



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

**EFFECTO DEL TRATAMIENTO DE HOMOGENIZACIÓN EN
ALEACIONES Cu-Ag HIPOEUTÉCTICAS.**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

INGENIERA QUÍMICA METALÚRGICA

P R E S E N T A

BRENDA PAOLA ALDAMA PALACIOS

Ciudad de México, 2020.





Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE: M. en I. BALBINA OJEDA RAMIREZ
VOCAL: M. en I. MARIA GABRIELA GONZALEZ FLORES
SECRETARIO: M. en C. VICTOR ANTONIO ARANDA VILLADA
1° SUPLENTE: M. en I. DIEGO ENRIQUE GONZALEZ GONZALEZ
2° SUPLENTE: Dr. JOSE ALEJANDRO GARCIA HINOJOSA

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

**DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA METALÚRGICA, EDIFICIO D,
FACULTAD DE QUÍMICA, UNAM, CIUDAD UNIVERSITARIA**

ASESOR DEL TEMA:

M. en I. MARIA GABRIELA GONZALEZ FLORES

SUPERVISOR TÉCNICO:

Dr. JOSE ALEJANDRO GARCIA HINOJOSA

SUSTENTANTE:

BRENDA PAOLA ALDAMA PALACIOS

CONTENIDO

NOMENCLATURA	I
RESUMEN.....	1
CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN.....	2
1.1 Evolución en las aplicaciones de aleaciones base Cobre.....	2
1.2 Producción y demanda.....	3
1.3 Problemática actual.....	5
1.4 Hipótesis y Objetivos.....	6
CAPÍTULO 2. MARCO TEÓRICO.....	8
2.1 Clasificación de las Aleaciones de Cobre.....	8
2.1.1 Aleaciones de metales preciosos.....	9
2.2 Métodos de fabricación de aleaciones base cobre.....	9
2.2.1 Fundición en molde permanente.....	10
2.2.2 Fundición en molde temporal.....	11
2.3 Solidificación de aleaciones y estructuras de colada [9-11].....	13
2.3.1 Microsegregación.....	14
2.4 Tratamiento de Homogenización.....	16
2.4.1 Índice de microsegregación en función de las condiciones de homogenización. ...	19
2.5 Aleaciones Cobre-Plata.....	20
2.5.1 Sistema Cu-Ag.....	20
2.5.2 Propiedades de las aleaciones Cu-Ag.....	22
2.5.3 Enriquecimiento superficial de Plata.....	23
2.6 Caracterización estructural, química y mecánica.....	24
2.6.1 Microscopía óptica.....	25
2.6.2 Microscopía electrónica.....	30
2.6.3 Análisis térmicos.....	39
2.6.4 Espectroscopia de absorción y emisión atómica.....	42
2.6.5 Relación de la estructura con las propiedades mecánicas.....	43
2.6.6 Ensayo de dureza Vickers.....	45
2.7 Estética y estudios de color.....	47
2.7.1 Espacio de color L^*a^*b	47
2.7.2 Espacio de color CIE L^*h^*c	49

CAPÍTULO 3. DESARROLLO EXPERIMENTAL.....	50
3.1 Análisis preliminar.	50
3.1.1 Disposición de piezas de llegada.	50
3.1.2 Preparación metalográfica y análisis.....	51
3.2 Determinación de condiciones de los tratamientos.....	53
3.3 Ejecución de tratamientos.	54
3.4 Microscopía óptica.....	55
3.5 Colorimetría.	55
3.6 Microscopía Electrónica de Barrido.....	57
3.7 Microscopía Electrónica de Transmisión.	57
3.8 Dureza.	58
CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS.....	60
4.1 Resultados de Análisis de Composición Química.....	60
4.2 Resultados de Microscopía Óptica.....	60
4.2.1 Piezas de llegada.	60
4.2.2 Muestras con Tratamiento de Homogenización.....	62
4.2.3 SDAS.....	70
4.3 Evaluación de color.	71
4.4 Microscopía electrónica de barrido.	75
4.5 Evaluación química de los Tratamientos de Homogenización.	82
4.6 Caracterización de precipitado.....	84
4.7 Dureza.	89
CONCLUSIONES.....	91
REFERENCIAS.....	92
ANEXOS.....	II
I. Curvas DSC.....	II
II. Valores numéricos de los Perfiles de Segregación.....	III

NOMENCLATURA

α -xx% β	Aleación compuesta por “ α ”, elemento matriz, “xx%” porcentaje en peso del elemento aleante y “ β ”, elemento aleante.
Pieza A	Pieza de aleación Cu- $\widetilde{36}$ %Ag. 1.32cm x 0.36cm.
Pieza B	Pieza de aleación Cu- $\widetilde{37}$ %Ag. 1.12cm x 0.46cm
TH	Tratamiento de homogenización.
TH/X/Y	Tratamiento de homogenización con condiciones de temperatura (X°C) y tiempo (Y horas).

RESUMEN

El cobre y sus aleaciones, a lo largo de la historia ha sido uno de los metales más empleados debido principalmente a su alta maleabilidad, su resistencia a la corrosión y su coloración. La combinación de sus propiedades ha dado pie a que una de las principales aplicaciones de éste metal sea el área ornamental.

Los procesos de fabricación de las aleaciones base cobre han ido desarrollándose, pasando de un proceso artesanal a procesos industrializados, sin embargo, en un área como la ornamental, donde la principal característica que se busca preservar es el color, existen aún muchas deficiencias en su producción que repercuten en las propiedades mecánicas y la calidad metalúrgica de los productos finales.

Este trabajo tiene como objetivo incursionar en la mejora de piezas de aleaciones Cu-Ag hipoeutécticas, que son usadas como elementos decorativos, mediante el diseño teórico y aplicación de tratamientos de homogenización en distintas condiciones de temperatura y tiempo. Estudiando el efecto que los tratamientos tienen en la microestructura, distribución química, color y la dureza de la aleación se llegará a tener condiciones óptimas en las que además de tener una alta calidad metalúrgica, se mantengan sus características superficiales de color y brillo, es decir, que se preserve su calidad como aleación ornamental.

En el primer capítulo se presenta el panorama de las aleaciones base cobre, se particulariza en las aleaciones que se aplican con fines ornamentales y se presenta la problemática detectada en la producción de éstos materiales, se plantean las hipótesis y se detallan los objetivos de este trabajo, así como el plan de desarrollo general para su cumplimiento. En el segundo capítulo se presenta la perspectiva industrial del cobre, los métodos de fabricación, los procesos asociados a la solidificación que llevan al requerimiento de la aplicación de tratamientos de homogenización, se presenta el sistema Cu-Ag y se describen los métodos de caracterización estructura, química y mecánica, así como el estudio de la evaluación estética superficial de estas aleaciones. En el tercer capítulo se detalla el desarrollo experimental, señalando la finalidad de cada procedimiento. En el capítulo cuarto se presentan los resultados y la discusión de los mismos para finalmente sintetizar los resultados con base en los objetivos y presentar las conclusiones en el quinto capítulo.

1.2 Producción y demanda.

La producción de cobre ha presentado incrementos importantes en los últimos años en cuanto a los métodos de obtención: de mina, por métodos de fundición, refinado vía electrolítica o pirometalúrgica [3]. En las últimas décadas se destaca la industria minera y Chile como principal país productor. La Figura 2, muestra la distribución de producción de cobre minero de 1990 a 2016, por otro lado, la Figura 3 muestra los países que consumen el cobre producido en el mismo periodo de tiempo, siendo China el principal consumidor.

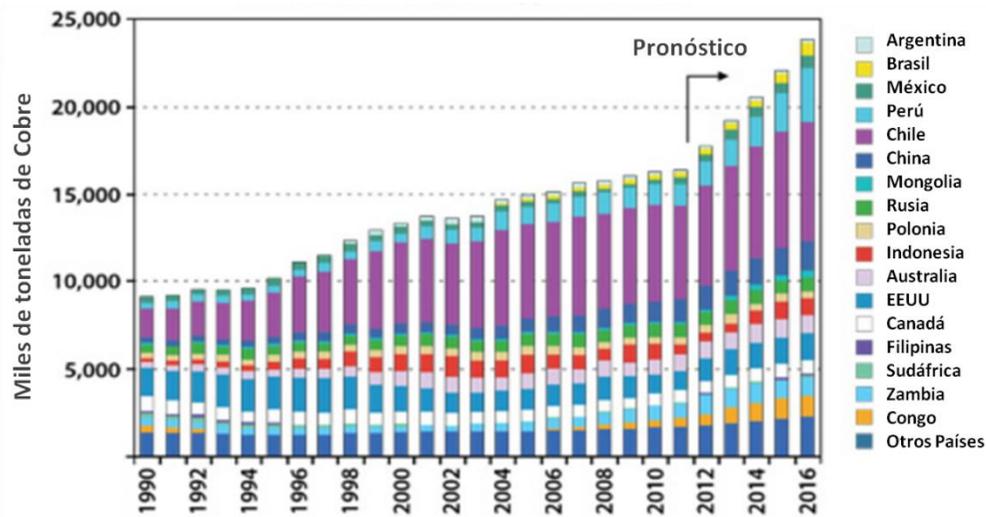


Figura 2. Producción mundial de Cobre en minas. [42].

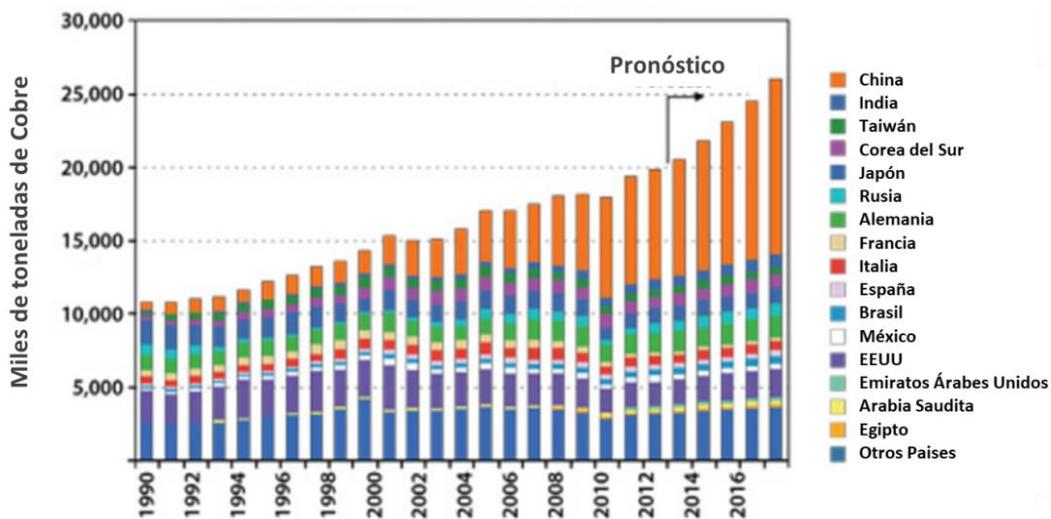


Figura 3. Consumo mundial de Cobre refinado [42].

Características del cobre como su alta conductividad térmica y eléctrica, maleabilidad, resistencia a la corrosión, facilidad para ser reciclado, su compatibilidad con otros elementos para formar aleaciones de gran utilidad, además de su buena apariencia, han hecho que éste metal junto con sus aleaciones se hayan mantenido en constante demanda y junto con el desarrollo de sus procesos de producción cada vez se les dan más aplicaciones, principalmente las que se ilustran en la Figura 4, de los que se destacan los sectores de construcción y eléctricos [2].

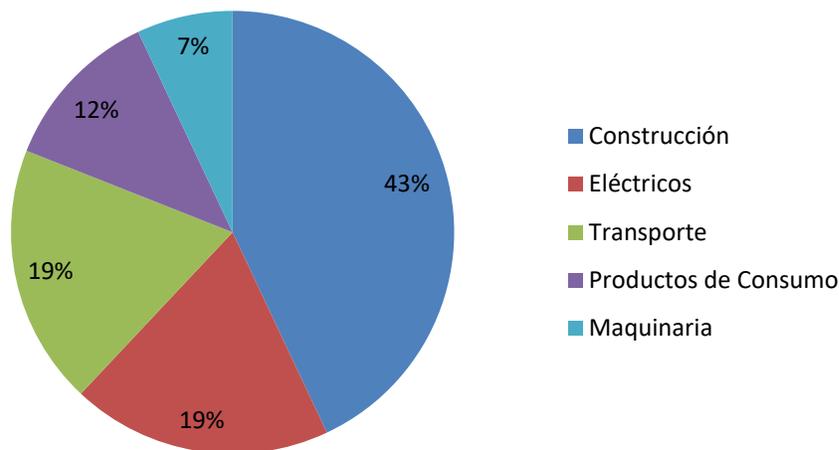


Figura 4. Principales aplicaciones del cobre [43].

Por su llamativo color rojizo, desde su descubrimiento se hizo del cobre un metal de uso decorativo e inclusive fue usado como moneda, con la conveniente característica de no corroerse [2]. Así mismo, el color del cobre puede ampliarse en una gama de colores que van del rojo al amarillo o al gris plateado en función del metal de aleación, aunado al efecto sobre alguna otra propiedad física o mecánica. Actualmente, el cobre y sus aleaciones se distribuyen comercialmente como se ejemplifica en la

Figura 5, las tonalidades se consideran también como un grado estético en su aplicación ornamental [5].

Cobre C11000	Latón Naval C44300	Bronce al Aluminio C63000	Cobre Níquel C70600
Bronce Comercial C22000	Bronce al Fósforo C51000	Bronce al Silicio-Aluminio C64200	Cobre Níquel C71500
Latón Rojo C23000	Bronce al Fósforo C52100	Bronce al Silicio C65100	Níquel-Plata C75200
Latón C24000	Bronce al Aluminio C61400	Bronce al Silicio C65500	Níquel-Plata C76500
Casquillo de Latón C26000	Bronce al Aluminio C62400	Latón al Silicio- Manganeso-Aluminio C67400	Bronce al Estaño C90700
Latón amarillo C27000	Bronce al Aluminio C62500	Bronce al Manganeso C67500	Bronce al Aluminio C95400

Figura 5. Coloración de algunas aleaciones de cobre [44].

El cobre y la plata son metales que comparten ciertas características, ambos tienen arreglo cristalino cúbico centrado las caras (FCC) con parámetros de red muy parecidos, pertenecen al grupo de los metales preciosos en la tabla periódica, tienen propiedades como alta conductividad eléctrica y térmica, además de ser dúctiles. Lo anterior da pie a la idea de fabricar aleaciones binarias de estos dos metales y obtener características intermedias. La predicción de sus propiedades mecánicas, su comportamiento al ser conformadas o su respuesta a tratamientos térmicos hace necesario el inmiscuirse en su microestructura, la cual está ligada a su composición química [6, 7].

1.3 Problemática actual.

Las aleaciones Cu-Ag están siendo aplicadas en diversas ramas cada vez más desarrolladas, para lo que se ha trabajado en optimizar los procesos que involucran su producción, sin embargo, en algunos casos no se le ha dado la importancia merecida. Uno de estos campos es probablemente la aplicación más antigua del Cobre y la Plata, por separado o aleados: el campo ornamental.

En el campo ornamental, sin duda, la característica más importante es la calidad superficial de las piezas obtenidas, mientras que su calidad metalúrgica, es poco valorada. Si bien, la calidad metalúrgica no es de gran impacto para su aplicación final, si tiene impacto cuando la aleación que se obtiene del proceso de fundición debe ser conformado para llegar a su forma final, ya que un material con propiedades buenas y homogéneas implica una reducción en costos de su producción.

Por otro lado, garantizar propiedades homogéneas en las aleaciones implica aplicar un tratamiento térmico, en el caso de las aleaciones no ferrosas particularmente, un tratamiento de homogenización. Su incorrecta ejecución además de no cumplir con su función de homogenizar, puede incluso ser contraproducente por distintos factores microestructurales.

Las aleaciones Cu-Ag que son sometidas a temperaturas elevadas pueden ser susceptibles a cambiar de color superficialmente, lo anterior se puede evitar o corregir con tratamientos térmicos correctos y una buena preparación de su superficie.

1.4 Hipótesis y Objetivos.

Partiendo de la problemática presentada se planteó la posibilidad de realizar tratamientos de homogenización en dos aleaciones Cu-Ag, con un contenido de Ag cercano a 40% considerando las siguientes **hipótesis**:

- El tratamiento de homogeneización reducirá la segregación del soluto (plata) en la fase alfa, en la región eutéctica así como en la región interfacial.
- Al mejorar la partición del soluto se promoverá el envejecimiento artificial y la formación homogénea del microconstituyente eutéctico generando variaciones en la dureza del material en función de la temperatura y tiempo del tratamiento.
- El color original de la aleación se verá modificado por la exposición a las temperaturas del tratamiento de homogenización.

Con base en las hipótesis planteadas se determinaron los siguientes objetivos:

Objetivo General:

- Estudiar el efecto que el tratamiento de homogenización tiene sobre la microestructura, el color y la dureza de las aleaciones hipoeutécticas Cu-Ag fabricadas por el método de Investment Casting.

Objetivos particulares:

- Hallar condiciones satisfactorias para un tratamiento térmico de homogenización que permitan apreciar y cuantificar una variación microestructural de las aleaciones fabricadas mediante investment casting.
- Cuantificar la variación del color superficial en aleaciones hipoeutécticas Cu-Ag sometidas a tratamiento de homogenización.

- Evaluar de forma semicuantitativa la homogenización en función de la segregación inicial y la segregación residual posterior a los tratamientos.
- Estudiar la formación de terceras fases como resultado del tratamiento térmico de homogenización.
- Determinar el efecto del tratamiento de homogeneización sobre la dureza en las aleaciones bajo estudio.

Para llegar al cumplimiento de estos objetivos, se diseñaron tratamientos de homogenización, TH, haciendo un barrido de temperatura y tiempo de tratamiento, tomando como base, las características iniciales de la aleación. Posteriormente, se caracterizó la microestructura mediante microscopía óptica y a partir de ello, se realizó una selección de piezas para su comparación con las condiciones iniciales considerando color, características químicas y dureza empleando distintas técnicas que se encuentran esquematizadas en la Figura 6.

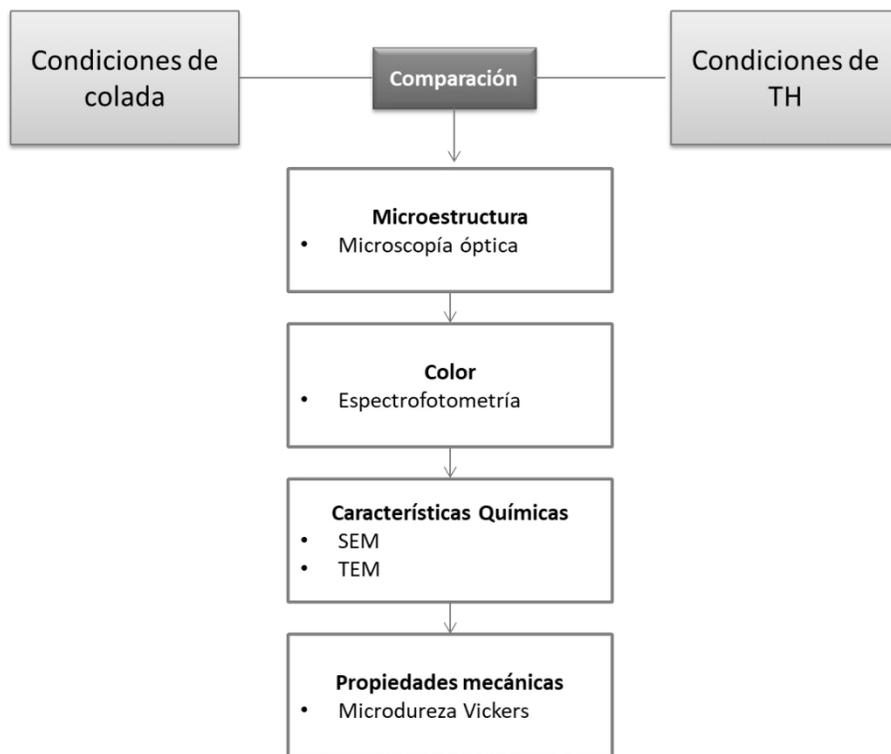


Figura 6. Esquema de actividades a realizar para cumplir con los propósitos planteados.

CAPÍTULO 2. MARCO TEÓRICO.

2.1 Clasificación de las Aleaciones de Cobre.

Una gran cantidad de aleaciones base cobre han sido desarrolladas, con propiedades particulares que se relacionan a múltiples aplicaciones y sus respectivos procesos de fabricación, por lo que su identificación y clasificación es más que necesaria. De manera general, las aleaciones de cobre se identifican mediante el Sistema de Numeración Unificado (UNS, por sus siglas en inglés), dentro del cual, se dividen en subgrupos de acuerdo a dos criterios: con base en su composición química se dividen en familias (cobres, latones, bronce, etc), y de acuerdo a sus procesos de fabricación se dividen en conformables “Wrought alloys” o coladas “cast alloys”, distinguibles por sus rangos de número UNS, que van del 10100 al 79999 para aleaciones Wrought alloys y del 80000 al 99999 para aleaciones Cast alloys; de manera resumida se muestra la clasificación de las Tablas 1 y 2 [8,9].

Tabla 1. Clasificación de aleaciones de cobre conformables [45].

Nombre común	Principales componentes	Número UNS
Cobres	> = 99.3% Cu	C10100... C15999
Aleaciones de alto contenido en Cobre	> 96% Cu pero <99.3% Cu	C16000 ... C19999
Latones amarillos	Cu-Zn	C21000 ... C28999
Latones con Plomo	Cu-Zn-Pb	C30000... C39999
Latas de Estaño	Cu-Zn-Sn-Pb	C40000... C49999
Bronces de Fósforo	Cu-Sn-P	C50000... C52999
Bronces de Fósforo de Plomo	Cu-Sn-Pb-P	C53000 ... C54999
Aleaciones de Cobre y Fósforo	Cu-P, Cu-P-Ag	C55000... C55299
Aleaciones de Cobre-Plata-Zinc	Cu-Ag-Zn	C55300 ... C60799
Bronces De Aluminio	Cu-Al-Ni-Fe-Si-Sn	C60800... C64699
Bronces al Silicio y latones al Silicio.	Cu-Si-Sn	C64700... C66199
Otras aleaciones de Cobre-Zinc.	Cu-Zn-...	C66200... C69999
Cobre-Níquel (Aleaciones De Cobre-Níquel-Hierro) Bronces espinodales	Cu-Ni-Fe Cu-Ni-Sn	C70000... C73499
Platerías De Níquel	Cu-Ni-Zn	C73500... C79999

Tabla 2. Clasificaciones de aleaciones de cobre de colada [45].

