener la aleación. El Zr contenido en esta aleación podría ser debido a contaminación del baño ya sea, posiblemente por alguna herramienta empleada en la fusión de la aleación. Este contenido de Zr aparentemente bajo está cerca del límite de detección del equipo, por lo tanto, esta cantidad no debería ser significativa para tener efecto en la refinación [8].

5.3. Efecto de las adiciones de Sn y Zr sobre el baño de Cu

5.3.1. Efecto de las adiciones de Sn sobre la macroestructura

En la tabla 9 se muestran los resultados de la medición del tamaño de grano y en la figura 22 las imágenes de las macroestructuras para las aleaciones Cu₂Sn, Cu₄Sn y Cu₈Sn. En estas imágenes se aprecia una estructura de granos predominantemente columnar en las muestras Cu₄Sn y Cu₈Sn, ya que la aleación Cu₂Sn presenta una mezcla de granos columnares y equiaxiales, además, se observa un tamaño de grano menor para las muestras de la aleación Cu₂Sn cuando se compara con los correspondientes para las aleaciones Cu₄Sn y Cu₈Sn, esto posiblemente causado por un pequeño grado de contaminación del baño en esta aleación como fue mencionado en el ítem anterior. Este resultado muestra la potencia del Zr como refinador de grano para este sistema de aleaciones. Al comparar los resultados de la medición del tamaño de grano para las aleaciones Cu₄Sn y Cu₈Sn, se observa una disminución del 25%, lo cual es debido al mayor contenido de Sn para ser segregado por el sólido hacia el líquido en frente de la intercara sólido-líquido, como lo indicaron Johnson y Backerud [42].

Tabla 9. Resultados de la medición de tamaño de grano de las aleaciones CuSn.

Aleación	Tamaño de grano (mm)	Número de campos
Cu₂Sn	4,28 ± 0,39	42
Cu₄Sn	6,25 ± 0,35	42
Cu₈Sn	4,72 ± 0,11	42



Figura 22. Macroestructura de granos de las aleaciones: a) Cu_2Sn , b) Cu_4Sn , c) Cu_8Sn .

5.3.2. Efecto de las adiciones de Sn sobre las propiedades mecánicas

En la tabla 10 se muestran los resultados del ensayo de tracción realizado a las probetas de aleaciones CuSn y en la figura 23 las gráficas esfuerzo-deformación ingenieril para estas probetas. Se observa un aumento en la resistencia última (UTS) y en la cedencia (σ_y) con el aumento del contenido del Sn, ya que al aumentar el contenido del soluto se crean más obstáculos para el movimiento de las dislocaciones, lo cual está de acuerdo con el mecanismo de endurecimiento por solución sólida [53]. Los resultados para el esfuerzo de rotura (σ_{rot}) no muestran una correlación bien definida entre las secciones de las probetas debido a la posible formación de heterogeneidades en la estructura dendrítica, esto puede ser debido al fenómeno de cohesión dendrítica, en el cual, durante la solidificación, cuando las dendritas alcanzan tamaños suficientes para tocarse mutuamente (impingement), generan discontinuidades (figura 22) y diferencias estructurales para cada lingote [12], que actúan como concentradores de esfuerzo, lo mismo ocurre con los resultados de la deformación ya que al aumentar la resistencia última el alargamiento disminuye. Según las curvas esfuerzo deformación ingenieril no se observa un cambio pronunciado de la inclinación en la región elástica para estas probetas cuando se aumenta el contenido de estaño, lo cual no conduciría a un cambio apreciable en la medida del módulo elástico para estas aleaciones. El módulo elástico mide la rigidez

del material y está relacionado con las fuerzas de enlace atómicas. En general, se encuentra que el módulo elástico es poco afectado por los elementos de aleación, por tratamientos térmicos o por trabajo en frío, pero es afectado por cambios de temperatura [53].

La dureza a la indentación está relacionada con la resistencia última (UTS) del material o con el esfuerzo de cedencia (σ_y), presentando valores crecientes a medida que se aumenta el contenido de Sn.

Tabla 10. Resultados del ensayo de tracción de las probetas CuSn.

Aleación	UTS (MPa)	σ_y (MPa)	σ_{rot} (MPa)	Alarg. (%)	E (GP)	Dureza (HB)
Cu2Sn	227,3±11,3	77,2±3,0	125,9±39,3	33,5±0,4	105	60,7±0,2
Cu4Sn	234,3±12,9	104,7±2,2	87,9±24,2	33,5±2,0	110	61,8±0,4
Cu8Sn	255,7 ± 6,7	133,1±0,7	134,3±11,2	33,1±1,6	110	67,1±0,3

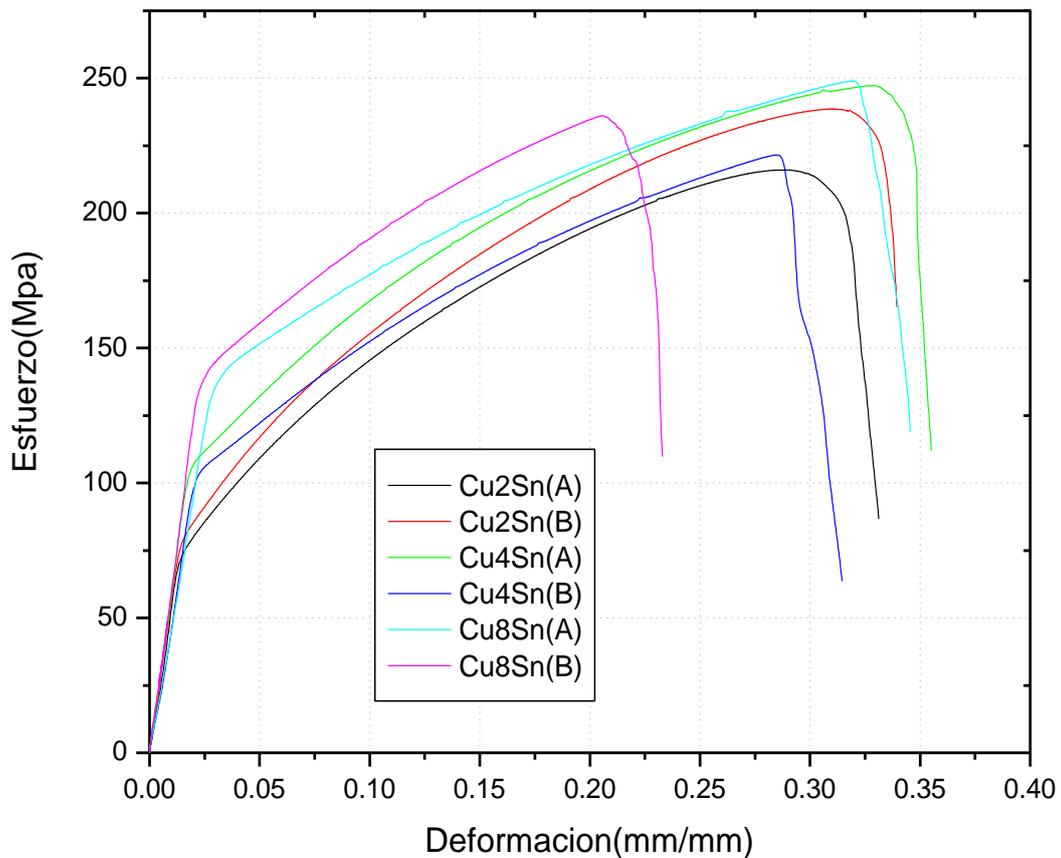


Figura 23. Curvas esfuerzo-Deformación para las probetas del sistema CuSn.

5.3.3. Efecto de las adiciones de Zr sobre la macroestructura

En la tabla 11 se muestran los resultados de la medición del tamaño de grano y en la figura 24 la macroestructura de granos para las aleaciones CuSn con adición del Zr. Se observa una disminución del tamaño de grano a medida que aumenta el contenido de Sn con la adición del Zr.

Tabla 11. Resultados de la medición del tamaño de grano para aleaciones CuSnZr.

Aleación	Tamaño de grano (mm)	Número de campos
Cu2SnZr	2,25 ± 0,08	42
Cu4SnZr	1,50 ± 0,04	42
Cu8SnZr	0,731± 0,001	42

Al comparar los resultados de la medición del tamaño de grano de la aleación Cu2Sn con aquellos correspondientes a la aleación Cu2SnZr se obtiene una reducción en el tamaño de grano del 47,7%. Cuando se compara el tamaño de grano de la aleación Cu4Sn con el de la aleación Cu4SnZr, se obtiene una reducción en el tamaño de grano del 76%. También cuando se hace la comparación del tamaño de grano entre la aleación Cu8Sn y la aleación Cu8SnZr se obtiene una reducción del 84,5%. Se obtiene así una refinación del tamaño de grano más significativa para las aleaciones Cu4SnZr y Cu8SnZr.

Para latones, Bustos et al., [71] reportan una disminución de grano hasta del 50% en procesos de refinación solamente y del 63% cuando se acoplan procesos de afinación y filtrado, empleando el Zr y otros elementos diferentes al C como refinadores de grano. Esta refinación de grano mayor para los bronce al Sn puede ser atribuida al mayor efecto de restricción al crecimiento que posee el Sn, comparado con el Zn como se mencionó anteriormente en la tabla 1. Estos resultados muestran la potencia del Zr como refinador de grano para los bronce al estaño y el efecto de la restricción al crecimiento de los granos debido al Sn, lo que está de acuerdo con las predicciones teóricas [23,45].

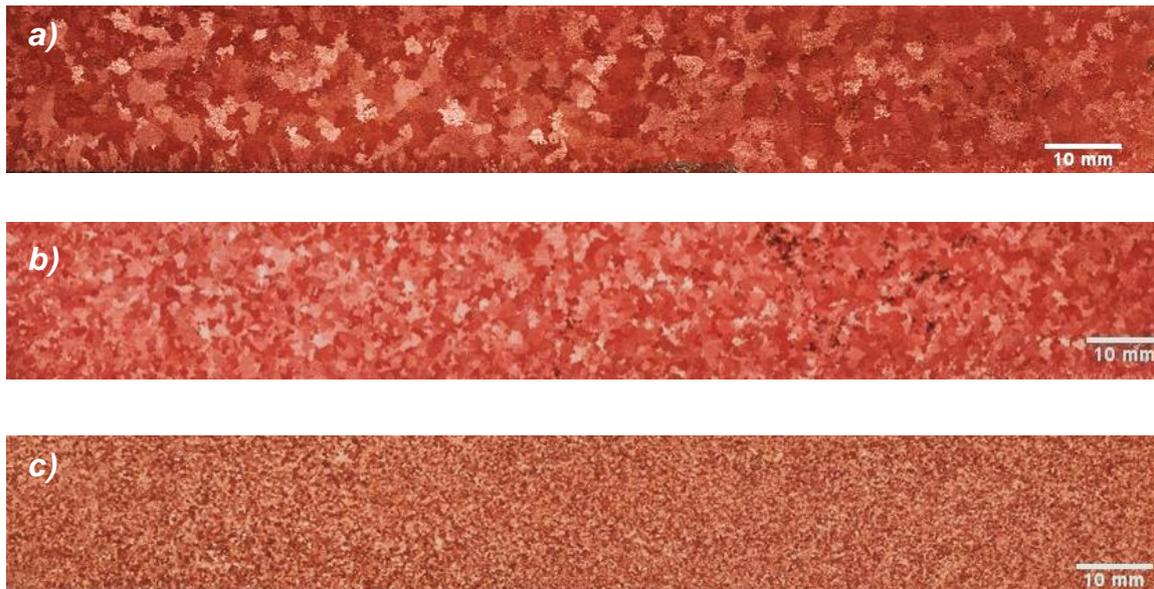


Figura 24. Macroestructura de granos de las aleaciones: a) Cu_2SnZr , b) Cu_4SnZr ,
c) Cu_8SnZr

5.3.4. Efecto de las adiciones de Zr sobre las propiedades mecánicas

En la tabla 12 se muestran los resultados del ensayo de tracción realizado a las probetas de las aleaciones Cu_2SnZr , Cu_4SnZr y Cu_8SnZr y en la figura 25 las gráficas esfuerzo-deformación ingenieril para estas probetas. Se observa un aumento en la resistencia última (UTS), en la cedencia (σ_y), en el esfuerzo de rotura (σ_{rot}) y en la dureza (HB) con el aumento del contenido del Sn y la adición del Zr, lo cual está de acuerdo con la potencia del Zr como inoculante y el efecto de la restricción al crecimiento de los granos. Comparando las propiedades mecánicas de las aleaciones refinadas con relación a las no tratadas, se obtiene que para el esfuerzo de cedencia se produjo un aumento del 11,3% para la aleación con 2%Sn, también 6% para aleación con 4% Sn y 9.6% para aquella con 8%Sn. Para el esfuerzo último se obtuvo un incremento del 10,8% para la aleación 2%Sn, 14% para la aleación 4%Sn y 8,1% para aquella con 8%Sn. Similarmente se obtuvo un aumento de la dureza así: 4% para aleación con 2% Sn, 7,2% para 4% Sn y 8,5% para 8%Sn. Se observa un aumento de estas propiedades con la adición del Zr y el aumento del Sn como soluto, debido al potencia del Zr como refinador de grano y al efecto de la restricción al crecimiento del Sn [8].

