



Implementación del modelo Edge To Edge para determinar el potencial de refinamiento de grano del ZrC en el sistema CuSn.

Luis David Morales Aguilar

Trabajo de investigación presentado para optar al título de Ingeniero de Materiales

Asesor

Juan Marcelo Rojas Arango, Doctor (PhD) en Ingeniería de Materiales

Universidad de Antioquia
Facultad de Ingeniería
Ingeniería de Materiales
Medellín, Antioquia, Colombia
2023

- Referencia**
- Estilo IEEE (2020)
- [1] L.D. Morales Aguilar “Implementación del modelo Edge to Edge para determinar el potencial de refinamiento de grano del ZrC en el sistema CuSn.”, Trabajo de grado profesional, Ingeniería de Materiales, Universidad de Antioquia, Medellín, Antioquia, Colombia, 2023.



Grupo de Investigación Investigaciones Pirometalúrgicas y de Materiales (GIPIMME).

Centro de Documentación Ingeniería (CENDOI).



Biblioteca Carlos Gaviria Díaz

Repositorio institucional: <http://bibliotecadigital.udea.edu.co>

Universidad de Antioquia - www.udea.edu.co

Rector: John Jairo Arboleda Céspedes.

Decano: Jesús Francisco Vargas Bonilla.

Jefe departamento: Francisco Javier Herrera Builes.

El contenido de esta obra corresponde al derecho de expresión de los autores y no compromete el pensamiento institucional de la Universidad de Antioquia ni desata su responsabilidad frente a terceros. Los autores asumen la responsabilidad por los derechos de autor y conexos.

Dedicat3ria

G&F

Agradecimientos

A la universidad de Antioquia, lugar en el que tuve la oportunidad de formarme profesionalmente.

A mis asesores por el tiempo y el conocimiento puesto a disposici3n durante el desarrollo del trabajo.

Al grupo de investigaci3n Gipimme.

A mis padres que me han dado todo para llegar hasta ac3.

TABLA DE CONTENIDO

RESUMEN	9
ABSTRACT	10
I. INTRODUCCIÓN.....	11
II. OBJETIVOS	13
III. MARCO TEÓRICO	14
3.1 Sistema Cu-Sn y partículas de ZrC.....	14
3.2 Morfología de microestructura y refinador de grano.....	15
3.3 Nucleación heterogénea	17
3.4 Características de un agente inoculante para promover la refinación de grano.....	18
3.5 Geometría de los cristales	19
3.5.1 Red cristalina	19
3.5.2 Sistemas cristalinos.....	21
3.5.3 Direcciones y planos cristalinos	22
3.6 Direcciones y planos de mayor empaquetamiento.....	22
3.7 Espacio recíproco.....	23
3.8 Modelo E2EM.....	27
3.8.1 Principios físicos.....	27
3.8.2 Funcionamiento del modelo	29
3.8.3 Aplicación del modelo E2EM	29
IV. METODOLOGÍA	32

4.1	Revisión bibliográfica.....	32
4.2	Obtención de parámetros cristalográficos.....	32
4.3	Identificación de filas y planos de mayor empaquetamiento.....	33
4.4	Cálculos de distancia efectiva.....	33
4.5	Cálculos del desajuste de red e interplanar.....	34
4.6	Uso de la teoría de paralelismo Δg para refinar las OR's obtenidas.....	34
4.7	Definición de las relaciones de orientación.....	35
V.	RESULTADOS Y ANÁLISIS	35
5.1	Validación del modelo E2EM	35
5.2	Implementación del modelo al sistema de estudio	39
5.2.1	Parámetros de red	39
5.2.2	Direcciones y planos CP o NCP.....	40
5.2.3	Distancia efectiva.....	41
5.2.4	Desajuste entre direcciones y planos	42
5.2.5	Refinamiento de las relaciones de orientación	44
5.2.6	Relación de orientación entre la matriz Cu-Sn y el precipitado ZrC.....	48
VI.	CONCLUSIONES.....	48
VII.	RECOMENDACIONES	50
VIII.	REFERENCIAS.....	51

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Sistemas cristalinos y redes de Bravais [17].....	21
Tabla 2. Equivalencia entre la notación de 4 índices de Miller a 3 índices para las direcciones y planos CP o NCP de un sistema HCP [17]	37
Tabla 3. Parámetros de red para la fase matriz Al y la fase del precipitado Zn [34].....	37
Tabla 4. Relaciones entre los parámetros de red de la matriz Al y el precipitado de Zn.....	37
Tabla 5. Parámetros de red para la fase madre y la fase del precipitado [7].	40
Tabla 6. Direcciones y planos de mayor empaquetamiento o cercanas a este para el sistema FCC[34][35][38].....	40
Tabla 7. Ecuaciones utilizadas para encontrar la distancia efectiva asociada a cada dirección CP o NCP del sistema FCC [35].....	41
Tabla 8. Distancias efectivas para las direcciones CP o NCP de la matriz y el precipitado.....	41
Tabla 9. Distancias efectivas para los planos CP o NCP de la matriz y el precipitado.	42
Tabla 10. Desajuste entre las direcciones CP o NCP	42
Tabla 11. Desajuste entre los planos CP o NCP	43

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Macrografía de una aluminio puro en estado as cast (a) y refinada con la adición del sistema inoculante Al-5Ti-1B (b) [4]	17
Figura 2. Ilustración de las fuerzas que se presentan en un punto de contacto de las tres interfases en el proceso de nucleación heterogénea [15]	17
Figura 3. Ilustración de una red de puntos [17]	20
Figura 4. Representación de una celda unitaria con sus descriptores geométricos [17].....	20
Figura 5. Simulación del patrón SAED para el Cu en la dirección 110 haciendo uso de la herramienta CrysTBox [20].....	23
Figura 6. Representación de una celda unitaria en el espacio real de dos dimensiones.	25
Figura 7. Representación de una celda unitaria en el espacio recíproco sobre el espacio directo.	26
Figura 8. a) esquema del modelo edge-to-edge (E2EM) que refleja de forma gráfica los principios físicos en los que se basa el modelo [29] b) representación del desajuste de filas CP y las formas de unión entre filas CP [30].....	28
Figura 9. Diagrama esquemático en el que se muestran 2 grupos de planos paralelos intersecados en AO [34]	31
Figura 10. Representación de la distancia efectiva en una fila CP de configuración zigzag [35].	33
Figura 11. Variación del desajuste entre las posibles direcciones de unión en función de la relación a_H/a_F : a) para las direcciones independientes de la relación entre c_H/a_H y b) para las dependientes de esta [34].	36
Figura 12. Patrones de difracción simulados en los ejes de zona y unión $[110]_{Zn} \parallel [110]_{Al}$ sa) paralelismo entre $(002)_{Zn}$ y $(-111)_{Al}$, b) rotación en el sentido antiohorario del patron referente al Zn provocando el paralelismo entre Δg_1 y Δg_2	38
Figura 13. Resultados de la simulación de los patrones de difracción referentes a la matriz Al y el precipitado Zn, además del paralelismo inicial entre los planos CP y la rotación del patrón correspondiente al Zn para encontrar el ángulo [34].....	39
Figura 14. Patrón de difracción SAED para el cobre en la dirección $[100]$	45
Figura 15. Patrón de difracción SAED para el ZrC en la dirección $[110]$	45
Figura 16. Superposición de los patrones de difracción y paralelismo entre $\{002\}$ y $\{2-20\}$	46
Figura 17. Representación del paralelismo entre los Δg formados.	47

SIGLAS, ACRÓNIMOS Y ABREVIATURAS

E2EM	Edge to Edge model.
Cu-Sn	Cobre-Estaño
ZrC	Carburo de circonio
FCC	Cúbica centrada en las caras
OR	Relación de orientación (orientation relationship)
CP	Compactos (close packed)
NCP	Casi compactos (Nearly close packed)
SAED	Patrón de difracción de área seleccionada
nm	Nanómetros

RESUMEN

En este trabajo se pretende hacer uso de la metodología Edge To Edge Model (E2EM) basada en el ajuste cristalográfico, con el fin de predecir si las partículas de ZrC con estructura cristalina cúbica tipo NaCl pueden actuar como agentes inoculantes para refinar la microestructura en bruto de solidificación de la aleación Cu-Sn con estructura cristalina cúbica centrada en las caras. Para esto se definen los mecanismos de ordenamiento atómico basados en la teoría de nucleación homogénea y heterogénea, los cuales permiten explicar la aparición de morfologías columnares y equiaxiales de los granos presentes en la microestructura, y posteriormente relacionar el potencial de refinamiento con la morfología y su tamaño. Además, se abordan las condiciones que se deben presentar para lograr cada una de estas morfologías y las características que un agente inoculante debe tener para ser eficiente como refinador de grano. Posteriormente se describe el proceso general para determinar las relaciones de orientación (OR) entre la matriz y la partícula refinadora. Adicionalmente se explica el proceso para refinar las ORs que cumplan con las especificaciones del modelo, mediante el uso de las reglas de paralelismo de la teoría del Δg .

Palabras clave — Refinamiento de grano, Modelo Edge To Edge Model, Aleaciones cobre estaño.

ABSTRACT

In this work, methodology based on the crystallographic fit called Edge To Edge Model (E2EM) will be used to predict whether ZrC particles with NaCl-type cubic crystalline structure can act as inoculants to refine the raw microstructure of solidification of the Cu-Sn alloy with a face-centered cubic crystalline structure. For this, the atomic arrangement mechanisms based on the theory of homogeneous and heterogeneous nucleation are defined, which allows explaining the appearance of columnar and equiaxed morphologies of the grains present in the microstructure, and later relating the refinement potential with the morphology and its size. In addition, the requirements to achieve each of these morphologies and the characteristics to sort out a good inoculant agent as a grain refiner are addressed. Later, the general process to define the orientation relationships (OR) between the matrix and the inoculant is described. Additionally, the process to refine the ORs that meet the specifications of the model is explained, using the parallelism rules of the Δg theory.

Keywords — Grain refinement, Edge to edge model, Copper- Tin alloys.

I. INTRODUCCIÓN

La fundición es uno de los procesos para la producción de piezas metálicas más antiguos que se conoce [1]. En este proceso, un metal en estado líquido (fundido) se vierte en un molde que contiene una cavidad la cual sirve para darle forma al material y contenerlo mientras ocurre la solidificación de este. Para que se dé el proceso de solidificación de un metal o aleación metálica, es necesario que ocurra una disminución de la temperatura, acompañada de la nucleación de pequeños aglomerados de átomos en el interior del líquido que luego crecen como una fase sólida con una estructura no facetada de crecimiento (dendrítica) dando lugar a lo que se conocen como estructura de granos. Existen dos tipos diferentes de nucleación, homogénea y heterogénea. La nucleación heterogénea se produce cuando hay presencia de partículas sólidas con tamaños microscópicos en el metal fundido las cuales sirven como puntos de crecimiento de cristales que se convertirán en granos una vez termine el proceso de solidificación. Estas partículas se denominan agentes inoculantes o refinadores de grano, cuando son introducidas de forma intencional. Cuando aparecen y no son intencionales, se les denomina impurezas. En la nucleación homogénea se forman pequeños cristales sólidos aislados en el líquido sin la presencia de interfases en este, es decir que no existe un crecimiento preferencial por lo que se considera un proceso aleatorio y espontáneo, una vez se supere el radio crítico del núcleo en crecimiento [2]. Cuando la nucleación heterogénea toma lugar en el proceso, los granos formados se nombran granos equiaxiales mientras que cuando hay un déficit de puntos de nucleación, se favorece el crecimiento de granos columnares. Los granos columnares confieren propiedades mecánicas inferiores a un material que los contenga como estructura cristalina, en comparación con los granos equiaxiales que generan mejores propiedades mecánicas [1]. Refinar la estructura de un material fundido consiste entonces en incrementar los puntos de nucleación en éste para promover el crecimiento de granos equiaxiales en cada punto y obtener una estructura con una gran cantidad de este tipo de granos, llamados también policristales.

El refinamiento de granos se puede llevar a cabo durante la solidificación, y después de que ocurra esta. Los métodos se pueden clasificar en 4 categorías llamadas refinamiento de grano por vibración, solidificación rápida, refinamiento por adición de agente inoculante y recristalización, la cual se puede lograr por medio de un tratamiento termo-mecánico o mediante el proceso de deformación plástica severa (SPD). En las tres primeras categorías el refinamiento de grano se

produce durante la solidificación, y en la última se genera después de esta [3]. La técnica más utilizada en la industria de manufactura de piezas metálicas por fundición es la de refinamiento de grano por adición de inoculante [4] debido a que no requiere inversión de energía y tiempo adicional durante, o posterior al proceso de producción de una pieza. Pero uno de los mayores inconvenientes de esta técnica radica en determinar los factores que influyen el control del refinamiento de grano de un metal o aleación metálica, ya que el refinamiento y su eficiencia dependen de la naturaleza química y física de las partículas que promueven la nucleación heterogénea. Por esta razón han surgido diversas teorías que intentan explicar este fenómeno [3]. En este trabajo se implementará el modelo cristalográfico E2EM el cual se basa en la minimización de la energía interfacial que se requiere para iniciar el proceso de nucleación heterogénea con el fin de predecir un agente inoculante [5]. El material matriz es la aleación Cu-Sn con sistema cristalino FCC y el posible agente inoculante es el ZrC con sistema también FCC tipo NaCl. Mediante el uso del modelo E2EM se pretende definir si el ZrC actuará como agente inoculante para refinar los granos de la aleación Cu-Sn y cual podría ser su potencial de refinamiento de forma cualitativa como agente inoculante. Para esto se definirán las relaciones de orientación (OR) entre la matriz y la partícula que cumplan con los parámetros del modelo y posteriormente se refinarán estas OR mediante el uso de la teoría de paralelismo del Δg [6] con el fin de mejorar la precisión para la predicción del agente inoculante.

II. OBJETIVOS

A. Objetivo general

Implementar el modelo Edge To Edge para determinar el potencial de refinamiento de grano del ZrC en el sistema CuSn.