Nombre común	Principales componentes	Número UNS
Cobres	> = 99.3% Cu	C80000... C81399
Aleaciones de alto contenido en Cobre	> 96% Cu pero <99.3% Cu	C81400... C83299
Latones rojos y latones rojos con Plomo	Cu-Sn-Zn Cu-Sn-Zn-Pb	C83300... C84999
Latones amarillos	Cu-Zn	C85000 ... C85999
Bronces De Manganeso Y Bronces De Manganeso Con Plomo	Cu-Zn-Mn-Fe-Pb	C86000... C86999
Bronces de Silicio y latones de Silicio.	Cu-Zn-Si	C87000... C87999
Cobre-Bismuto Aleaciones de Cobre, Bismuto y Selenio.	Cu-Bi Cu-Bi-Se	C88000... C89999
Bronces de Estaño y Bronces de Estaño con Plomo	Cu-Sn-Zn Cu-Sn-Zn-Pb	C90000... C94500
Bronces De Níquel-Estaño	Cu-Ni-Sn-Zn-Pb	C94600... C94999
Bronces De Aluminio	Cu-Al-Ni-Fe	C95000... C95999
Cobre-Níquel (Aleaciones De Cobre-Níquel-Hierro) Bronces espinodales	Cu-Ni-Fe Cu-Ni-Sn	C96000 ... C96999
Platerías De Níquel	Cu-Ni-Zn-Pb-Sn	C97000... C97999
Aleaciones de Cobre y Plomo	Cu-Pb	C98000... C98999
Aleaciones especiales	Cu-...	C99000... C99999

2.1.1 Aleaciones de metales preciosos.

Por otro lado, aunque es una rama que no está englobada en la clasificación anterior, algunas aleaciones base cobre son consideradas como aleaciones preciosas al tener como elementos aleantes metales de ésta categoría como Oro y Plata, los cuales se clasifican por su composición química o color y en caso de contener Oro, por su kilataje.

2.2 Métodos de fabricación de aleaciones base cobre.

Existen distintas técnicas para la fabricación de aleaciones base cobre, el que se emplee una u otra dependerá de distintos factores como: la complejidad y requerimientos dimensionales, la forma de la pieza, las propiedades de la aleación, costos, etc. Las técnicas se diferencian principalmente por la naturaleza o tipo de molde y se dividen en dos grandes grupos: Fundición en molde permanente o fundición en molde temporal.

2.2.1 Fundición en molde permanente.

- **Die casting**

Esta técnica, como se esquematiza en la Figura 7, se realiza utilizando moldes metálicos, generalmente de hierro fundido. El molde está constituido de dos partes que se ajustan para formar la cavidad de la pieza; el molde se encuentra conectado a un corredor por el cual se vacía el metal líquido y la maquinaria empuja el metal al interior del molde. Finalmente el molde se abre para extraer la pieza y la maquinaria se prepara para otra pieza.

Mediante die casting se obtienen piezas de un buen acabado superficial y propiedades altas y homogéneas; si bien, este proceso permite obtener piezas de espesores muy pequeños de forma rápida es una técnica de alto costo debido a los materiales e infraestructura requerida.

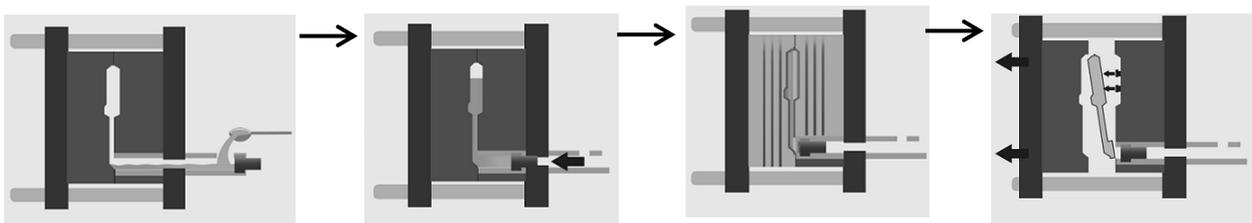


Figura 7. Secuencia del proceso Die Casting [46].

- **Colada continua (Continuos Casting)**

Esta técnica se ocupa para piezas largas y de una sección transversal regular. El proceso inicia con el vertimiento constante de metal líquido a un flujo determinado, pasando por la matriz o molde cuya cavidad da la forma a la sección transversal de la pieza. La matriz cuenta con un sistema de enfriamiento, el choque térmico propicia que el metal vaya solidificando desde el exterior hacia el centro. Ya que el material solidificado se extrae de manera continua, para obtener un elemento, únicamente se corta la longitud deseada; el proceso descrito se ilustra en la Figura 8.

El producto de ésta técnica tiene un buen acabado superficial, teniendo la ventaja de que al ser un mecanismo continuo se pueden obtener varias piezas en una sola operación, sin embargo éste no es un método viable para piezas de más complejidad.

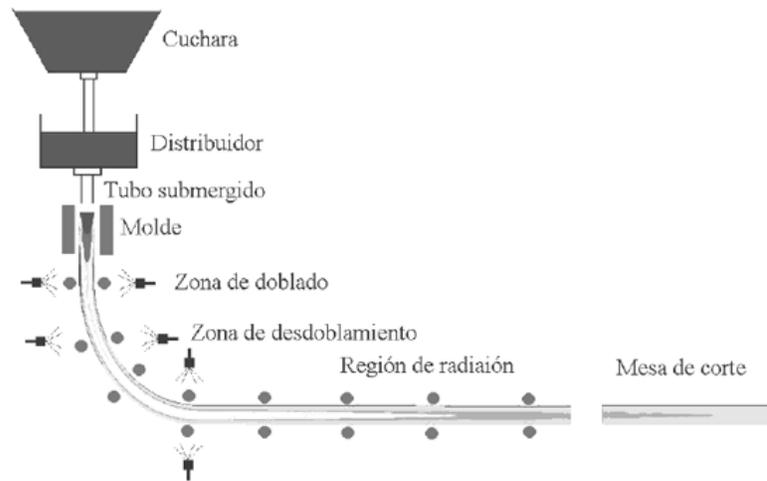


Figura 8. Esquema del proceso de colada continua [47].

2.2.2 Fundición en molde temporal.

- **Moldeo en arena (Sand Casting)**

La mayoría de las piezas coladas son obtenidas mediante esta técnica. De manera general, la técnica parte de un modelo con la forma final (además de algunas partes extras que formarán canales y otros elementos necesarios para asegurar el llenado del molde, el cual se calcula de manera específica por la complejidad y tamaño de la pieza: sistema de colada) la cual deja una impresión en una caja de arena por medio de compresiones mecánicas; la arena se acondiciona previamente con arcillas, silicatos y aditivos (Figura 9). Generalmente se hace en dos partes, una vez moldeadas las partes se unen para tener una cavidad con la forma completa, a continuación se vacía el metal líquido llenando toda la cavidad del molde y se deja solidificar durante algunos minutos (el tiempo varía dependiendo de las dimensiones de la pieza). Para extraer el producto final se destruye el molde de arena y finalmente se retiran las partes extras para dejar únicamente la pieza.

Esta técnica se puede aplicar a todas las aleaciones base cobre, se pueden fabricar piezas de prácticamente todos los tamaños además de que es un proceso relativamente económico, sin embargo es susceptible a tener alteraciones relacionadas con la maquinaria, mano de obra y la arena, la pieza resultante tiene una alta rugosidad y es poco rentable cuando se desea una alta producción.

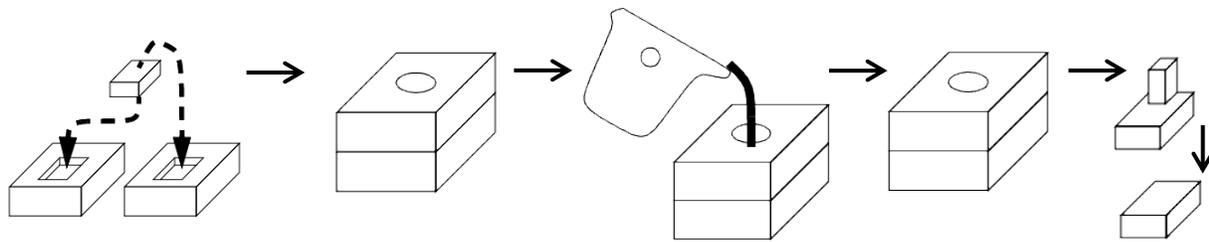


Figura 9. Secuencia del proceso de moldeo en verde [48].

- **Moldeo en cascara (Shell Molding)**

Este método de moldeo como se indica en la secuencia de la Figura 10, consiste en poner en contacto arena recubierta con una resina termoestable sobre el patrón, el cual se encuentra a una alta temperatura. El contacto se mantiene durante cierto tiempo, de tal manera que la arena más próxima al modelo formará una capa uniforme a su alrededor. Transcurrido el tiempo, la arena que no forma parte de la cáscara se retira para dejar únicamente la cáscara; posteriormente, el molde se hornea para formar las uniones y dar como resultado una estructura resistente. Normalmente se hacen varias piezas de cáscara para formar la cavidad de la pieza completa, las cuales se ensamblan y se fijan dentro de una caja de moldeo. Finalmente se vierte el material líquido, se deja solidificar y se extrae la pieza.

Mediante esta técnica, la fabricación de los moldes es muy rápida y las piezas que se obtienen son prácticamente productos finales debido a la buena calidad del acabado; sin embargo, el proceso es relativamente costoso.

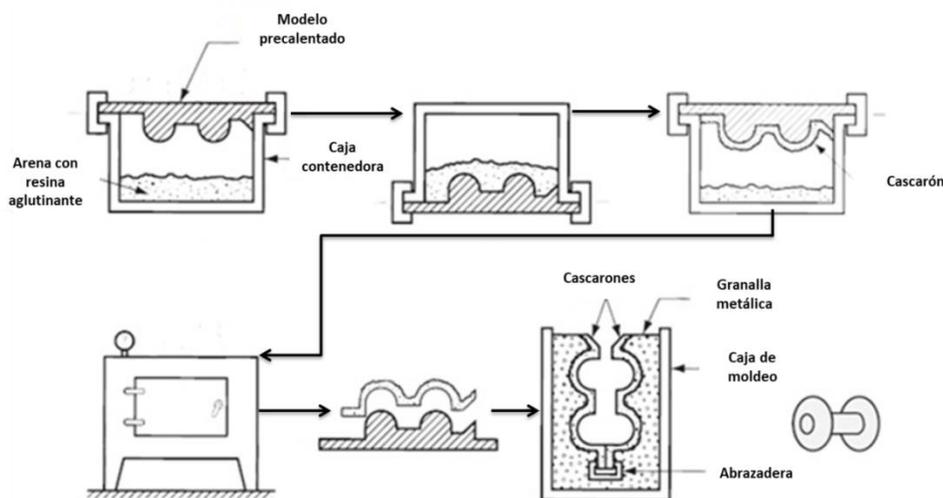


Figura 10. Esquema Secuencial del proceso de moldeo en cáscara [49].

- **Fundición a la cera perdida (Investment Casting)**

Es una técnica muy antigua que se ha ocupado principalmente para la fabricación de estatuas y piezas decorativas. En la actualidad, este procedimiento continúa empleándose de forma regular en la producción de piezas de aleaciones base cobre, particularmente de bronces. Con este proceso es posible obtener piezas con altas requisiciones de dimensiones y detalles. El proceso se esquematiza en la Figura 11 e inicia con la fabricación de un patrón hecho de un material fácil de moldear y de bajo punto de fusión, principalmente de cera. El modelo se sumerge en un refractario hasta formar una capa uniforme alrededor de él y a continuación, se lleva a hornear de manera invertida para que el refractario forme uniones y el material del modelo se funda y salga del molde. En la cáscara resultante se vierte el metal líquido y se deja solidificar. Para extraer la pieza o piezas finales se fractura el molde y se retiran las partes de unión.

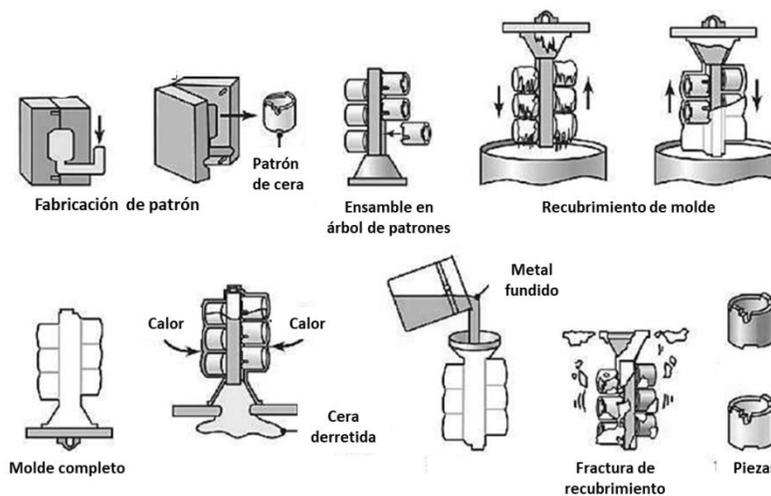


Figura 11. Esquema secuencial del proceso de fundición a la cera perdida [50].

2.3 Solidificación de aleaciones y estructuras de colada [9-11].

Las condiciones del proceso de solidificación determinan en gran medida las propiedades de los materiales siendo el parámetro de mayor efecto, la velocidad de enfriamiento durante la solidificación. Los metales solidifican formando redes cristalinas; en el caso particular del cobre y la plata, ambos solidifican en una estructura cúbica centrada en las caras, FCC.

La mayoría de las aleaciones solidifican en un rango de temperaturas que varían en función de la composición química, el cual está delimitado por la temperatura en líquidus, T_L , temperatura a la que precipita el primer sólido y la temperatura en sólidos, T_S , temperatura a la que solidifica el último líquido.

La estructura más común presente en piezas provenientes de colada es la estructura dendrítica. Las dendritas son las precipitaciones primarias que se forman a partir de un núcleo de cristal para dar pie a una rama o brazo principal. A partir de este brazo, crecen brazos secundarios en dirección perpendicular al brazo principal si la estructura cristalina es cúbica; dentro de una aleación crece una gran cantidad de dendritas para finalmente formar una red (Figura 12). La distancia entre los brazos dendríticos secundarios depende directamente de la velocidad de enfriamiento.

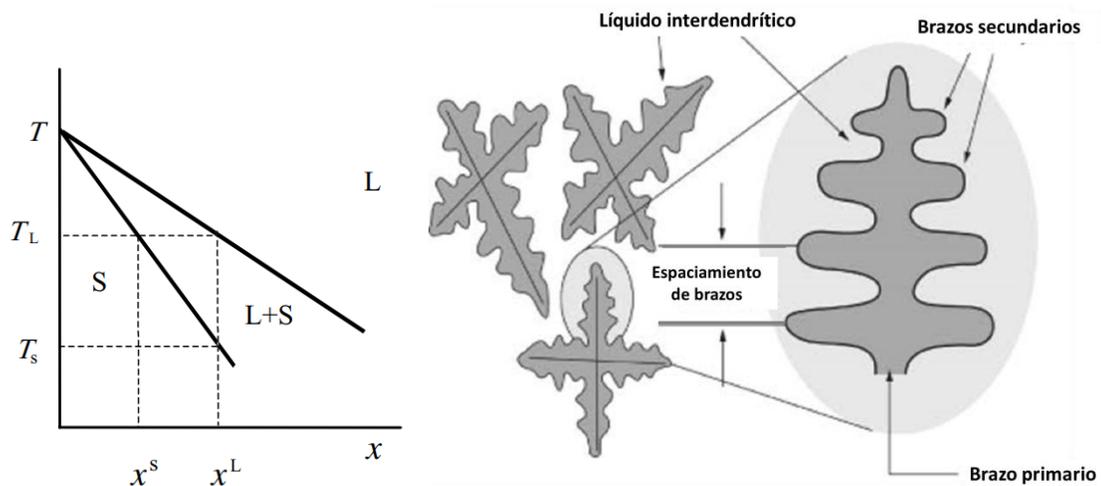


Figura 12. Dendritas con brazos secundarios perpendiculares [9, 51].

2.3.1 Microsegregación.

La microsegregación se presenta en aleaciones que solidifican en estructuras dendríticas, donde la concentración del elemento aleante se distribuye de manera desigual.

Este fenómeno sucede debido a que durante la solidificación, el líquido se va enriqueciendo del elemento aleante, así que el sólido que precipita tiene una concentración mayor a medida que la temperatura disminuye, terminando en un gradiente de concentración del centro de la dendrita al extremo de sus brazos, como se muestra en la Figura 13, y se conoce como coring.

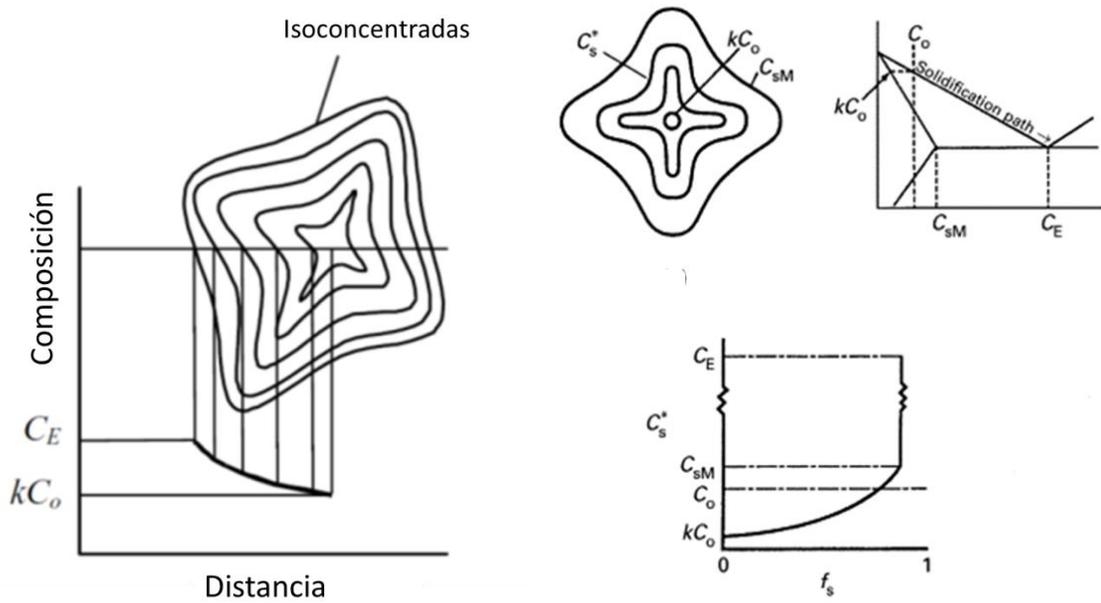


Figura 13. Variación en la composición del centro a los brazos de la dendrita por efecto de la microsegregación [10].

Por otro lado, durante el proceso de solidificación, el sólido y el líquido mantienen una concentración distinta que comúnmente es menor en el sólido, la diferencia entre las concentraciones se engloban en un parámetro denominado coeficiente de partición, se denota de la siguiente manera:

$$k = \frac{C^s}{C^L} \dots (1)$$

Donde k , es el coeficiente de partición; C^s es la concentración del elemento aleante en el sólido y C^L , es la concentración del elemento aleante en el líquido. k es >1 en los casos en que la concentración del líquido es mayor que la del sólido. Si se considera que las líneas sólidas y líquidas son líneas rectas por lo que k queda en función de la pendiente de la línea sólidas m^s y la de la línea líquidas m^L :

$$k = \frac{m^s}{m^L} \dots (2)$$

El fenómeno de microsegregación puede ser descrito con un modelo matemático y el más simple es el modelo de Gulliver-Scheil:

$$C_s = k\bar{C}(1 - f_s)^{(k-1)} \dots (3)$$

mediante el cual que se determina la concentración del soluto en el sólido, C_s , en función de la concentración inicial del líquido que es la concentración promedio de la aleación, \bar{C} , y de la fracción solidificada, f_s . En la que se asume que la difusión del soluto en el sólido es cero y que k es constante.

La forma simple presentada en la ecuación 3 tiene limitantes ya que considera que al término del proceso de solidificación, la concentración de soluto en el líquido se aproxima a infinito. Tampoco toma en cuenta que cuando la concentración en el líquido es muy alta, el soluto puede difundir hacia el sólido y generar un incremento en la concentración conforme avanza la solidificación dendrítica (fenómeno conocido como retrodifusión). Introduciendo estas consideraciones en el modelo de Gulliver-Scheil se llega a una versión modificada, conocida por el nombre de sus desarrolladores, Brody-Flemmings:

$$C_s = k \left(1 - \frac{f_s}{1 + D \frac{\theta}{l^2} k} \right)^{-(1-k)} \dots (4)$$

2.4 Tratamiento de Homogenización.

El tratamiento de homogenización, es un proceso de suma importancia en piezas provenientes de colada, ya que con él se busca eliminar o reducir los efectos de la microsegregación proveniente de la solidificación y con ello homogenizar las propiedades del material. Se fundamenta en la difusión del elemento aleante de las zonas con mayor concentración a las zonas de menor concentración, por efecto de la exposición de una temperatura constante por un tiempo determinado.

Para poder establecer en términos matemáticos el tratamiento de homogeneización es necesario describir la distribución del soluto antes del tratamiento así como su comportamiento en función del tiempo durante el tratamiento de homogenización

La manera más simple de describir la distribución del soluto es considerar los brazos principales de las dendritas como formas simples y representar la composición del soluto a través de ellas como una función sinusoidal, donde la concentración más alta se localiza en el centro de las dendritas y la más baja en la última zona en solidificar, como se ilustra en la Figura 14, y está dada como:

$$C_0 = \bar{C} + \frac{C_M^0 - C_m^0}{2} \sin\left(\frac{\pi x}{l}\right) \dots (5)$$

Donde C_0 es la concentración inicial en una posición determinada, x ; \bar{C} es la composición promedio de la aleación; C_M^0 es la concentración inicial máxima; C_m^0 es la concentración inicial mínima, y l corresponde a la mitad de la distancia entre los centros dendríticos, λ , que pueden ser brazos principales o secundarios.