Para latones monofásicos y bifásicos existen reportes según Bustos et al., [71], en los cuales se obtuvieron incrementos en el esfuerzo de cedencia del 28,5%, en la dureza

del 24% y del 2% para el esfuerzo último. Los valores más altos para la variación en las propiedades de los latones, se puede explicar por la menor presencia del contenido de impurezas e inclusiones. Éstas al estar presentes en mayor cantidad en aleaciones CuSnZr, actuarían como concentradores de esfuerzo y eventualmente como vías de propagación de grietas, una vez alcanzados los niveles de esfuerzo último. La presencia de microporosidades encontradas en las aleaciones CuSnZr, sería la justificación más viable para este efecto. También se puede observar según lo reportado por Bustos et. al [71] y los resultados presentados en la tabla 12, que los esfuerzos de cedencia, último y la dureza para los bronce al estaño estudiados en este trabajo presentan valores más altos que los latones, debido al mayor efecto de restricción al crecimiento del Sn, que el Zn [28].

Como se mencionó en el ítem 3.5.1 actualmente se reconoce la dependencia más inmediata de las propiedades con el espaciamiento de las ramificaciones dendríticas, que con el tamaño de grano para las piezas *as-cast*. En ausencia de partículas de segunda fase, compuestos intermetálicos, defectos de solidificación, el endurecimiento por solución sólida de la matriz conduciría a un aumento en la ductilidad del material con un tamaño de grano fino, pero la presencia de estas heterogeneidades, la disminuiría. Según las curvas esfuerzo vs. deformación ingenieril no se observa un cambio pronunciado de la inclinación en la región elástica para estas probetas, lo cual no conduciría a un cambio apreciable en la medida del módulo elástico para estas aleaciones, como se mencionó anteriormente en el ítem 5.3.2.

Tabla 12. Resultados del ensayo de tracción de las probetas CuSnZr.

Aleación	UTS (MPa)	σ_y (MPa)	σ_{rot} (MPa)	Alarg. (%)	E (GPa)	Dureza (HB)
Cu2SnZr	254,7±5,0	87,0±1,7	113,4±30,3	37,5±2,9	105	63,2±0,3
Cu4SnZr	272,5±0,3	111,6±1,2	118,9±5,1	30,8±1,7	110	66,6±0,4
Cu8SnZr	278,2 ± 7,8	147,3±2,1	139,1±9,8	23,3±3,0	110	73,3±3,0

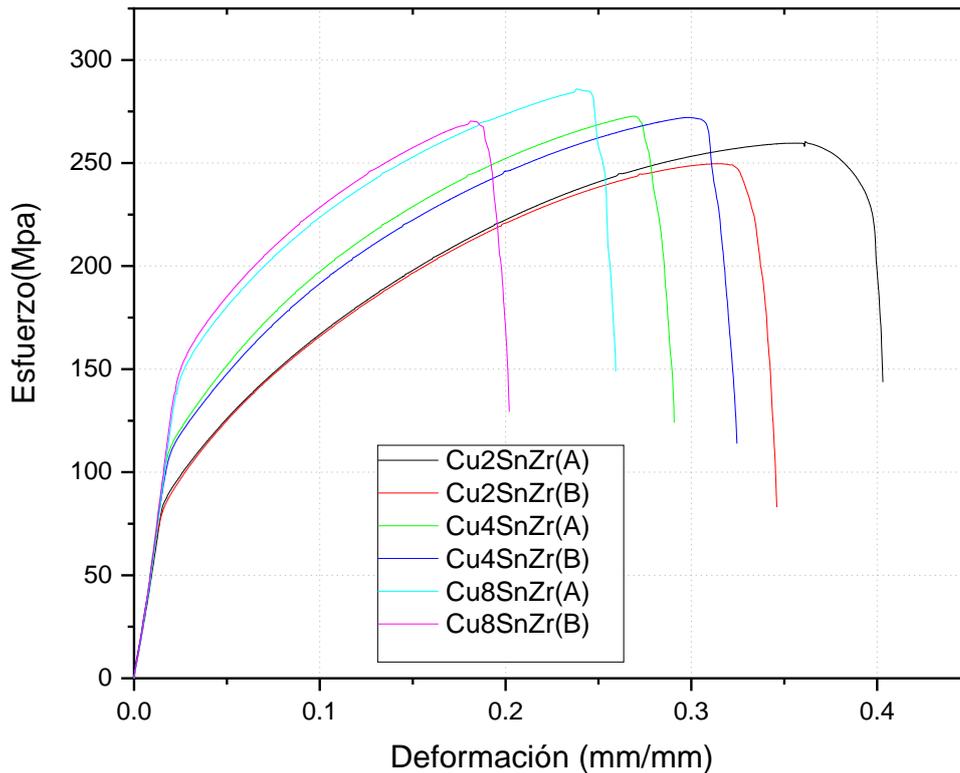


Figura 25. Curvas esfuerzo vs. deformación para las probetas del sistema CuSnZr.

5.3.5. Endurecimiento por deformación de las aleaciones CuSn y CuSnZr

En las tablas 13 y 14 se muestran los valores obtenidos del coeficiente de endurecimiento por deformación n y del índice de resistencia K para los sistemas de aleación CuSn y CuSnZr, respectivamente. Dichos valores fueron calculados a partir de los datos de las curvas esfuerzo vs. deformación real para cada aleación, durante la realización del ensayo de tracción. En los resultados presentados en la tabla 13 no se observa una correlación bien definida de n con el aumento del Sn como soluto, esto posiblemente atribuido a la contaminación de la aleación Cu2Sn con el Zr como se mencionó en el ítem 5.2. Sin embargo, se ve una disminución de n con el aumento de Sn para las aleaciones Cu4Sn y Cu8Sn, debido a efectos de endurecimiento por solución sólida como se mencionó en el ítem 5.3.2. Se nota una disminución del valor del coeficiente de endurecimiento n con el aumento del contenido de Sn y de la adición del Zr para las aleaciones CuSnZr. Como se mencionó anteriormente en el ítem 3.5.2, el coeficiente de endurecimiento por deformación indica la capacidad de endurecimiento del material, es decir, la capacidad de deformación plástica que éste

puede soportar. Valores altos de n indican gran cantidad de deformación plástica que un material puede soportar antes de fractura y valores bajos de n, indican que él tiene menor capacidad de deformación plástica. En la figura 25 se puede apreciar que la aleación Cu₂SnZr tiene una región plástica mayor que las aleaciones Cu₄SnZr y Cu₈SnZr, pero valores de esfuerzo de cedencia y resistencia última menores que estas aleaciones, lo cual como se mencionó anteriormente en el ítem 5.3.4 es atribuido al contenido de estaño y al efecto del Zr como refinador de grano. Esta respuesta de los materiales ante la deformación plástica es aprovechada a nivel industrial en los procesos de conformación plástica. Los resultados de los ensayos de tracción, presentados en la figura 25 indican que la aleación Cu₂SnZr tiene mayor capacidad de endurecimiento por deformación que las aleaciones Cu₄SnZr y Cu₈SnZr, lo cual se explica por la mayor ductilidad encontrada para esta aleación, presentada en la tabla 12.

El valor de K mostrada en las tablas 13 y 14, es un valor característico de la curva esfuerzo real vs. deformación real para cada aleación.

Para la aleación Cu₈SnZr(A), la ecuación de Ludwick-Hollomon es:

$$\sigma = 148,84 + 494,17 \varepsilon^{0,217} \quad \text{Ecuación: 43}$$

Para la aleación Cu₈SnZr(B), la ecuación de Ludwick-Hollomon es:

$$\sigma = 153,09 + 431,5 \varepsilon^{0,168} \quad \text{Ecuación: 44}$$

Tabla 13. Valores de n y k para aleaciones CuSn

Aleación		n	K (MPa)
Cu ₂ Sn	A	0,254	287,96
	B	0,271	223,76
Cu ₄ Sn	A	0,285	314,51
	B	0,251	254,71
Cu ₈ Sn	A	0,277	274,58
	B	0,256	287,10

Tabla 14. Valores de n y k para aleaciones CuSnZr

Aleación		n	K (MPa)
Cu ₂ SnZr	A	0,303	374,88
	B	0,275	348,15
Cu ₄ SnZr	A	0,238	325,37
	B	0,261	341,84
Cu ₈ SnZr	A	0,217	287,38
	B	0,168	224,96

5.3.6. La relación de Hall-Petch para los sistemas CuSnZr

Graficando el esfuerzo de cedencia contra el inverso de la raíz cuadrada del tamaño de grano ($d^{-1/2}$) para los sistemas Cu₂Sn, Cu₂SnZr; Cu₄Sn, Cu₄SnZr y Cu₈Sn, Cu₈SnZr, se encuentra que el esfuerzo de cedencia obedece la relación de Hall-Petch con una significancia mayor del 96% para estos sistemas de aleación, como se muestra en las figuras 26, 27 y 28. Las relaciones Hall-Petch para estos sistemas son:

Para Cu₂Sn, Cu₂SnZr: $\sigma_y = 49,41 + 56,70d^{-1/2}$ Ecuación: 45

Para Cu₄Sn, Cu₄SnZr: $\sigma_y = 97,78 + 16,97d^{-1/2}$ Ecuación: 46

Para Cu₈Sn, Cu₈SnZr: $\sigma_y = 123,92 + 19,88d^{-1/2}$ Ecuación: 47

Según estas ecuaciones, el esfuerzo de flujo para dichos sistemas aumenta a medida que el contenido de estaño aumenta y el Zr está presente como refinador de grano. Esto es debido a que el estaño actúa como un obstáculo para el movimiento de las dislocaciones, a mayor cantidad de estaño mayor oposición al movimiento de éstas y por lo tanto mayor es el esfuerzo necesario para el flujo. Estos resultados muestran que, para las aleaciones estudiadas en este trabajo, la refinación con Zr en presencia de una fuente de carbono aumenta el esfuerzo de cedencia.

Aunque la relación de Hall-Petch [54] es una de tipo empírico, el estudio de ella muestra la dependencia del esfuerzo de cedencia con el tamaño de grano de las aleaciones CuSnZr presentadas en este trabajo, dentro del rango de medición de tamaño de grano obtenido.

Las ecuaciones 45, 46 y 47 se obtuvieron a partir de los gráficos mencionados antes para estas aleaciones y siguiendo la metodología mencionada en el ítem 4.4.4.

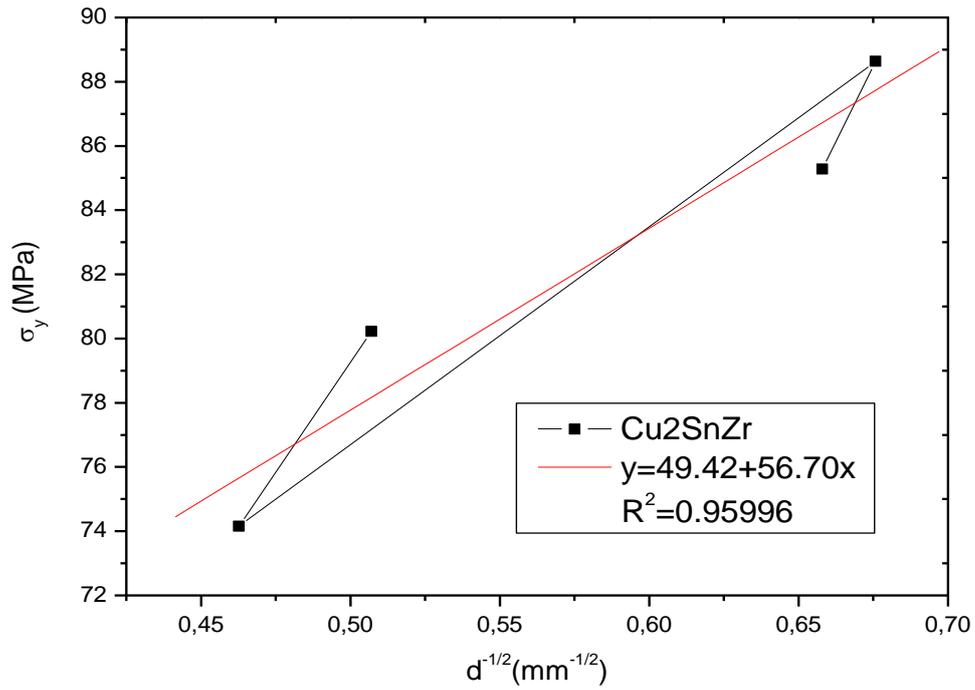


Figura 26. Relación de Hall-Petch para el sistema Cu₂SnZr.