B. Objetivos específicos

Identificar los fundamentos del modelo Edge To Edge.

Calcular el grado de desajuste de direcciones y planos cristalográficos entre la matriz Cu- α y la partícula refinadora de ZrC.

Refinar los resultados obtenidos utilizando la teoría del paralelismo del Δg .

Predecir las relaciones de orientación (OR) del sistema.

III. MARCO TEÓRICO

3.1 Sistema Cu-Sn y partículas de ZrC

Las aleaciones base cobre se emplean en múltiples sectores de la industria debido a las propiedades tanto físicas como químicas que se pueden obtener a partir de estas, en función de los elementos aleantes y su microestructura. Dentro de esta familia de aleaciones conocidas, se encuentra una de las más representativas, la cual marcó una época de la humanidad llamada la edad de bronce [7]. Los bronce poseen como fase matriz al cobre y como elemento aleante principal al estaño, el cual puede variar del 2 al 20% en peso aproximadamente. La cantidad de Sn presente afecta la microestructura de la aleación y por ende sus características cristalográficas, por lo cual, en este trabajo se abordará específicamente el sistema Cu-Sn con un contenido de 8% en peso de Sn, el cual tiene asociada una estructura cristalina cúbica centrada en las caras (FCC). Las aleaciones Cu-Sn en general, tienen características no ferrosas de alta conductividad eléctrica, térmica y de buenas prestaciones mecánicas y tribológicas. Debido a esto se utilizan en la industria para producir rodamientos, elementos deslizantes como ejes, bujes, bisagras, etc. y piezas para la conversión y/o transmisión de energía motriz en máquinas y motores [7]. Los bronce también se utilizan en aplicaciones marítimas ya que son resistentes a los ambientes corrosivos que se pueden presentar en esas condiciones. Todas estas propiedades, como se mencionó anteriormente, se pueden obtener mediante la modificación de los elementos aleantes y la microestructura. Una forma de modificar la microestructura de un metal se presenta a partir del control de la cantidad de granos que la componen. Zhi Fang et al [8]. demostraron que, al disminuir el tamaño de grano de un bronce aumentaba su resistencia última en tracción, además un análisis de falla comprobó que esta disminución del tamaño de grano se acompaña con una mayor cantidad de micro hoyuelos (*micro-dimples*) lo que indica una tendencia a presentar una fractura dúctil y a su vez una mayor deformación antes de fallar. Por otra parte, M.M. Sadawy et al [9] investigaron el efecto de la reducción del tamaño de grano en la resistencia a la corrosión de un bronce. Para esto, prepararon un ambiente salino compuesto por una solución de 3.5% en peso de NaCl, y varias muestras de un bronce con diferentes tamaños de grano cada una. A partir de las curvas de los ensayos de polarización Tafel y la técnica del espectro de impedancia electroquímica (EIS) determinaron una relación inversa entre la resistencia a la corrosión y el tamaño de grano, por lo que entre menor era el tamaño de estos, mayor resistencia a la corrosión presentaban las piezas de bronce. Se evidencia

que la disminución del tamaño de grano mejora ciertas propiedades del material, y esto se puede conseguir mediante diversos métodos que tienen sus ventajas desde el punto de vista energético, como lo es la adición de un agente refinador de grano.

J. M. R. Arango [2] describe en su trabajo con el sistema Cu-Sn y las partículas de ZrC que la formación de estas últimas se da en consecuencia de la aparición de fuentes de carbono, que para ese caso se debió a la aplicación de un recubrimiento con grafito sobre el baño líquido de Cu-Sn y la posterior adición del Zr. Estas partículas poseen elevados puntos de fusión y una gran dureza, además de que su estructura cristalina FCC se debe al arreglo atómico que deben adoptar los átomos de Zr y C para minimizar la energía de deformación [10]. Las partículas de ZrC son el primer candidato a explicar la refinación de grano apreciada después de la adición de C y Zr [2], pero para ello se debe llevar a cabo el estudio desde un punto de vista cristalográfico que soporte estos supuestos.

3.2 Morfología de microestructura y refinador de grano

La solidificación es un proceso de gran importancia en la manufactura de los metales. Algunos parámetros como el gradiente de temperatura y la tasa de crecimiento son dependientes de la naturaleza del metal y de los aditivos presentes en este, lo que resulta en diferentes microestructuras y propiedades finales del material[3][11]. En un metal fundido, el proceso de solidificación comienza con la formación de dendritas de manera aleatoria en sitios favorables, que crecen en sentido opuesto a la dirección de extracción de calor. Las dendritas son cristales individuales que pueden tener ramificaciones secundarias y terciarias. Las ramificaciones, forman una red de límites, los cuales definen cada una de las áreas de los cristales individuales orientados en una sola dirección[12]. Estas áreas se conocen como granos, y corresponden a un corte de la sección transversal de la red de límites formada por las ramificaciones de las dendritas. Durante la solidificación se pueden presentar dos tipos de morfologías en el grano, la columnar y la equiaxial. Los metales y aleaciones suelen solidificar con una estructura columnar gruesa bajo condiciones de procesamiento normales, es decir sin modificaciones externas del proceso de fundición, y a este tipo de materiales se les denomina en estado *as cast* [4]. Esta estructura se presenta debido a que el flujo de extracción de calor está orientado de forma unidireccional en las paredes del molde [11]. Los granos columnares son indeseables en consecuencia de sus propiedades mecánicas limitadas en comparación con las propiedades que puede desarrollar el material bajo una estructura de granos

equiaxiales. Estos granos reducen la conformabilidad, el límite elástico, la deformación en tracción hasta la fractura y también provocan una gran variedad de defectos superficiales en las aleaciones. Cuando la estructura se conforma por granos equiaxiales, se obtiene una distribución homogénea de las segundas fases en una aleación provocando que las propiedades de una pieza también sean homogéneas, la microporosidad y la porosidad por contracción se reducen considerablemente y además se incrementa la resistencia a la fatiga y la resistencia a esfuerzos mecánicos aplicados a temperatura ambiente [3]. Esta última propiedad se puede predecir teóricamente mediante la relación de Hall-Petch:

$$\sigma_y = \sigma_0 + k_y \cdot d^{-\frac{1}{2}} \quad (1)$$

Donde σ_y es el límite elástico, σ_0 es una constante del material (resistencia de la red al movimiento de dislocaciones) k_y es el coeficiente de refuerzo el cuál es específico para cada material y d es el tamaño del diámetro promedio del grano.

La nucleación de cristales en un metal fundido subenfriado, es decir que su temperatura se encuentra por debajo de la temperatura de solidificación pero sin solidificar aún, da como resultado granos con la morfología equiaxial, y la cantidad de los mismos puede modificarse en un material *as cast* con el aumento de la velocidad de enfriamiento o también mediante la generación de más puntos o regiones localizadas que promueven la nucleación heterogénea a través de un agente inoculante (véase Figura 1) [4]. La cantidad de granos en la microestructura es directamente proporcional al número de partículas que promueven la nucleación heterogénea, y el tamaño de estos posee una relación inversa, es decir que disminuye debido a que los granos se expanden hasta que su borde se encuentra con el borde de un grano vecino [1], y a esto se le conoce como refinamiento de grano. Además de mejorar las propiedades mecánicas, también mejora las propiedades ópticas [13] e incluso electromagnéticas [1]. La Figura 1 muestra cómo en el aluminio puro se elimina la estructura columnar mediante la adición del agente inoculante Al-5Ti-1B para producir granos equiaxiales muy pequeños.

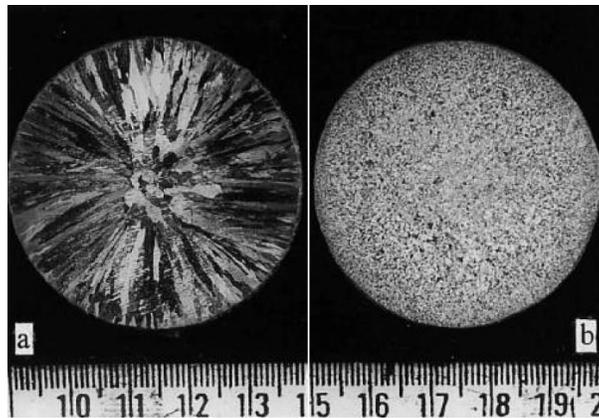


Figura 1. Macrografía de una aluminio puro en estado as cast (a) y refinada con la adición del sistema inoculante Al-5Ti-1B (b) [4].

3.3 Nucleación heterogénea

La nucleación heterogénea en un sistema se produce en la superficie de una fase diferente a la matriz, y esta fase puede ser una impureza o un aditivo que facilite este tipo de nucleación. En la nucleación heterogénea se presenta una barrera energética mucho más pequeña hacia la transición de una fase, en comparación con la homogénea, por lo que se ve favorecido el crecimiento de los granos equiaxiales [14] y a su vez el refinamiento del grano. A nivel atómico, la nucleación heterogénea empieza con la construcción ordenada de átomo por átomo provenientes de la fase matriz sobre las partículas nucleantes hasta conformar un grano sólido, una vez se supera la barrera energética [15]. La Figura 2 representa las fuerzas que se forman entre las tres interfases en un punto de contacto durante el proceso de la nucleación heterogénea de un metal líquido subenfriado sobre una partícula nucleante.

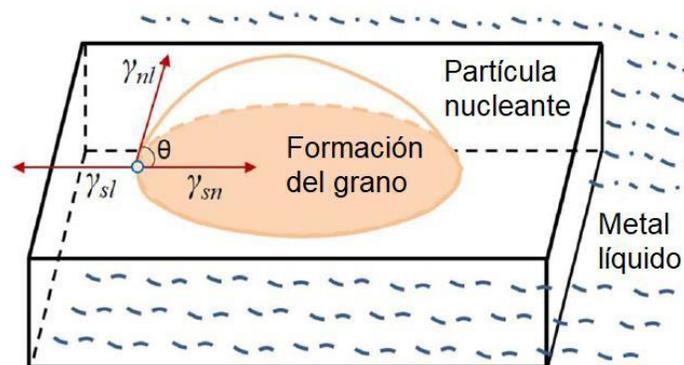


Figura 2. Ilustración de las fuerzas que se presentan en un punto de contacto de las tres interfases en el proceso de nucleación heterogénea [15].

El equilibrio de las fuerzas en este punto se representa mediante la ecuación (2):

$$\gamma_{sl} - \gamma_{sn} = \gamma_{nl} \cos \theta \quad (2)$$

γ_{sl} , γ_{sn} y γ_{nl} representan la energía interfacial entre líquido y partícula, la energía interfacial entre grano y partícula y la energía interfacial entre líquido y grano respectivamente y θ es el ángulo de contacto o de mojado entre la partícula y el embrión de grano formado. Si este ángulo de contacto es demasiado grande (superior a 90 °) la eficiencia de nucleación se reduce. Una buena interacción entre la partícula y el grano en formación produce un ángulo de contacto pequeño aumentando la eficiencia del proceso de nucleación. Cuando los ángulos son aproximados a cero, se asocia con reacciones químicas y disolución, algo que se debe evitar en el proceso de refinamiento de grano ya que se acortaría la vida útil activa de la partícula provocando una disminución en la potencia de refinación. Si $\gamma_{sl} > \gamma_{sn}$ la energía interfacial entre la partícula refinadora y el grano en crecimiento será menor, por lo que se incrementa la capacidad de refinar el grano [15].

3.4 Características de un agente inoculante para promover la refinación de grano

Se han identificado diferentes características que debe tener un agente inoculante para que actúe como refinador de grano y tenga una buena eficiencia en su proceso, a continuación, se describirán algunas de las más significativas:

1. La mojabilidad entre un grano en crecimiento o embrión y una partícula refinadora, es un aspecto muy importante para que se pueda presentar el proceso de nucleación heterogénea y así refinar el grano. Esto va a depender de la energía interfacial que existe entre el metal líquido, la partícula nucleante y el embrión en crecimiento.
2. Debe tener un punto de fusión superior al punto de fusión de la fase madre, con el fin de que el inoculante evite la disolución en esta y actúe como segunda fase sólida para promover la nucleación heterogénea.
3. Debe iniciar la solidificación con un subenfriamiento bajo.
4. Una distribución uniforme de las partículas nucleantes aumentará la eficiencia del refinamiento de grano.

5. Según la teoría del crecimiento libre descrita por Greer et al [16], las partículas nucleantes formadas a partir del agente inoculante deben tener un diámetro superior o igual al diámetro crítico el cual depende del subenfriamiento de la fase principal fundida, la ecuación (3) muestra esta relación:

$$\Delta T_{fg} = \frac{4\gamma_{sl}}{\Delta S_v d} \quad (3)$$

Dónde ΔT_{fg} es el subenfriamiento, d es el diámetro de la partícula nucleante y ΔS_v es la entropía de fusión por unidad de volumen.

6. Cuando hay una buena correlación entre la red cristalina de la matriz y el precipitado en términos de desajuste de red, se disminuye γ_{sn} favoreciendo el proceso de nucleación heterogénea y por ende la refinación del grano [15].

3.5 Geometría de los cristales

3.5.1 Red cristalina

Un cristal puede definirse como la unidad básica de un sólido cristalino, la cual se replica de forma periódica en las tres dimensiones para formar una red organizada de cristales y conformar por completo al sólido. Los cristales difieren de los gases y los líquidos debido a que estos últimos no poseen un arreglo periódico ordenado en su estructura, sin embargo, no todos los sólidos son cristalinos, existen algunos que se denominan amorfos ya que su estructura, al igual que los líquidos, no posee un arreglo periódico de largo alcance [17]. Para modelar un cristal, es conveniente utilizar puntos imaginarios que posean una relación fija en el espacio con los átomos reales del cristal, con el fin de crear una red de puntos tridimensionales que facilite la construcción de los demás cristales que componen a un sólido cristalino, esta disposición de puntos imaginarios se conoce como red cristalina. Esta red se define entonces como una matriz de puntos dispuestos de forma secuencial de manera que cada elemento tenga un entorno idéntico, es decir que, visto desde cualquier punto de la red en cualquier dirección, las condiciones serán las mismas. En la Figura 3, se observa que la red se compone de múltiples paralelepípedos los cuales son iguales en cuanto a forma y tamaño, y que de manera individual se les conoce como celdas unitarias.