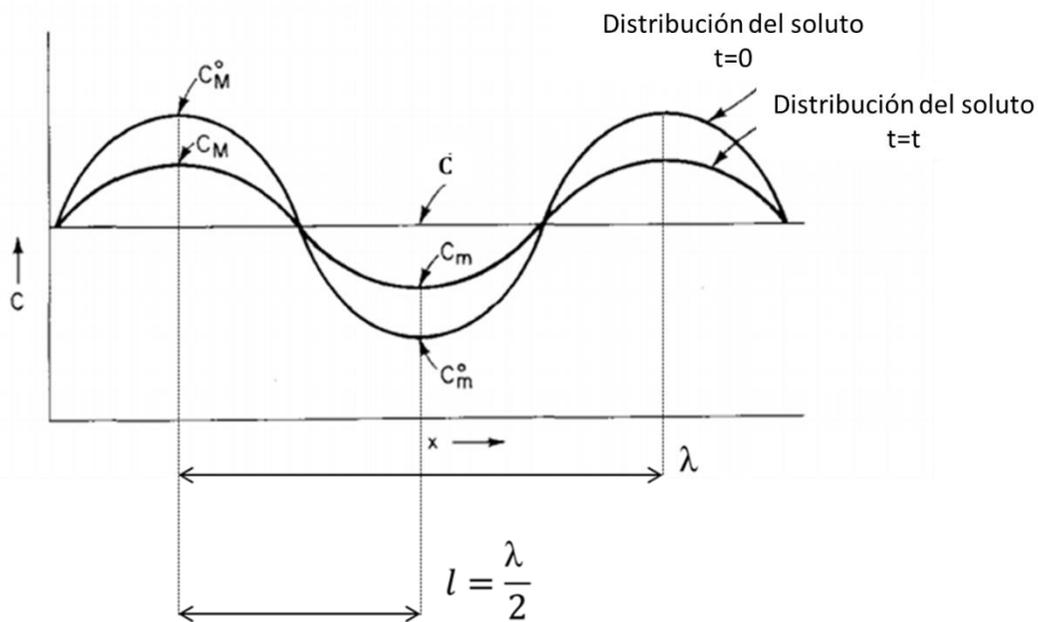


Figura 14. Distribución del soluto antes del tratamiento de homogenización [11].

Como ya se mencionó, el TH es un proceso difusivo el cual está regido por la segunda ley de Fick; en este caso, para una coordenada establecida como:

$$\frac{dx}{dt} = D \frac{d^2c}{dx^2} \dots (6)$$

Donde D es la constante de difusión; C es la concentración del soluto y x es la posición. Una vez descrita la concentración en función de la posición en la Ecuación 5, se introduce en la segunda ley de Fick y resolviendo la ecuación diferencial parcial se obtiene una expresión que describe la composición del elemento aleante durante el tratamiento de homogenización en función de la Ecuación 7 y es idéntica a la Ecuación 5 cuando $t=0$.

$$C = \bar{C} + \left(\frac{C_M^0 - C_m^0}{2} \right) \sin\left(\frac{\pi x}{l}\right) e^{\left(-\frac{\pi^2 D}{l^2} t\right)} \dots (7)$$

El efecto de la homogenización se verá reflejada en la reducción de la amplitud de la onda sinusoidal, las cuales se determinan A_0 , para $t=0$ y A para $t=t$, como se presentan a continuación:

$$A_0 = \left(\frac{C_M^0 - C_m^0}{2} \right) \sin\left(\frac{\pi x}{l}\right) e^{\left(-\frac{\pi^2 D}{l^2} 0\right)} \dots (8)$$

$$A = \left(\frac{C_M^0 - C_m^0}{2} \right) \sin\left(\frac{\pi x}{l}\right) e^{\left(-\frac{\pi^2 D}{l^2} t\right)} \dots (9)$$

La amplitud, A , puede ser escrita en términos de C_M y C_m , Ecuación 10. Igualando 9 y 10, se obtiene una ecuación que expresa la reducción de la amplitud, en función del tiempo (Ecuación 11).

$$A = \left(\frac{C_M^0 - C_m^0}{2} \right) \sin\left(\frac{\pi x}{l}\right) \dots (10)$$

$$\frac{C_M - C_m}{C_M^0 - C_m^0} = e^{\left(-\frac{\pi^2 D}{l^2} t\right)} \dots (11)$$

El término $\frac{C_M - C_m}{C_M^0 - C_m^0}$ es conocido como Segregación residual, S_R , el cual indica la fracción en la que se ha reducido la segregación total (Ecuación 12), por lo que toma valores de 0 a 1. En muchos casos se utilizan datos experimentales para con ellos evaluar la eficacia del tratamiento de homogenización.

Considerando que la homogenización es la reducción de esta segregación residual, se puede definir como se muestra en la Ecuación 13, en la que la homogenización queda en términos de D, l y t .

Para el diseño de tratamientos de homogenización, se parte de un material conocido con D y l determinados, al cual se le quiere dar un grado de homogenización determinado, por lo que es útil determinar el tiempo necesario para efectuar el tratamiento deseado a una temperatura dada; al despejar t de la Ecuación 13 se llega a la expresión que lo determina.

$$S_R = \frac{C_M - C_m}{C_M^0 - C_m^0} \dots (12)$$

$$f_h = \left(1 - \frac{C_M - C_m}{C_M^0 - C_m^0}\right) = 1 - e^{\left(-\frac{\pi^2 D}{l^2} t\right)} \dots (13)$$

$$t_{f_h} = \ln(f_h) \frac{l^2}{\pi^2 D} \dots (14)$$

2.4.1 Índice de microsegregación en función de las condiciones de homogenización.

Es necesario definir un término que represente una medida de la segregación; el índice de microsegregación, es la proporción entre la concentración más alta, C_M , y la más baja, C_m , dentro de la dendrita. El índice de microsegregación está en función de k , siendo que a valores altos de k y I_{MS} aumenta, y para las condiciones del tratamiento de homogenización:

$$I_{MS} = \frac{1}{1 - \left[1 - \frac{k \left(1 - \frac{2}{\pi} e^{-\frac{\pi^2 D}{\lambda^2} t} \right)}{1 - \frac{2k}{\pi} e^{-\frac{\pi^2 D}{\lambda^2} t}} \right] e^{-\frac{\pi^2 D}{\lambda^2} t}} = \frac{C_M}{C_m} \dots (15)$$

Se considera un material homogéneo cuando $I_{MS}=1$, y un material con segregación si $I_{MS}>1$, [11].

2.5 Aleaciones Cobre-Plata.

El Cobre y la Plata son elementos del mismo grupo en la tabla periódica por lo que comparten muchas propiedades, ambos se distinguen por ser buenos conductores y tener la capacidad de presentar superplasticidad, por lo que la fabricación de aleaciones binarias de estos elementos ha despertado gran interés [12].

La metalurgia ha tenido un papel importante en el ámbito cultural y política para el desarrollo de civilizaciones en todo el mundo. Particularmente, las aleaciones Cu-Ag tuvieron gran impacto en la historia (zona andina del sur de América y el este de México) debido tanto a sus propiedades mecánicas como a su alta maleabilidad, ya que facilitaron la producción de objetos de formas variadas que presentaban acabados brillantes y llamativos.

Hoy en día la investigación en estas aleaciones ha llevado a la identificación de muchas propiedades como sus buenas propiedades ópticas, buena conductividad eléctrica y las propiedades mecánicas que ofrecen. Se han ampliado tanto sus aplicaciones que no solo se les puede encontrar en ámbitos como joyería y elaboración de monedas sino incluso como una nueva alternativa en microcircuitos electrónicos e imanes de alto campo [13].

2.5.1 Sistema Cu-Ag.

El sistema Cu-Ag es un típico ejemplo de sistema eutéctico, de acuerdo con el diagrama de fases presentado en ASM Handbook volumen 3 (Figura 15). Cuenta con 2 soluciones sólidas: la solución sólida de Cu en Ag (Ag) y la solución sólida de Ag en Cu (Cu). La solución sólida (Ag) tiene un límite de solubilidad a 8.8%Cu, mientras que la solución sólida (Cu) se satura en una composición correspondiente a 92% Cu, es decir, 8%Ag. La transformación eutéctica sucede a 71.9% Ag y a una temperatura de 779.1°C.

En un sistema hipoeutéctico, es decir, con composiciones entre 8% Ag y <71.9% Ag, la microestructura de las aleaciones estará formada por la solución sólida (Cu) proeutéctica y el microconstituyente eutéctico, constituido por las soluciones sólidas (Cu) y (Ag), producto de la transformación eutéctica. Las cantidades y proporciones de estos dependen directamente de la composición química, mientras que su morfología y distribución serán consecuencia de las condiciones de solidificación, deformaciones previas y tratamientos térmicos. La Figura 16 muestra la microestructura de una aleación, en la cual se señalan ejemplos de los microconstituyentes mencionados, con una

predominante presencia de (Cu), que se presenta en forma de dendritas, y el microconstituyente dispersado uniformemente en los espacios interdendríticos.

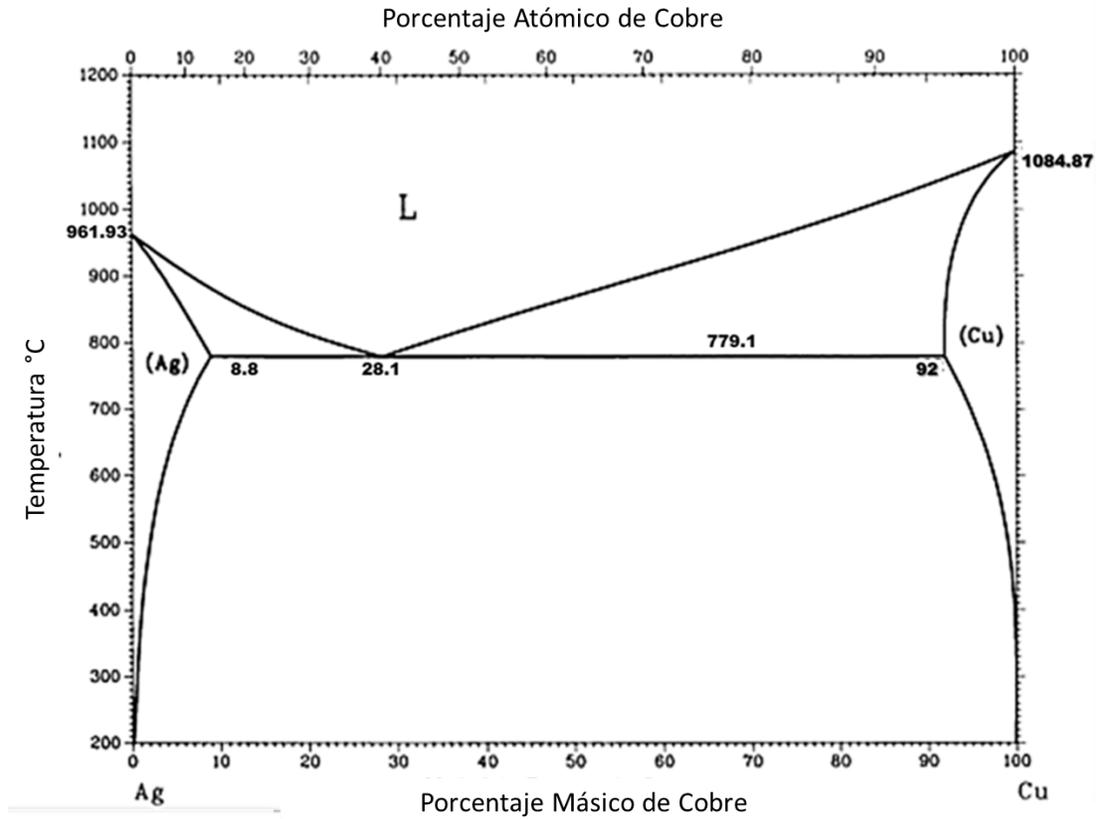


Figura 15. Diagrama de Fases Ag-Cu [40].

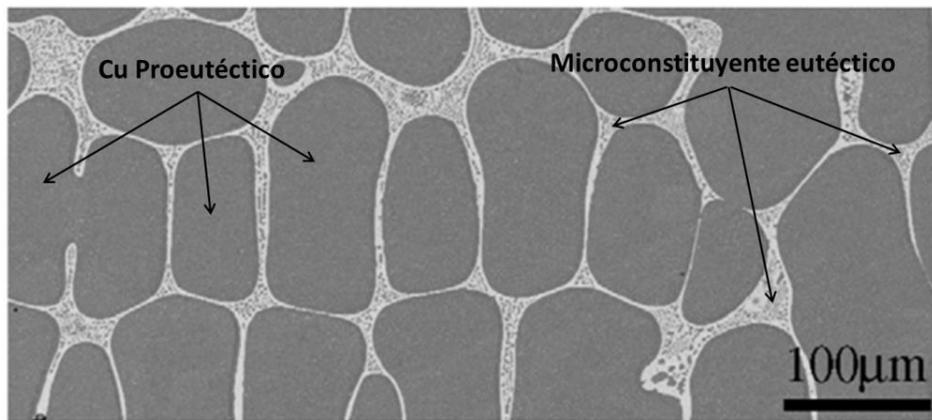


Figura 16. Microestructura de una aleación hipoeutéctica Cu-16Ag [6].

2.5.2 Propiedades de las aleaciones Cu-Ag.

Como se mencionó anteriormente las aleaciones Cu-Ag se caracterizan por sus buenas propiedades conductoras, su maleabilidad y la combinación de tonalidades que pueden presentar, y que pueden variar por distintas condiciones del material.

Se ha reportado en distintas literaturas que la mayoría de las propiedades mecánicas recaen principalmente en parámetros como el espaciamiento dendrítico secundario (SDAS) de las fases proeutécticas y los porcentajes volumétricos en los que se presentan en la microestructura, mientras que la conductividad se ve afectada por la saturación en las soluciones sólidas. La Figura 17 esquematiza el comportamiento de algunas propiedades en función de la concentración. De manera general se aprecia que las propiedades mecánicas aumentan a medida que se incrementa la composición del soluto en las soluciones sólidas y las conductividades disminuyen en los mismos intervalos, mientras que en el rango intermedio, en composiciones donde hay presencia de microconstituyente eutéctico, las propiedades permanecen constantes [14].

A diferencia de las propiedades mecánicas y conductividades, el color de las aleaciones tiene variaciones en todas las combinaciones de composición de Cu y Ag, como se ilustra en la parte inferior de la figura, así que contrariamente a lo que se podría pensar, las aleaciones que comparten propiedades mecánicas no son utilizadas indistintamente, debido a que presentan coloraciones distintas y su tonalidad es determinante en la selección de una aleación, puesto que es una propiedad muy valorada principalmente en aplicaciones decorativas.

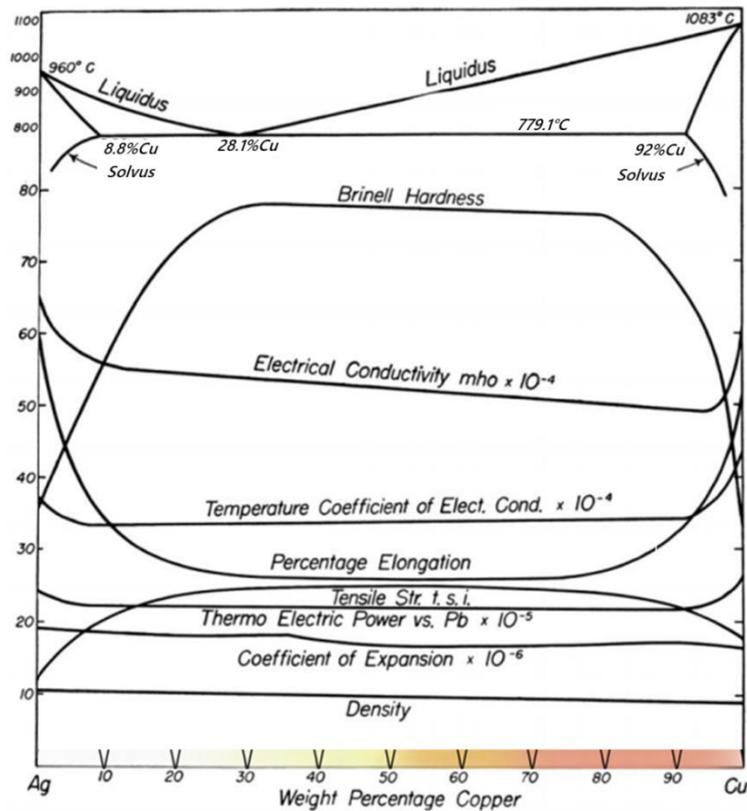


Figura 17. Diagrama de propiedades de las aleaciones Cu-Ag en función de la composición [13].

2.5.3 Enriquecimiento superficial de Plata.

Se denomina enriquecimiento superficial de plata cuando en una aleación de plata, particularmente en aleaciones de metales preciosos, la composición de su superficie es considerablemente mayor que en el seno de la pieza. El fenómeno se debe a causas como la segregación de los componentes durante la solidificación, procesos de corrosión o tratamientos térmicos y/o químicos.

En el caso de un fenómeno térmico se debe a que el cobre de la superficie se oxida debido a la alta temperatura, dejando una capa superficial pobre en cobre y rica en plata. En aleaciones Cu-Ag con composición en el rango eutéctico, es factible que ocurra el enriquecimiento superficial y que se manifieste a manera de una capa de microconstituyente eutéctico además de la capa de óxido mencionada, como se ejemplifica en la Figura 16. Además del cambio químico la superficie sufre modificaciones en propiedades y en color, lo cual puede ser perjudicial en algunas aplicaciones [16].

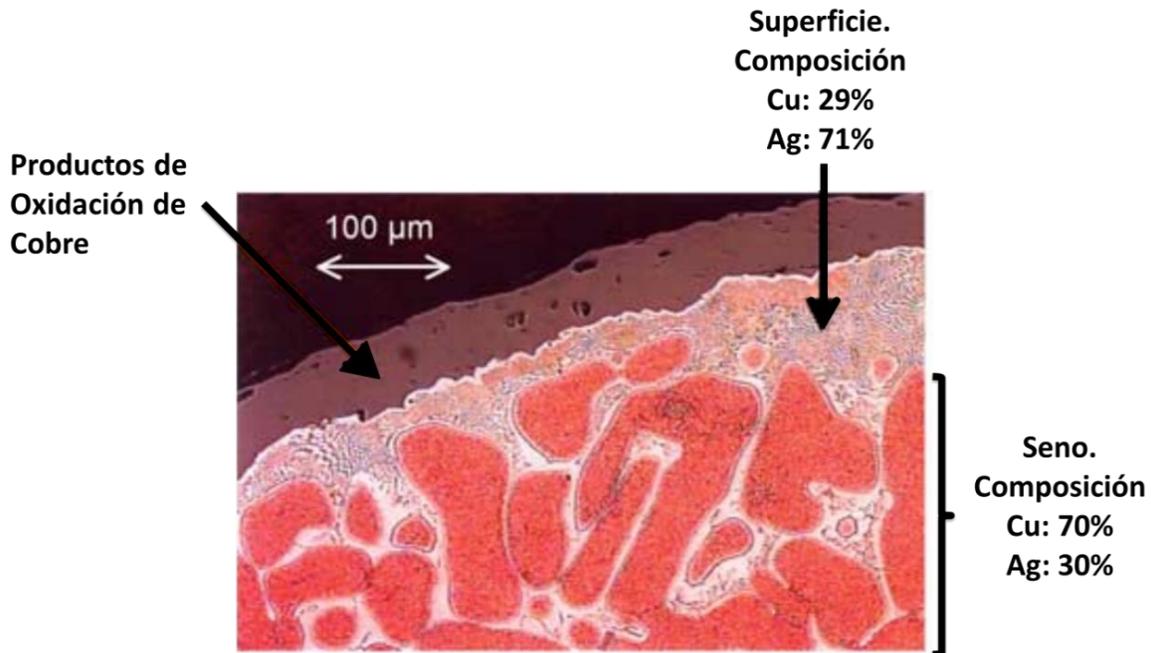


Figura 18. Enriquecimiento superficial de Plata en una aleación Cu-Ag, con una composición promedio de 30%Ag. Se señala la composición en la superficie en contraste con la del seno del material [16].

2.6 Caracterización estructural, química y mecánica.

El desarrollo de materiales, particularmente metálicos, ha creado la necesidad de caracterizar de una manera precisa las peculiaridades de su estructura y composición química que repercuten en sus propiedades, uso y fabricación del material. Debido a esto, es imprescindible usar técnicas adecuadas para la identificación de la característica que se desea estudiar y para facilitararlo es necesario comprender e identificar los distintos niveles en la estructura de los materiales metálicos, la Tabla 3 muestra de manera detallada la clasificación de los niveles estructurales y su relación en cuanto a magnificaciones, las características que se aprecian en cada nivel y las técnicas que comúnmente se utilizan para el estudio [17].

En esta sección se describirán las técnicas más relevantes aplicadas para la caracterización de materiales metálicos estructural, química y mecánicamente.

Tabla 3. Relación de nivel estructural con sus técnicas de análisis [17].