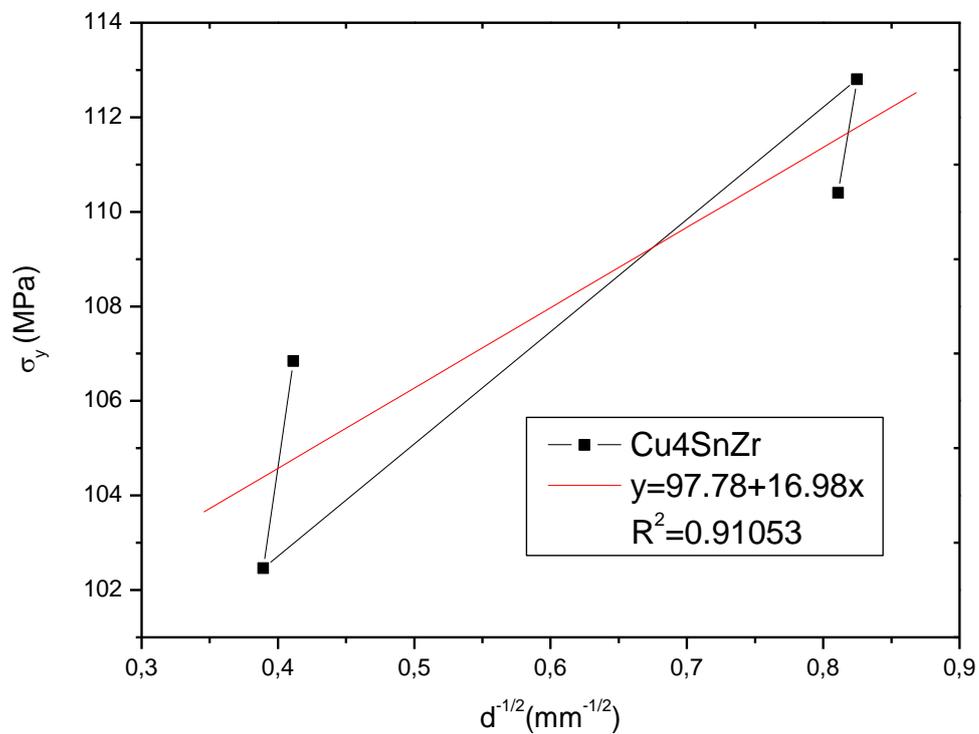


Figura 27. Relación de Hall Petch para el sistema Cu₄SnZr

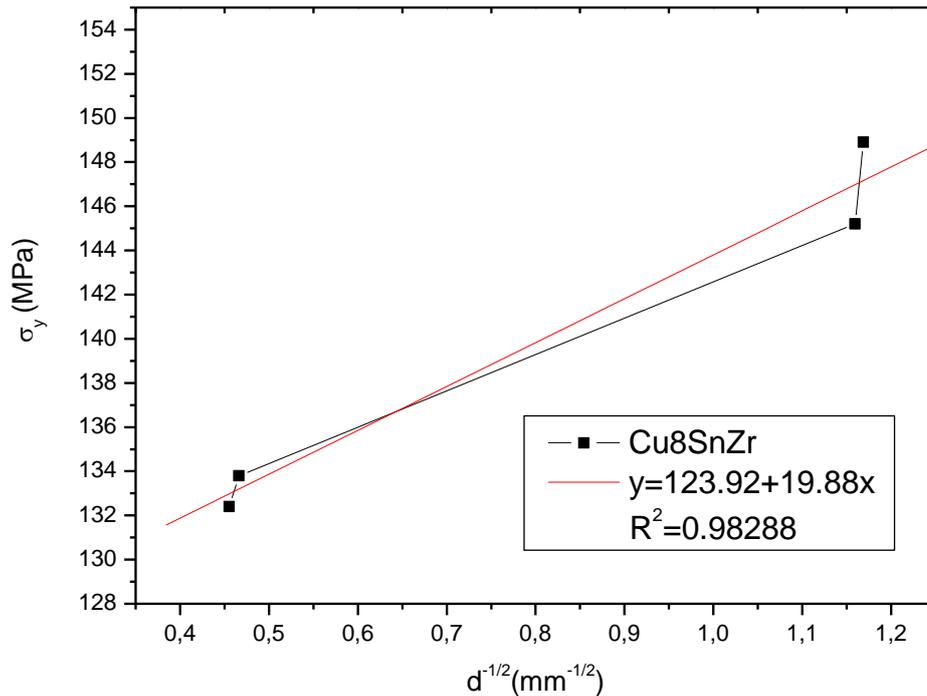


Figura 28. Relación de Hall-Petch para el sistema Cu8SnZr.

5.4. Análisis estructural.

5.4.1. Análisis de fases y precipitados en MEB.

La figura 29 es una micrografía obtenida por microscopía electrónica de barrido MEB, la cual presenta evidencia de crecimiento dendrítico de la fase primaria Cu- α (solución sólida de Sn en Cu) y de microsegregación de Sn para la aleación Cu8SnZr. Siguiendo el diagrama de fases Cu-Sn en la figura 30, las regiones que solidifican de último presentan mayor contenido de Sn en posiciones interdendríticas y las regiones de menor tenor de Sn en el centro de los brazos dendríticos (Cu- α).

En la figura 31a), la cual corresponde a una micrografía obtenida con contraste de electrones retrodispersos en el MEB, se puede observar una fase correspondiente a las regiones interdendríticas de la figura 29. Esta fase fue identificada como δ (ver diagrama de fases en la figura 30), en trabajos de investigación por medio de técnicas de microanálisis de dispersión de energía [9]. La figura 31 b) corresponde al espectro EDS y la concentración de Sn de la fase δ . Dicha concentración en Sn para esta fase es de 22,81%. Las regiones más claras tienen mayor contenido del elemento de mayor

número atómico (Sn). La fase δ es el resultado del eutectoide: $\gamma = \alpha + \delta$ del sistema Cu-Sn, figura 30.

La figura 32 corresponde a una micrografía MEB de una zona dendrítica mostrada en la figura 29 y al resultado del microanálisis por energía de dispersión de rayos x en esa zona. La concentración de 8,8% Sn es menor que el límite de solubilidad de la fase Cu-Sn a la temperatura del peritético que es de 15,8% Sn. Así la matriz corresponde básicamente a una solución sólida de Sn en Cu (Cu- α)

El examen también mostró algunas partículas ricas en S, P, Si y Pb en el interior de las regiones enriquecidas con Sn (última región en solidificar) y en las regiones dendríticas, como se puede observar en las micrografías y espectros de dispersión de energía presentados en las figuras 33, 34 y 35.

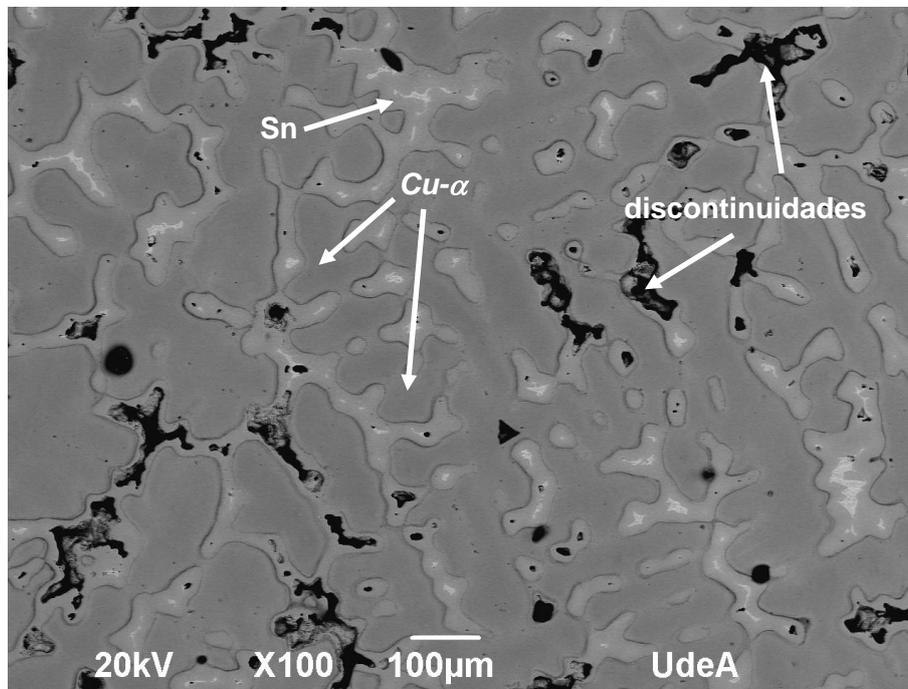


Figura 29. Micrografía MEB de la aleación Cu8SnZr, mostrando los brazos dendríticos (Cu- α) y regiones interdendríticas ricas en Sn

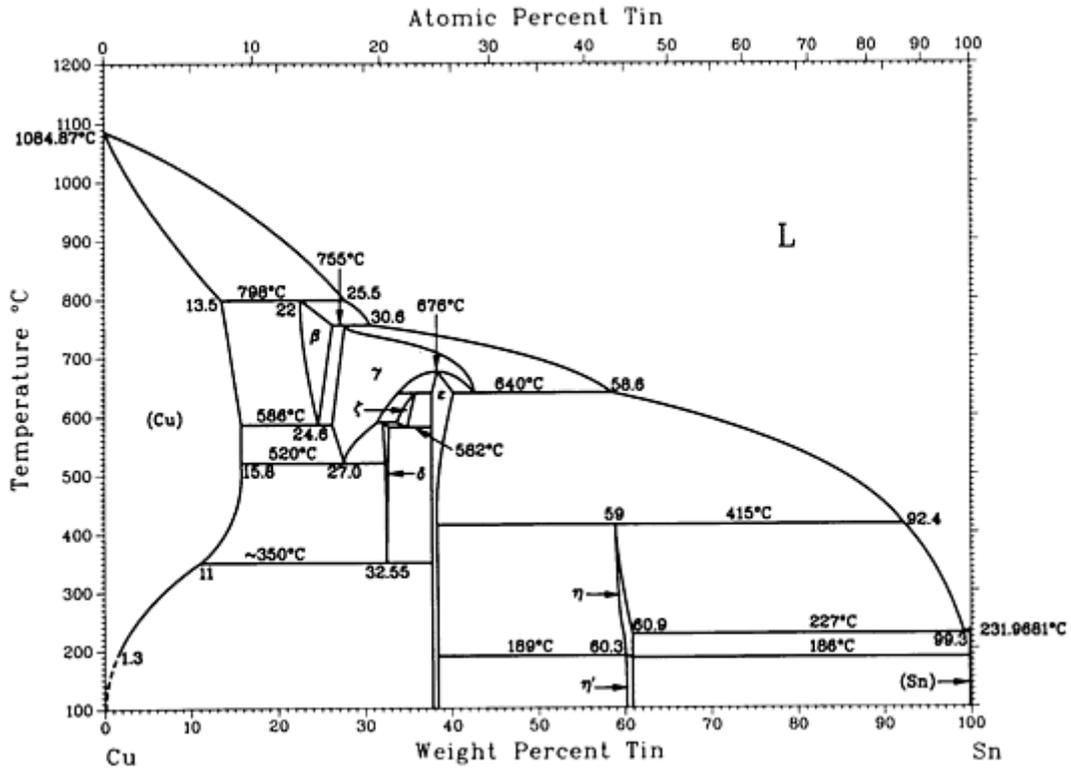
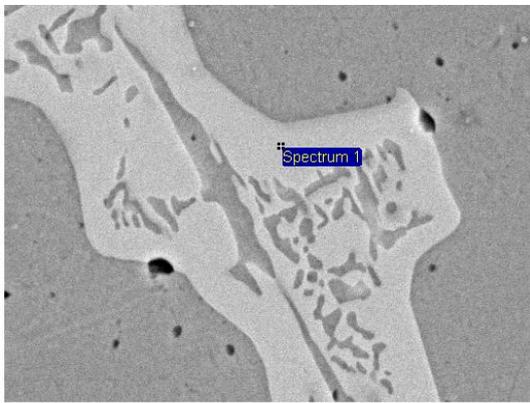
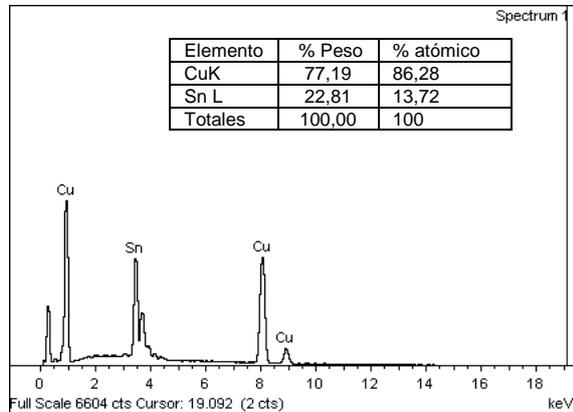


Figura 30. Diagrama de fases Cu-Sn [72].



a)



b)

Figura 31. a) Micrografía MEB y b) Espectro en la región interdendrítica de la aleación Cu₈SnZr.