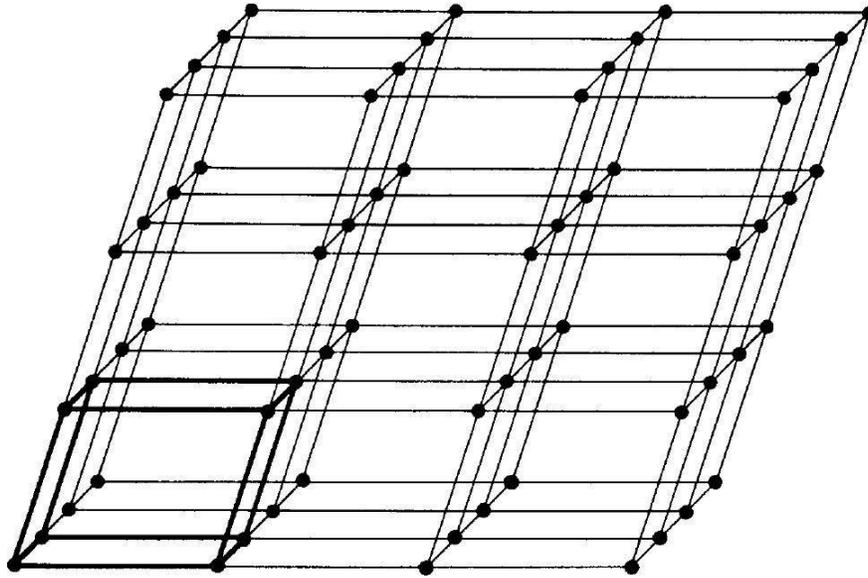


Figura 3. Ilustración de una red de puntos [17].

El tamaño y la forma de la celda unitaria se pueden describir matemáticamente mediante tres vectores ubicados en cada eje coordenado, tal como muestran los vectores **a**, **b** y **c** de la Figura 4. Estos vectores definen la geometría de la celda y se denominan ejes cristalográficos de la celda. Cabe aclarar que no solo definen una sola celda unitaria sino también todas las unidades repetidas de la red, debido a la propiedad de traslación de los vectores, en términos diferentes, todo el conjunto de puntos de la red se puede producir haciendo uso de los ejes cristalográficos a partir de un origen, por lo que cualquier punto de la red se puede escribir como $I\mathbf{a}$, $J\mathbf{b}$, $K\mathbf{c}$, donde I, J y K son números enteros.

Comúnmente las celdas unitarias se describen en términos de las redes de Bravais y el módulo de los vectores, es decir a , b y c , los cuales se conocen como parámetros de red de la celda unitaria [17].

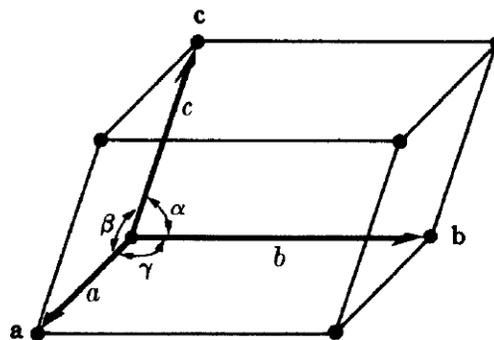


Figura 4. Representación de una celda unitaria con sus descriptores geométricos [17].

3.5.2 Sistemas cristalinos

Dependiendo de la ubicación de los puntos en la red, cambiarán los parámetros en la celda como los ejes cristalográficos y el valor de los ángulos entre ellos (β , α , γ de la Figura 4). Sólo se necesitan siete tipos diferentes de celdas para incluir todas las redes de puntos posibles, y en 1848 el cristalógrafo francés Bravais demostró que sólo se pueden tener 14 redes de puntos que cumplan el requisito de poseer un entorno idéntico [17]. La Tabla 1 representa los siete sistemas cristalinos y dentro de cada uno, las posibles configuraciones de redes de puntos trabajadas por Bravais, además de la relación entre el módulo de los ejes cristalográficos entre sí y el valor de los ángulos de la celda.

Tabla 1. Sistemas cristalinos y redes de Bravais [17].

Sistema	Longitudes axiales y ángulos	Redes de Bravais
Cúbico	$a = b = c$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	Simple Centrado en el cuerpo Centrado en las caras
Tetragonal	$a = b \neq c$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	Simple Centrado en el cuerpo
Ortorrómbico	$a \neq b \neq c$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	Simple Centrado en el cuerpo Centrado en las caras Centrado en la base
Romboédrico	$a = b = c$, $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$	Simple
Hexagonal	$a = b \neq c$, $\alpha = \beta = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$	Simple
Monoclínico	$a \neq b \neq c$, $\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$	Simple Centrado en la base
Triclínico	$a \neq b \neq c$, $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$	Simple

3.5.3 Direcciones y planos cristalinos

La dirección de cualquier línea recta que se encuentre en la red de puntos se puede determinar haciendo uso de los vectores \mathbf{u} , \mathbf{v} y \mathbf{w} definidos en una celda unitaria de la red. Estos vectores tienen la misma dirección que los ejes del sistema de coordenadas ortonormal, pero la magnitud depende de la dirección de la línea que se esté caracterizando. Para representar una dirección, se utiliza el módulo de cada uno de los vectores y se encierran en corchetes de la siguiente forma: $[uvw]$. A esta notación se le conoce como índices de Miller. Para obtener los índices de Miller, primero se representan los puntos denominados “cola” y “cabeza” en el sistema ortonormal, y se resta el primero del segundo. Al resultado se le deben eliminar en lo posible las fracciones y este se representa en términos de los enteros más bajos, sin embargo, la recta no cambiará de dirección, es decir que uvw también pasará por $2u2v2w$, $3u3v3w$ etc. Si hay un signo negativo, el número se simboliza con una barra por encima, y por último se encierran los números entre corchetes $[\]$. Existen direcciones relacionadas por simetría y se denominan direcciones de forma o equivalentes. Se representan con paréntesis angulares $\langle \rangle$ y se refieren a un conjunto específico de direcciones que tienen los mismos valores numéricos en sus índices pero pueden cambiar de posición o signo en función de la ubicación del sistema de coordenadas [18].

En el caso de los planos cristalinos, los índices de Miller se obtienen al determinar el intercepto de este con cada uno de los ejes cristalográficos, pero cuando el plano es paralelo a cualquiera de estos, surge el inconveniente de representar el intercepto en el infinito. Para evitar esto, se toma el recíproco de cada intercepto y encerrando cada uno de los resultados en paréntesis se obtiene la representación de los planos con los índices de Miller correspondientes (hkl) . Paralelo a cualquier otro plano en la red, existe un conjunto de planos equidistantes, aunque generalmente los índices de Miller se refieren al plano del conjunto más cercano al origen de coordenadas [18].

Planos y direcciones de mayor empaquetamiento o cercanos

3.6 Direcciones y planos de mayor empaquetamiento

Las direcciones de mayor empaquetamiento o direcciones compactas se obtienen a partir de la relación entre el radio atómico y el parámetro de red de una celda cristalina, y se refieren a los átomos que permanecen en contacto continuo entre sí. Los planos compactos son aquellos planos cuyos átomos en cualquier dirección se tocan con sus vecinos, y se puede decir que cada tipo de celda unidad tiene por lo menos una dirección y un plano compacto [18].

Para la estructura cúbica centrada en las caras o por sus siglas en inglés FCC, las direcciones compactas corresponden a la familia $\langle 110 \rangle$ y $\langle 211 \rangle$ y los planos de mayor empaquetamiento son de la forma $\langle 111 \rangle$. Para las demás redes de Bravais estas direcciones y planos pueden cambiar debido a la diferente configuración de las posiciones atómicas en la celda.

3.7 Espacio recíproco

El espacio recíproco fue descrito por Gibbs y Bravais en 1850 y redescubierto por Ewald y Laue de forma independiente entre 1911 y 1914. Este espacio es una representación geométrica de los patrones de difracción que presenta un cristal, los cuales consisten en una serie de puntos dispuestos de forma periódica con un espaciado que depende de las características de la red de Bravais que se esté analizando, cabe aclarar que cada cristal tienen su propio patrón de difracción [19]. Un solo punto corresponde a un conjunto particular de planos en el cristal, por lo que se usará el espacio recíproco para dar una imagen física de lo que sucede cuando hay difracción en un cristal.

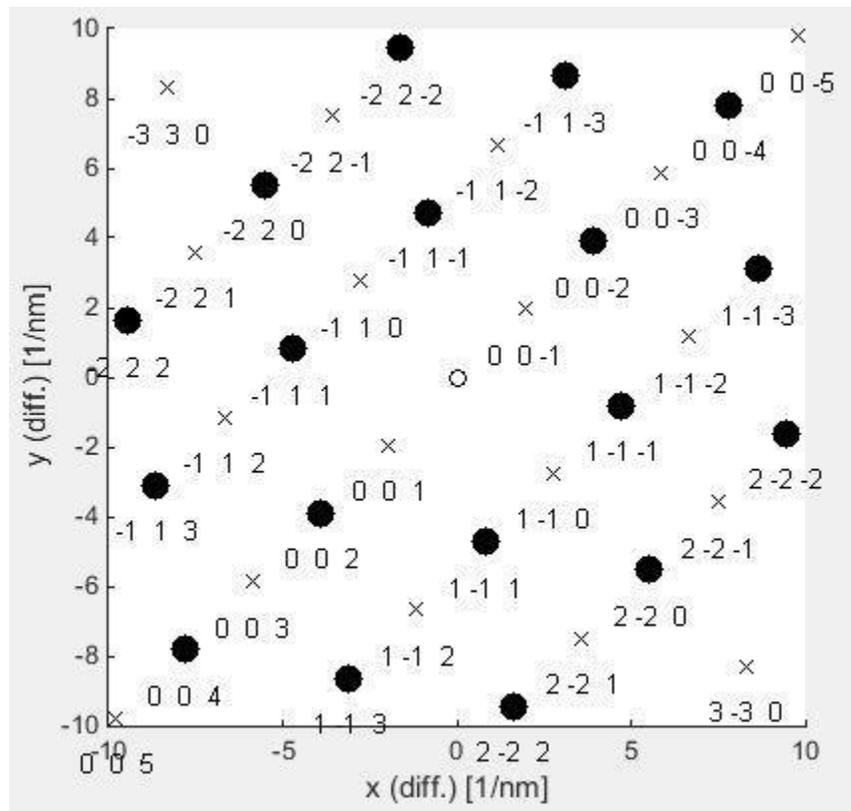


Figura 5. Simulación del patrón SAED para el Cu en la dirección 110 haciendo uso de la herramienta CrysTBox [20].

La representación de los patrones de difracción se puede obtener mediante el uso de programas como el CrysTBox [20] el cual permite la simulación de un patrón de difracción de área seleccionada (SAED) para cualquier cristal en un eje de zona específico (ver Figura 5), mostrando puntos negros que indican la difracción del haz utilizado y puntos marcados con una X que indican la reflexión del haz o puntos inexistentes [20]. Cada uno de estos puntos está indexado en función a la dirección del rayo incidente o eje de zona.

Si los vectores \mathbf{a} , \mathbf{b} y \mathbf{c} hacen referencia a los vectores de traslación primitivos del espacio real (o directo) entonces los vectores de traslación primitivos del espacio recíproco son \mathbf{a}^* , \mathbf{b}^* y \mathbf{c}^* .

Para obtener estos vectores en el espacio recíproco se hace uso de las siguientes ecuaciones [21]:

$$\mathbf{a}^* = \frac{\mathbf{b} \times \mathbf{c}}{\mathbf{a} \cdot (\mathbf{b} \times \mathbf{c})} \quad (4)$$

$$\mathbf{b}^* = \frac{\mathbf{c} \times \mathbf{a}}{\mathbf{a} \cdot (\mathbf{b} \times \mathbf{c})} \quad (5)$$

$$\mathbf{c}^* = \frac{\mathbf{a} \times \mathbf{b}}{\mathbf{a} \cdot (\mathbf{b} \times \mathbf{c})} \quad (6)$$

En el espacio recíproco, el vector de traslación se define como:

$$\mathbf{H}_{hkl} = h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^* \quad (7)$$

Y la magnitud de dicho vector de traslación en el espacio recíproco es:

$$H_{hkl} = |\mathbf{H}_{hkl}| = \frac{1}{d_{hkl}} \quad (8)$$

Dónde d_{hkl} es la distancia interplanar correspondiente a los índices hkl . Esto sugiere entonces que las longitudes en el espacio recíproco poseen unidades de la forma $\frac{1}{[\text{Longitud}]}$ siendo el nanómetro (nm) la unidad de longitud normalmente utilizada. Es por esto, que en la Figura 5 las unidades en los ejes coordenados corresponden a $\frac{1}{\text{nm}}$.