Escala	Macroestructura	Mesoestructura	Microestructura	Nanoestructura
Magnificación	X1	X10 ²	X10 ⁴	X10 ⁶
Características detectables	<ul style="list-style-type: none"> Defectos de producción Porosidad, fracturas e inclusiones 	<ul style="list-style-type: none"> Tamaño de grano Morfología de fases y microconstituyentes 	<ul style="list-style-type: none"> Dislocaciones Interfaces entre fases y microconstituyentes 	<ul style="list-style-type: none"> Estructura cristalina Defectos puntuales
Técnicas	<ul style="list-style-type: none"> Inspección visual Radiografía (R-X) Inspección ultrasónica 	<ul style="list-style-type: none"> Microscopía óptica Microscopía electrónica de barrido 	<ul style="list-style-type: none"> Microscopía electrónica de barrido Microscopía electrónica de transmisión Microscopía de fuerza atómica 	<ul style="list-style-type: none"> Difracción de R-X Microscopía efecto túnel Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución

2.6.1 Microscopía óptica

La microscopía óptica es una de las técnicas más básicas y a partir de la cual se hacen las primeras evaluaciones sobre la macro y microestructura de los materiales, como bordes de grano, distribución y tamaño de fases e incluso evidencia de deformaciones mecánicas, la identificación de estas características es de suma importancia, debido a que en gran parte son determinantes en las propiedades mecánicas del material [18,19].

El principio de la microscopía óptica consiste en la interacción de la luz visible con la muestra, en el caso de los materiales metálicos la luz es reflejada. El mecanismo del microscopio consiste en un haz de luz que es reflejado por un reflector hacia la muestra a través de la lente objetivo, la luz que incide es reflejada por la superficie de la muestra y ésta se amplifica al pasar por el sistema de lentes hacia el ocular, para llevar una imagen hacia el detector; el mecanismo descrito se ilustra en la Figura 19.

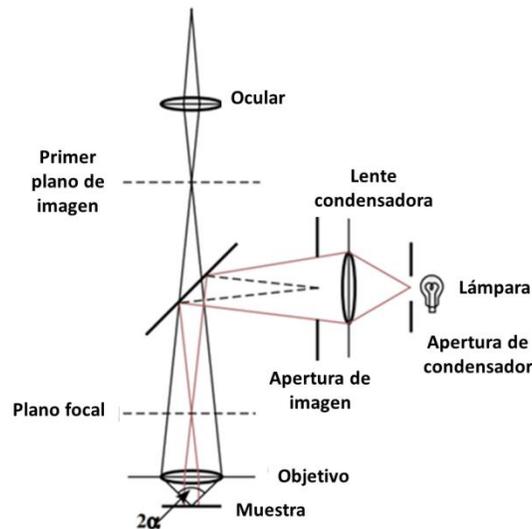


Figura 19. Esquema del funcionamiento básico de un microscopio óptico de platina invertida [52].

2.6.1.1 Análisis Macroestructural.

La caracterización macroestructural consiste en detallar las heterogeneidades morfológicas de gran escala, que como ya se mencionó, son provenientes de los procesos de fabricación. Para la apreciación de las características macroestructurales se emplean microscopios de baja potencia. Mediante ésta técnica se puede examinar principalmente las estructuras de piezas de colada, tamaño, distribución y forma de granos, distribución de inclusiones de gran tamaño, defectos de la fabricación tales como poros y fracturas grandes, con lo cual se puede hacer inferencias sobre el proceso de fabricación del material, su calidad y su comportamiento mecánico.

Al observar la macroestructura de una pieza, lo primero que sale a la vista es la forma y tamaño de sus granos, siendo el principal indicador del método de fabricación y de la pureza del material. También se puede apreciar el uso de agentes refinadores de grano y la eficacia del mismo; estas diferencias pueden apreciarse claramente en la Figura 20.

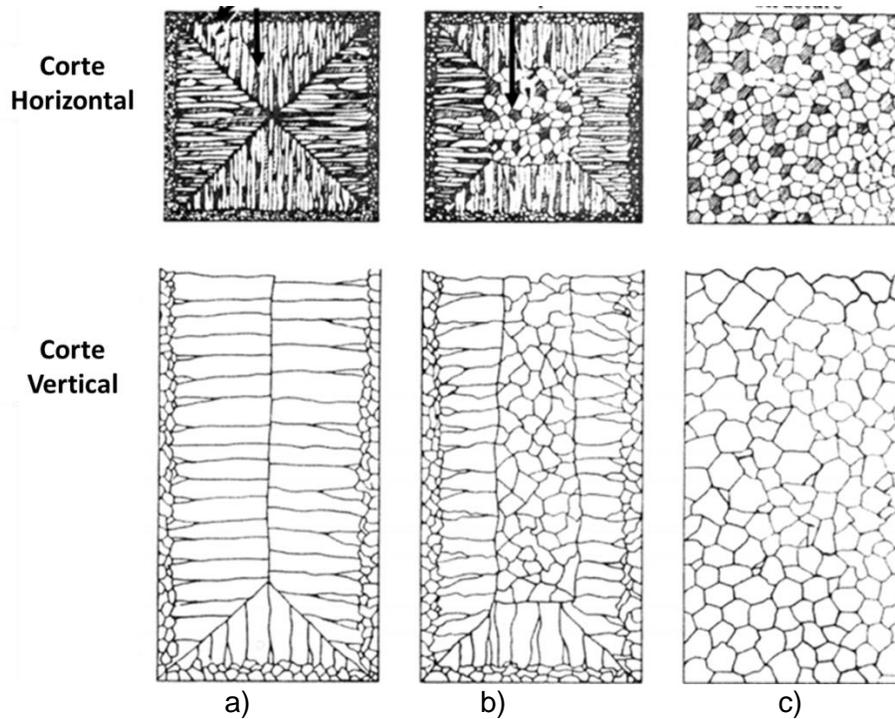


Figura 20. Macroestructuras típicas provenientes de colada. a) materiales puros o con bajo contenido de elementos alantes; b) aleaciones binarias; c) Aleaciones y materiales de alta pureza con adición de agentes refinadores [53].

2.6.1.1.1 Determinación de tamaño de grano

Dada la importancia del tamaño de los granos, su determinación se realiza mediante procedimientos estandarizados por la norma ASTM E112, la elección de uno de estos métodos dependerá de la naturaleza del material, o bien, pueden combinarse para obtener mediciones más precisas.

- Método de la comparación: En este método no se hace una medida directa, sino que se realiza una comparación de los granos de la estructura con una serie de patrones que pueden ser imágenes impresas. Se emplea un retículo en el ocular del microscopio, en el que los patrones están asociados a un tamaño de grano (Figura 21.a)
- Método planimétrico: En éste método se realiza el conteo de granos presentes en un área conocida y el número de granos por unidad de área, valor asociado a un tamaño de grano. (Figura 21.b)
- Método de intersección: En este método se realiza el conteo del número de granos que son interceptados por una línea de longitud conocida. (Figura 21.c)

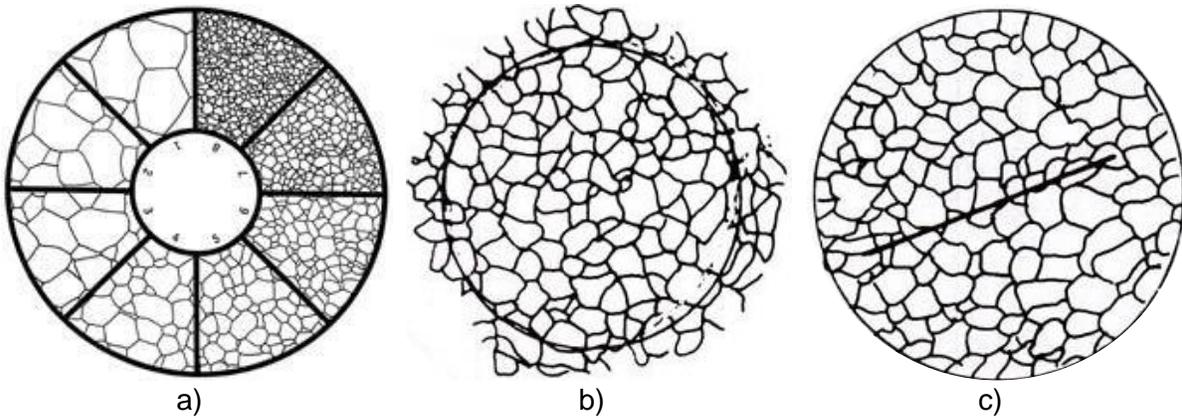


Figura 21. Herramientas para la evaluación de tamaño de grano. a) Retículo ocular para el método de comparación; b) Método planimétrico; c) Método de la intersección [54].

2.6.1.1.2 Análisis Microestructural.

Cuando se analiza la microestructura de una aleación se identifican varios caracteres de forma cualitativa y semicuantitativa, tales como bordes de grano, dendritas, microconstituyente eutéctico, precipitados, efectos de deformación como líneas de deslizamiento y maclas, cuyo tamaño, distribución y cantidad son determinantes para caracterizar el material.

Los elementos de la microestructura dependen directamente de la composición química, del método de fabricación y del historial térmico, así que al analizar la microestructura de una aleación se pueden determinar indicios de los aspectos antes mencionados, como se ejemplifica en la Figura 22.

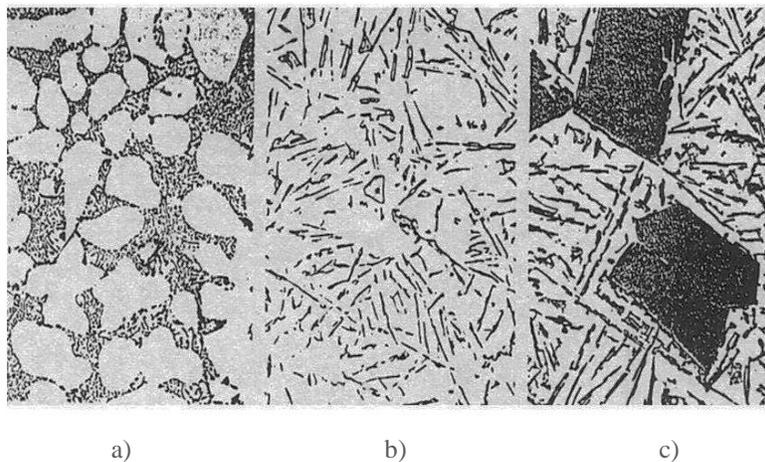


Figura 22. Estructuras de aleaciones binarias Al-Si en distintas composiciones. a) Hipoeutéctica, Al-9Si; b) Eutéctica, Al-12Si; c) Hipereutéctica, Al-17Si [55].

2.6.1.1.3 Determinación del espaciamiento dendrítico secundario, (Secondary Dendritic Arms Spacing, SDAS).

Comúnmente la microestructura de solidificación que se presenta en las aleaciones es la estructura dendrítica, el tamaño de las dendritas y principalmente el espacio entre sus brazos secundarios, es decir, el SDAS el cual depende directamente de las condiciones de enfriamiento durante su solidificación. Su magnitud se correlaciona a su vez con las propiedades mecánicas del material, razón por la cual es uno de los parámetros más relevantes de la microestructura, por lo que su cuantificación es de suma importancia. La forma más directa de medir el SDAS se muestra en la Figura 23.a; para obtener un valor más representativo se realiza una cuantificación media de la distancia entre varios brazos secundarios provenientes de un mismo brazo principal, como se muestra en la Figura 23.b mediante la Ecuación 16:

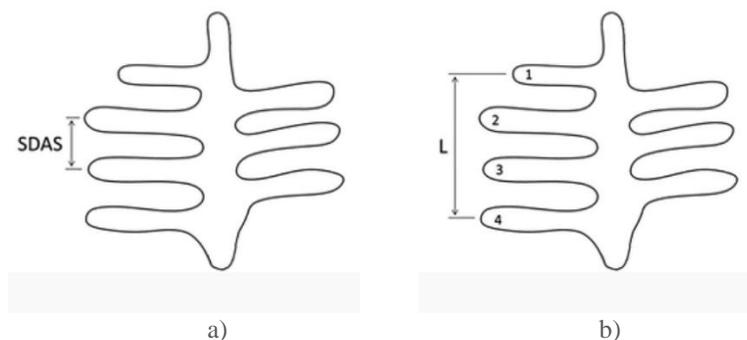


Figura 23. Segmento para determinación de SDAS. a) Distancia entre dos brazos; b) Segmento abarcando varios brazos [20].

$$SDAS = \frac{L}{N-1} \dots (16)$$

Donde L es la longitud de un segmento paralelo al brazo primario que va del centro a centro de los brazos secundarios y N es el número de brazos secundarios que se consideran dentro del segmento [20].

2.6.2 Microscopía electrónica.

Mucha información de la estructura de los materiales se encuentra en dimensiones muy por debajo de la micra, y para poder estudiarlos y caracterizarlos es necesaria una resolución mayor a la que ofrece la microscopía óptica. La resolución de un microscopio se define por la longitud de onda con la que se incide a la muestra; en un microscopio óptico, la resolución está limitada por la longitud de onda de la luz visible. Sin embargo, en los microscopios electrónicos el haz con el que se incide a la muestra es un haz de electrones cuya resolución puede ser del orden nanométrico.

Existen dos tipos de técnicas de microscopía electrónica: Microscopía Electrónica de Barrido, (Scanning Electron Microscopy, SEM) y la Microscopía Electrónica de Transmisión (Transmission Electron Microscopy, TEM). Las diferencias de su funcionamiento determinan el tipo de información que brindan, de manera general, el SEM se utiliza principalmente para examinar superficies, mientras que el TEM se aplica para examinar la estructura interna del material [21].

2.6.2.1 Microscopía electrónica de barrido (SEM) [22-24].

El microscopio electrónico de barrido, es uno de los instrumentos más utilizados y versátiles para el análisis de estructura morfológica y distribución química que caracterizan una muestra.

Su alta capacidad se debe a que la información que se obtiene de la muestra en estudio son electrones y ondas electromagnéticas de la misma, resultado de la interacción con el haz de electrones generado por el microscopio.

El mecanismo básico del microscopio electrónico de barrido consiste en un haz que pasa a través de las lentes condensadoras y de objetivo, y es barrido a lo largo de la muestra por las bobinas de barrido; la información que se extrae de la muestra o señales son procesadas por detectores, Figura 24. Dado que el haz penetra a una cierta distancia por debajo de la superficie, la información que se obtiene corresponde a un volumen en el cual el haz interactúa con los átomos de la muestra (volumen de interacción), cuya forma y volumen total son determinados por condiciones del microscopio y de la muestra.

En éste volumen de interacción, los electrones del haz interactúan con los electrones de la muestra, los que como respuesta pueden proyectarse o dar en respuesta varias señales las cuales dan información de varias regiones del volumen analizado, como se ilustra en la Figura 25.

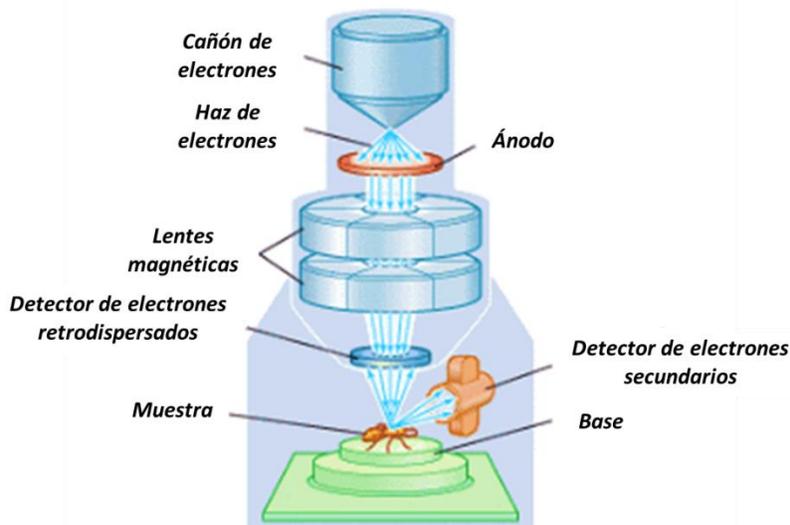


Figura 24. Esquema básico del Microscopio Electrónico de Barrido [56].

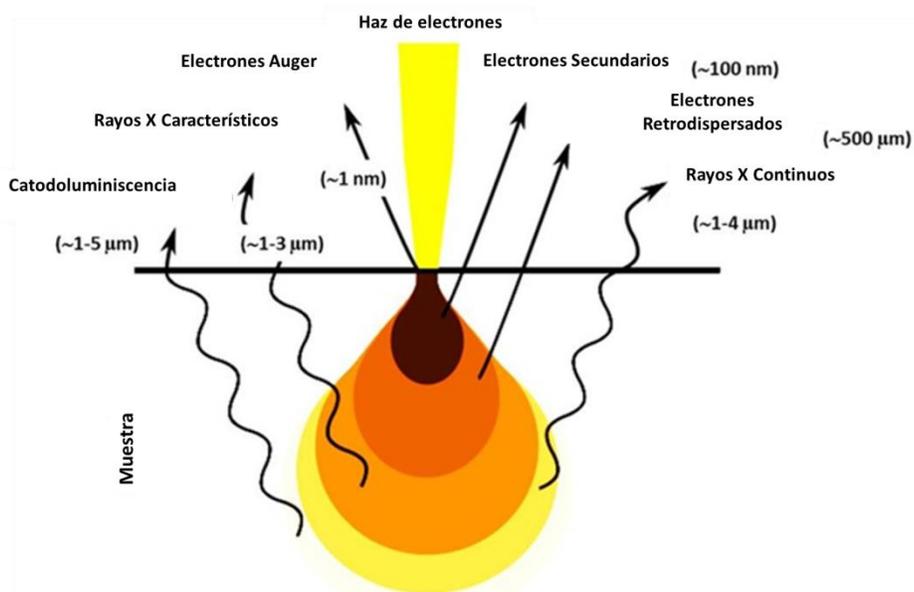


Figura 25. Interacción del haz de electrones con la superficie de la muestra [57].

Las señales emitidas son captadas por receptores específicos que están localizados en distintas zonas dentro de la cámara del microscopio, son procesadas y posteriormente se interpretan. Cada una de estas señales es de distinta naturaleza y la información que se obtiene a partir de ellas es distinta:

- **Catodoluminiscencia.** Sucede cuando un haz de electrones incidente, al impactar en la muestra provoca la emisión de fotones que pueden tener longitudes de onda dentro del espectro de luz visible.
- **Rayos X característicos.** Es radiación emitida por las transiciones de electrones en los niveles más bajos de energía, la energía de radiación es característica de cada elemento, por lo que la señal es empleada para conocer la composición de la muestra.
- **Electrones de Auger.** Sucede cuando un electrón secundario, al salir de su orbital, deja un espacio que debe ser llenado, un electrón de una capa más externa llena dicho hueco, al mismo tiempo que libera el exceso de energía para bajar de nivel energético, la energía emitida se transmite a un electrón de la capa externa y éste es emitido, conocido como electrón Auger. Esta señal se utiliza para analizar la topografía de la superficie.
- **Electrones secundarios.** Son producidos cuando un electrón del haz pasa cerca del núcleo de un átomo, y da energía suficiente a un electrón de la capa interna (k) para salir de la muestra y ser detectado. Esta señal se utiliza para analizar la topografía de la superficie de la muestra.
- **Electrones retrodispersados.** Tiene lugar cuando un electrón del haz choca con el núcleo de un átomo siendo repelido de la muestra, la intensidad del efecto se relaciona proporcionalmente con el peso atómico, por lo que estas señales se pueden utilizar para hacer un análisis químico en la superficie de la muestra.
- **Rayos X continuos.** Son consecuencia de la desaceleración de los electrones del haz cuando están cerca de un núcleo, emitiéndose continuamente; es proporcional a la energía de los electrones del haz.

Las muestras que se analicen en microscopio electrónico de barrido deben cumplir con características demandadas por el microscopio. La muestra a analizar debe ser resistente a las condiciones de alto vacío y tener buena conductividad eléctrica (claramente las muestras metálicas cumplen con estas condiciones), lo que hace que su análisis mediante ésta técnica sea ampliamente usado.

2.6.2.1.1 Imágenes mediante SEM

Las imágenes que se obtienen mediante microscopía electrónica de barrido brindan información más detallada que la microscopía óptica; sin embargo como ya se mencionó, la incidencia del haz de electrones en la muestra genera como respuesta varias señales,

de las cuales los electrones secundarios y los electrones retrodispersados son los que se emplean para la formación de imágenes. Como se muestra en la Figura 26, las micrografías que se obtienen mediante éstas señales tienen claras diferencias en los contrastes, y de cierta manera dan distinta información, por lo que para poder interpretarlas de manera correcta es indispensable entender los principios que originan estas diferencias.

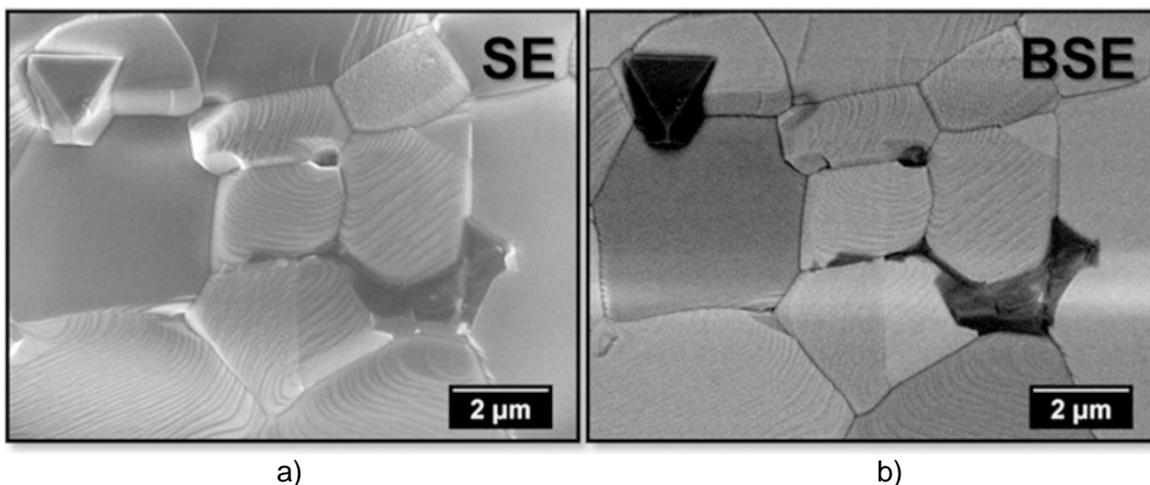


Figura 26. Imágenes obtenidas con microscopía electrónica de barrido de los precipitados en el borde de grano de una muestra de SnMnNb0.05 , mediante a) Electrones Secundarios y b) Electrones Retrodispersados [58].