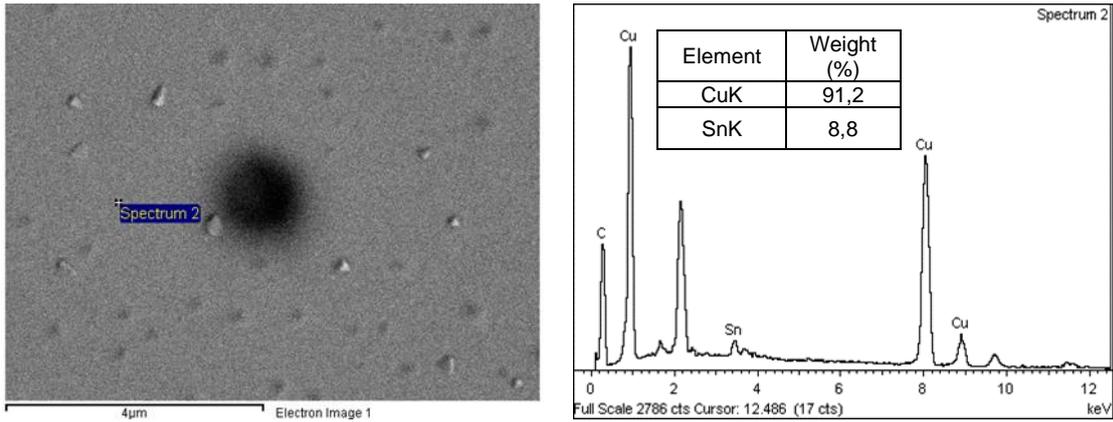


Figura 32. a) Micrografía MEB y b) Espectro en la región dendrítica de la aleación Cu₈SnZr.

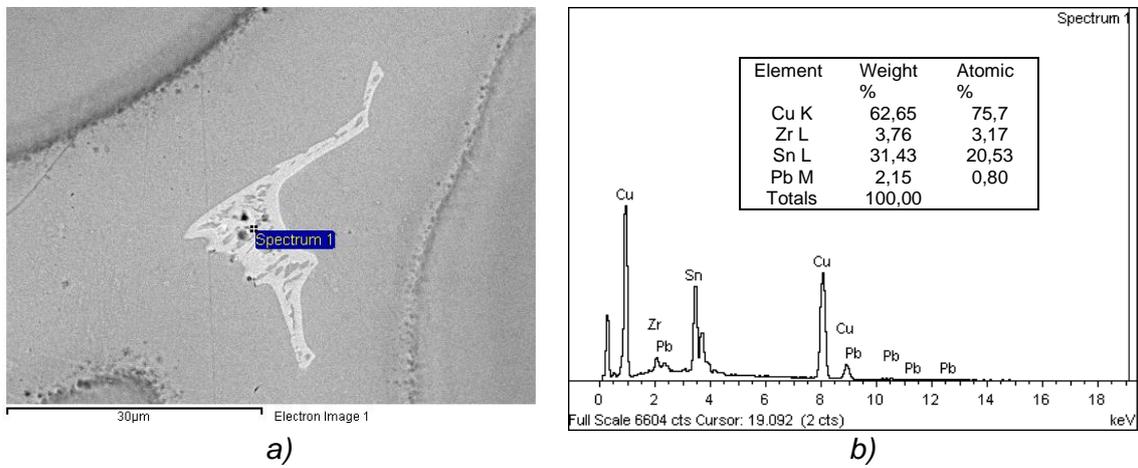


Figura 33. a) Micrografía MEB y b) Espectro de dispersión de energía de precipitado conteniendo partículas de Pb.

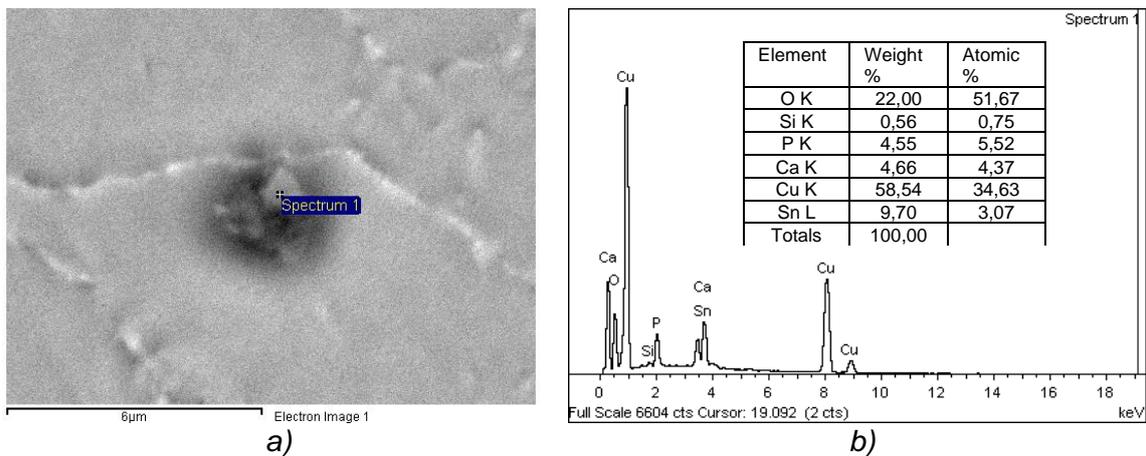


Figura 34. a) Micrografía MEB y b) Espectro de dispersión de energía de precipitado conteniendo partículas de P y Si.

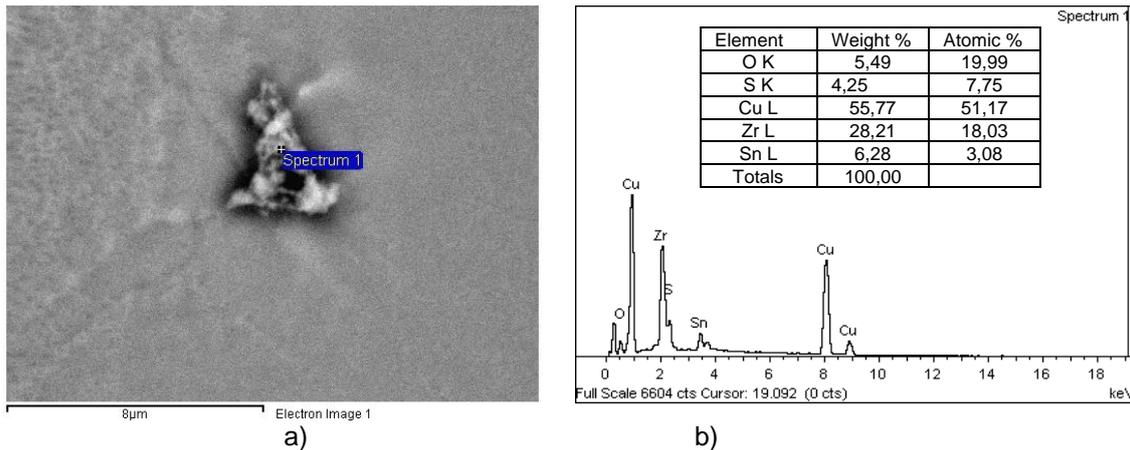


Figura 35. a) Micrografía MEB y b) Espectro de dispersión de energía de precipitado, conteniendo partículas de S.

Los análisis de composición química realizadas a las muestras de aleaciones Cu₄Sn y Cu₈Sn no mostraron presencia del Zr, para la aleación Cu₂Sn se mencionó la posible contaminación de esta muestra, Tabla 6. Los análisis de composición química de las muestras de aleaciones Cu₂SnZr, Cu₄SnZr y Cu₈SnZr revelaron la presencia del Zr en las cantidades reportadas en la tabla 8.

La observación en MEB con técnica de electrones retrodispersados de las muestras Cu₂SnZr, Cu₄SnZr y Cu₈SnZr, mostró la presencia de precipitados facetados con morfología de disco hexagonal como se presenta en las figuras 36, 37 y 38, que de acuerdo con los estudios mediante microscopía electrónica de barrido (MEB) y de transmisión (MET) realizados por Rojas [23], corresponden a partículas de ZrC. En los espectros de dispersión de energía aparece el pico correspondiente al Zr como también los del Cu y C. El espectro de dispersión de energía para estas partículas presentes en las aleaciones Cu₄SnZr y Cu₈SnZr muestra una presencia de Zr y de Cu en una proporción atómica de Cu:10Zr y Cu:8Zr respectivamente, que no pueden representar una posible fase del diagrama de fases Cu-Zr, (ver figura 39). Por lo tanto, la presencia del Cu puede ser atribuido al efecto de la matriz y dichas partículas corresponderían posiblemente a la presencia del compuesto ZrC.

Cibula [8] reportó la efectividad de la adición de Zr y C en la refinación en aleaciones CuSn. Como fue establecido por Rojas [23], los mecanismos responsables del refinamiento de grano en aleaciones CuSn refinadas con Zr son, el fenómeno de restricción al crecimiento de los cristales, el cual se debe a un enriquecimiento de los elementos segregados en el frente de solidificación y segundo, la nucleación de aquellos durante la solidificación, la cual es favorecida por la presencia del compuesto ZrC, el cual actúa como un sustrato para la formación de la fase Cu- α . El ZrC, según este investigador cumple con las condiciones de un refinador de grano, en cuanto a la

similitud entre las estructuras cristalinas del sustrato y la fase nucleante, y en cuanto a la relación de orientación definida entre el sustrato y la fase nucleada, con un desajuste del 4,5%.

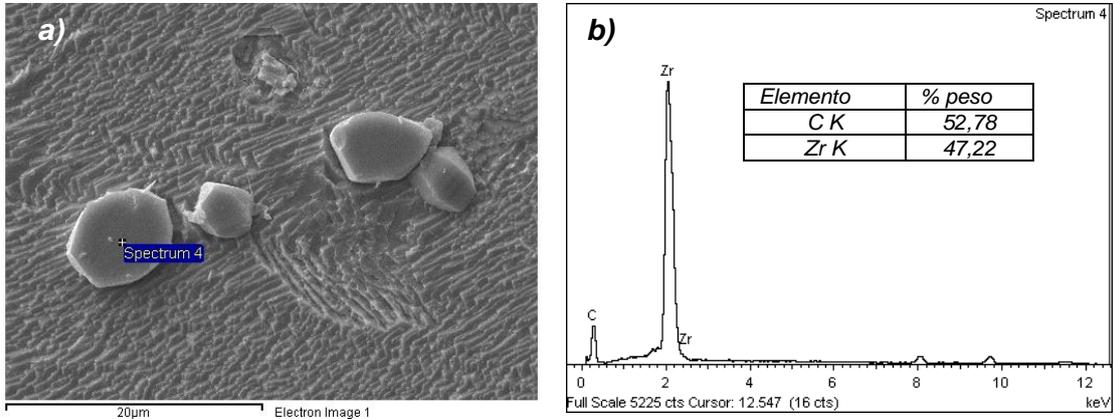


Figura 36. a) Micrografía MEB y b) Espectro de dispersión de energía de la aleación Cu_2SnZr