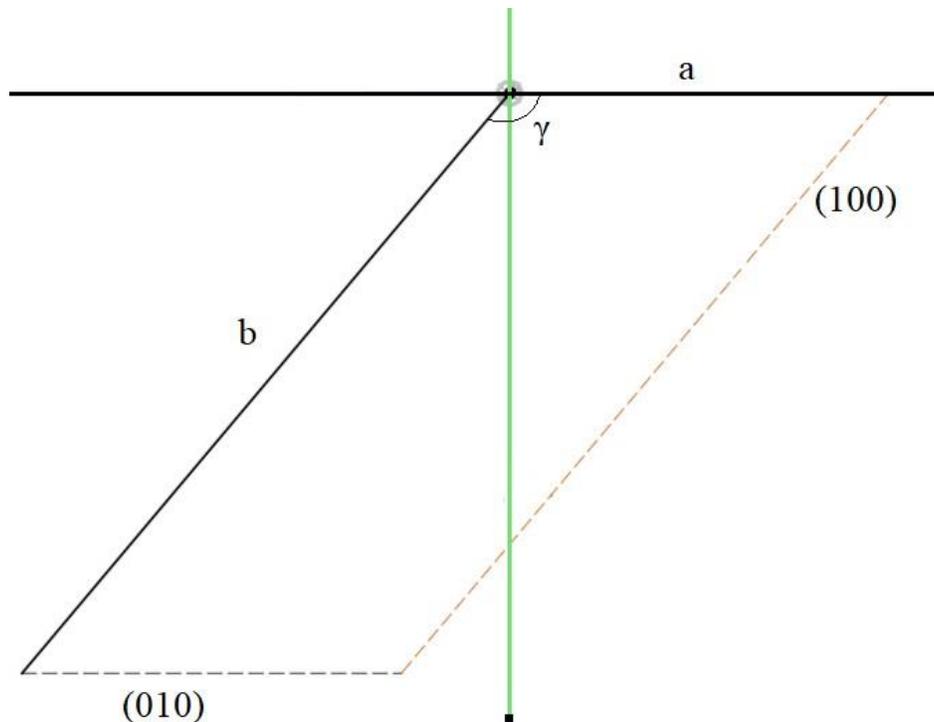


Figura 6. Representación de una celda unitaria en el espacio real de dos dimensiones.

La Figura 6 ilustra una celda unitaria en el espacio directo con un eje **a** y un eje **b** separados por un ángulo γ . Se evidencia el plano (100) que intercepta al eje **a** y el plano (010) que intercepta el eje **b**, ambos representados por las líneas punteadas.

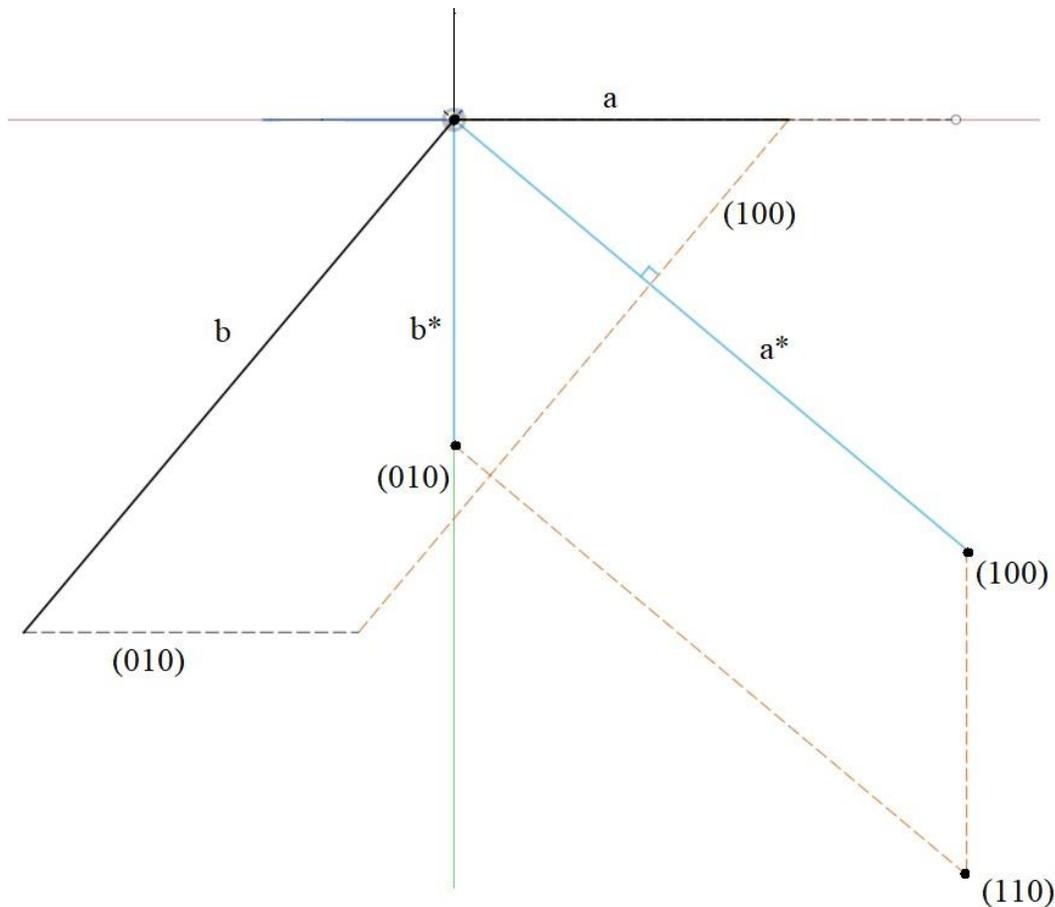


Figura 7. Representación de una celda unitaria en el espacio recíproco sobre el espacio directo.

Para obtener estos mismos ejes en el espacio recíproco se hace uso de las ecuaciones (4) hasta la (8). La Figura 7 muestra la celda unitaria en el espacio recíproco sobre la celda del espacio real. Como se muestra en la figura, el eje a^* siempre será perpendicular al plano (100) del espacio directo, el eje b^* al plano (010) y el eje c^* al plano (001) . A partir de la ecuación (8) se deduce que entre menor sea la distancia interplanar en el espacio directo, mayor será la longitud del vector en el espacio recíproco, por este motivo el eje a^* es más largo que el eje a , y el eje b^* es menor que el eje b [19]. Al completar la construcción geométrica se indexan los planos del espacio directo correspondientes a cada punto del espacio recíproco, por ejemplo, el punto (100) del espacio recíproco corresponde a la familia de planos del espacio real $\{100\}$. Para finalizar toda la construcción se obtiene un mapa de puntos con cada una de las familias de planos que difractan en el cristal real, tal como lo muestra la Figura 5.

3.8 Modelo E2EM

3.8.1 Principios físicos

Cómo se mencionó anteriormente, existen diferentes características que debe cumplir un agente inoculante para refinar el grano de piezas metálicas fundidas. Dentro de estas se encuentra que la cristalografía juega un papel muy importante [5][15] debido a que modifica de forma directa la energía interfacial que se debe superar para que se inicie el proceso de nucleación heterogénea, por lo que una buena coincidencia cristalográfica contribuirá al mejoramiento de este tipo de nucleación y a su vez al refinamiento de granos [22]. En 1975 Johnson et al.[23] encontraron que al formar un núcleo crítico a partir de un agente inoculante, la OR observada posteriormente correspondía a una interfaz de nucleación con una baja energía interfacial γ_{sn} promovida por las relaciones cristalográficas entre el precipitado y la matriz. La cristalografía aplicada a la nucleación se enfoca entonces en la interacción que presenta una partícula nucleante y la matriz metálica de la cual se pretende refinar su estructura, haciendo uso de características cristalográficas como la estructura interfacial, la coincidencia cristalográfica, la orientación de la interfaz y las OR [15].

Se han desarrollado modelos geométricos que intentan explicar el comportamiento de un inoculante a través de la coincidencia cristalográfica. Dentro de estos se encuentra el modelo de desajuste plano sobre plano de Bramfitt [15], el modelo de desajuste lineal de Turnbull [24] y el modelo E2EM de Zhang y Kelly [5]. De estos modelos, se ha determinado que la metodología E2EM ha sido útil para la investigación de relaciones de orientación (OR) y posterior predicción de agentes inoculantes de forma experimental [25][26][27].

El modelo E2EM surgió como la evolución de un modelo utilizado con el fin de predecir la morfología y la cristalografía de los precipitados producidos por una transformación de fase controlada por difusión de largo alcance [5]. El E2EM se basa en la coincidencia de filas de átomos compactos (CP) o casi compactos (NCP) en la interfase principal entre el precipitado y la matriz, generando una restricción de paralelismo entre los planos CP de ambas fases, característica de la cual carecía el primer modelo utilizado [5].

La metodología relacionada en el modelo E2EM se puede utilizar entonces para predecir las OR entre dos fases cualquiera haciendo uso de la información cristalina como la estructura de la celda y los parámetros de red. Este modelo se fundamenta en varios principios físicos los cuales se describen a continuación:

1. Las relaciones cristalográficas entre la matriz y un precipitado se rigen por la minimización de la energía de deformación de la interfaz [15]. Sin embargo, si la energía superficial de cualquiera de las fases involucradas varía significativamente con la orientación de la interfaz, esto puede convertirse en el efecto dominante y anular las consideraciones cristalográficas del modelo [5].
2. Shiflet y van der Merwe [28] demostraron que la energía de deformación interfacial mínima ocurre cuando las filas CP o NCP en las dos fases coinciden en la interfaz. El espaciado entre los átomos de ambas interfaces no debe ser igual, pero sí debe ser cercano, así como lo muestra la Figura 8b. Esta es la esencia del modelo E2EM.
3. Con el propósito de lograr la correspondencia antes mencionada, un grupo de planos que contienen las filas atómicas CP o NCP en cada fase se ubican borde con borde en la interfaz, de forma que estas filas queden paralelas entre sí (ver Figura 8a). Lo más importante de este arreglo consiste en que los bordes de los planos correspondan a las filas CP o NCP para cada fase.

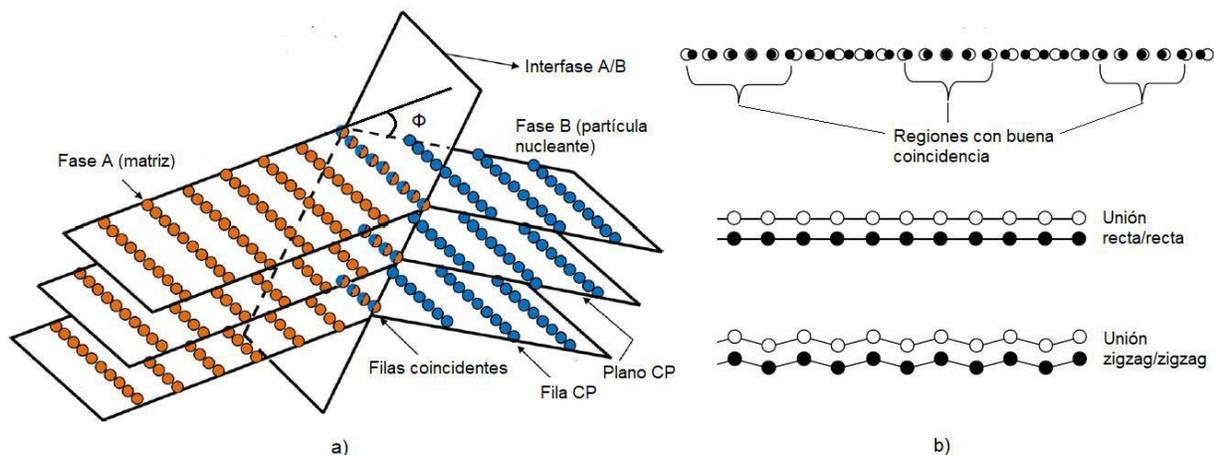


Figura 8. a) esquema del modelo *edge-to-edge* (E2EM) que refleja de forma gráfica los principios físicos en los que se basa el modelo [29] b) representación del desajuste de filas CP y las formas de unión entre filas CP [30].

Estos principios permiten brindar un soporte científico para el desarrollo llevado a cabo por la metodología propuesta para el uso del modelo. Aunque inicialmente se desarrolló de forma independiente para los procesos donde ocurre una precipitación controlada por difusión, el modelo sigue un enfoque muy similar al adoptado por Frank para explicar la transformación martensítica de forma experimental con un plano hábito $\{225\}_\gamma$ en aceros[31].

3.8.2 *Funcionamiento del modelo*

Para hacer uso del modelo es necesario de entrada conocer la estructura cristalina de ambas fases, es decir la forma de empaquetamiento u organización de los átomos relacionados al material en estado sólido, además de los parámetros de red asociados al sistema. Con esta información se pueden identificar las filas de átomos CP o NCP, las cuales pueden ser rectas o en zigzag (ver Figura 8b). Posteriormente se debe establecer un paralelismo entre una de las filas de la fase A- $[uvw]_A$ con otra de las filas de la fase B- $[uvw]_B$ y seguidamente se deben identificar los planos compactos que contengan estas filas en cada una de las fases. Estas dos características deberían asegurar que los planos tengan una alta densidad de las filas anteriormente seleccionadas[5]. A continuación se requiere la elección de un par de planos en cada fase, el plano de la fase A $(h_1k_1l_1)_A$ y el plano de la fase B $(h_1k_1l_1)_B$, los cuales deben presentar un desajuste interplanar (f_d) bajo, es decir entre 5 % y 10% o muy cercano a este rango. Posteriormente se disponen los planos de ambas fases de modo que se encuentren borde con borde, por lo que el plano de la fase A $(h_1k_1l_1)_A$ tiene asociada la fila $[uvw]_A$ como borde, y el plano de la fase B $(h_1k_1l_1)_B$ tiene asociada la fila $[uvw]_B$, asegurando así que la coincidencia de los grupos de planos de ambas fases se da por medio de los bordes que corresponden a las filas de átomos CP o NCP, esto se puede ver en la Figura 8a. En este punto, los planos de cada fase se deben rotar uno con respecto a otro alrededor del eje definido por estas filas de átomos paralelas y se debe encontrar un valor del ángulo de rotación Φ al cual existe una coincidencia máxima de filas de átomos en la interfaz entre las dos fases. Una forma de realizar esto es buscar un segundo par de planos $(h_2k_2l_2)_A$ y $(h_2k_2l_2)_B$ que contengan las direcciones $[uvw]_A$ y $[uvw]_B$ respectivamente para hacer uso de la teoría del paralelismo $\Delta\mathbf{g}$ [29]. Las dos fases rotan alrededor del eje formado por los bordes de unión ($[uvw]_A//[uvw]_B$) hasta que los dos vectores pertenecientes al espacio recíproco de cada fase sean paralelos, definiéndose así un ángulo Φ que representa un valor de rotación en grados sexagesimales para indicar la máxima coincidencia de filas CP o NCP [5]. La OR resultante está dada por $(h_1k_1l_1)_A$ a un ángulo Φ respecto de $(h_1k_1l_1)_B$.