- **Imágenes con Electrones Secundarios**

Al hacer incidir el haz de electrones sobre la muestra, electrones secundarios son emitidos debida a la emisión de los electrones de valencia provenientes de los átomos que constituyen la muestra. Al ser muy baja la energía de los electrones secundarios solamente se obtiene señal de los que son generados en la superficie y de una pequeña zona contigua a la superficie de la muestra. Los contrastes que se observan en una micrografía mediante éstas señales están directamente relacionados con la topografía de la muestra, debido a los electrones secundarios generados en zonas más altas y expuestas tienen mayor probabilidad de salir de la superficie y ser detectados que los electrones provenientes de zonas bajas o profundas, este efecto es conocido como efecto Edge (Figura 27), dando como resultado que en la micrografía las zonas altas luzcan más brillantes que las de menor altura. Por lo anterior, es justo decir que una imagen obtenida mediante la interpretación de señales de electrones secundarios tiene contrastes de luz y sombra similares a las que se obtienen mediante microscopía óptica.

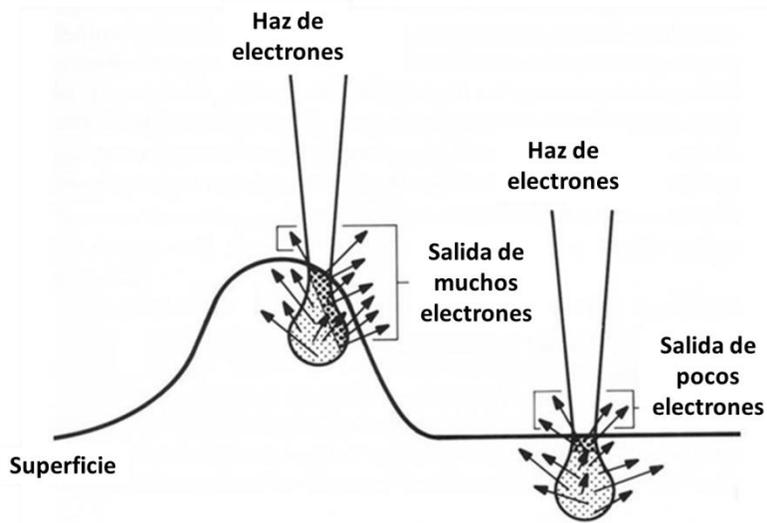


Figura 27. Interacción del haz y señales en zonas altas y bajas de la superficie [59]

- **Imágenes con Electrones Retrodispersados**

Los electrones retrodispersados son de mayor energía que los electrones secundarios, dan información de zonas relativamente más profundas, sin embargo, hay mucha relación entre la emisión de electrones retrodispersados con el número atómico, por lo que los contrastes son indicadores de variaciones de composición en el área analizada. Las zonas con elementos de mayor peso atómico generan mayor cantidad de electrones retrodispersados, como resultado, se ven más brillantes que las zonas con elementos de menor peso atómico. Adicionalmente mediante la detección de electrones es sensible a las irregularidades de la superficie, teniendo variaciones en la intensidad debido a los cambios de ángulos en la superficie.

2.6.2.1.2 Análisis químico.

Como ya se mencionó, una de las señales que se extrae de la muestra son Rayos X, con estos debido a su naturaleza, es posible identificar los elementos presentes en la superficie de la muestra, en un punto, segmento o área específica:

- **Análisis puntual (Point/ multipoint Analysis).**

Se analizan puntos específicos de la superficie de la muestra que son de interés. El espectro de cada punto se evalúa por separado mediante el cual se determina la distribución promedio de elementos en el punto seleccionado (Figura 28).

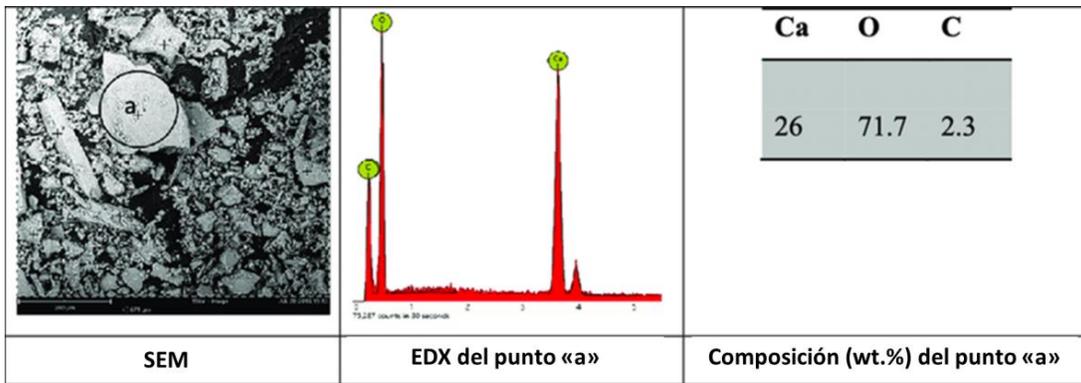


Figura 28. Análisis puntual mediante MEB [60].

- **Análisis lineal (Line Scan)**

El haz de electrones realiza un escaneo sobre una línea recta continua de interés en la muestra, de ésta manera, se adquieren espectros de rayos X del segmento analizado, con los que se construye el perfil de concentración del material (Figura 29).

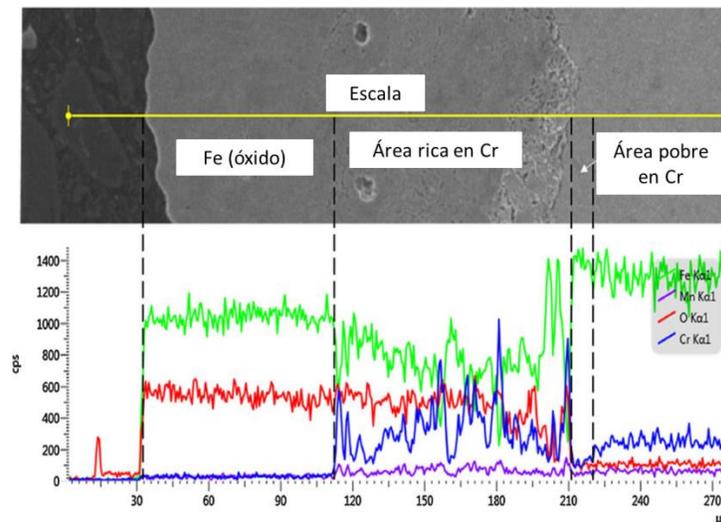


Figura 29. Análisis Lineal mediante MEB [61].

- **Mapeo**

En el microanálisis se hace un análisis punto a punto cuando el haz de electrones incide sobre un punto de la muestra donde esté presente un elemento en específico, se registrará con una intensidad proporcional a la concentración, para distinguirse del resto de los elementos se registra con un color en particular, al final del barrido se obtendrá la distribución de los elementos en el área analizada, la cual puede presentarse de manera individual o en una imagen multicolor (Figura 30).

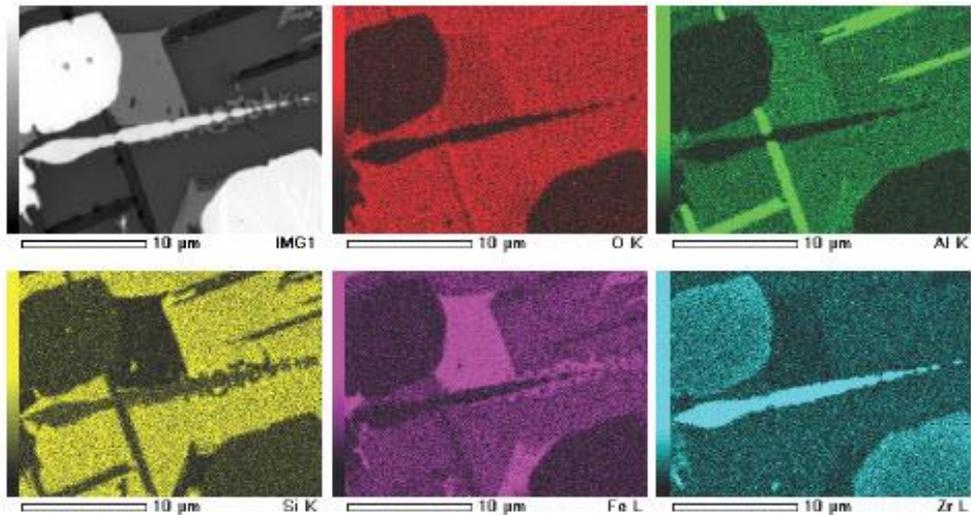


Figura 30. Mapeo de elementos para O, Al, Si, Fe y Zr usando EDS en SEM [62].

2.6.2.2 Microscopía electrónica de transmisión

La microscopía electrónica de transmisión es una técnica que se emplea para caracterizar la estructura interna de las muestras, así como de aspectos nanoestructurales como precipitados, fibras, etc.

El funcionamiento básico del TEM consiste en que un haz de electrones incide a la muestra a través de un arreglo de lentes, algunos de los electrones atraviesan la muestra y otros son dispersados, los electrones que atraviesan pasan por otro juego de lente y son capturados por un detector en una pantalla fluorescente (Figura 31).

Debido a que la información se extrae de los electrones que atraviesan la muestra, el grosor de ésta es un factor determinante para una buena lectura, por lo que es necesario que sea muy delgada, implicando una preparación meticulosa [24-26].

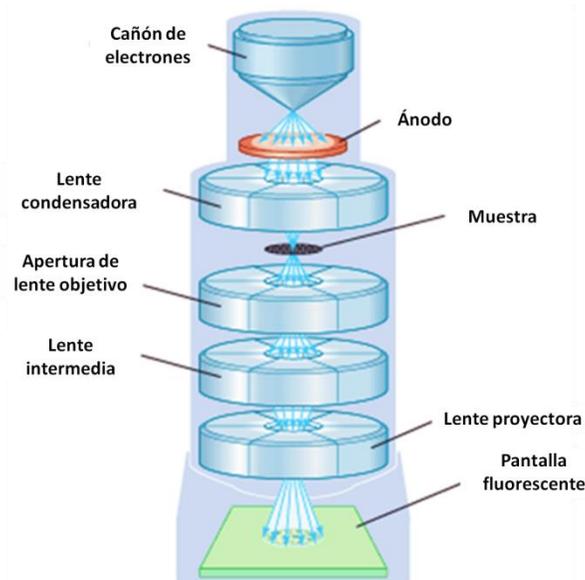


Figura 31. Esquema básico del Microscopio Electrónico de Transmisión [56].

2.6.2.2.1 Imágenes mediante TEM.

La formación de imágenes básicamente sucede cuando el haz de electrones atraviesa por la muestra generando ondas electromagnéticas algunas difractadas y otras no difractadas y son dirigidas y recopiladas en la pantalla fluorescente de manera que la imagen se forma a partir de las ondas u electrones que logran atravesar la muestra.

Existen varias técnicas para obtener imágenes mediante TEM, pero la selección de una o algunas de ellas depende de la información que se desea extraer y de las condiciones de la muestra. Se describen a continuación las características de las más comunes:

- **Campo claro (Bright Field, BF).** La imagen se forma a partir de los electrones que atraviesan la muestra.
- **Difracción de electrones (Electron Diffraction).** Partiendo del principio de que los electrones dispersados cambian su dirección pero no su longitud de onda, los electrones son dispersados en ángulos específicos determinados por la estructura cristalina y orientación del material en estudio, estos electrones dispersados son enfocados para formar un patrón de difracción. Lo que se puede observar son patrones de puntos, si se trata de monocristales o patrones de anillos, y ambos sirven para determinar la estructura cristalina del material.

- **Microscopía electrónica de alta resolución (High Resolution TEM, HRTEM).** Es viable cuando las muestras son muy finas, alrededor de los 100nm, los electrones que interactúan con la red cristalina forman patrones de interferencia que se logran ver a altos aumentos y éstos corresponden con las posiciones de los átomos, con ésta información es posible determinar la estructura cristalina.
- **Barrido con microscopía electrónica de transmisión (Scanning Transmission Electron Microscopy, STEM).** En algunos casos los equipos de TEM están equipados con un sistema de barrido con el que se escanea la muestra, de manera que se pueden hacer barridos para hacer análisis químicos en puntos o áreas específicas de la muestra.
- **Campo oscuro de ángulo alto (High Angle Annular Dark Field, HAADF).** Las imágenes son formadas a partir de los electrones dispersados. Las imágenes que se obtienen muestran contrastes asociados a cambios locales del número atómico en la muestra (Contraste en Z), las zonas más brillantes corresponden a un mayor número atómico. Se emplea para analizar la distribución atómica.

Un claro ejemplo en el que se muestra las diferencias en imágenes e información que se puede obtener de los distintos métodos se encuentra en la Figura 32.

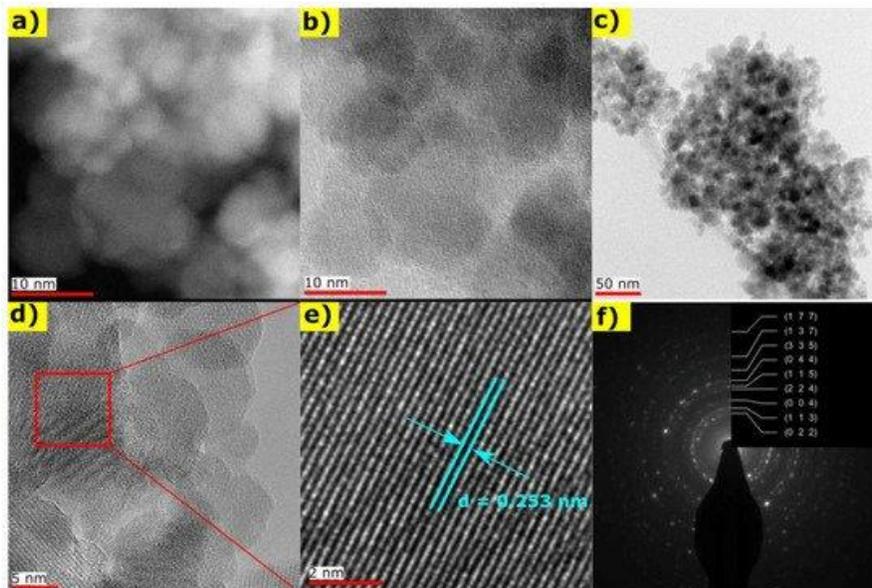


Figura 32. Imágenes de nanopartículas de Fe_3O_4 : a) HAADF STEM en modalidad BF; b) HAADF STEM en modalidad DF; c) Imagen en TEM de aglomeración de nanopartículas; d) HRTEM con espaciamiento reticular entre planos (311) identificados en el área delimitada en color rojo con e) su acercamiento marcado en azul; f) Patrón SAED con índices de Miller [63].

2.6.3 Análisis térmicos.

Los análisis térmicos son un grupo de técnicas con las que se estudian los cambios que sufren los materiales por efecto de la temperatura para determinar propiedades termofísicas. Las técnicas que se emplean para estudiar transformaciones de fase en ciencia de materiales y metalurgia, son el Análisis Térmico Diferencial (DTA) y la Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC), y consisten en el estudio del comportamiento de los materiales bajo condiciones controladas de calentamiento, enfriamiento y atmosféricas [27].

2.6.3.1 Análisis térmico diferencial (Differential Thermal Analysis, DTA).

Esta técnica consiste en medir la diferencia de temperatura entre la muestra y un material de referencia, cuando ambos son sometidos a las mismas condiciones de calentamiento haciendo mediciones de temperaturas a un rango determinado. La muestra y el material de referencia se colocan de manera simétrica dentro del horno y éstas son conectadas a un controlador diferencial de temperatura con el que se detectaran las diferencias, como se muestra en la Figura 33.a.

Como resultado se obtiene el historial térmico de la muestra y del material de referencia, a partir del cual se puede determinar la diferencia de temperatura entre el material de referencia y la muestra durante el tiempo, Figura 33.b Cuando ocurre un fenómeno endotérmico en la muestra, su temperatura, T_s , queda estática respecto a la temperatura de la referencia, T_r , que sigue en calentamiento constante, haciendo que la diferencia, ΔT , aumente en dirección negativa, mientras que cuando ocurre un fenómeno exotérmico, el fenómeno es inverso, a su vez, el rango de temperatura en el que suceden éstos fenómenos es fácilmente determinable a partir de la curva [28].

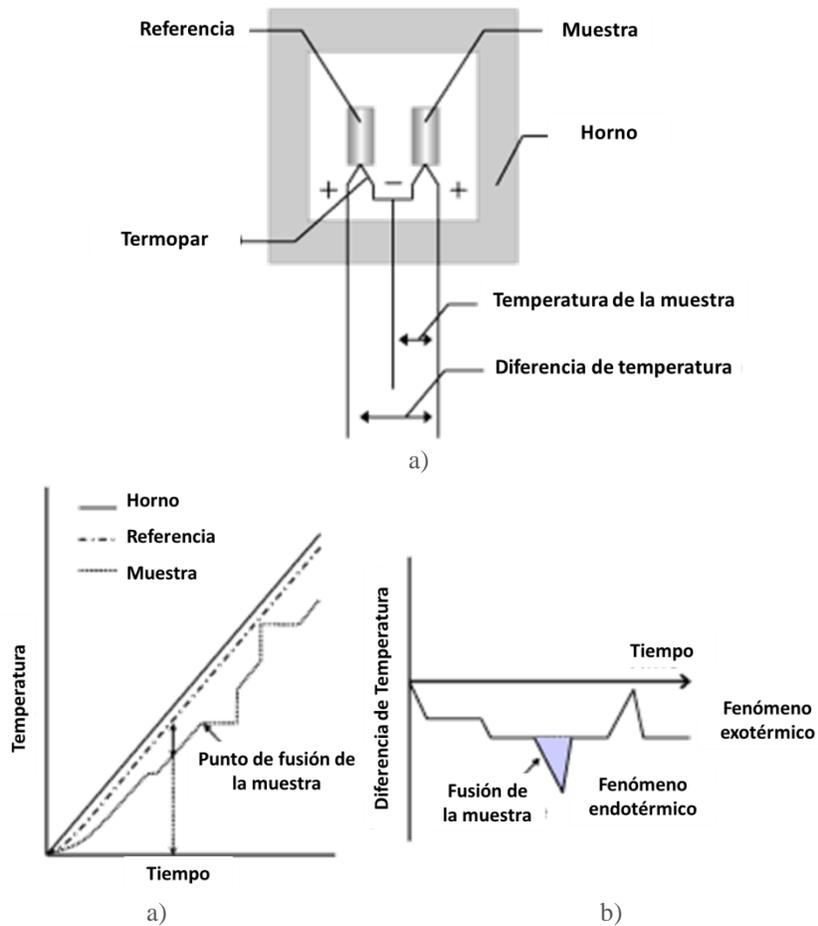


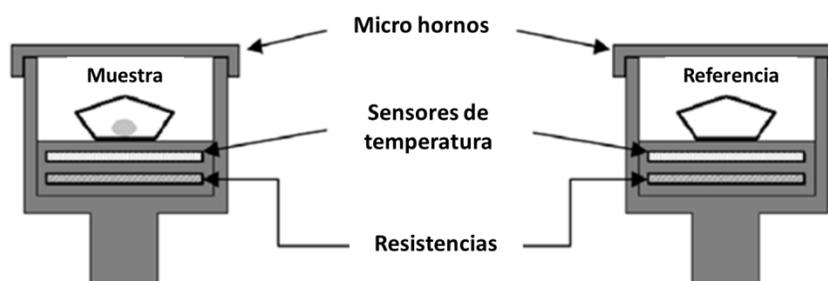
Figura 33. Análisis DTA. a) Colocación de muestras; b) Curva DTA Temperatura vs tiempo; c) Curva DTA ΔT vs tiempo [64].

2.6.3.2 Calorimetría diferencial de barrido (Differential Scanning Calorimetry, DSC).

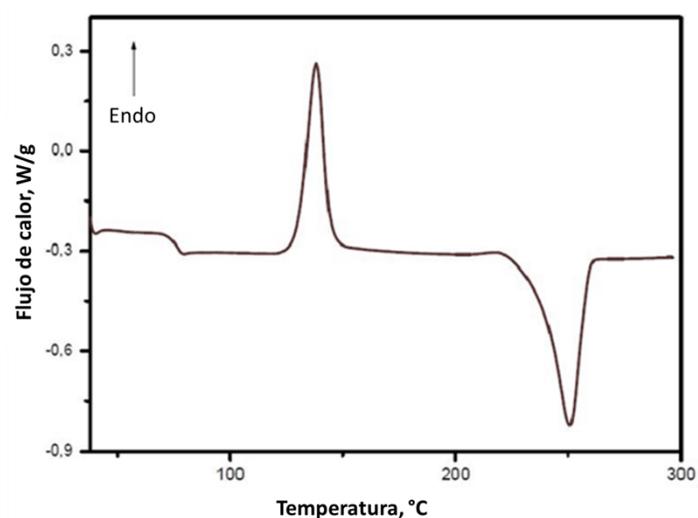
Mediante ésta técnica se mantiene a la muestra y a la referencia en la misma temperatura y lo que se mide es el flujo de calor requerido para mantener la igualdad de temperaturas. La muestra y el material de referencia se colocan por separado con sistemas de calentamiento independientes, como se muestra en la Figura 34.a.

Como resultado de ésta técnica se obtiene información sobre el flujo de calor en relación de la temperatura o el tiempo, como la que se muestra en la Figura 34.b. Cuando ocurre un fenómeno térmico en la muestra se manifiesta como una desviación de la línea base, si el fenómeno es endotérmico, aumenta la transferencia de calor hacia la muestra en comparación a la referencia, por lo que en la curva la desviación será positiva, y de manera opuesta cuando el proceso es exotérmico, y al igual que en las curvas DTA, el

rango de temperatura en el que los fenómenos térmicos tiene lugar es determinado a partir de las curvas.



a)



b)

Figura 34 Análisis DSC. a) Colocación de muestras. b) Curva DSC [28].