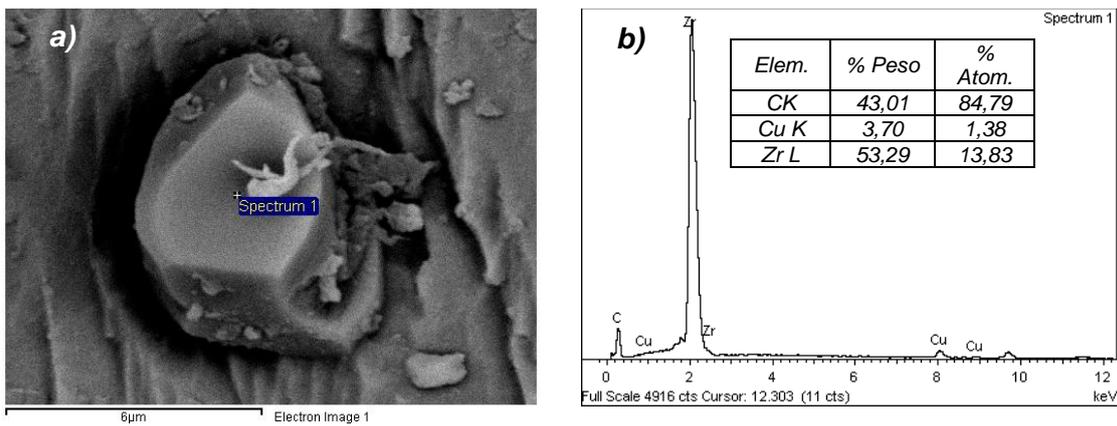


Figura 37. a) Micrografía MEB y b) Espectro de dispersión de energía de la aleación Cu_4SnZr

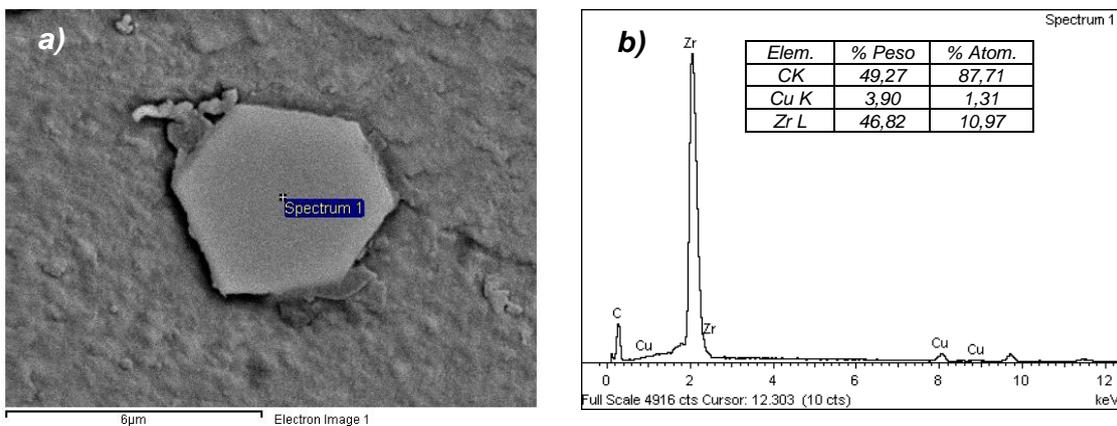


Figura 38. a) Micrografía MEB y b) Espectro de dispersión de energía de la aleación Cu_8SnZr

Por lo tanto, para el caso de las partículas encontradas en este trabajo y reportadas en las figuras 36, 37 y 38, es posible afirmar que el refinamiento de grano en las aleaciones Cu₂SnZr, Cu₄SnZr y Cu₈SnZr está dado por la presencia del compuesto ZrC.

Algunos investigadores como Bustos [71], mencionan la presencia de partículas de P y de Zr, como responsables de la refinación en los latones, pero sin la presencia del carbono. En la presente investigación se tuvo evidencia de la presencia de P, pero no combinado con Zr, ver figura 34. También, Rojas [23] empleando datos termodinámicos de los compuestos ZrC, ZrN y ZrO₂ [73], calculó el cambio de la energía libre para éstos en el rango de temperatura comprendido entre (25 - 1850) °C, y graficó estos valores en el rango dicho. En la figura 40 se muestra este cambio de la energía libre en función de la temperatura, observándose que a 1250 °C (temperatura a la cual se trabajaron las aleaciones CuSnZr), el ZrO₂ es más estable que el ZrN y que el ZrC. Así en la ausencia de un elemento desoxidante como el P, parte del Zr sería consumido para la formación de ZrO₂, reduciendo la cantidad de ZrC.

Como las condiciones de trabajo para los bronce al Sn involucran la presencia del P como desoxidante y del C, las estabilidades del ZrO₂ y del ZrN serían poco favorables, pudiéndose concluir que el ZrC sería el compuesto más estable y favorable para causar la refinación de las aleaciones estudiadas.

La principal fuente de carbono utilizada en el proceso de refinación fue la de la cubierta de grafito en polvo empleado como protección del baño líquido, ya que tanto el crisol como la barra de grafito utilizada para agitar el baño contenían una pintura de barniz.

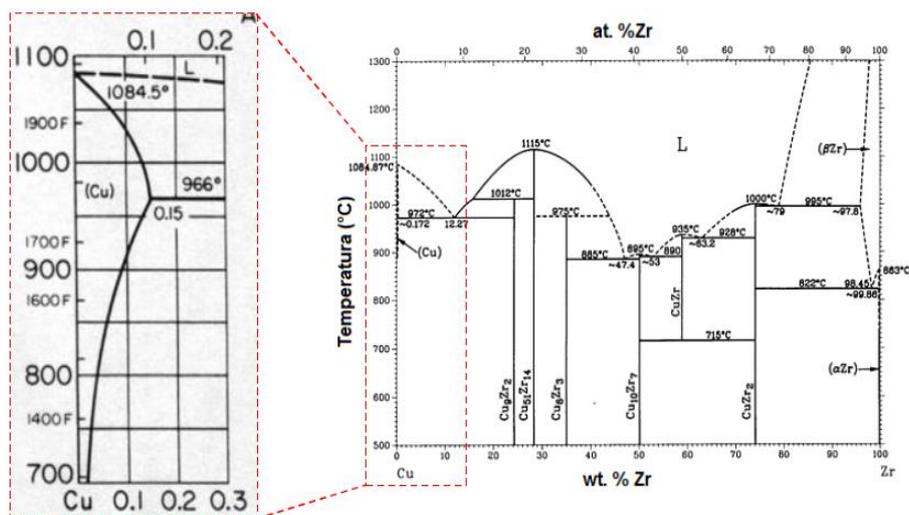


Figura 39. Diagrama de fases Cu-Zr. Adaptado de [73]

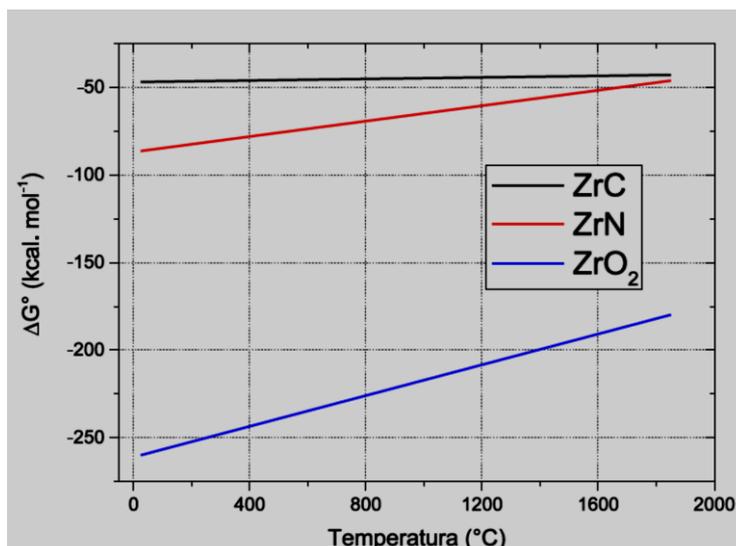


Figura 40. Variación de la energía libre molar en función de la temperatura, calculada para los compuestos ZrC, ZrN y ZrO₂ [23].

5.4.2. Análisis de fractura

En las figuras 41, 42 y 43 se muestran imágenes de las probetas después de la realización del ensayo de tracción para aleaciones CuSn y CuSnZr, las cuales presentan una reducción de área en la sección transversal de fractura y plano cizallante a 45° con el eje de aplicación de carga, propio de materiales dúctiles. Se observa que la probeta correspondiente a la aleación Cu₂SnZr presenta una elongación mayor que las otras probetas, lo cual está de acuerdo con los resultados para la ductilidad presentados en la tabla 10. Todas las probetas de aleaciones CuSn y CuSn Zr ensayadas en tracción presentaron este tipo de comportamiento propio de materiales dúctiles.

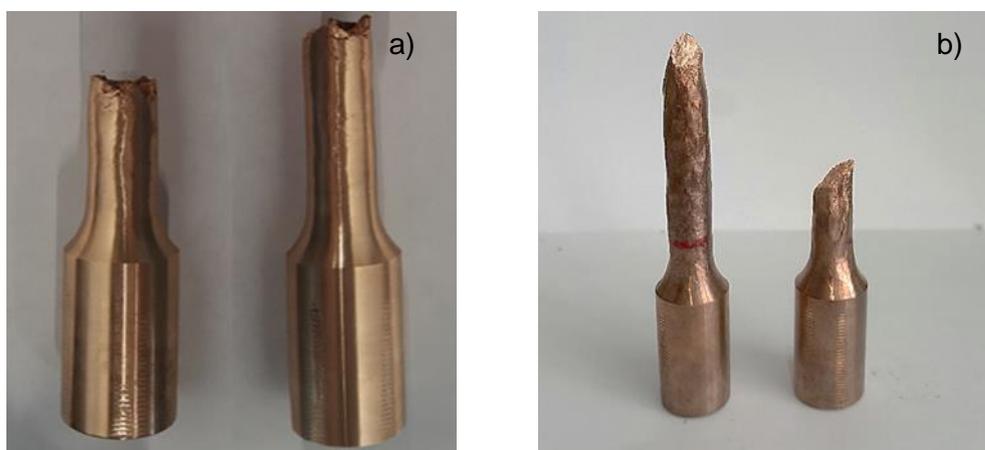


Figura 41. Fractura en probetas de tracción: a) Cu₂Sn y b) Cu₂SnZr.



Figura 42. Fractura en probeta de tracción: Cu4SnZr.

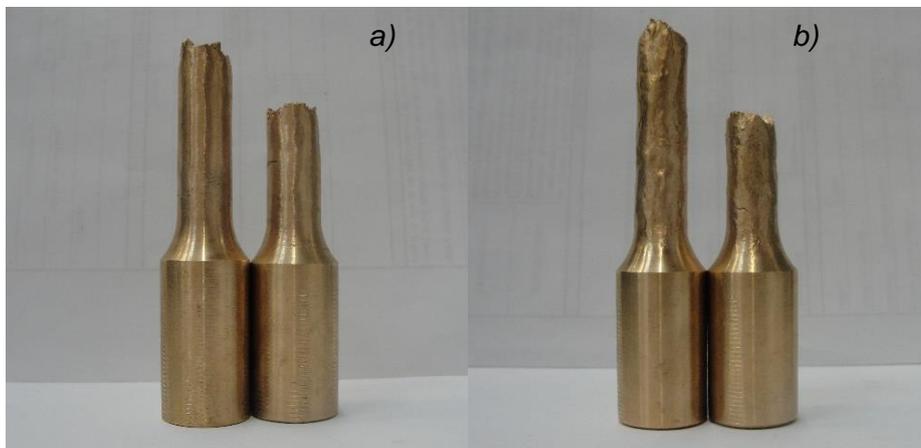


Figura 43. Fractura en probetas de tracción: a) Cu8Sn y b) Cu8SnZr.

En las figuras 44, 45 y 46 se muestran imágenes MEB del aspecto de la superficie de fractura de las probetas correspondientes a aleaciones CuSn y CuSnZr. En estas imágenes se aprecia la estructura de tipo columnar dendrítica para las aleaciones Cu2Sn, Cu4Sn y Cu8Sn, y la estructura de tipo equiaxial dendrítica de las aleaciones Cu2SnZr, Cu4SnZr y Cu8SnZr. También la comparación de las imágenes entre la macroestructura de granos de aleaciones CuSn y CuSnZr presentadas en las figuras 22 y 24, muestran una variación apreciable del tamaño de grano, entre el estado no refinado y el refinado, evidenciándose la transición de tipo columnar dendrítica a equiaxial dendrítica, debido al efecto de la restricción de crecimiento del Sn y al poder de refinación del Zr [23,45].