3.8.3 *Aplicación del modelo E2EM*

Para verificar si existe coincidencia cristalográfica entre ambas fases que disminuya la energía de deformación de las direcciones de mayor empaquetamiento que se identifiquen, el modelo hace uso de la ecuación (9) en valor porcentual, y para que esto se cumpla f_r debe ser inferior al 10% [29] [30].

$$f_r = \frac{|r_m - r_p|}{r_p} \quad (9)$$

Dónde f_r es el desajuste del espacio interatómico, r_m es el espacio interatómico a lo largo de una fila CP correspondiente a la matriz y r_p es el espacio interatómico a lo largo de una fila CP correspondiente a la partícula nucleante.

Como requisito adicional, con el objetivo de asegurar que existe una maximización de la unión de átomos a través de la interfaz, el valor del desajuste entre planos que contienen las direcciones CP debe ser menor al 10% según informan algunos trabajos que han utilizado este modelo [32][33], y otros mencionan que este valor corresponde al 6% [29][30]. Para calcular el desajuste del espacio interplanar se hace uso de la ecuación (10) que sigue:

$$f_d = \frac{|d_m - d_p|}{d_p} \quad (10)$$

Dónde d_m es el espacio interplanar correspondiente a un plano CP de la matriz y d_p es el espacio interplanar correspondiente a un plano CP de la partícula nucleante.

Las filas CP pueden ser rectas o en zigzag (ver Figura 8b) y con el fin de maximizar la unión y así disminuir la energía de deformación interfacial, se unen las fases que contengan la misma configuración, es decir, rectas/rectas y zigzag/zigzag. Los planos CP para las fases presentes, son denominados planos de unión. Haciendo uso del modelo E2EM se pueden predecir ORs aproximadas, combinando por pares de igual configuración las filas CP y planos CP para posteriormente evaluar el desajuste de filas y el desajuste planar de cada par. Los valores de desajuste de filas y desajuste planar que se encuentren dentro de los rangos antes establecidos o cercanos a estos, indican cuales OR se presentarán. Estas ORs calculadas requieren ser refinadas para mejorar la predicción de un agente inoculante, y para ello se hace uso de la teoría del $\Delta\mathbf{g}$ [29]. El $\Delta\mathbf{g}$ se define como un vector de desplazamiento entre dos vectores \mathbf{g} del espacio recíproco [29], los cuales representan cualquier grupo de planos en la red de la matriz o precipitado y además forman un plano de intersección (plano **OA** en la Figura 9). Se requiere entonces encontrar un vector en el espacio recíproco para la matriz (\mathbf{g}^a) y otro para el precipitado (\mathbf{g}^b) con el fin definir $\Delta\mathbf{g}_1 = \mathbf{g}^a - \mathbf{g}^b$, el cual representa un vector perpendicular al plano interfacial entre los planos de la partícula nucleante y la matriz [34]. En la Figura 9 se representa $\Delta\mathbf{g}_1$ como el vector **BC** en el

espacio normal, el cual será perpendicular en todo momento al plano de unión **OA**, este plano también es conocido como plano hábito (HP). El modelo menciona que, de existir una OR particular entre la fase madre y el precipitado, además de los dos conjuntos de planos indicados anteriormente, deben existir por lo menos otros dos conjuntos de planos en las dos fases que intersequen en el plano **OA**. El par adicional de planos resulta en otro vector desplazamiento Δg_2 que también deberá ser perpendicular a la interfase. Para obtener la OR final, se especifican los planos coincidentes que conducen a Δg_1 y a Δg_2 en un espacio recíproco [34]. Si se fija la fase madre en este espacio recíproco que contiene a Δg_1 y se rota la fase de la partícula refinadora hasta que Δg_1 y Δg_2 sean paralelos, se encuentra el ángulo de rotación Φ (véase Figura 8a) [34]. De esta forma se tiene la OR refinada, definida por la combinación de las direcciones y planos coincidentes (también direcciones y planos CP), junto con el ángulo de rotación.

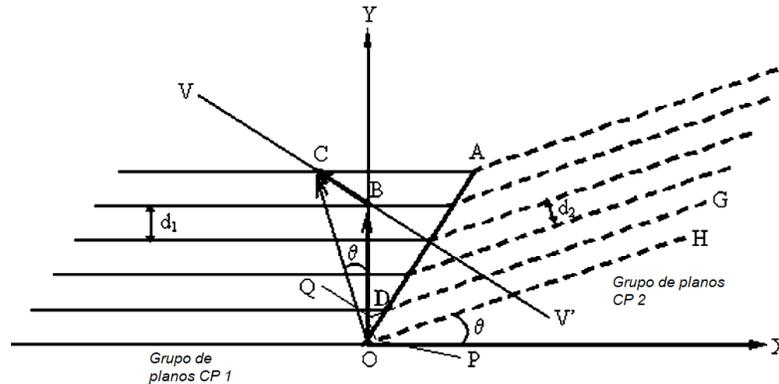


Figura 9. Diagrama esquemático en el que se muestran 2 grupos de planos paralelos intersecados en AO [34].

Normalmente si el valor de desajuste de los planos es menor o igual a 6%, el ángulo de rotación es pequeño y los planos serán casi paralelos. Cuando este valor es mayor a 6% en la mayoría de casos el ángulo de rotación es grande [29].

Si el desajuste de direcciones y planos CP es inferior al 10% se tiene que la partícula será efectiva como sitio de nucleación de granos. Si el desajuste de direcciones CP es menor al 10% y el desajuste de planos CP es superior al 10%, la partícula seguirá actuando como sitio de nucleación, pero será menos potente en su proceso de nucleación. Ahora bien, si el desajuste de estas direcciones y planos es superior al 10% la partícula no generará una buena nucleación heterogénea y por ende su potencial de refinamiento será inferior a medida que los valores se alejen de este porcentaje establecido [29].

IV. METODOLOGÍA

4.1 Revisión bibliográfica

Para llevar a cabo el cumplimiento de los objetivos planteados en este trabajo, se realizó una revisión de la información científica relacionada con la temática de forma constante y periódica durante el desarrollo del trabajo, con el fin de encontrar y actualizar información que permitiera describir, analizar y explicar los procesos realizados mediante la aplicación del modelo al sistema FCC/FCC Cu-Sn/ZrC y la posterior definición de los resultados.

4.2 Obtención de parámetros cristalográficos

Se describió el sistema cristalino y la red de Bravais tanto de la matriz de Cu-Sn como del precipitado de ZrC haciendo uso de la información obtenida en investigaciones previas que han trabajado con estos materiales y su cristalografía [2] . Una forma de llegar a determinar los parámetros cristalográficos se puede presentar a partir del uso de los patrones de difracción de rayos X o DRX de ambas fases. Para esto se emplea la ecuación (11) correspondiente a la ley de Bragg [17] con el fin de determinar el espacio interplanar de un plano en específico, el cual se indica en el patrón del DRX, asociándose a los picos más intensos que aparecen.

$$d_{hkl} = \frac{\lambda}{2 \sin \theta} \quad (11)$$

Dónde d_{hkl} es la distancia interplanar, λ es la longitud de onda de los rayos X incidentes y θ es el ángulo de Bragg en grados.

La ecuación (12) [17] relaciona el espacio interplanar y los índices de Miller de un plano con su parámetro de red, que para este caso hace referencia a un sistema cristalino cúbico. Esta ecuación es útil para calcular los parámetros de red de la matriz y de la partícula nucleante.

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad (12)$$

Dónde a es el parámetro de red y h, k y l son los índices de Miller para el plano.

4.5 Cálculos del desajuste de red e interplanar.

Para llevar a cabo estos cálculos se hizo uso de las ecuaciones (9) y (10). Los valores del espacio interatómico y espacio planar se obtuvieron a partir de las filas y planos CP identificados en apartado anterior. Cada fila y plano tiene un valor del espacio interatómico y planar distinto, ya que, según sea la geometría que abarquen dentro de la celda, se pueden presentar variaciones en las distancias entre los átomos que representen una fila CP o entre los planos CP definidos. Para calcular el desajuste, se hicieron todas las combinaciones de filas CP posibles de la matriz con las correspondientes filas CP del precipitado. Cada uno de los valores de desajuste para las relaciones de orientación propuestas se registraron en la Tabla 10 para las direcciones y la Tabla 11 para los planos.

4.6 Uso de la teoría de paralelismo Δg para refinar las OR's obtenidas.

Las OR que poseen valores de desajuste tanto para las direcciones como para los planos, dentro del rango establecido o cercanas a estos, se refinan mediante la teoría de paralelismo del Δg [29] con el fin de mejorar la precisión del modelo en cuanto a la predicción de la efectividad de un agente inoculante. Lo primero que se realizó fue establecer un grupo de planos que fueran paralelos, tanto en la fase de la matriz como en la fase correspondiente a la partícula refinadora. La Figura 9 representa estos dos grupos de planos, donde el grupo 1 corresponde a los planos de la fase matriz y el grupo 2 corresponde a los planos de la fase del precipitado. La intersección de estos dos grupos de planos generará una línea que se representa en la Figura 9 como el segmento OA, también hace parte del plano interfacial o también conocido como plano hábito [34]. En el sistema matriz/precipitado esta línea corresponde a la OR elegida en los cálculos de desajuste de direcciones paralelas, la cual corresponde al desajuste que esté dentro del rango establecido para el modelo o cercano a este. Se seleccionó un vector **OB** que fuera perpendicular al grupo 1 y otro vector **OC** que fuera perpendicular al grupo 2. La magnitud de cada vector se definió como el recíproco de su correspondiente distancia interplanar ($1/d$). Posteriormente se formó el vector **BC=OC-OB** el cual representa la diferencia entre los vectores definidos anteriormente y será perpendicular al plano interfacial **OA** en todo momento, aun cuando se roten estos grupos de planos. Cada uno de los vectores definidos para las fases se expresaron en el espacio recíproco, por lo que **OB** se convirtió en \mathbf{g}^a_1 y **OC** se definió como \mathbf{g}^b_1 . El vector BC es entonces $\Delta \mathbf{g}_1 = \mathbf{g}^a_1 - \mathbf{g}^b_1$. Posteriormente se definieron otros dos grupos de planos, los cuales sirvieron para determinar las

OR entre las dos fases. Estos planos adicionales formaron un Δg_2 necesario para realizar la rotación del patrón de difracción correspondiente a la fase del precipitado y así lograr el paralelismo entre estas dos diferencias de vectores formados por los grupos de planos CP elegidos. Para seleccionar el segundo par de planos, se siguieron las siguientes reglas:

1. Los planos en ambas fases deben contener las direcciones coincidentes antes identificadas.
2. Los planos deben ser CP con bajos índices de Miller.
3. De ser posible, el desajuste entre el par de planos debe ser menor al 15%.
4. Si el ángulo entre el primer par de planos de unión y el segundo par de planos seleccionados es ψ_1 en la fase matriz y ψ_2 en el precipitado, la diferencia entre ψ_1 y ψ_2 debe ser menor al 20% asegurando así que los Δg s tendrán magnitudes similares [34].

Al dejar la fase matriz fija, se rotó la fase correspondiente al precipitado teniendo como eje las direcciones elegidas desde el desajuste, hasta que se encontró un ángulo en el cual Δg_1 y Δg_2 fueran paralelos. De esta forma se refinaron las OR.

4.7 Definición de las relaciones de orientación.

Una vez se refinaron las ORs se obtuvo una que estaba cerca de cumplir con algunos de los parámetros propuestos por el modelo. Por lo tanto, se definió en función de las direcciones paralelas de menor desajuste y el ángulo de rotación determinado en la refinación de la OR. Con esta información se concluyó de forma cualitativa la efectividad de las partículas de ZrC como agentes inoculantes en la matriz Cu-8Sn (con 8% de Sn como elemento aleante).

V. RESULTADOS Y ANÁLISIS

5.1 Validación del modelo E2EM

En esta sección se aplicará el modelo a un sistema HCP/ FCC (hexagonal compacto y cúbico centrado en las caras) con el fin de encontrar una OR haciendo uso de la metodología antes descrita y validando posteriormente los resultados con la literatura. M.X. Zhang et al [34] basaron su trabajo en el análisis cristalográfico de algunos sistemas HCP/FCC como lo son Al/Ag₂Al y Al/Zn. En un sistema HCP se pueden encontrar 3 direcciones CP o NCP, $\langle 11-20 \rangle$, $\langle 10-10 \rangle$ y $\langle 11-23 \rangle$, donde la primera es una dirección recta y las otras dos son en zigzag. El desajuste entre las direcciones HCP y las direcciones del sistema FCC dependerá de la relación entre los parámetros de red c_H/a_H ,

(H se utiliza como subíndice para referenciar al sistema HCP, y F para el sistema FCC) tal como lo evidencia la Figura 11, en la cual se observa que las direcciones $\langle 11\bar{2}0 \rangle_{\text{H}} / \langle 110 \rangle_{\text{F}}$ y $\langle 10\bar{1}0 \rangle_{\text{H}} / \langle 112 \rangle_{\text{F}}$ son independientes de esta relación y la dirección $\langle 11\bar{2}3 \rangle_{\text{H}} / \langle 112 \rangle_{\text{F}}$ depende de esta. Los planos CP o NCP corresponden a las familias $\{0002\}$, $\{10\bar{1}1\}$ y $\{11\bar{2}0\}$, por lo que se puede formar un total de 9 pares de planos con los pertenecientes al sistema FCC. El valor del desajuste depende de la relación entre los parámetros de red $a_{\text{H}}/a_{\text{F}}$ y $c_{\text{H}}/a_{\text{H}}$, los cuales se definen en función al sistema de matriz/precipitado que se elija [34].