2.6.3.3 Determinación de composición química mediante análisis térmicos

Partiendo del hecho de que los fenómenos térmicos son detectables, las técnicas térmicas son muy usadas para la construcción y predicción de diagramas de fases principalmente de sistemas binarios, en los que las perturbaciones en la línea base de las curvas y la forma de las perturbaciones indica la naturaleza y número de transformaciones, así como la temperatura a las que suceden, de esta manera, si se estudian distintas combinaciones de composiciones de un sistema binario, la construcción de su diagrama de fases se puede obtener a partir de las curvas de las técnicas DTA o DSC, como se muestra en la Figura 35 [29].

Con base en lo anterior, cuando se tiene una muestra cuya composición es desconocida pero se conoce el sistema al que pertenece, se parte de un análisis térmico para que, de manera inversa, se determine la composición de la muestra mediante las curvas obtenidas.

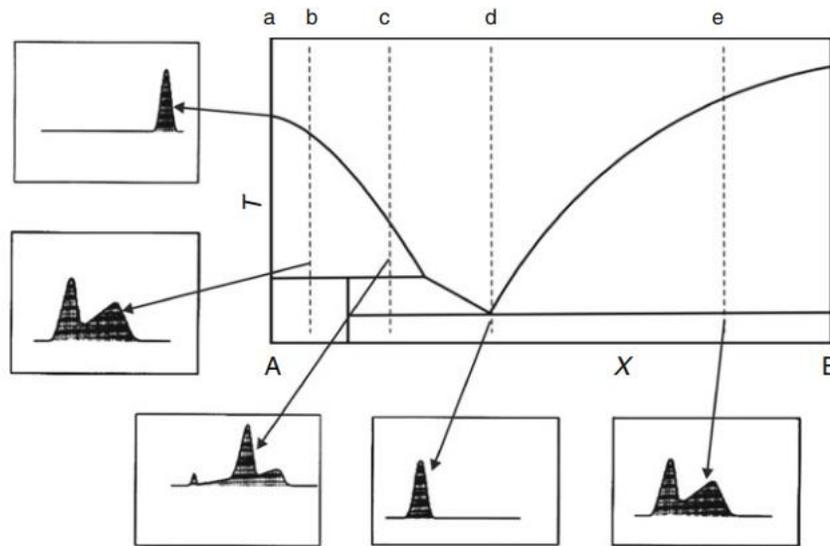


Figura 35. Representación de curvas DSC para distintas composiciones en un sistema binario [30].

2.6.4 Espectroscopia de absorción y emisión atómica.

Son de las técnicas más usadas para la determinación de los elementos que componen a una muestra, ya sea que se encuentren a nivel mayoritario o en trazas, siempre y cuando se tengan en disolución o en una manera adecuada para ser transportados a la llama o plasma. Las técnicas se basan en la absorción o generación de radiación por los átomos que están presentes en el material, la longitud de onda de cada una de éstas radiaciones es específica de cada elemento, permitiendo su identificación, la determinación de la concentración de cada elemento se diferencia en cada técnica depende de la naturaleza de cada una.

La Espectroscopia de Absorción Atómica se fundamenta en la absorción de los elementos en estado basal de una longitud de onda determinada, la radiación es absorbida selectivamente por átomos que tengan niveles energéticos cuya diferencia en energía

corresponda en valor a la energía de los fotones incidentes, Figura 36, la concentración del elemento en la muestra es proporcional a la cantidad de radiación absorbida.

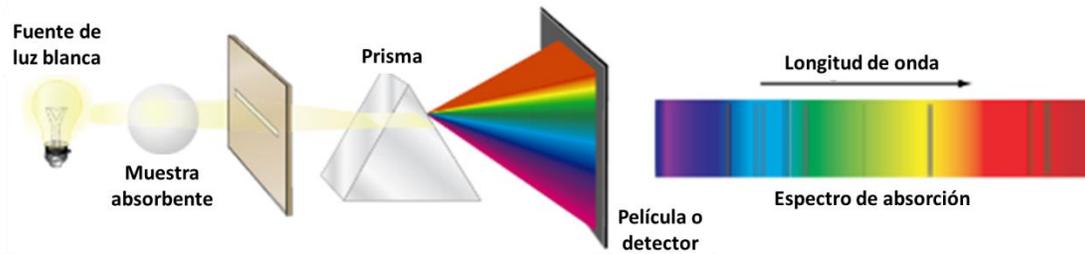


Figura 36. Mecanismo de Absorción [65].

La Espectroscopia de Emisión Atómica consiste en cuantificar la intensidad de la señal de radiación que es emitida por los átomos de la muestra al ser excitados, Figura 37, la determinación de la concentración es directa, pues es proporcional a la intensidad de la radiación.

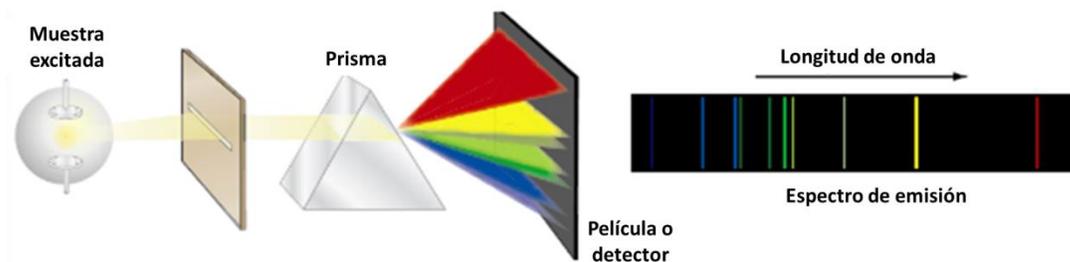


Figura 37. Mecanismo de Emisión [65].

2.6.5 Relación de la estructura con las propiedades mecánicas.

Como ya se mencionó la estructura de material está fuertemente relacionada con algunas de sus propiedades mecánicas, que son sensibles a aspectos microestructurales como el tamaño de grano, densidad de dislocaciones, y a la cantidad, tamaño y forma de los constituyentes de la microestructura.

De las consideraciones más importantes en las propiedades de un material es la determinación de las condiciones en las que éste se deforma permanentemente, ésta característica puede relacionarse con dos propiedades mecánicas: la resistencia a la fluencia y la dureza, propiedades estrechamente relacionadas con la microestructura.

2.6.5.1 Esfuerzo de fluencia.

El esfuerzo en el que inicia la deformación plástica, es una de las propiedades en la que tiene más efecto la microestructura, particularmente el tamaño de grano, razón por la cual ha sido uno de las relaciones más estudiadas. La relación de tamaño de grano y el esfuerzo de fluencia en general puede resumirse en que a mayor tamaño de grano menor es el esfuerzo de fluencia, pero una manera más exacta se establece en la ecuación de Hall-Petch, Ecuación 17:

$$\sigma_y = \sigma_0 + \frac{k_y}{\sqrt{d}} \dots (17)$$

Donde σ_y es el esfuerzo de fluencia; σ_0 un parámetro asociado con el esfuerzo necesario para el movimiento de dislocaciones el cual depende del material, su composición y la temperatura; k_y es un coeficiente asociado al material y a su endurecimiento por la deformación y d es el diámetro promedio de los granos.

2.6.5.2 Dureza

La dureza tiene un comportamiento en la misma tendencia que el esfuerzo de fluencia, e inclusive la ecuación de Hall-Petch puede expresarse en términos de dureza con términos análogos, sin embargo, deja de ser válido a medida que el tamaño de grano disminuye por lo que lo adecuado es la relación de ésta propiedad con características estructurales a un nivel más básico, como lo es el espaciamiento dendrítico secundario (SDAS). La dureza y el SDAS mantienen una relación proporcional y aunque no se ha llegado a una ecuación que las correlacione, como en el caso del esfuerzo de fluencia y el tamaño de grano, se sabe que la dureza se incrementa con la reducción del SDAS, como puede apreciarse en la

Figura 38 [31].

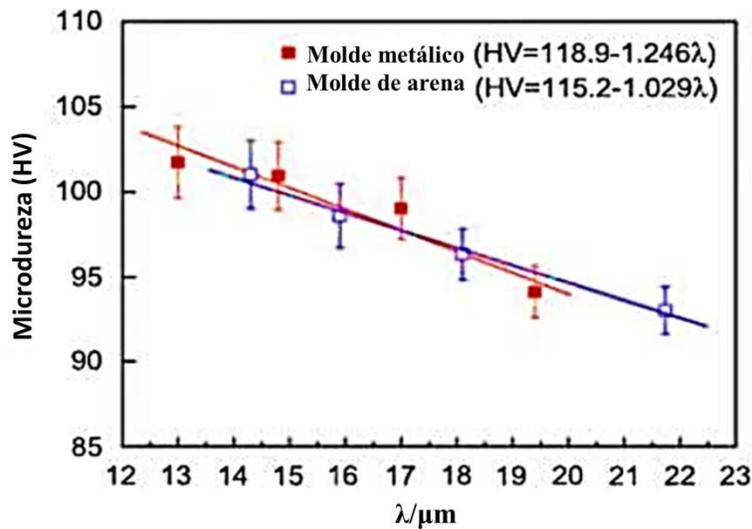


Figura 38. Relación de microdureza Vickers y λ (SDAS), de aluminios en condiciones de colada vaciados en moldes de dos materiales distintos [66].

2.6.6 Ensayo de dureza Vickers.

Entre los distintos métodos de toma de dureza, el ensayo Vickers, se emplea principalmente en muestras delgadas como barras, material laminado y piezas montadas cuyo procedimiento se encuentra estandarizado por la norma ASTM E 92 [31].

El ensayo de dureza Vickers consiste en indentar el material con un indentador de diamante en forma de pirámide de base cuadrada y un ángulo de 136° entre las caras opuestas, el cual deja una huella en la superficie del material, como la que se muestra en la Figura 38, cuyas diagonales son medidas mediante un microscopio óptico, sus valores se promedian y el valor de dureza en escala Vickers está determinada con la Ecuación 18.

$$HV = \frac{KP}{L^2} \dots (18)$$

Donde K equivale a 1.854, el cual es una constante asociada a la superficie de la huella en función de los ángulos de las caras; P es la carga aplicada y L el valor promedio de las dos diagonales [32].

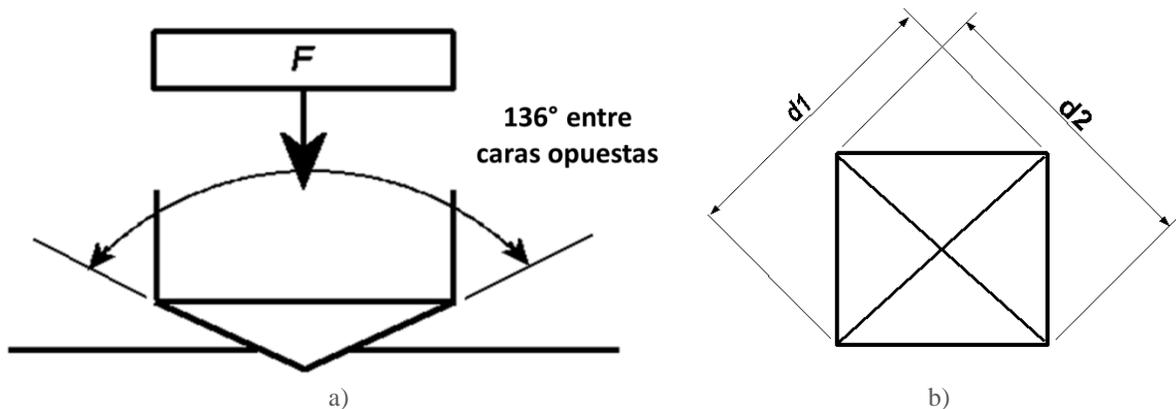


Figura 39. Características del ensayo de dureza Vickers. a). Colocación del indentador sobre la muestra; b) Dimensiones de la huella [67].

El ensayo puede hacerse mediante varias combinaciones de carga y tiempo de carga que van desde 1kg a 100Kgf y 10 a 15 segundos, y la selección de las condiciones dependerá de las características de la muestra, como se ejemplifica en la Tabla 4.

Tabla 4. Especificaciones de método de toma de dureza en ensayo Vickers [68].

Rango	Método	Indentador	Fuerza [N]	Aplicaciones
Microdureza	HV 0.01	Pirámide de diamante, 136°	0.098	Componentes estructurales, láminas muy delgadas
	HV 0.025		0.245	
	HV 0.05		0.490	
	HV 0.1		0.980	
Fuerza baja	HV 0.2		1.961	Láminas delgadas, muestras pequeñas
	HV 0.3		2.942	
	HV 0.5		4.903	
	HV 1		9.807	
	HV 2		19.61	
	HV 3		29.42	
Rango convencional	HV 5		49.93	Muestras normales
	HV 10		98.7	
	HV 20		196.1	
	HV 30	294.2		
	HV 50	490.3		
	HV 100	980.7		

Rangos recomendados por ISO 6507-4

2.7 Estética y estudios de color.

Las aleaciones metálicas suelen tener coloraciones particulares con las que comúnmente se diferencian de otro grupo de aleaciones. En cuanto al cobre, es muy destacable la gran variedad de colores que se logra obtener con el simple hecho de modificar su composición, por lo que es posible acondicionarla para lograr obtener un color específico, sin embargo, es también susceptible a variar el mismo debido a sus procesos de fabricación o su historial térmico [33].

Comúnmente las aleaciones base cobre son empleadas con fines ornamentales, decoración o joyería de manera que una de las principales características a cuidar durante su fabricación y procesamiento es justamente el color, siendo necesario el uso de técnicas con lo que se pueda tener una unidad con lo que se pueda caracterizar y comparar dicha propiedad. Usando técnicas adecuadas es posible determinar el efecto que la adición de elementos aleantes, o los tratamientos térmicos tienen sobre el color de aleaciones de cobre.

2.7.1 Espacio de color $L^*a^*b^*$.

La vista humana es capaz de percibir un gran número de colores, pero también la percepción puede ser distinto de un individuo a otro, por esa razón no puede ser considerada un método efectivo para la cuantificación del color, en la actualidad existen varios métodos cuantitativos que determinan de forma precisa el color. Un método muy utilizado es el sistema CIE $L^*a^*b^*$, el cual es un espacio de color desarrollado por la Comisión Internacional de l'Éclairage (CIE).

Mediante éste método se expresa el color de un objeto o superficie basándose en la teoría de color oponente, en el que se establece que un color no puede ser rojo y verde al mismo tiempo, ni azul y amarillo a la vez, por lo que se ocupa una connotación de tres coordenadas: L^* , luminosidad (100 indica luminoso, 0 indica obscuro); a^* , valores de rojo a verde ($+a$ indica rojo, $-a$ indica verde) y b^* , valores de amarillo a azul ($+b$ indica amarillo, $-b$ indica azul), como se esquematiza en la Figura 40. Estos valores son fácilmente determinados por instrumentos de medición de color, como espectrofotómetros o colorímetros.

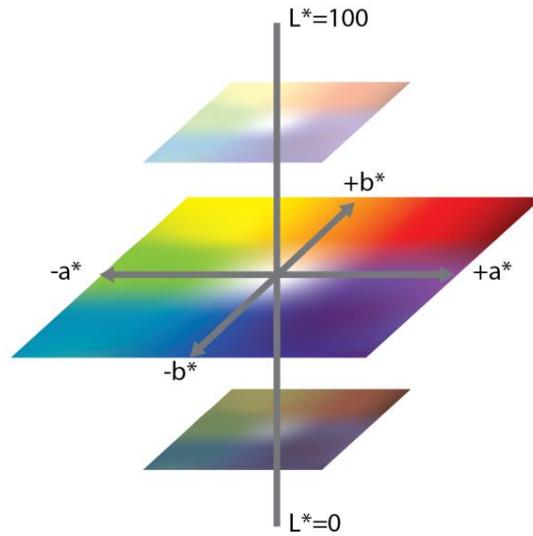


Figura 40. Representación del espacio CIE L*a*b*[69].

Al hacer una lectura de color de un objeto se obtiene como resultado un valor para cada coordenada, al tener valores numéricos que caractericen el color de los materiales, es posible hacer comparaciones en tonalidades, luminosidad o en conjunto, y cuando son muy pequeñas estas diferencias, es imperceptible para el ojo humano, por lo que se puede recurrir a ecuaciones sencillas para cuantificar las diferencias: Las Ecuaciones 19, 20 y 21, indican diferencia de luminosidad, tendencia del rojo al verde y tendencia del amarillo y azul, respectivamente, mientras que la Ecuación 22 de indica una diferencia global del color unificando la diferencia de cada parámetro [34].

$$\Delta L = L_1 + L_2 \dots (19)$$

$$\Delta a^* = a_1^* + a_2^* \dots (20)$$

$$\Delta b^* = b_1^* + b_2^* \dots (21)$$

$$\Delta E^* = (\Delta L^{*2} + \Delta a^{*2} + \Delta b^{*2})^{1/2} \dots (22)$$

Al acoplar este sistema a la percepción del ojo humano se ha encontrado que este detecta estas diferencias de color de acuerdo a los siguientes valores:

Si $0 < \Delta E < 1$	el observador no nota la diferencia
Si $1 < \Delta E < 2$	un observador experimentado nota la diferencia
Si $2 < \Delta E < 3.5$	un observador no experimentado puede notar la diferencia
Si $3.5 < \Delta E < 5$	el observador nota una clara diferencia de color
Si $5 < \Delta E$	el observador percibe dos colores diferentes

2.7.2 Espacio de color CIE L*h*c.

Es similar al espacio L*a*b, ambos desarrollados por la Comisión Internacional de l'Eclairage (CIE), y en algunas ocasiones es preferido por algunos usuarios, pues se relaciona más con la manera en que comúnmente el humano percibe los colores.

En este sistema se usan las coordenadas cilíndricas, con los parámetros L*, que indica la luminosidad, C*, indica la saturación, se entiende como la distancia desde el eje de luminosidad, (puede hacerse corresponder con el punto de intersección de los valores de a* y b*), su valor es 0 en centro de la circunferencia delimitada en el plano b* a*, y h* es el ángulo de matiz, el cual tiene un valor de 0° en el eje +a*, (Figura 41).

En este espacio también se pueden hacer comparaciones de los parámetros o en un conjunto, con ecuaciones análogas a las presentadas para el espacio CIE L*a*b* [35].

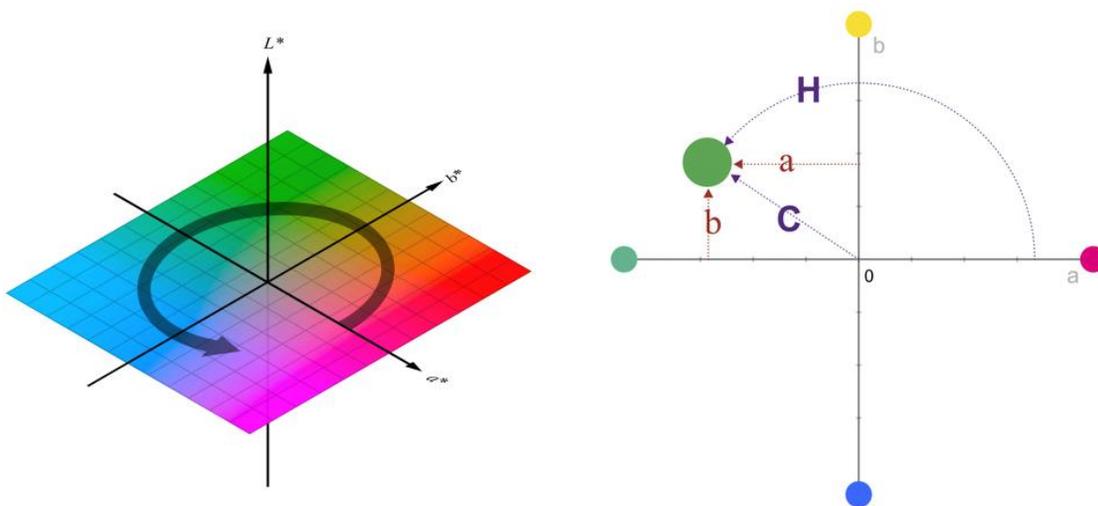


Figura 41. Representación del espacio CIE L*C*h* [70].

CAPÍTULO 3. DESARROLLO EXPERIMENTAL

3.1 Análisis preliminar.

Con el fin de caracterizar la aleación, determinar parámetros de la microestructura de cada una de las piezas y establecer condiciones para los tratamientos de homogenización se realizó un estudio de las piezas en condiciones de llegada.

3.1.1 Disposición de piezas de llegada.

Por el método de fundición de precisión Investment cast, se obtuvieron dos piezas circulares de una aleación binaria Cu-Ag. Las piezas difieren ligeramente en las dimensiones de su sección transversal y en su composición química, que ronda en el 40% de contenido en plata. Para su distinción se nombrará pieza A (con 1.32cm x 0.36cm) y pieza B (1.12cm x 0.46cm), mostradas en la Figura 42.

La composición química de ambas piezas se determinó por medio de dos técnicas: Espectroscopía de Emisión Atómica, realizado en un espectrómetro de emisión óptica, Perkin Elmer, modelo Avio™ 500 y Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC), realizado en un equipo TG-DTA/DSC modelo LABSYS y un procesador de datos set soft 2000



a)



b)

Figura 42. Piezas en condiciones de llegada. a) Pieza A; b) Pieza B.

3.1.2 Preparación metalográfica y análisis.

De cada pieza se tomó una muestra haciendo un corte ambas se prepararon para interpretación metalográfica como se indica a continuación:

Las muestras se montaron en baquelita, dejando expuesto el corte transversal de éstas, para el montaje se empleó una máquina montadora QUALITEST, modelo Qualimount-H (Figura 43.a), aplicando una presión de 1000 psi, por 20 minutos. Las piezas montadas se extrajeron de la máquina y se rotularon para su identificación (Figura 43.b).