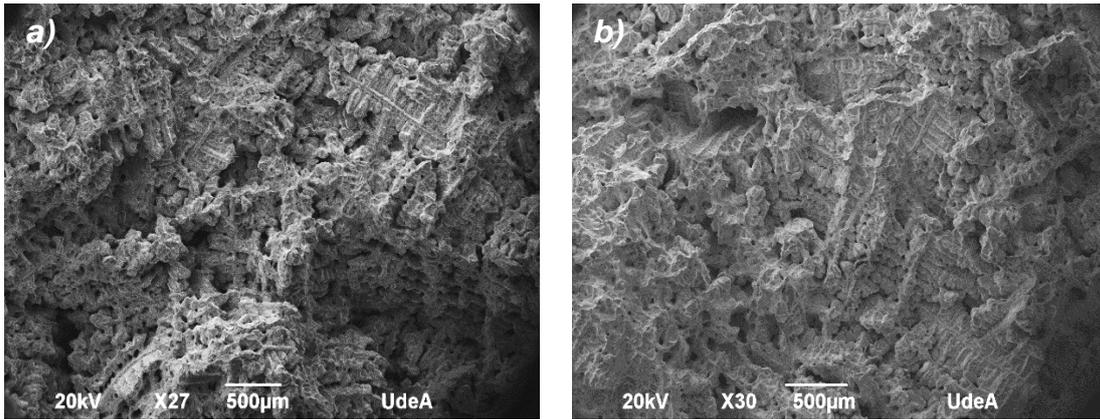


Figura 44. Imágenes MEB de la superficie de fractura de las aleaciones: a) Cu_2Sn y b) Cu_2SnZr .

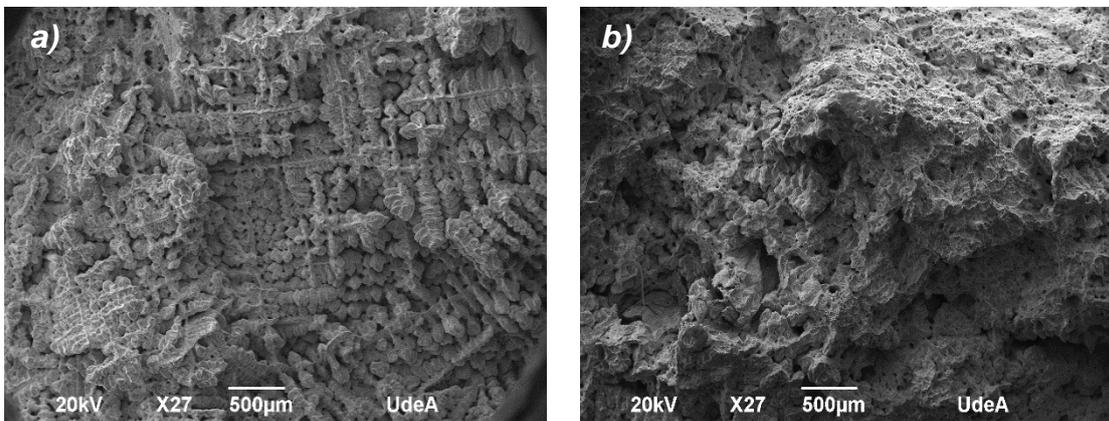


Figura 45. Imágenes MEB de la superficie de fractura de las aleaciones: a) Cu_4Sn y b) Cu_4SnZr .

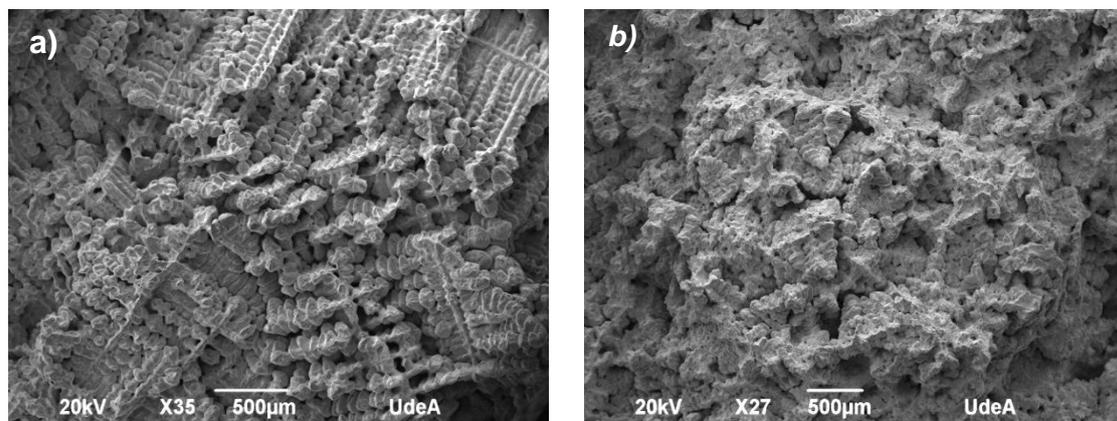


Figura 46. Imágenes MEB de la superficie de fractura de las aleaciones: a) Cu_8Sn y b) Cu_8SnZr .

En las figuras 47, 48 y 49 se muestran imágenes MEB de las superficies de fractura de las aleaciones Cu₂Sn, Cu₂SnZr, Cu₄Sn, Cu₄SnZr, Cu₈Sn y Cu₈SnZr, presentando ellas desprendimiento interdendrítico y zonas de fractura correspondiente a la coalescencia de microcavidades, siendo la aleación Cu₈SnZr la que presenta mayor área de coalescencia de microcavidades. Estas se forman como producto de la deformación plástica debido a la aplicación de tensiones en el material. Estas microcavidades se inician por decohesión y fluencia del material alrededor de inclusiones, partículas de segunda fase o cualquier discontinuidad que produzca una concentración de tensiones y aumento del flujo plástico. Las paredes o ligamentos que las separan se rompen, resultando una superficie de fractura caracterizada por depresiones semiesféricas o semielípticas, Este tipo de superficie de fractura presentado, es propio de materiales que obedecen a un modo de fractura dúctil [71].

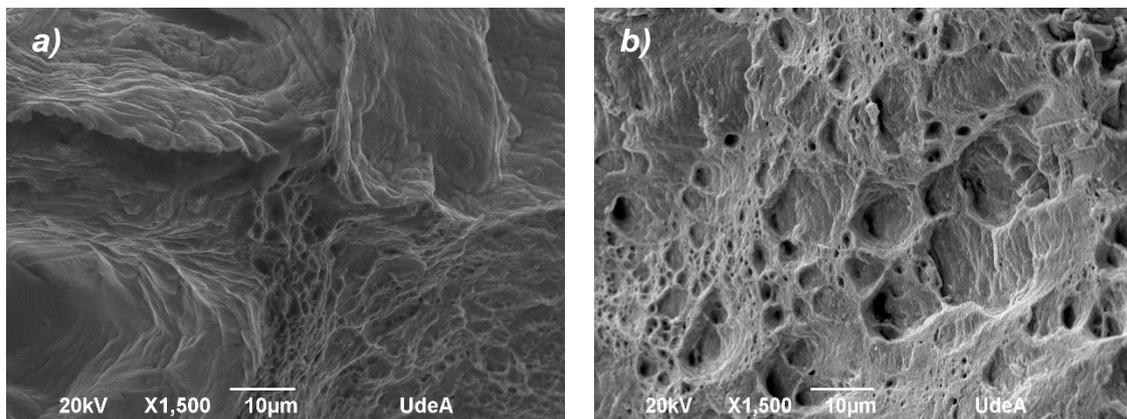


Figura 47. Imágenes MEB de la superficie de fractura de las aleaciones: a) Cu₂Sn y b) Cu₂SnZr.

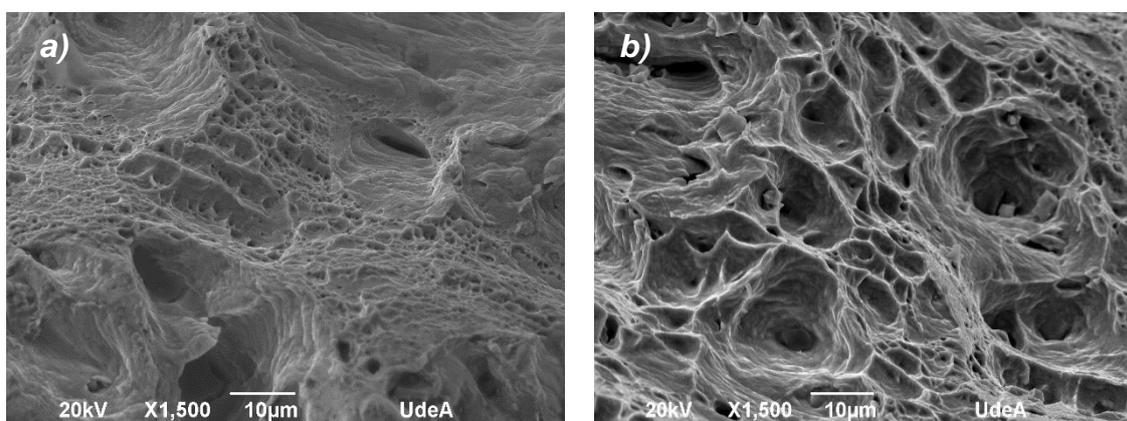


Figura 48. Imágenes MEB de la superficie de fractura de las aleaciones: a) Cu₄Sn y b) Cu₄SnZr.

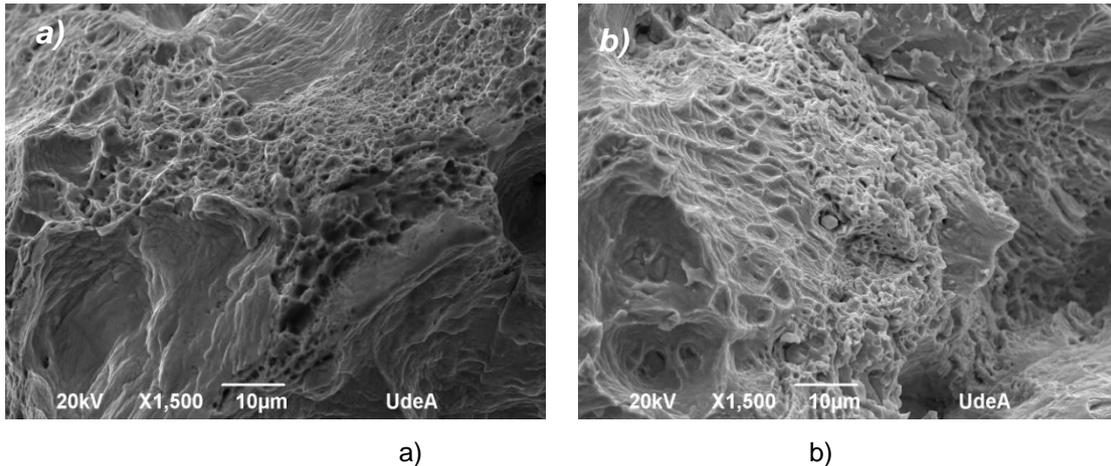


Figura 49. Imágenes MEM de la superficie de fractura de las aleaciones: a) Cu8Sn y b) Cu8SnZr.

6. CONCLUSIONES

La adición de Zr en presencia de una fuente de carbono sobre baños líquidos de composición nominal de Cu2Sn, Cu4Sn y Cu8Sn, disminuyó el tamaño de grano de las aleaciones Cu2SnZr, Cu4SnZr y Cu8SnZr en estado *as-cast*, en cantidades de 47,4%, 76% y 85% respectivamente.

Las mayores reducciones en el tamaño de grano obtenidas, cuando se adicionó Zr en presencia de una fuente de carbono a los baños líquidos de composición nominal Cu2Sn, Cu4Sn y Cu8Sn, correspondieron a las aleaciones Cu4Sn0Zr y Cu8Sn0Zr en estado *as-cast*.

La adición de Zr en presencia de una fuente de carbono sobre baños líquidos de composición nominal de Cu2Sn, Cu4Sn y Cu8Sn, produjo un aumento de las propiedades mecánicas de resistencia última (UTS), cedencia (σ_y), esfuerzo de rotura (σ_{rot}) y dureza (HB), de las aleaciones Cu2SnZr, Cu4SnZr y Cu8SnZr en estado *as-cast*.

Las mejores propiedades mecánicas de resistencia última (UTS), cedencia (σ_y), esfuerzo de rotura (σ_{rot}) y dureza (HB) obtenidas, cuando se adicionó Zr en presencia de una fuente de carbono a los baños líquidos de composición nominal Cu2Sn, Cu4Sn y Cu8Sn, correspondieron a las aleaciones Cu4SnZr y Cu8SnZr en estado *as cast.*, por lo tanto, el rango de composición de soluto de aleaciones CuSn refinadas con Zr con mejores propiedades mecánicas es 4%-8% Sn.