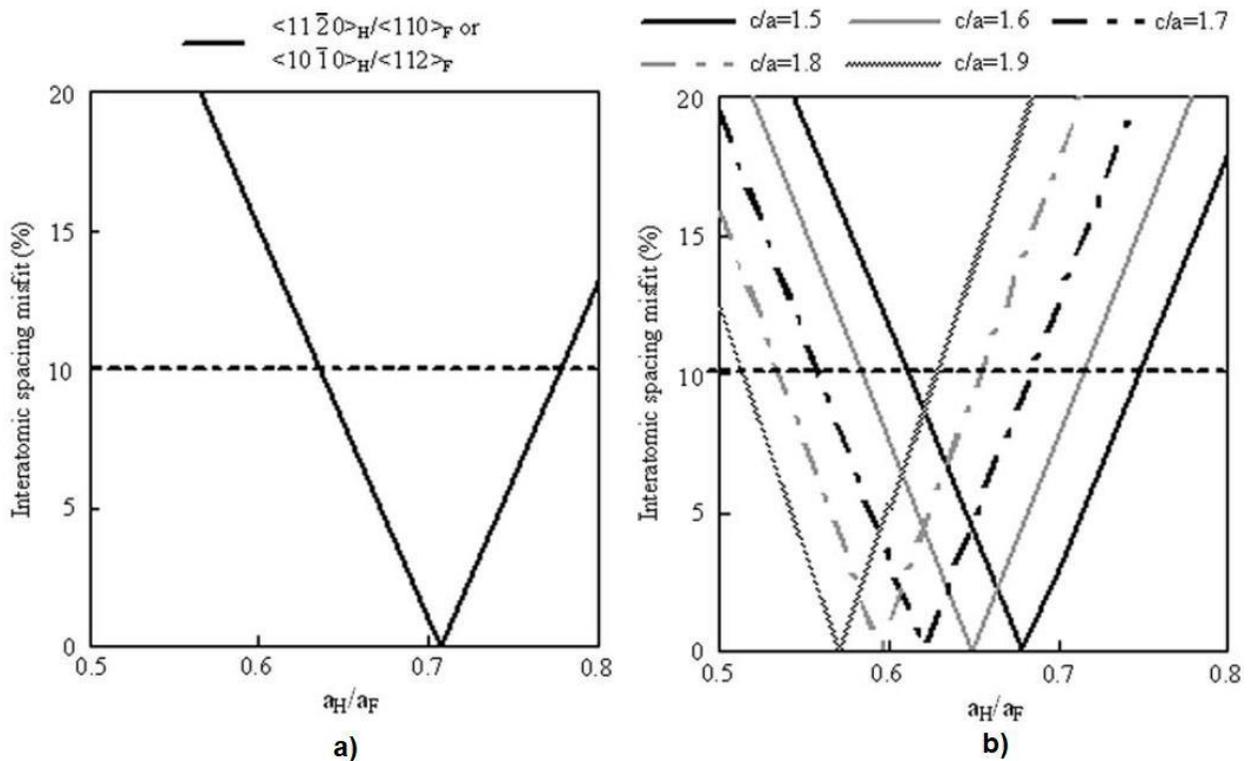


Figura 11. Variación del desajuste entre las posibles direcciones de unión en función de la relación $a_{\text{H}}/a_{\text{F}}$: a) para las direcciones independientes de la relación entre $c_{\text{H}}/a_{\text{H}}$ y b) para las dependientes de esta [34].

Cabe resaltar que los índices de Miller utilizados para el sistema cristalino hexagonal se calculan de una forma diferente a la mencionada para un sistema cúbico, estos utilizan una notación de cuatro números tanto para las direcciones como para los planos, pero es posible realizar una conversión al sistema de notación de 3 índices. La siguiente tabla muestra esta equivalencia.

Tabla 2. Equivalencia entre la notación de 4 índices de Miller a 3 índices para las direcciones y planos CP o NCP de un sistema HCP [17].

Notación 4 índices	Sistema 3 índices.
$\langle 11-20 \rangle$	$\langle 110 \rangle$
$\langle 10-10 \rangle$	$\langle 210 \rangle$
$\langle 11-23 \rangle$	$\langle 111 \rangle$
$\{0002\}$	$\{002\}$
$\{10-11\}$	$\{101\}$
$\{11-20\}$	$\{110\}$

El sistema Al/Zn se describe mediante sus parámetros de red presentados en la Tabla 3.

Tabla 3. Parámetros de red para la fase matriz Al y la fase del precipitado Zn [34].

Fase	a (nm)	c (nm)
Al	0,40494	---
Zn	0,2885	0,4624

Tabla 4. Relaciones entre los parámetros de red de la matriz Al y el precipitado de Zn.

Relación	Valor
a_H/a_F	0,712
c_H/a_H	1,602

Haciendo uso de los valores expuestos en las tablas anteriores y las figuras de correlación, se obtiene que el par de direcciones que presenta un mejor desajuste y cumple con los requerimientos de la metodología propuesta por el modelo, son el par de direcciones $[110]_{Zn} \parallel [110]_{Al}$ con un primer par de planos de unión de $(002)_{Zn}/(-111)_{Al}$ los cuales están contenidos en cada dirección respectivamente. Estas direcciones y planos corresponden a relaciones de orientación con los menores porcentajes de desajuste que cumplieron con los rangos recomendados por el modelo. A partir de esto se realiza el proceso de refinación de esta OR, haciendo uso del programa crysTBox [20] para simular los patrones de difracción de cada fase en las direcciones de unión previamente elegidas mediante los resultados del desajuste. Al tener el patrón de difracción para cada fase, se

realiza la identificación e indexación de los planos CP o NCP definidos previamente. Luego se procede a realizar la superposición de los patrones, teniendo en cuenta que la fase matriz Al es fija, y el patrón correspondiente al precipitado de Zn podrá rotar sobre esta con la finalidad de realizar el ajuste. Inicialmente cuando se superponen, el patrón del precipitado se rota con la finalidad de que los planos (002) Zn y (-111) Al queden paralelos. La Figura 12-a) muestra este posicionamiento inicial y el primer Δg formado a partir de la pareja de planos CP. El segundo par de planos corresponde a (-111) Zn y (002) Al, formando el segundo Δg . Esta figura muestra que los Δg no están paralelos, para esto se debe realizar una rotación en el sentido contrario al de las manecillas del reloj hasta lograr el paralelismo entre los dos vectores y obtener finalmente la mayor coincidencia entre los bordes de planos. La Figura 12-b) muestra esta rotación y el paralelismo entre estos vectores, obteniéndose una rotación de 1.2 grados.

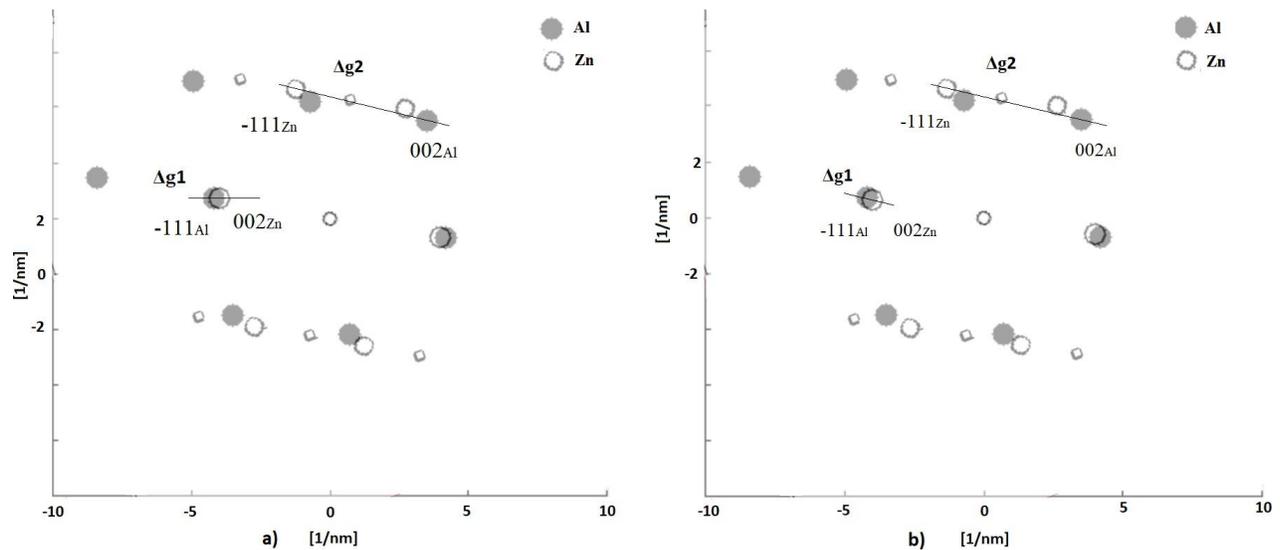


Figura 12. Patrones de difracción simulados en los ejes de zona y unión $[110]_{Zn} // [110]_{Al}$ a) paralelismo entre (002)Zn y (-111)Al, b) rotación en el sentido antiohorario del patrón referente al Zn provocando el paralelismo entre $\Delta g1$ y $\Delta g2$.

La OR final queda como sigue, $[110]_{Zn} \parallel [110]_{Al}$ y (002) Zn a 1.2 grados de (-111) Al .

En el trabajo realizado por M.X.Zhang et al [34] trabajaron este mismo sistema, llegando a la selección de los mismo ejes de unión escogidos, en consecuencia de los menores desajustes de red presentados. Al refinar esta OR, también proceden a realizar la simulación de los patrones de difracción para ambas fases, el paralelismo entre los planos y la rotación del patrón de Zn con el objetivo de encontrar el ángulo. La Figura 13 muestra los resultados que obtuvieron.

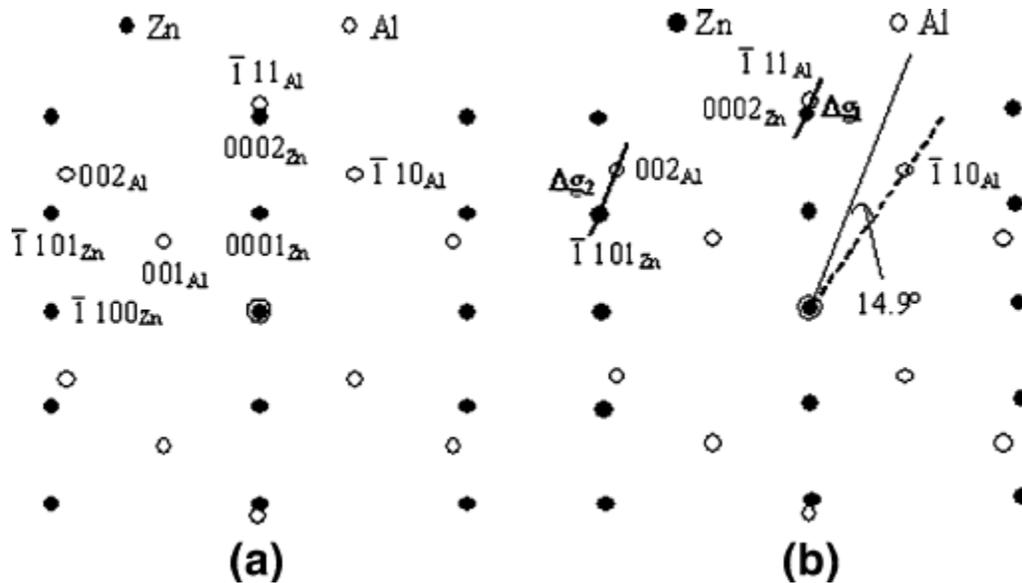


Figura 13. Resultados de la simulación de los patrones de difracción referentes a la matriz Al y el precipitado Zn, además del paralelismo inicial entre los planos CP y la rotación del patrón correspondiente al Zn para encontrar el ángulo [34].

La OR obtenida fue, $[110]_{Zn} \parallel [110]_{Al}$ y $(002)_{Zn}$ a 1.24 grados de $(-111)_{Al}$. Con este resultado se valida la implementación del modelo E2EM en cuanto a la predicción de una OR y refinación de la misma.

5.2 Implementación del modelo al sistema de estudio

5.2.1 Parámetros de red

El parámetro de red es el módulo del vector que corresponde a los ejes cristalográficos de una celda unitaria [17] y se refiere a la longitud que define geoméricamente a la celda. Según sean las características del sistema cristalino, el parámetro de red puede cambiar en cada una de las coordenadas de los ejes de referencia, tal y como lo muestra la Tabla 1. Para el sistema matriz-precipitado que se está trabajando, se tiene que la fase matriz Cu-Sn posee una estructura cristalina FCC y la fase ZrC que corresponde al precipitado posee una estructura tipo NaCl [2], ambas fases poseen un parámetro de red igual en todos los ejes coordenados. Cabe destacar que según el porcentaje de Sn presente en la fase madre variará el parámetro de red cristalino de la misma [7][36][37], por lo que, como se mencionó al inicio, se trabajará una aleación Cu-Sn con un 8% en

peso de Sn. Para determinar el valor del parámetro de red de ambas fases, se recurrió a la literatura [7] para elegir el valor asociado a los elementos aleantes de la fase matriz que se trabajará. La Tabla 5 enmarca estos valores necesarios para la aplicación de la metodología E2EM entre estas dos fases.

Tabla 5. Parámetros de red para la fase madre y la fase del precipitado [7].

Fase	a (nm)
Cu-Sn	0,3692
ZrC	0,469

5.2.2 Direcciones y planos CP o NCP

Las direcciones y planos de mayor empaquetamiento para el sistema FCC están bien identificadas por trabajos realizados haciendo uso de este sistema cristalino [34] [35][38]. Estas direcciones y planos cambiarán según el sistema cristalino, pero serán constantes para cada sistema en específico. También existen direcciones que no son las de mayor empaquetamiento, pero pueden estar cerca a estas y se pueden utilizar según la aplicación que se esté buscando. Dentro de la familia de direcciones que se pueden encontrar existen algunas que poseen características de línea recta, y se denominan direcciones rectas debido a la configuración de posición de los átomos que forman una recta [30]. También se pueden encontrar direcciones con una configuración atómica en zigzag [35], ambas configuraciones pueden verse representadas en las Figura 8 y Figura 10.