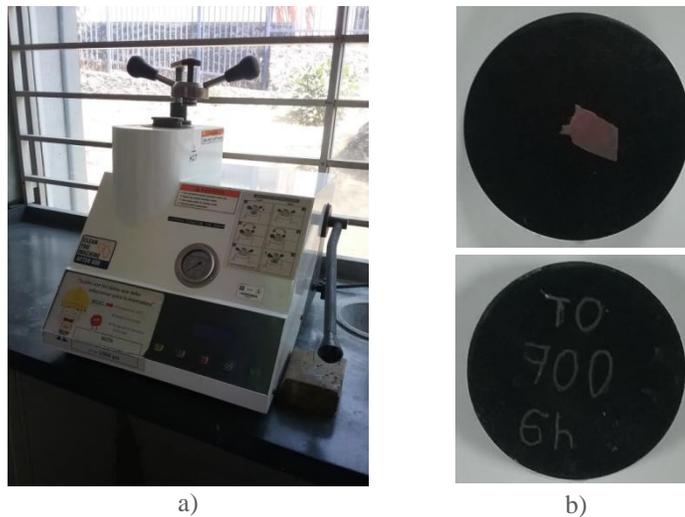


Figura 43. a) Equipo utilizado para montaje de muestras; b) Ejemplo de muestra montada y rotulada.

Las muestras montadas se desbastaron por métodos convencionales: desbaste grueso y fino, pulido grueso, empleando una máquina pulidora QUALITEST, modelo QualiPol-VT, (Figura 44), programada a 400rpm, se usó como abrasivo alúmina de $1\mu\text{m}$ y pulido fino, que se realizó de manera manual utilizando como abrasivo alúmina de $0.04\mu\text{m}$. Ambos pulidos se hicieron sobre paño Microcloth. Se reveló la microestructura de las muestras mediante un ataque químico que se realizó empleando un reactivo preparado con las siguientes sustancias: H_2O :100mL; H_2SO_4 :4mL; CrO_3 :7.5g. Para atacar cada pieza se impregnó un algodón con el reactivo y se puso en contacto con la superficie, se retiró el exceso con agua y se secó la pieza con flujo de aire.



Figura 44. Máquina pulidora.

Cada una de las piezas se observó al microscopio a distintos aumentos para apreciar su microestructura poniendo atención en la morfología de las fases presentes, se tomaron micrográficas a 50, 100 y 200 aumentos, empleando un microscopio Olympus, modelo PMG3, una cámara digital INFINITY, modelo INFINITY1-12 y el software ImagePro, mostrados en la Figura 45.

Se midió el SDAS de cada muestra, para ello se midió el segmento entre el centro de 2 o más brazos secundarios como se indica en la Figura 46, y el cálculo se realizó como se indica en la sección 2.6.1.1.3.



Figura 45. Microscopio con cámara instalada.

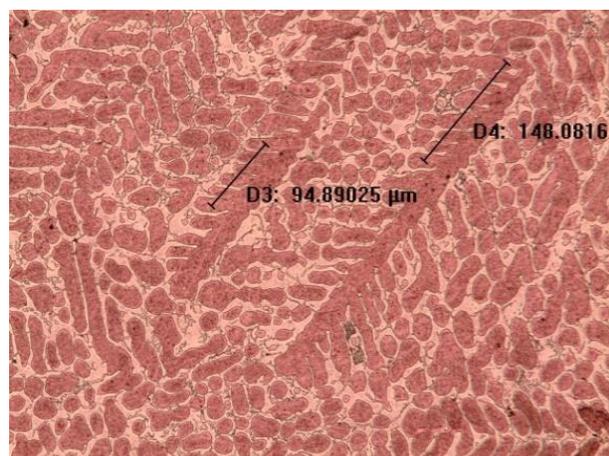


Figura 46. Determinación de L en muestras mediante software ImagePro.

Las mediciones se realizaron con ayuda del analizador de imágenes ImagePro, se aplicó el método por al menos 3 veces y se registró el valor promedio de cada pieza. La determinación de SDAS de las piezas de llegada fue de suma importancia para el diseño de tratamientos de homogenización.

3.2 Determinación de condiciones de los tratamientos.

Inicialmente se buscó que la temperatura de trabajo fuese ligeramente mayor el punto medio de la temperatura de fusión, T_f , de la aleación. Con base en el diagrama binario Ag-Cu que se muestra en la Figura 47, se determinó que T_f es aproximadamente 920°C en la composición correspondiente a 63% Cu, es decir, 37% Ag (composición en la que rondan las aleaciones), por lo que la temperatura propuesta fue 500°C , con esta temperatura se calcularon los tiempos necesarios para lograr una fracción homogenizada, f_h , de 0.1 a 0.9, a partir de la ecuación 14, obteniendo los valores que se muestran en la Tabla 5.

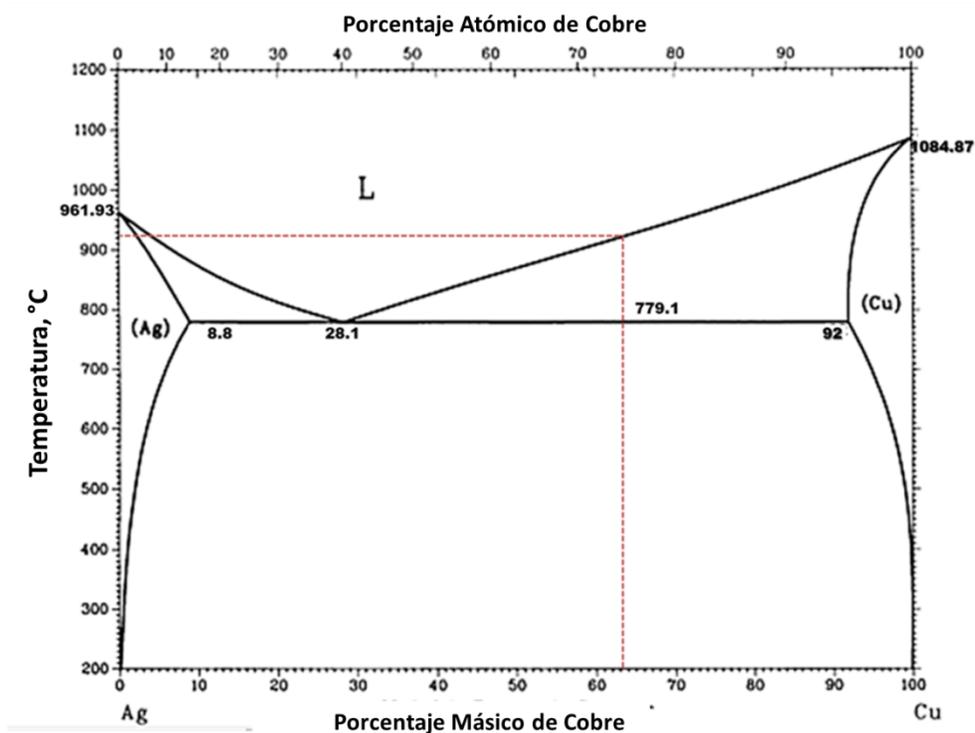


Figura 47. Determinación de T_f en diagrama de fases Cu-Ag en una composición de 63% Cu/37% Ag [40].

Tabla 5. Tiempos calculados para fracciones homogenizadas a 500 y 600°C.

Pieza	T [°C]	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9
A	500	2.42	5.12	8.19	11.73	15.92	21.04	27.65	36.96	52.88
	600	0.20	0.43	0.69	0.99	1.34	1.77	2.32	3.11	4.44
B	500	2.72	5.75	9.19	13.17	17.87	23.62	31.03	41.48	59.35
	600	0.23	0.48	0.77	1.11	1.50	1.98	2.61	3.49	4.99

Se muestran los tiempos calculados en horas, para lograr la fracción homogenizada que se indica, en función de la temperatura considerando el SDAS de las piezas en condiciones, $D_0=2.9 \times 10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}$ y $Q_D=139,000 \text{ J/mol}$ [36].

Los tiempos calculados indicaron que a una temperatura de 500°C el lograr una homogenización 0.9 requeriría aproximadamente 52h para la pieza A, y 59h para la pieza B, por lo que se propuso una segunda temperatura: 600°, con el que los tiempos para lograr el mismo grado de homogenización se reducirían a alrededor de 4.5 y 5 horas. Con base en los resultados obtenidos se fueron agregando propuestas de condiciones y tiempos para los TH, llegando a realizar los tratamientos que se presentan en la Tabla 6.

Tabla 6. Relación los tratamientos realizados a las piezas A y B en distintas condiciones.

T [°C]	500	600	700	750	800
t[h]					
0.5				♦	♦
1.0					•
1.5			♦	•	♦
3.0	♦	•	♦	•	•
4.5	♦	•	♦	•	•
6.0	♦	•	♦	•	•
7.5	♦	•	♦	•	

Se denota con un ♦ los tratamientos realizados a la pieza A y con un • los tratamientos realizados a la pieza B.

3.3 Ejecución de tratamientos.

Los TH se llevaron a cabo en un horno tipo mufla, como el que se muestra en la Figura 48.a, con capacidad de llegar a la temperatura de las condiciones planteadas. Los tratamientos a una misma temperatura se realizaron en una sola corrida. Se introdujeron las muestras de ambas piezas cuando la mufla registró una temperatura cercana a la de

trabajo, y una vez llegada a ésta, se inició con el conteo de tiempo. Las muestras se acomodaron de manera tal que mantuviesen distancia entre ellas y se facilitara su extracción al término de cada periodo de tiempo, como se indica en la Figura 48.b. Después del tratamiento las muestras se enfriaron sobre una cama de arena. Las muestras con TH a 800°C se enfriaron previamente dentro de la mufla aproximadamente 20 minutos.



Figura 48. a) Horno Mufla empelado para los TH; b) Acomodo de piezas dentro de la mufla.

3.4 Microscopía óptica.

Para determinar las modificaciones que el TH causó en las piezas A y B, se realizó un análisis cualitativo por observación en microscopía óptica que consistió en analizar la microestructura tanto de las piezas de llegada como las muestras sometidas a TH poniendo énfasis en el tamaño y forma de las dendritas, la distribución de las fases y el microconstituyente eutéctico, así como detección de precipitados y/o inclusiones además de un análisis cuantitativo mediante mediciones de SDAS de las muestras con TH en condiciones de alta temperatura,. La preparación de las muestras y medición de SDAS se realizó de la manera descrita en la sección 3.1.2.

3.5 Colorimetría.

Por medio de un análisis de color se cuantificó el efecto que las condiciones de los TH tuvieron en el color original de la aleación. Para ello, se determinó el color en condiciones de llegada y de muestras con TH en condiciones de las dos temperaturas más altas: 750°C y 800°C, a través de los espacios de color CIE L^*a^*b y CIE L^*c^*h .

Debido a los resultados obtenidos en microscopía óptica, los análisis se realizaron en muestras de la pieza A, en condiciones de llegada y con cuatro condiciones de tratamiento: TH/750/0.5, TH/750/1.5, TH/800/0.5 y TH/800/1.5. Para ello, se prepararon dos superficies de cada condición, retirando imperfecciones visuales, mediante desbaste y pulido manual en el que se usó como abrasivo alúmina de 1µm en un paño Microcloth.

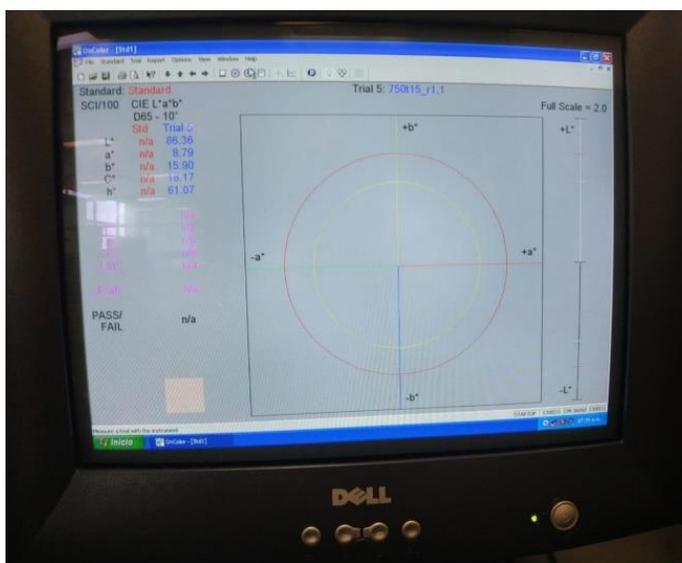
El ensayo se realizó en un espectrofotómetro Minolta, modelo CM-3600D, mostrado en la Figura 49. Se inició con la calibración del equipo, para ello se emplearon estándares negro y blanco, se fijaron las condiciones de trabajo (Tabla 7) y finalmente se realizó la prueba colocando la superficie de la muestra de manera que abarcase el área total del lente de visión, que en éste caso fue de $\varnothing=8\text{mm}$, para finalmente obtener valores en las coordenadas mencionadas mediante el software propio del equipo, cuya pantalla se muestra en la figura. El ensayo se realizó por duplicado.

Tabla 7. Condiciones del espectrofotómetro para la determinación de color.

Parámetros	
Std Status	CRBISS
Color Mode	L*a*b*
Observer	10°
Primary Illuminant	D65
Secondary Illuminant	A
Tertiary Illuminant	CWF



a)



b)

Figura 49. Dterminación de color. a) Equipo empleado para determinación de color; b) pantalla de software.

3.6 Microscopía Electrónica de Barrido.

Se realizó análisis mediante microscopía electrónica de barrido con el propósito de cuantificar características químicas de la aleación, como la variación en la segregación y la distribución global de elementos.

La preparación de las muestras para los análisis consistió en el proceso mencionado en la sección 3.1.2 omitiendo el ataque, adicionalmente se realizó un pulido a mano sobre paño microcloth usando como abrasivo pasta de diamante de 1 μ m y posteriormente solución coloidal de sílica de 0.05mm.

Para determinar perfiles de segregación en piezas de llegada y en algunas muestras sometidas a TH, se realizaron análisis químicos lineales, tomando lecturas en 5 puntos abarcando un segmento de un centro de brazo dendrítico secundario a otro, en un microscopio electrónico de barrido JEOL, modelo JCM-6000 con un voltaje de 15kV y mapeo en un microscopio electrónico de barrido JEOL, modelo JSM-5900LV, debido a la mayor resolución requerida. Se determinó la distribución global de elementos realizando mapeos para Cu, Ag, y otros elementos en ambos equipos.

3.7 Microscopía Electrónica de Transmisión.

Con el fin de identificar precipitados detectados en las pieza de llegada y en las muestras con tratamiento que presentaron un comportamiento interesante, se realizó un análisis químico mediante microscopía electrónica de transmisión.

Las muestras seleccionadas se desbastaron hasta llegar a ser láminas delgadas, con ambas caras preparadas metalográficamente por métodos convencionales. De las láminas se cortaron en pequeños discos de 3mm de diámetro (**Error! Reference source not found.**), utilizando una perforadora manual, los discos se desgastaron mediante ataque electrolítico, de manera controlada y puntual para formar uno o varios orificios en su zona central. Para esta preparación se empleó un equipo de electropulido Strues, modelo TenuPol-5, mostrado en la Figura 51. Se adaptó el Holder para piezas de 3mm, como se muestra en la Figura 52 y se acondicionó con para trabajar a un voltaje de 8.0V y flujo de 10 unidades del equipo por un tiempo aproximado de 1minuto.



Figura 51. Disco de 3mm para análisis TEM.



a)



b)

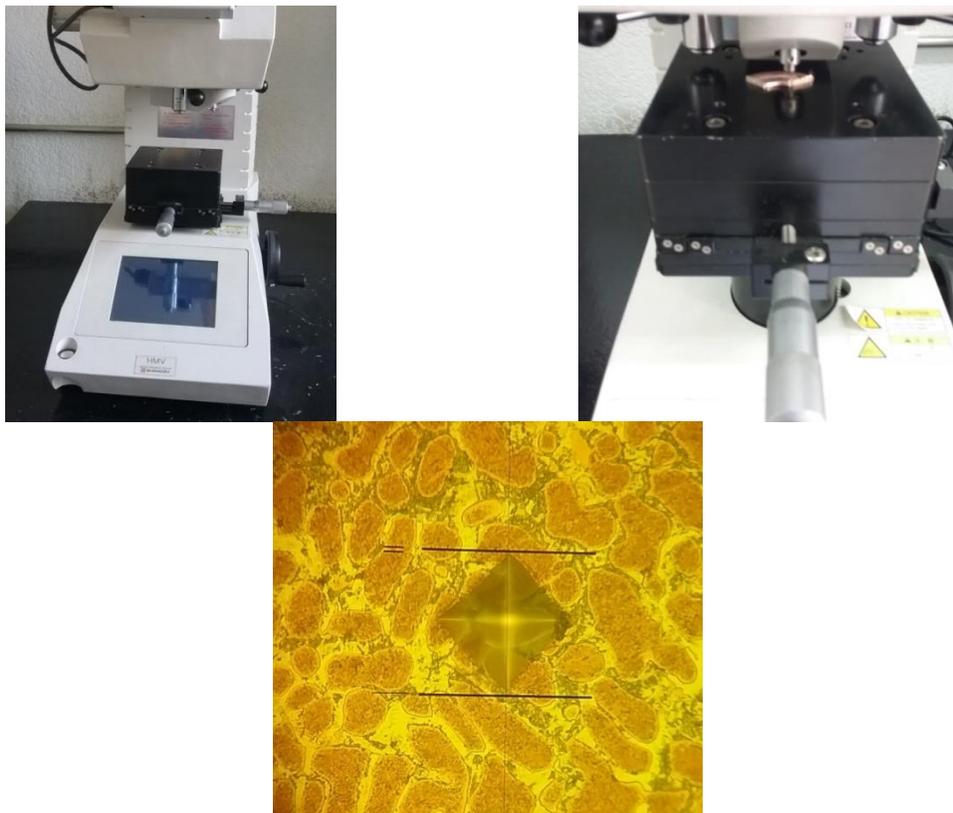
Figura 52. Colocación de muestra en portamuestras para ataque electroquímico. a) cerrado; b) abierto.

Los análisis se realizaron en un microscopio electrónico de transmisión Oxford JEOL, modelo JEM ARM 200F, Software Aztec. Variando las condiciones del equipo se obtuvieron imágenes en campo claro, campo oscuro e imágenes de alta resolución, a partir de las cuales, mediante las herramientas del software GATAN, se determinó el parámetro de redeterminantes para la identificación de una tercera fase en las piezas.

3.8 Dureza.

Con el propósito de cuantificar el efecto del tratamiento de homogenización en las propiedades mecánicas del material, se realizó ensayo de microdureza Vickers en las piezas de llegada así como en algunas muestras con tratamiento.

Para el ensayo de dureza se inspeccionó que la superficie de las muestras no presentara planos o relieves y en caso de presentarlos, corregirlos. Para los ensayos de microdureza Vickers, se empleó un durómetro SHIMADZU, modelo HMV-2 ASSY , mostrado en la Figura 53.a, configurado para aplicar una carga de 1.961N, por 15s, (HV 0.2), las muestra se colocaron como se muestra en la Figura 53.b. Para la toma de dureza se eligieron zonas en las que el indentador tocara todos los microconstituyentes de la muestra y el ensayo fuese representativo. El ensayo se realizó por triplicado y se registró el promedio. Con el fin de obtener una muestra de dureza global, se eligieron zonas en las que la huella del indentador abarcara todas los microconstituyentes de la muestra, obteniendo huellas como se muestra en la Figura 53.c.



c)

Figura 53. Determinación de dureza. a) Equipo utilizado para ensayo de microdureza; b) Colocación de indentador sobre la muestra; c) Ejemplo de huella abarcando los microconstituyentes de la muestra

CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

En esta sección se presentan los resultados recabados, los cuales están clasificados por técnica de análisis y ordenados de manera secuencial en cronología y profundidad para su mejor entendimiento.

4.1 Resultados de Análisis de Composición Química.

Los análisis para conocer el porcentaje de plata de las aleaciones estudiadas son presentados en la Tabla 8. Estos resultados mostraron contenidos en plata muy similares al emplear las técnicas DSC¹ y EEA, por lo que para términos generales se considerará a la pieza A con un 36%Ag y 37%Ag para la pieza B. Ambas composiciones son inferiores a 71.9%Ag, lo que se les clasifica como aleaciones hipoeutécticas en el sistema Cu-Ag.

La pieza A presenta un contenido en plata ligeramente menor que el de la pieza B y se espera que esta diferencia sea un factor de poco impacto en la respuesta a los TH.

Tabla 8. Resultados de análisis de composición química.

Técnica	DSC	EEA
Pieza	%Ag	
A	35	37.37
B	36	38.10

4.2 Resultados de Microscopía Óptica.

Las piezas de llegada y todas las muestras con TH fueron evaluadas mediante microscopía óptica; las observaciones de cada una fueron determinantes para apreciar la evolución de los tratamientos y con ello llegar a las condiciones buscadas. Se presentan en el orden en que se obtuvieron y con su análisis se explica el proceso mediante el cual se fueron estableciendo las condiciones de TH.

4.2.1 Piezas de llegada.

De manera inicial se presentan los detalles microestructurales de las piezas de llegada y a partir de los cuales, se determinaron las condiciones de los TH.

¹ Las curvas DSC se encuentran en la sección de Anexos

Ambas piezas A (Figura 54) y B (Figura 55), en condiciones de llegada, presentan una estructura dendrítica. Se aprecian zonas oscuras en algunas regiones de las áreas interdendríticas (señaladas en un rectángulo en las figuras 54 y 55); de acuerdo a su morfología, se puede inferir que corresponden al microconstituyente eutéctico. Sin embargo, el hecho de que solo se encuentre concentrado en algunas regiones es un indicio de alta segregación en el material.

En las imágenes también se revela la presencia una fase con apariencia más opaca que el resto de las fases localizada entre los brazos dendríticos y señalada con un círculo en las Figuras 54 y 55. La naturaleza de éste precipitado, su comportamiento durante los tratamientos de homogenización y el efecto que tiene sobre las propiedades del material, se muestra en secciones posteriores.

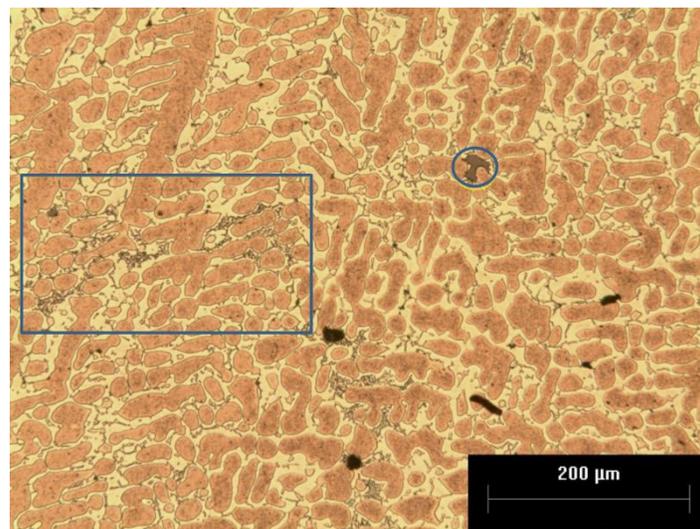


Figura 54. Micrografía de la pieza A en condiciones de llegada.