La adición de Zr en presencia de una fuente de carbono sobre baños líquidos de composición nominal de Cu₂Sn, Cu₄Sn y Cu₈Sn, no mostró una variación significativa en la medida del módulo elástico de las aleaciones Cu₂SnZr, Cu₄SnZr y Cu₈SnZr en estado *as cast*, debido a que el módulo elástico es insensible a los cambios de composición química del soluto y solo varía con la temperatura.

La adición de Zr en presencia de una fuente de carbono sobre baños líquidos de composición nominal de Cu₂Sn, Cu₄Sn y Cu₈Sn, mostró una reducción de la ductilidad (expresada como % de alargamiento en longitud de 50 mm) de las aleaciones Cu₄SnZr y Cu₈SnZr en estado *as cast*, cuando se compara con el valor de la Aleación Cu₂SnZr.

Los sistemas de aleación Cu₂Sn sin/ con Zr, Cu₄Sn sin/con Zr y Cu₈Sn sin/con Zr, mostraron una dependencia del esfuerzo de cedencia (σ_y) con el tamaño de grano, de acuerdo con la relación de Hall-Petch con valores altos del coeficiente de determinación R^2 , por lo tanto, la refinación de grano con Zr en presencia de una fuente de carbono es un método adecuado de aumentar el esfuerzo de cedencia para estos sistemas en estado *as-cast*.

El coeficiente de endurecimiento por deformación para el sistema de aleación CuSnZr, mostró una disminución a medida que el contenido de estaño como soluto se aumentó y se adicionó Zr, indicando la capacidad de deformación plástica de la aleación Cu₂SnZr frente a las aleaciones Cu₄SnZr y Cu₈SnZr.

La adición de Zr en presencia de una fuente de carbono sobre baños líquidos de composición nominal de Cu₂Sn, Cu₄Sn y Cu₈Sn, mostró una transición de la estructura columnar dendrítica a la estructura equiaxial dendrítica de las aleaciones Cu₂SnZr, Cu₄SnZr y Cu₈SnZr en estado *as-cast*.

El análisis de microscopía electrónica de barrido MEB para las aleaciones Cu₂SnZr, Cu₄SnZr y Cu₈SnZr en estado "as cast", mostró la presencia de la fase Cu- α en posiciones dendríticas para las aleaciones Cu₂Sn_{0,32}Zr, Cu₄Sn_{0,32}Zr y Cu₈Sn_{0,32}Zr y la presencia de la fase δ (producto de la reacción eutécticoide) en posiciones interdendríticas para las aleaciones Cu₄SnZr y Cu₈SnZr en estado *as-cast*.

El análisis de microscopía electrónica de barrido MEB de las superficies de fractura de las probetas ensayadas en tracción para las aleaciones Cu₂SnZr, Cu₄SnZr y Cu₈SnZr en estado *as cast*, permitió evidenciar la presencia de partículas facetadas hexagonales, las cuales de acuerdo con los estudios de Rojas [13], corresponden al compuesto intermetálico ZrC, el cual actúa como un sustrato para la nucleación heterogénea de la fase Cu- α .

El análisis de microscopía electrónica de barrido MEB de las superficies de fractura de las probetas ensayadas en tracción para las aleaciones Cu₂SnZr, Cu₄SnZr y Cu₈SnZr en estado *as-cast*, permitió identificar dos tipos de fractura en estas aleaciones: desprendimiento dendrítico y coalescencia de microcavidades, rasgos característicos presentes en materiales dúctiles, lo cual hace pensar que la refinación de grano con Zr en presencia de una fuente de carbono de aleaciones CuSn conduce a la obtención de materiales en estado *as-cast*, con buena resistencia y gran ductilidad.

7. BIBLIOGRAFÍA

- [1] Askeland, D. R., Ciencia e ingeniería de los materiales, International Thomsoneditores, 3rd. edición, Santiago Chile, 1998.
- [2] Reif, W. and Weber, G., A new grain refiner for copper-zinc alloys containing 25-42% Zn. Metall Wissenschaft technick, vol. 41, No. 11, pp. 1131-1136, 1987.
- [3] Wang. Feng, Liu, Z.L., Easton, M.A., The influence of the effect of solute on the thermodynamic driving force on grain refinement of alloys, Metallurgical and materials transactions A, vol. 30A, pp. 1613, 1999.
- [4] Novak, M., development of niobium-boro grain refiners for aluminium-silicon alloys, BCast, brunell University, 2001.Z.
- [5] Kurz, W., Fisher, D.J., Fundamentals of Solidification, 3rd. aedermannsdorf, Tras Tech Publications, 1989.
- [6] Maxwell, I., Hellawell, A., Simple model for grain refinement during solidification, Acta Metallurgica, vol. 23, N. 2, pp. 229-237, 1975.
- [7] Sadayappan, M., Thompson, J.P., et al, "Grain refinement of permanent mold cast copper base alloys", In: Other information: PBD: grain refinement of permanent mold cast copper base alloys, US department of energy, pp. 1-124, 2005.
- [8] Cibula, A., Grain refining additions for copper alloys, Journal of the institute of metals, vol. 82, N. 11, pp. 513-524, 1954.
- [9] Martorano, M.A., Capocchi, J.D.T., "Dendrite Estructure Control in directionally Solidified Bronza castings", IInternational Journal of cast Metals Research, vol.13,n.1, pp. 49-57,2000.
- [10] Audun, J., Effect of vanadium on grain refinement of aluminium, Materials Science and Engineering, Norwegian University of Science and Technology, vol.

- 1,pp. 1-77, 2013.
- [11] Sena, H.C.O., Santos, F.S., Peres, M.D., Quaresma, J.M.V., " Coefficients do transferencia do calor das interfaces metal/molde relativos a solidificacao da liga Sn-10%Pb", In: Congresso brasileiro de Engenharia e ciencias dos Materiais, N. 14, São Pedro, 2000.
 - [12] Garcia, A., Solidificacao Fundamentos e Aplicacoes, Libro Texto, 1st. ed., Ch. 2, Editora da unicamp, Brasil, 2001.
 - [13] Palumbo, G., Piglionico, V., et al., "Determination of interfacial heat transfer coefficients in a sand mould casting process using an optimised inverse analysis" Applied Thermal Engineering, vol. 78, pp. 682-694, 2015.
 - [14] Pehlke, R.D., et al. Summary of thermal properties for castings alloys and mold materials, Nits/p883/211003, University of Michigan, Ann Arbor, 1982.
 - [15] Biloni, H, Boettinger, W.J., "Solidification", In: Physical Metallurgy, Ch. 8, 4th. ed., Elsevier BV, pp. 670-841, 1996.
 - [16] Pons i Sans, Jaume., UPCommons, [Online], Available: <http://hdl.handle.net/2099.1/3212>, [Accessed: 20-Nov-2019]
 - [17] Neumann F. and Dötsch E. (1975). "Thermodynamics of Fe-C-Si Melts with particular emphasis on behavior of carbon and silicon". The Metallurgy of Cast Iron, Georgi Pub. Co, pp. 31-55, vol. 7, 1975.
 - [18] Schwarz, C., "Mathematics of Solidification Processes in the Casting of Metals", Z. Angew. Math. U. Mech., vol. 13, pp. 202, 1933.
 - [19] Lightfoot, N. M. H., "The Solidification of Molten Steel", Proc. London. Math. Soc., vol. 31, pp. 97-116, 1930.
 - [20] Schmidt, A., "Graphical difference method for unstable heat conduction", In: Transferencia de Calor Aplicada a la Ingeniería, Limusa, 1st. ed., cap. 4, Mexico, 1992.
 - [21] Flemings, M.C., Solidification Processing, Mcgraw-Hill, pp. 364, New York, 1974.
 - [22] Stefanescu, D.M., "Nucleation", In: Science and Engineering of Casting Solidification, 2nd, Ch. 7, Springer, USA, 2009.
 - [23] Rojas, A. J.M., *REFINO DE GRÃO DAS LIGAS DO SISTEMA COBRE-ESTANHO*, In :*Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materias* 2016, Universidade de São Paulo: São Paulo. p. 131.
 - [24] Turnbull, D. and Fisher , J.C., Rate of nucleation of condensed systems. The Journal of chemical physics, vol. 1, pp. 71-73, 1949.
 - [25] Walton, D. and Chalmers, B., trans. Met. Soc. AIME, vol. 166, pp. 136, 1959.
 - [26] Turnbull, D., Vonnegut, B., Nucleation catalysis, Industrial and Engineering Chemistry, vol. 44, No. 6, pp. 1291-1298, 1952.
 - [27] Ashby, M.F., Jones, D.R.H., Engineering materials 2, Pergamon, 1994.
 - [28] M. J. Balart, J. B. Patel, F. Gao, and Z. Fan, "Grain Refinement of Deoxidized Copper," *Metall. Mater. Trans. A Phys. Metall. Mater. Sci.*, vol. 47, no. 10, pp. 4988–5011, 2016.

- [29] Perepezco, J.H., ASM Handbook-Casting, American Society for Metals, Metals Park, 9th ed., vol. 15, OH, 1998a.
- [30] Kalpakjian, S., Manufacturing engineering and technology, 5th. ed., Upper saddle river, N.J., Pearson/Prentice Hall, 2006.
- [31] Rappaz, M., and Gandin, Ch.A., Acta Metallurgic, Materialia, vol. 41, pp. 345, 1993.
- [32] Cole, G.S., Solidification, ASM Metals Park, Oh, pp. 201, 1971.
- [33] Davies, I.G., Dennis, J.M. and Hellawell, A., Nucleation of aluminium grains in alloys of aluminium with titanium and boron, Metallurgical transactions, vol. 1, No. 1, pp. 275, 1970.
- [34] Cissé, J., Bolling, G.F., and Kerr, H.W., Journal Crystal Growth, vol. 13/14, pp. 777, 1972.
- [35] Dantzig, J.A., Rappaz, M., Solidification, EFPL Press, 2009.
- [36] Greer, A.L., Philosophical Transactions of the Royal Society A-Mathematical Physical and Engineering Sciences, vol. 361, pp. 479-494, 2003.
- [37] Li, H.T., Wang, Y., Fan, Z., Mechanisms of enhanced heterogeneous nucleation during solidification in binary Al-Mg alloys, Acta materialia, vol. 60, pp. 1528-1537, 2012.
- [38] Marcanto, J.A., Mondolfo, L.F., Nucleation of aluminium by several intermetallic compounds, Journal of Institute of Metals, vol. 98, pp. 23-27, 1970.
- [39] Cibula, A., the mechanism of grain refinement of sand castings in aluminium alloys, Journal of the institute of metals, vol. 76, N. 4, pp. 321-360, 1949.
- [40] Bramfitt, B.L, Effect of carbide and nitride additions on heterogeneous nucleation behavior of liquid iron, Metallurgical transactions, Vol. 1, N. 7, pp. 1987, 1970.
- [41] Marasli, N., Hunt, J.D., The use of measured values of surface energies to test heterogeneous nucleation theory, journal of crystal growth, vol. 191, N. 3, pp. 558-582, 1998.
- [42] Johnsson, M. and L. M. Backerud, The influence of composition on equiaxed crystal growth mechanisms and grain size in Al alloys. Zeitschrift Fur Metallkunde, vol. 87, N. 3, pp. 216-220, 1996.
- [43] Easton, M. A., Qian, M., Prasad, A., and Stjohn, D. H., "Recent advances in grain refinement of light metals and alloys," *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.*, vol. 20, no. 1, pp. 13–24, 2016.
- [44] Greer, A.L., Bunn, A.M., et al., *Modeling of inoculation of metallic melts: Application to grain refinement of aluminum by Al-Ti-B*, Acta Materialia, vol. 48, N. 11, pp. 2823-2835, 2000.
- [45] Quested, T.E., Dinsdale, A.T., Greer, A.L., Thermodynamic modelling of growth-restriction effects in aluminium alloys, Acta Materialia, Elsevier, vol. 53, pp. 1323-1334, 2005.
- [46] Hall, E.O., The deformation and aging of mild steel. Proc. phys. soc., London B, 1951, vol. 64, pp. 747.
- [47] Petch, N.J., The cleavage strength of polycrystals. J. iron steel inst., 1953, vol. 25, pp. 174.
- [48] Eshelby, J.D., Frank, F.C, and Navarro, F.R.N., The equilibrium of linear arrays of dislocations, The philosophical magazine, 1951, vol. 42, pp. 351-364.