Tabla 6. Direcciones y planos de mayor empaquetamiento o cercanas a este para el sistema FCC[34][35][38].

Direcciones	Planos
<110>	{111}
<100>	{200}
<112>	{220}

Las dos primeras direcciones presentadas en la Tabla 6 corresponden a una configuración recta, la última corresponde a una configuración en zigzag.

5.2.3 Distancia efectiva

La distancia efectiva se refiere al espacio interatómico de cada dirección que jugará un papel muy importante a la hora de realizar comparación entre direcciones distintas. Esta distancia se puede expresar en términos del parámetro de red y depende de la geometría que adopte la dirección. Para las direcciones CP o NCP del sistema FCC la Tabla 7 muestra las ecuaciones utilizadas con el fin de determinar las distancias efectivas de cada una [34]. La distancia efectiva para los planos es la misma distancia interplanar, y para ello se hace uso de la ecuación (12) propuesta en la sección anterior.

Tabla 7. Ecuaciones utilizadas para encontrar la distancia efectiva asociada a cada dirección CP o NCP del sistema FCC [35].

Dirección	Ecuación	
$\langle 110 \rangle$	$D_{f110} = \frac{1 * a * \sqrt{2}}{2}$	(13)
$\langle 100 \rangle$	$D_{f100} = a$	(14)
$\langle 112 \rangle$	$D_{f112} = \frac{1 * a * \sqrt{6}}{4}$	(15)

Los resultados de las distancias efectivas para la matriz Cu-Sn y el precipitado ZrC se disponen en la Tabla 8 y Tabla 9. Se evidencia que las menores distancias efectivas son de 0,226 nm para la fase matriz y 0,287 nm para el precipitado, pero el desajuste de la red se evalúa con la diferencia de las distancias efectivas entre las fases involucradas y para eso es necesario correlacionar las direcciones y planos de ambas fases y así poder cuantificar la diferencia entre las redes cristalinas del sistema y continuar con la aplicación de la metodología E2EM.

Tabla 8. Distancias efectivas para las direcciones CP o NCP de la matriz y el precipitado.

	Dirección	Distancia efectiva (nm)
Matriz	[110]	0,261
	[100]	0,369
	[112]	0,226
Precipitado	[110]	0,332
	[100]	0,469
	[112]	0,287

Tabla 9. Distancias efectivas para los planos CP o NCP de la matriz y el precipitado.

	Plano	Distancia efectiva (nm)
Matriz	{111}	0,213
	{200}	0,185
	{220}	0,131
Precipitado	{111}	0,271
	{200}	0,235
	{220}	0,166

5.2.4 Desajuste entre direcciones y planos

Para calcular el desajuste entre las redes de ambas fases se hace uso de las ecuaciones (9) y (10), el parámetro de red de cada fase y los valores presentados en las Tabla 8 y Tabla 9 . Cada una de las direcciones y planos ya identificados se relacionan entre sí para determinar el porcentaje de desajuste. La Tabla 10 y la Tabla 11 muestran todas las relaciones de orientación posibles entre las direcciones y planos CP de las fases en estudio y el correspondiente valor de desajuste.

Tabla 10. Desajuste entre las direcciones CP o NCP.

Dirección Cu-Sn	Dirección ZrC	% desajuste
[110]	[110]	21,279
[110]	[100]	44,336
[110]	[112]	9,101
[100]	[110]	11,328
[100]	[100]	21,279
[100]	[112]	28,550
[112]	[110]	31,826
[112]	[100]	51,794
[112]	[112]	21,279

Tabla 11. Desajuste entre los planos CP o NCP.

Planos Cu-Sn	Planos ZrC	% desajuste
{111}	{111}	21,279
{111}	{200}	9,101
{111}	{220}	28,550
{200}	{111}	31,826
{200}	{200}	21,279
{200}	{220}	11,328
{220}	{111}	51,794
{220}	{200}	44,336
{220}	{220}	21,279

Los resultados presentados en la Tabla 10 muestran que el menor porcentaje de desajuste entre las redes cristalinas corresponde a un valor de 9,101% para las direcciones [110] de la matriz y [112] del precipitado. Como se mencionó anteriormente, la dirección [110] corresponde a una configuración recta y por su parte la dirección [112] a una configuración en zigzag, por lo que una relación de paralelismo entre ambas configuraciones no presentaría una buena interacción entre los átomos que las componen y a su vez no existiría la minimización de la energía, característica que es propia de la relación entre direcciones de mayor empaquetamiento y necesaria para promover el proceso de nucleación bajo lo que describe la metodología E2EM [5][15]. El siguiente valor más bajo corresponde a la relación entre la dirección [100] de la matriz y la dirección [110] del precipitado, presentando un desajuste de 11,328 %. Este valor no se encuentra dentro del rango experimental establecido en la literatura para considerar un par de direcciones paralelas dentro de la metodología que sigue el modelo [25] (inferior al 10%) pero es muy cercano a este, por lo que aún no se descarta como posibles ejes de unión entre fases.

La Tabla 11 muestra que el menor valor correspondiente al desajuste planar se obtiene para la relación de planos {111} y {200}. Aunque es la relación que presenta el menor desajuste, la familia de planos {111} no contiene a la dirección NCP [100] elegida anteriormente como eje de unión, por lo que no cumple con las características necesarias para proseguir con la metodología [34].

El siguiente valor de menor diferencia interplanar es de 11,328 % y corresponde a los planos {200} y {022} que contienen las direcciones propuestas como eje de unión [100] y [110] [32]. Según los porcentajes de diferencia interplanar propuestos para el modelo y presentados en la sección 3.8.3 de este trabajo, tanto las direcciones como los planos CP elegidos, quedan fuera de este rango de desajuste, pero relativamente cerca a este. Estos rangos se establecen con base a las observaciones experimentales realizadas en paralelo con el modelo E2EM [29][30][32][33][39][40] por lo que no son una restricción que se deba cumplir de forma precisa, sino más bien un punto de referencia en cuanto a la coincidencia geométrica de redes cristalinas basada en el concepto de minimización de la energía interfacial. Estos resultados dan un primer indicio del ZrC como un agente que puede refinar el grano de la matriz Cu con 8% de Sn, debido a sus rangos de desajuste en planos y direcciones CP cercanos a los propuestos en la literatura. Para mejorar la predicción se debe realizar también el refinamiento de esta relación de orientación, con el fin de obtener un ángulo que permita saber la posición que deben adoptar los planos de ambas fases para conseguir así la máxima coincidencia de bordes de planos, tal como lo muestran las Figura 8 y Figura 9.

5.2.5 Refinamiento de las relaciones de orientación

Así como lo requiere el modelo E2EM, las direcciones coincidentes con el menor desajuste posible son paralelas entre sí, pero se debe permitir cierto grado de rotación a los planos sobre estas para maximizar la zona de coincidencia entre ambas fases, este grado de rotación depende del desajuste entre planos por lo que, si este último es alto, el ángulo al cual se deberán rotar los planos también lo será, convirtiéndose esta una relación directamente proporcional. Debido a esto, las OR que posean un ángulo de rotación más bajo calculado mediante la teoría del paralelismo Δg , tendrán más probabilidad de generarse en la formación de fases [25], lo que implica la aparición de la nucleación heterogénea y a su vez la refinación de los granos en la matriz.

Para realizar el proceso de refinación a la OR se sigue la metodología descrita en la sección 4.6. Haciendo uso del programa CrystTBox [20] se simuló los patrones de difracción de área seleccionada para la matriz Cu-Sn en la dirección [100] (ver Figura 14) y el patrón de difracción para el precipitado ZrC en la dirección [110] (ver Figura 15). En ambos patrones, se pueden observar las familias de planos que presentaron menor desajuste y estaban presentes en las direcciones de coincidencia, es decir {200} y {220}. Estos planos son los necesarios para realizar

la posterior superposición e identificación de los vectores \mathbf{g}^a_1 y \mathbf{g}^b_1 antes mencionados y la determinación del vector $\Delta\mathbf{g}_1$.

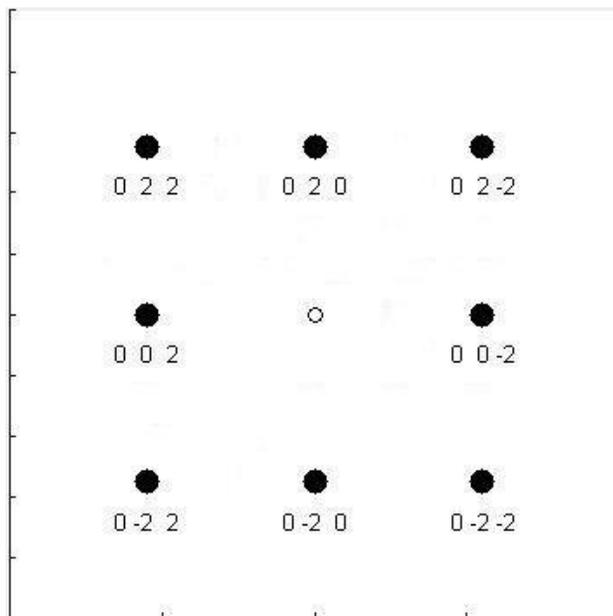


Figura 14. Patrón de difracción SAED para el cobre en la dirección [100].

Ambos patrones se simularon omitiendo las reflexiones de baja intensidad y los puntos inexistentes, así como los planos con índices superiores a 2. Los puntos de difracción de la Figura 15 se modificaron con el fin de evitar confusiones al momento de realizar la superposición.

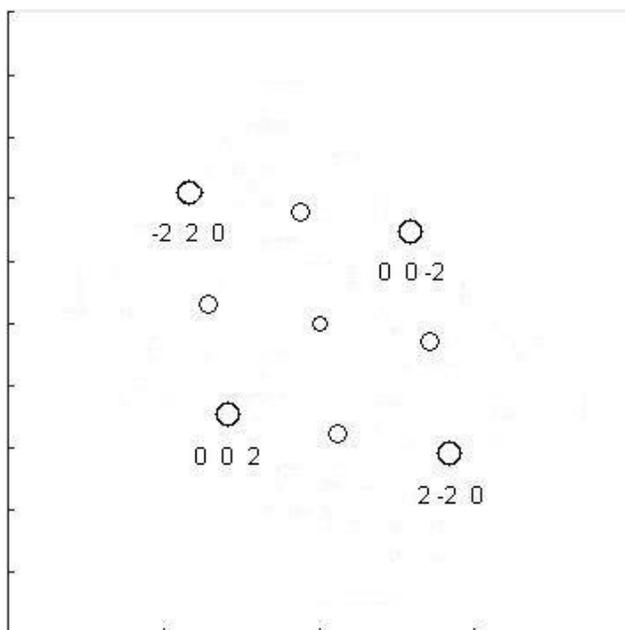


Figura 15. Patrón de difracción SAED para el ZrC en la dirección [110]

La Figura 17 representa el paralelismo entre los dos Δg al realizarse una rotación de 1 grado en el sentido de las manecillas del reloj. Este valor indica entonces que se requiere una rotación de un grado para obtener la máxima coincidencia entre bordes y así minimizar la energía interfacial entre la matriz y el precipitado para promover la nucleación heterogénea y a su vez la refinación de grano. Un valor bajo de este ángulo aumenta la probabilidad de la aparición de la OR, por lo que cualitativamente clasifica la partícula de ZrC como un agente refinador de grano.

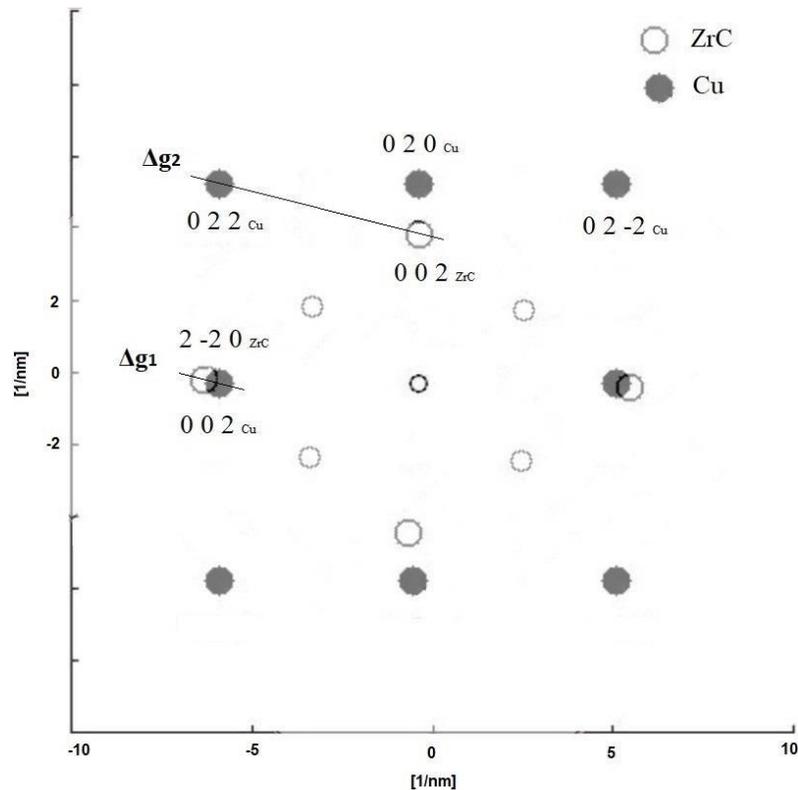


Figura 17. Representación del paralelismo entre los Δg formados.

Cabe resaltar que es posible encontrar partículas diferentes a la estudiada en la matriz Cu-Sn, debido a los mismos procesos metalúrgicos que hacen parte del procesamiento de metales, así como la segregación o formación de intermetálicos [7] [36]. Según sean las características físicas de estas partículas, también pueden funcionar como agentes nucleantes para refinar el grano en este tipo de fundiciones *as-cast*, pero el estudio cristalográfico de estas queda fuera del alcance de este trabajo.

5.2.6 Relación de orientación entre la matriz Cu-Sn y el precipitado ZrC

Con base a los resultados de las anteriores secciones se tiene que la relación de orientación predicha es $[100]_{\text{Cu}} \parallel [110]_{\text{ZrC}}$ y $(2-20)_{\text{ZrC}}$ a 1.0 grados de $(002)_{\text{Cu}}$.

VI. CONCLUSIONES

Se identificaron plenamente las bases teóricas que sustentan la aplicación de la metodología seguida por el modelo Edge to Edge matching con el objetivo de validar el uso de las dos fases elegidas para el estudio cristalográfico llevado a cabo. Además, se describieron las características necesarias que deben presentar las partículas para actuar como agentes nucleantes y los argumentos científicos que soportan los modelos propuestos referentes a la nucleación y refinación de grano en procesos de manufactura *as-cast*.

Un primer filtro para encontrar las relaciones de orientación que argumentan la minimización de la energía con el fin de promover la formación de la fase matriz sobre la fase del precipitado de ZrC se dio al determinar el desajuste entre las redes cristalinas de ambas fases, el cual se eligió en torno a la coincidencia entre los tipos de fila recta/recta y zigzag/zigzag, y el valor porcentual del desajuste entre direcciones, siendo las direcciones paralelas $[100]_{\text{Cu}} \parallel [110]_{\text{ZrC}}$ las que presentaron un menor desajuste de 11,328% bajo las restricciones de los tipos de fila. A partir de estos resultados se eligió un primer par de planos que tuvieran las direcciones de coincidencia y el menor desajuste posible para así aplicar la metodología que sigue el modelo. Estos planos fueron las familias $\{200\}$ y $\{220\}$, que corresponden a planos CP del sistema cristalino FCC.

El modelo *Edge to edge matching* ha sido aplicado para predecir las relaciones de orientación del sistema FCC/FCC, obteniendo una sola tras aplicar la metodología propuesta por el mismo. Para llegar a esto se hizo uso del programa CrystTBox para simular los patrones de difracción SAED en las direcciones de coincidencia para cada fase, y posteriormente se aplicó la teoría del paralelismo $\Delta\mathbf{g}$ llegando a la OR:

$$[100]_{\text{Cu}} \parallel [110]_{\text{ZrC}} \text{ y } (2-20)_{\text{ZrC}} \text{ a } 1.0 \text{ grados de } (002)_{\text{Cu}}.$$

El bajo ángulo de ajuste indica que se debe hacer una pequeña rotación para obtener la máxima coincidencia entre fases y así promover la nucleación heterogénea y el subsecuente refinamiento de granos en la matriz.

A partir de los resultados obtenidos en los desajustes de red y la relación de orientación, se establece de forma cualitativa que las partículas de ZrC podrán funcionar como agentes nucleantes en la matriz Cu con 8% de Sn para la generación de más puntos en los que se puedan empezar a formar granos de la matriz y así disminuir el tamaño promedio de los granos presentes desde un estado *as-cast*, es decir, sin la necesidad de realizar tratamientos térmicos posteriores.

VII. RECOMENDACIONES

Los cálculos de desajuste son muy sensibles a los valores de los parámetros de red, por lo que es recomendable obtener los parámetros precisos del modelo cristalográfico a estudiar.

Como se mencionó en el texto, pueden existir otros precipitados formados en la matriz que promuevan también el proceso de refinamiento de grano, por lo que se podría aplicar esta metodología a aquellos precipitados que cumplan los fundamentos físicos del modelo y evaluarlos bajo la metodología.

VIII. REFERENCIAS

-
- [1] K. Tamta and D B Karunakar, “GRAIN REFINEMENT OF CAST ALLOYS: A REVIEW,” *Int. J. Mech. Eng. Robot. Res.*, 2014.
- [2] J. M. R. Arango, “REFINO DE GRÃO DAS LIGAS DO SISTEMA COBRE-ESTANHO,” I. Universidade de São Paulo. Escola Politécnica, 2016.
- [3] R. G. Guan and D. Tie, “A review on grain refinement of aluminum alloys: Progresses, challenges and prospects,” *Acta Metall. Sin. (English Lett.)*, vol. 30, no. 5, pp. 409–432, 2017, doi: 10.1007/s40195-017-0565-8.
- [4] B. S. Murty, S. A. Kori, and M. Chakraborty, “Grain refinement of aluminium and its alloys by heterogeneous nucleation and alloying,” *Int. Mater. Rev.*, vol. 47, no. 1, pp. 3–29, 2002, doi: 10.1179/095066001225001049.
- [5] P. M. Kelly and M. Zhang, “Edge-to-Edge Matching — The Fundamentals,” vol. 37, no. March, pp. 833–839, 2006.
- [6] F. Ye and W. Z. Zhang, “Coincidence structures of interfacial steps and secondary misfit dislocations in the habit plane between Widmanstätten cementite and austenite,” *Acta Mater.*, vol. 50, no. 11, pp. 2761–2777, 2002, doi: 10.1016/S1359-6454(02)00077-0.
- [7] M. Karthik, J. Abhinav, and K. V. Shankar, “Morphological and Mechanical Behaviour of Cu–Sn Alloys—A review,” *Metals and Materials International*, vol. 27, no. 7. Korean Institute of Metals and Materials, pp. 1915–1946, Jul. 01, 2021, doi: 10.1007/s12540-020-00899-z.
- [8] Z. Fang, Z. Jiang, X. Wang, C. Zhou, D. Wei, and X. Liu, “Grain size effect of thickness/average grain size on mechanical behaviour, fracture mechanism and constitutive model for phosphor bronze foil,” *Int. J. Adv. Manuf. Technol.*, vol. 79, no. 9–12, pp. 1905–1914, 2015, doi: 10.1007/s00170-015-6928-2.
- [9] M. M. Sadawy and M. Ghanem, “Grain refinement of bronze alloy by equal-channel angular pressing (ECAP) and its effect on corrosion behaviour,” *Def. Technol.*, vol. 12, no. 4, pp. 316–323, 2016, doi: 10.1016/j.dt.2016.01.013.
- [10] H. F. Jackson and W. E. Lee, *Properties and characteristics of zrc*, vol. 2. Elsevier Inc., 2012.
- [11] S. Sachi *et al.*, “Analysis of columnar-to-equiaxed transition experiment in lab scale steel

-
- casting by a multiphase model,” *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.*, vol. 529, no. 1, 2019, doi: 10.1088/1757-899X/529/1/012039.
- [12] M. E. Glicksman, *Principles of solidification*. Springer US, 2019.
- [13] H. Walter, “Role of granular structure in metal layers on the optical properties of absorbing mirrors,” *Opt. Eng.*, vol. 45, no. 10, p. 103801, 2006, doi: 10.1117/1.2363167.
- [14] G. Wypych, “Handbook of Nucleating Agents,” 2016, pp. 1–3.
- [15] Z. Liu, “Review of Grain Refinement of Cast Metals Through Inoculation: Theories and Developments,” *Metall. Mater. Trans. A Phys. Metall. Mater. Sci.*, vol. 48, no. 10, pp. 4755–4776, 2017, doi: 10.1007/s11661-017-4275-7.
- [16] A. L. Greer, A. M. Bunn, A. Tronche, P. V. Evans, and D. J. Bristow, “Modelling of inoculation of metallic melts: application to grain refinement of aluminium by Al-Ti-B,” *Acta Mater.*, vol. 48, no. 11, pp. 2823–2835, 2000, doi: 10.1016/S1359-6454(00)00094-X.
- [17] E. Atkins, *Elements of X-ray Diffraction*, vol. 29, no. 12. 1978.
- [18] P. P. F. Askeland, Donald R. and y Wendelin J. Wright, *The Science and Engineering of Materials*. .
- [19] C. Preview, “Chapter 12: Thinking in Reciprocal Space,” *Transm. Electron Microsc. A Textb. Mater. Sci.*, pp. 211–219.
- [20] M. Klinger, “More features, more tools, more CrysTBox,” *J. Appl. Crystallogr.*, vol. 50, pp. 1226–1234, 2017, doi: 10.1107/S1600576717006793.
- [21] Mary Vickers (University of Cambridge) and T. D. Skinner, “Dissemination of IT for the Promotion of Materials Science (DoITPoMS).” https://www.doitpoms.ac.uk/tlplib/reciprocal_lattice/printall.php.
- [22] H. T. Li, Y. Wang, and Z. Fan, “Mechanisms of enhanced heterogeneous nucleation during solidification in binary Al-Mg alloys,” *Acta Mater.*, vol. 60, no. 4, pp. 1528–1537, 2012, doi: 10.1016/j.actamat.2011.11.044.
- [23] W. C. Johnson *et al.*, “Influence of crystallography on aspects of solid-solid nucleation theory,” *Metall. Trans. A*, vol. 6, no. 3, pp. 911–919, 1975, doi: 10.1007/BF02672315.
- [24] BRUCE L. BRAMFITT, “The Effect of Carbide and Nitride Additions on the Heterogeneous Nucleation Behavior of Liquid Iron,” *Metall. Trans.*, vol. 1, no. 7, pp. 1987–1995, 1970.
- [25] M. X. Zhang and P. M. Kelly, “Edge-to-edge matching and its applications: Part I.

-
- Application to the simple HCP/BCC system,” *Acta Mater.*, vol. 53, no. 4, pp. 1073–1084, 2005, doi: 10.1016/j.actamat.2004.11.007.
- [26] H. M. Fu, D. Qiu, M. X. Zhang, H. Wang, P. M. Kelly, and J. A. Taylor, “The development of a new grain refiner for magnesium alloys using the edge-to-edge model,” *J. Alloys Compd.*, vol. 456, no. 1–2, pp. 390–394, 2008, doi: 10.1016/j.jallcom.2007.02.076.
- [27] S. Xiong, F. Pan, B. Jiang, and X. Li, “The effects of Al-Ca compounds on grain refinement of Mg-Ca alloys,” *Mater. Sci. Forum*, vol. 686, no. June, pp. 348–354, 2011, doi: 10.4028/www.scientific.net/MSF.686.348.
- [28] G. J. Shiflet and J. H. Merwe, “The role of structural ledges as misfit-compensating defects: fcc-bcc interphase boundaries,” *Metall. Mater. Trans. A*, vol. 25, no. 9, pp. 1895–1903, 1994, doi: 10.1007/BF02649037.
- [29] M. X. Zhang, P. M. Kelly, M. Qian, and J. A. Taylor, “Crystallography of grain refinement in Mg-Al based alloys,” *Acta Mater.*, vol. 53, no. 11, pp. 3261–3270, 2005, doi: 10.1016/j.actamat.2005.03.030.
- [30] M. X. Zhang, P. M. Kelly, M. A. Easton, and J. A. Taylor, “Crystallographic study of grain refinement in aluminum alloys using the edge-to-edge matching model,” *Acta Mater.*, vol. 53, no. 5, pp. 1427–1438, 2005, doi: 10.1016/j.actamat.2004.11.037.
- [31] F. C. Frank, “Martensite,” *Acta Metall.*, vol. 1, no. 1, pp. 15–21, 1953, doi: 10.1016/0001-6160(53)90005-4.
- [32] M. Li, J. Li, D. Qiu, Q. Zheng, G. Wang, and M. X. Zhang, “Crystallographic study of grain refinement in low and medium carbon steels,” *Philos. Mag.*, vol. 96, no. 15, pp. 1556–1578, 2016, doi: 10.1080/14786435.2016.1171413.
- [33] F. Wang, D. Qiu, Z. L. Liu, J. Taylor, M. Easton, and M. X. Zhang, “Crystallographic study of Al₃Zr and Al₃Nb as grain refiners for Al alloys,” *Trans. Nonferrous Met. Soc. China (English Ed.)*, vol. 24, no. 7, pp. 2034–2040, 2014, doi: 10.1016/S1003-6326(14)63309-4.
- [34] M. X. Zhang, S. Q. Chen, H. P. Ren, and P. M. Kelly, “Crystallography of the simple HCP/FCC system,” *Metall. Mater. Trans. A Phys. Metall. Mater. Sci.*, vol. 39 A, no. 5, pp. 1077–1086, 2008, doi: 10.1007/s11661-008-9497-2.
- [35] M. X. Zhang and P. M. Kelly, “Edge-to-edge matching model for predicting orientation relationships and habit planes - The improvements,” *Scr. Mater.*, vol. 52, no. 10, pp. 963–968, 2005, doi: 10.1016/j.scriptamat.2005.01.040.

-
- [36] N. S. and A. P. (University of S. Miodownik, “The Cu-Sn (Copper-Tin) System,” vol. 11, no. 3, pp. 278–287, 1990.
- [37] H. Morikawa, K. Shimizu, and Z. Nishiyama, “On the Structure of Quenched Beta Phase and its Decomposition Products in Copper-Tin Alloy,” *Trans. Japan Inst. Met.*, vol. 8, no. 3, pp. 145–152, 1967, doi: 10.2320/matertrans1960.8.145.
- [38] M. X. Zhang and P. M. Kelly, “Understanding the crystallography of the eutectoid microstructure in a Zn-Al alloy using the edge-to-edge matching model,” *Scr. Mater.*, vol. 55, no. 7, pp. 577–580, 2006, doi: 10.1016/j.scriptamat.2006.06.026.
- [39] M. X. Zhang and P. M. Kelly, “Edge-to-edge matching and its applications: Part II. Application to Mg-Al, Mg-Y and Mg-Mn alloys,” *Acta Mater.*, vol. 53, no. 4, pp. 1085–1096, 2005, doi: 10.1016/j.actamat.2004.11.005.
- [40] Z. Liu, D. Qiu, F. Wang, J. A. Taylor, and M. Zhang, “Crystallography of grain refinement in cast zinc-copper alloys,” *J. Appl. Crystallogr.*, vol. 48, pp. 890–900, 2015, doi: 10.1107/S1600576715008936.