- [49] Cottrell, A.H., Theory of brittle fracture in steel and similar metals, Trans. metal soc.AIME, vol. 212, pp. 192-203.
- [50] Li, J.C.M., Petch relation and grain boundary sources, Trans. metall. soc. AIME, 1963, vol. 277, pp. 239-247.
- [51] Meyers, M.A., Ashworth, "A model for the effect of grain size on the yield stress of metals" Phil. Mag. A, vol. 46, pp. 737-759, 1982.
- [52] Rooy, E.L., Aluminium aluminium alloys, In: casting metals handbook, ASM international, metals park, vol. 815, pp. 815, 1988.
- [53] Meyers, M.A. and Chawla, K.K., Mechanical behavior of materials, Cambridge university press, 3 rd. edition, N.Y., 2009.
- [54] Hirt, J.P., the influence of grain boundary on mechanical properties, Metal Transactions, vol, 3, pp. 3047-3067, 1972.
- [55] Verhoeven, J.D., Fundamentals of Physical Metallurgy, 1st, ed., Iowa USA, 1974
- [56] Zhang, Mingxing, et al., "Effect of grain refinement on tensile properties of cast Zn alloys.", Metallurgical and materials transactions A, vol. 47, pp. 829-841, Australia, 2016.
- [57] Couture, A., Edwards, J. O., *Grain refinement of sand cast bronzes and its influence on their properties.*, AFS Transactions, vol. 82, pp.453-461, 1973.
- [58] F. Solutions, *SOLIDCast Work book*, 2016 [on line], Available: [http://Finite.solutions/documentation/Sc_unit21alloys copper/](http://Finite.solutions/documentation/Sc_unit21alloys%20copper/).
- [59] Copper development association inc., C50715, 2018 [on line], [attp://alloys copper.org/alloy/C50715](http://alloys.copper.org/alloy/C50715)
- [60] Copper development association inc., C51100, 2018 [on line], [attp://alloys copper.org/alloy/C50715](http://alloys.copper.org/alloy/C50715)
- [61] Copper development association inc., C52100, 2018 [on line], [attp://alloys copper.org/alloy/C51100](http://alloys.copper.org/alloy/C51100)
- [62] Aristizabal, R., Introducción a la fundición, medellín , 2018.
- [63] ASTM, "ASTM B208-140: "Standard Practice for preparing tension test specimens for Copper Alloy Sand, Permanent Mold, Centrifugal and Continuous Castings1", ASTM, vol. 96, no Reapproved, pp. 1-9,2015M.
- [64] Ramirez Hernandez, D. A. "OPTIMIZACIÓN DE LAS CONDICIONES DE FABRICACIÓN DE PROBETAS DE TRACCIÓN DE BRONCES AL ESTAÑO FUNDIDOS E INOCULADOS CON ZIRCONIO," Universidad de Antioquia, 2018.
- [65] Bustos, C., "Estudio de colabilidad del aluminio con modelos realizados en PLA por impresión 3D," Universidad Politecnica de Madrid, 2016.
- [66] ASTM, "ASTM E112-13: Standard test methods for determining average grain size," *ASTM Int.*, pp. 1–28, 2013.
- [67] ASTM, "ASTM E8: Standard, A., E8," *Standard Test Methods for Tension Testing of Metallic Materials*. Annual book of ASTM standards, 2004. **3**: p. 57-72.
- [68] ASTM, "ASTM E10-15: Standard Test Methods for Brinell Hardness of metallic Materials determining," *ASTM Int.*, pp. 1–32, 2015.
- [69] F. Solutions, *FLOWCast*, 2018.
- [70] F. Solutions, *SOLIDCast*, 2018.

- [71] Bustos, O., Manheim, R. y Cruz, L., Estudio de la combinación de los procesos de afinamiento de grano de colada y filtrado en latones, *Revista Metal.*, vol. 35, No. 4, pp. 222-232, Madrid, 1999.
- [72] ASM-HANDBOOK, *Asm Handbook-Alloy phase diagrams*, In; *Asm Handbook-alloy phase diagrams*, American Society for Metals, Metals Park, OH, 1998.M.
- [73] Evans, J.W., *Physical chemistry of hiht technology*, e.T. Tukdogan, academic press, april 1980, *AICHE Journal*, vol. 28, No. 5, pp. 868, 1982.
- [74] Arias, D., Abriata, J.D., "Cu-Zr", *Bulletin of Alloy Phase Diagrams*, vol. 11, N. 5, pp. 452-459, 1990.
- [75] Möser, M., " Fractography with the SEM (Failure Analysis)," *Mater. Sci. Monogr. 40 Electron Microscopy in Solid State Physics.*,H. Bethge and J. heydenreich, ch. 15, elsevier, Amsterdam, 1987.

8. ANEXOS

8.1. Tabla 7. Resultados de la medición del tamaño de grano de aleaciones CuSn

Aleación	Sección	Tamaño de grano (mm)	Número de campos
Cu ₂ Sn	A	3,89	42
	B	4,67	42
Promedio		4,28 ± 0,39	-
Cu ₄ Sn	A	5,91	42
	B	6,60	42
Promedio		6,25 ± 0,35	-
Cu ₈ Sn	A	4,82	42
	B	4,61	42
Promedio		4,72 ± 0,11	-

8.2. Tabla 9. Resultados de la medición del tamaño de grano de aleaciones CuSnZr

Tabla 9. Resultados de la medición de tamaño de grano de las aleaciones CuSnZr.

Aleación	Tamaño de grano (mm)	Número de campos
Cu ₂ SnZr(A)	2,31	42
Cu ₂ SnZr(B)	2,19	42
Promedio	2,25 ± 0,08	-
Cu ₄ SnZr(A)	1,47	42
Cu ₄ SnZr(B)	1,52	42
Promedio	1,50 ± 0,04	-
Cu ₈ SnZr(A)	0,730	42
Cu ₈ SnZr(B)	0,732	42
Promedio	0,731 ± 0,001	-

8.3. Tabla 5.1 Mediciones de dureza Brinell realizadas en la aleación Cu8SnZr(A).

Aleación	d₁ (mm)	d₂ (mm)	d₃ (mm)	d₄ (mm)	D_{prom}(mm)	HB	HB (prom.)
Cu8SnZr (A)	4,80	4,80	4,9	4,85	4,8	76,5	76,4
	4,80	4,80	4,9	4,8	4,8	76,9	
	4,95	4,90	4,9	4,9	4,9	74,0	
	4,90	4,95	4,95	4,95	4,9	73,2	
	4,80	4,80	4,85	4,8	4,8	77,4	
	4,75	4,80	4,75	4,8	4,8	78,7	
	4,70	4,80	4,8	4,9	4,8	77,8	

8.4. Tabla 5.2 Mediciones de dureza Brinell realizadas en la aleación Cu8SnZr(B).

Aleación	d₁ (mm)	d₂ (mm)	d₃ (mm)	d₄ (mm)	D_{prom}(mm)	HB	HB (prom.)
Cu8SnZr (B)	5,00	4,90	4,90	4,90	4,9	73,6	70,6
	5,10	5,00	5,00	5,10	5,1	69,8	
	5,20	5,10	5,15	5,10	5,1	67,2	
	5,20	4,90	5,00	5,10	5,1	69,8	
	5,10	5,00	4,90	4,90	5,0	72,1	
	5,20	4,90	5,00	5,10	5,1	69,8	
	5,10	5,10	4,95	4,90	5,0	71,7	

8.5. Tabla 5.3 Mediciones de dureza Brinell realizadas en la aleación Cu4SnZr(A).

Aleación	d ₁ (mm)	d ₂ (mm)	d ₃ (mm)	d ₄ (mm)	D _{prom} (mm)	HB	HB (prom.)
Cu4SnZr (A)	5,25	5,20	5,15	5,2	5,20	65,5	65,5
	5,20	5,20	5,10	5,25	5,19	65,8	
	5,20	5,30	5,20	5,10	5,20	65,5	
	5,20	5,30	5,20	5,25	5,24	64,5	
	5,25	5,10	5,20	5,25	5,20	65,5	
	5,2	5,25	5,15	5,10	5,18	66,2	
	5,10	5,15	5,3	5,25	5,20	65,5	

8.6. Tabla 5.4 Mediciones de dureza Brinell realizadas en la aleación Cu4SnZr(B).

Aleación	d ₁ (mm)	d ₂ (mm)	d ₃ (mm)	d ₄ (mm)	D _{prom} (mm)	HB	HB (prom.)
Cu4SnZr (B)	5,10	5,10	5,20	5,10	5,13	67,6	67,7
	5,15	5,10	5,15	5,10	5,13	67,6	
	5,10	5,05	5,10	5,10	5,09	68,7	
	5,15	5,10	5,10	5,15	5,13	67,6	
	5,10	5,15	5,10	5,20	5,14	67,2	
	5,15	5,10	5,10	5,05	5,10	68,3	
	5,10	5,15	5,10	5,15	5,13	67,6	

8.7. Tabla 5.5 Mediciones de dureza Brinell realizadas en la aleación Cu₂SnZr(A).

Aleación	d₁ (mm)	d₂ (mm)	d₃ (mm)	d₄ (mm)	D_{prom}(mm)	HB	HB (prom.)
Cu₂SnZr (A)	5,30	5,20	5,25	5,30	5,26	63,8	63,5
	5,30	5,25	5,30	5,25	5,28	63,5	
	5,25	5,30	5,25	5,30	5,28	63,5	
	5,30	5,30	5,20	5,30	5,28	63,5	
	5,30	5,30	5,20	5,20	5,25	64,1	
	5,30	5,20	5,30	5,30	5,28	63,5	
	5,30	5,35	5,30	5,35	5,31	62,5	

8.8. Tabla 5.6 Mediciones de dureza Brinell realizadas en la aleación Cu₂SnZr(B).

Aleación	d₁ (mm)	d₂ (mm)	d₃ (mm)	d₄ (mm)	D_{prom}(mm)	HB	HB (prom.)
Cu₂SnZr (B)	5,30	5,30	5,35	5,30	5,31	62,5	62,9
	5,30	5,25	5,30	5,25	5,28	63,5	
	5,25	5,35	5,3	5,30	5,30	62,8	
	5,38	5,30	5,20	5,25	5,28	63,3	
	5,30	5,30	5,35	5,30	5,31	62,5	
	5,35	5,30	5,25	5,35	5,31	62,5	
	5,30	5,25	5,30	5,25	5,28	63,5	

8.9. Tabla 8. Resultados del ensayo de tracción de las probetas CuSn.

Aleación	UTS (MPa)	σ_y (MPa)	σ_{rot} (MPa)	Alarg. (%)	E (GP)	Dureza (HB)
Cu2Sn(A)	238,58	80,22	165,26	33,96	105	60,5
Cu2Sn(B)	216,05	74,15	86,61	33,13	105	60,9
Promedio	227,3±11, 3	77,2±3,0	125,9±39,3	33,5±0,4	105	60,7±0,2
Cu4Sn(A)	247,23	106,84	112,11	35,52	110	62,2
Cu4Sn(B)	221,44	102,46	63,64	31,50	110	61,4
Promedio	234,3± 12,9	104,7±2,2	87,9±24,2	33,5±2,0	110	61,8±0,4
Cu8Sn(A)	249,0	132,4	123,08	34,60	110	67,4
Cu8Sn(B)	262,41	133,8	145,42	31,50	110	66,8
Promedio	255,7 ± 6,7	133,1±0,7	134,3±11,2	33,1±1,6	110	67,1±0,3

8.10. Tabla 10. Resultados del ensayo de tracción de las probetas CuSnZr

Aleación	UTS (MPa)	σ_y (MPa)	σ_{rot} (MPa)	Alarg. (%)	E (GPa)	Dureza (HB)
Cu2SnZr(A)	259,7	88,63	143,67	40,31	105	63,5
Cu2SnZr(B)	249,74	85,28	83,04	34,6	105	62,9
Promedio	254,7±5,0	87,0±1,7	113,4±30,3	37,5±2,9	105	63,2±0,3
Cu4SnZr(A)	272,79	112,80	124,0	29,1	110	65,5
Cu4SnZr(B)	272,11	110,40	113,82	32,50	110	67,7
Promedio	272,5±0,3	111,6±1,2	118,9±5,1	30,8±1,7	110	66,6±0,4
Cu8SnZr(A)	286,0	145,18	148,92	26,3	110	76,4
Cu8SnZr(B)	270,39	149,36	129,28	20,35	110	70,4
Promedio	278,2 ± 7,8	147,3±2,1	139,1±9,8	23,3±3,0	110	73,3±3,0