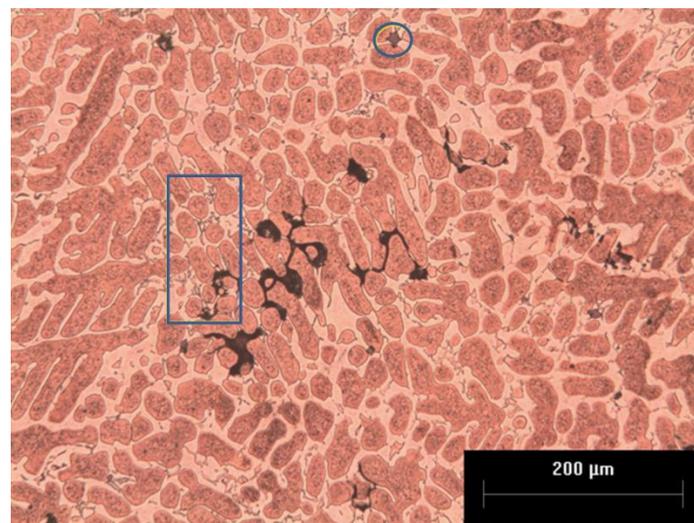


Figura 55. Micrografía de la pieza B en condiciones de llegada.

4.2.2 Muestras con Tratamiento de Homogenización.

En las siguientes tablas se muestran las micrografías obtenidas mediante microscopio óptico de las muestras sometidas a TH considerando las condiciones planteadas inicialmente. Se presentan las observaciones que llevaron al planteamiento de las subsecuentes condiciones.

De la Tabla 9 se aprecia que para la pieza A el tratamiento tuvo poco efecto en la microestructura a 500°C, únicamente se logró un inicio de fragmentación de los brazos dendríticos mientras que para TH/500/7.5 se presenta un ligero incremento de éste efecto. Sin embargo, incluso a este tiempo el eutéctico se encuentra heterogéneamente localizado. A 600°C, los efectos fueron similares, salvo que la respuesta se empieza a notar en TH/600/4.5 y en los tiempos de 6 y 7.5 horas, el eutéctico presenta una distribución ligeramente más uniforme respecto a los casos anteriores.

El comportamiento de la pieza B, presentado en la Tabla 10, muestra que a 500°C, las dendritas se encuentran prácticamente sin modificación, es decir, la fragmentación de la red dendrítica no es considerable; sin embargo, el microconstituyente eutéctico comienza a tener una mejor distribución a partir de TH/500/4.5. A 600°C, se presenta la fragmentación de brazos dendríticos siendo considerable a partir TH/600/4.5, y aún más notorio y con una mejor distribución del eutéctico alcanzando las condiciones TH/600/6.

A partir de los resultados anteriores se puede afirmar que la pieza A presenta una respuesta mayor al tratamiento térmico, debido a que su SDAS inicial es menor, así como su sección transversal. El comportamiento del eutéctico es muy similar en ambas piezas.

En resumen, en ninguna de las piezas se logró una homogenización al 90% en los tiempos establecidos, ni se observa una distribución homogénea del microconstituyente eutéctico por lo que se propuso emplear temperaturas más altas.

Tabla 9. Relación de micrografías con tratamientos a 500°C y 600°C para la pieza A.

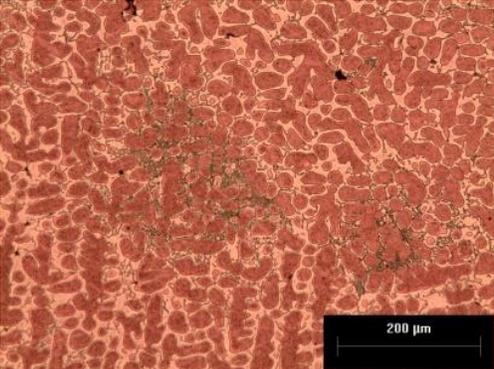
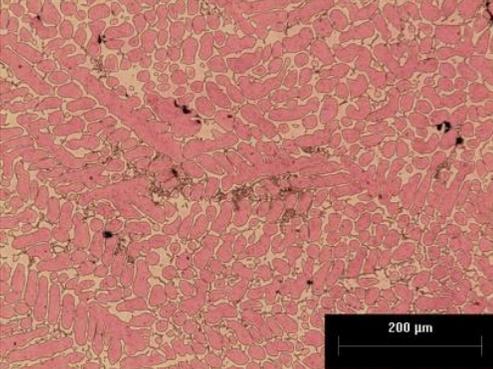
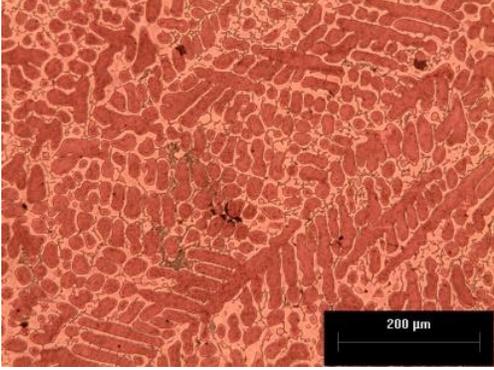
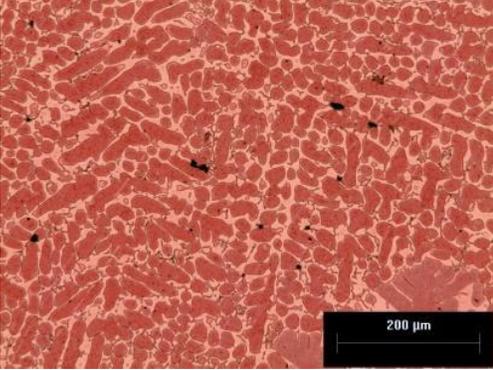
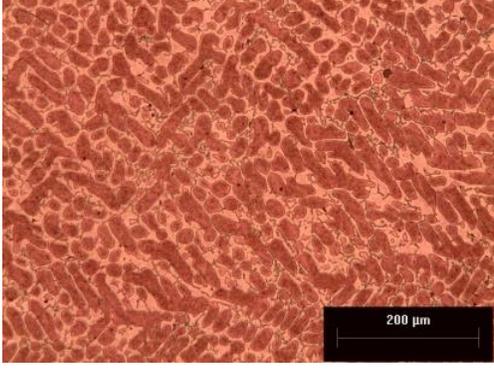
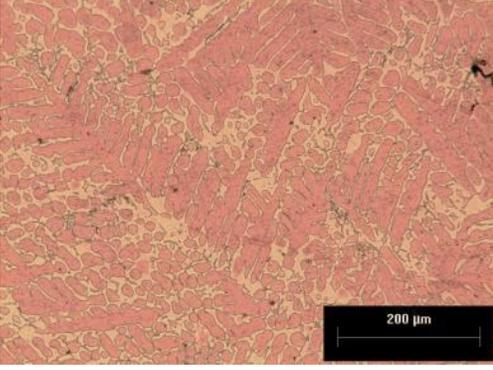
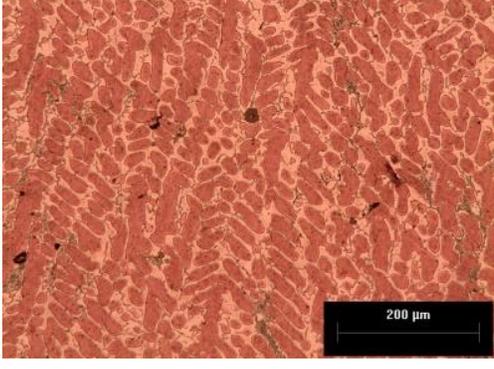
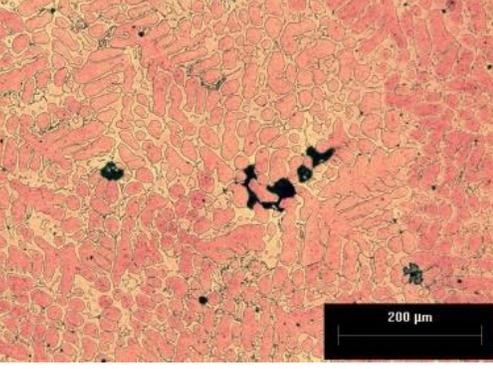
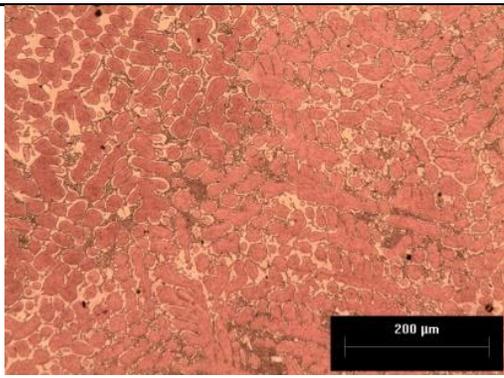
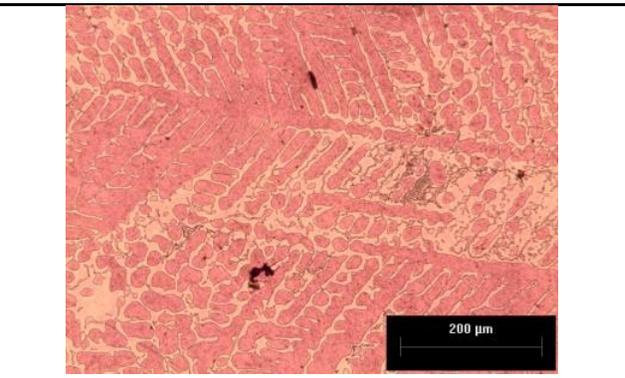
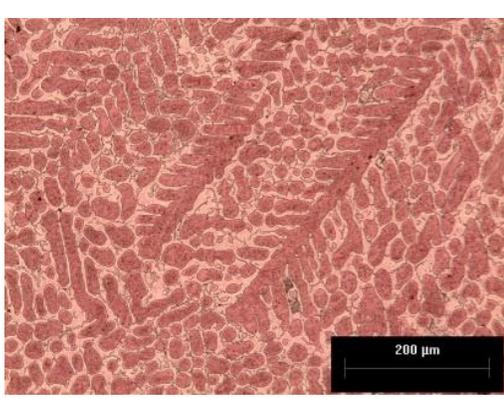
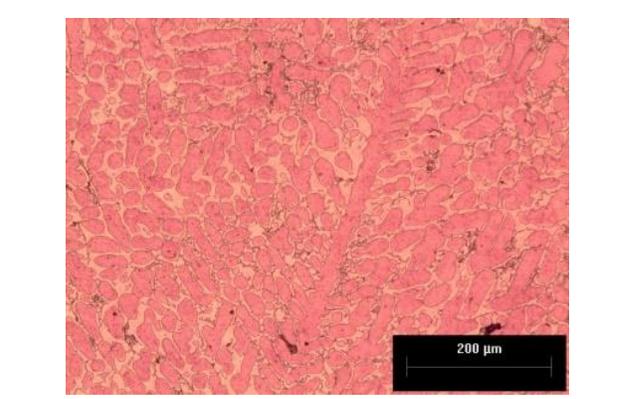
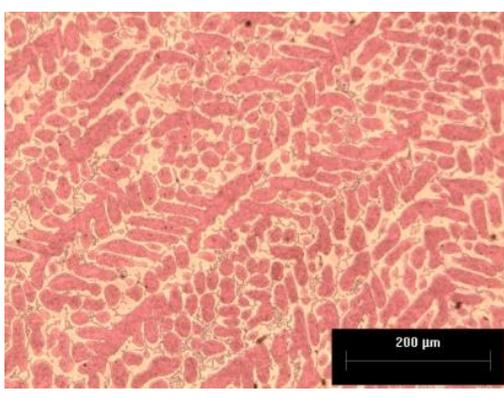
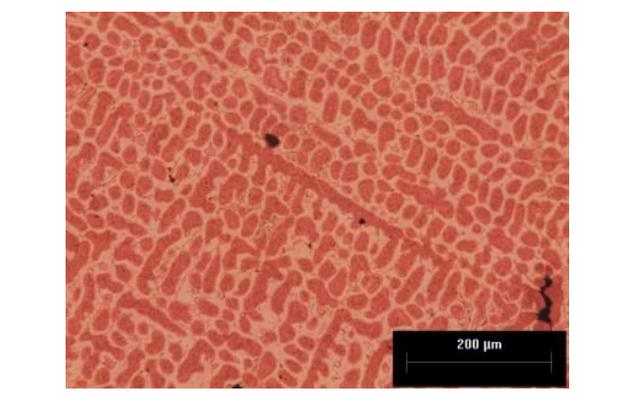
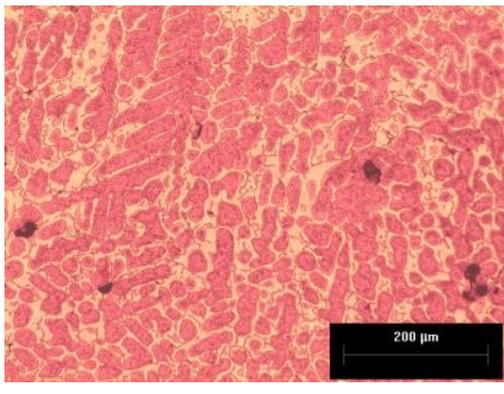
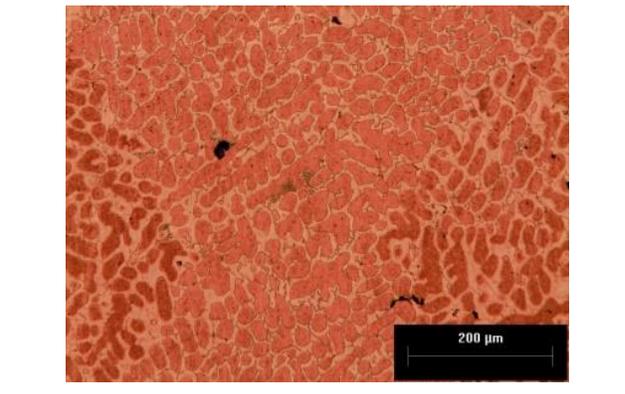
$T[^\circ\text{C}]$ $t[\text{h}]$	500	600
3.0		
4.5		
6.0		
7.5		

Tabla 10. Relación de micrografías con tratamientos a 500°C y 600°C para la pieza B.

$T[^\circ\text{C}]$ $t[\text{h}]$	500	600
3.0		
4.5		
6.0		
7.5		

Considerando el comportamiento previo en el que la respuesta al TH es más rápida en función de la temperatura, al emplear 700°C el tiempo de tratamiento se redujo a un intervalo de 1.5 a 6 horas. Los resultados recabados se muestran en la Tabla 11. Como se esperaba, la respuesta al TH de ambas piezas se presenta a tiempos menores. En la pieza A, se comienza a apreciar la fragmentación dendrítica a partir de TH/700/3, mientras que en la pieza B a partir de las TH/700/4.5. En ambas aleaciones, a un tiempo de 4.5 horas, el microconstituyente eutéctico presenta una distribución más uniforme, sin embargo, la homogeneidad no se alcanza en su totalidad aún a 6 horas de tratamiento.

Estos resultados sugieren una reducción del tiempo de tratamiento al manejar temperaturas de tratamiento mayores. El principal inconveniente es que ya se está trabajando a temperaturas cercanas a la temperatura eutéctica del diagrama bifásico Cu-Ag por lo que el incremento de temperatura será de 50°C y no de 100°C como se estaba manejando previamente. La propuesta final de tratamiento fue trabajar temperaturas de 750°C y 800°C con la finalidad de reducir el tiempo de tratamiento; a partir de estos valores, se determinaron las condiciones que se indican en la Tabla 12.

De la tabla 12, se aprecia que para un tratamiento de TH/750/1.5 la pieza A ha obtenido una estructura prácticamente celular atribuida al rompimiento de la red dendrítica, además, el eutéctico se encuentra distribuido de manera uniforme. El eutéctico lamelar y tipo barras son observados en ambas aleaciones. La presencia de un eutéctico mixto indica que su crecimiento es parcialmente dependiente de la orientación de la superficie respecto de las direcciones cristalográficas de ambas fases. Su formación se da cuando estas son del tipo no facetado, su velocidad de crecimiento es controlada por la difusión del soluto en el líquido y ocurre porque al formarse las dos soluciones sólidas se produce una fuerte redistribución de soluto. El movimiento de este último se produce por difusión en el líquido.

Una mejor distribución aunada a un cambio morfológico del microconstituyente eutéctico se presenta al trabajar a 800°C, en este último caso, el microconstituyente presenta una estructura lamelar y tipo barras muy ordenada. Además de establecerse una estructura celular, ésta presenta crecimiento desde TH/800/0.5, respecto a las estructuras a temperaturas más bajas, en TH/800/1.5 el tamaño aumenta aún más.

Para la pieza B, partir de la primera hora de tratamiento, se aprecia una estructura celular; a 1.5 horas la distribución del eutéctica mejora y no se aprecia crecimiento de las fases. A 850°C, la estructura celular se ve considerablemente crecida, el eutéctico bien distribuido

y con morfología lamelar aunque en el intervalo de tiempo manejado, no se ve un efecto sobre el tamaño del microconstituyente.

Tabla 11. Relación de micrografías de las piezas A y B con tratamientos a 700°C en los tiempos indicados.

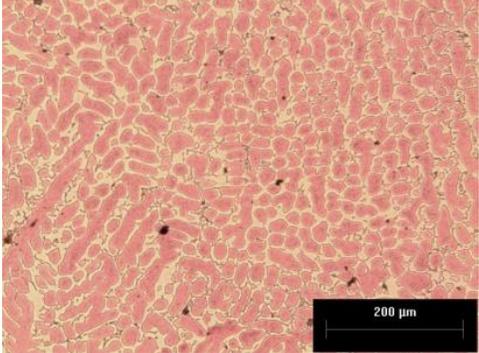
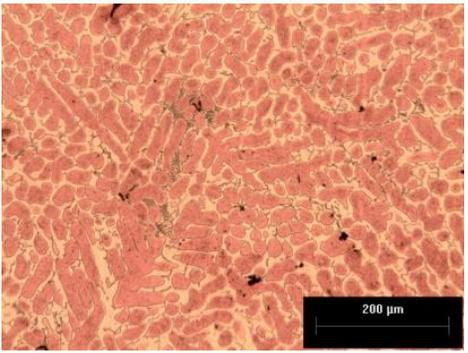
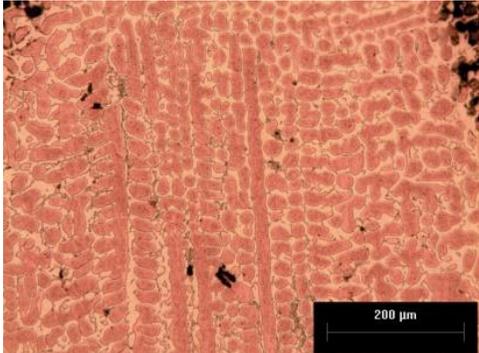
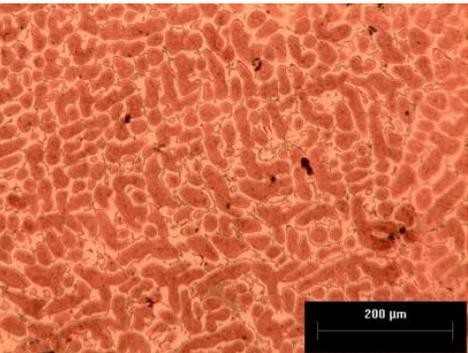
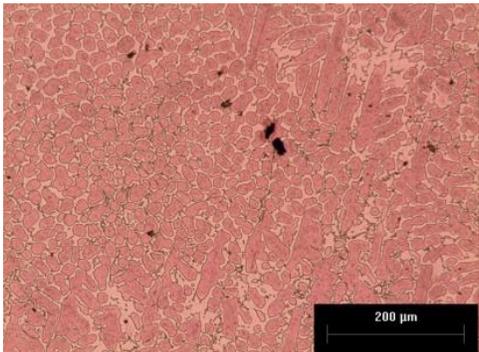
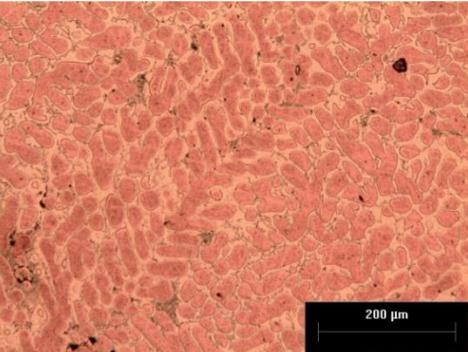
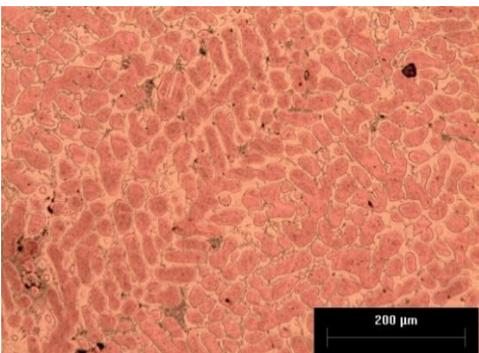
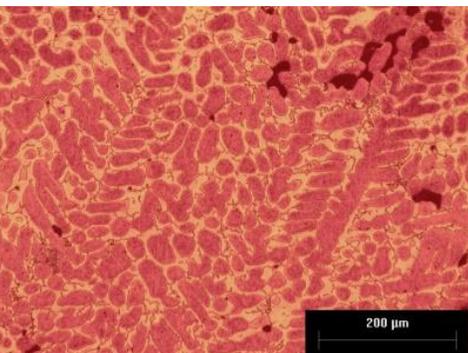
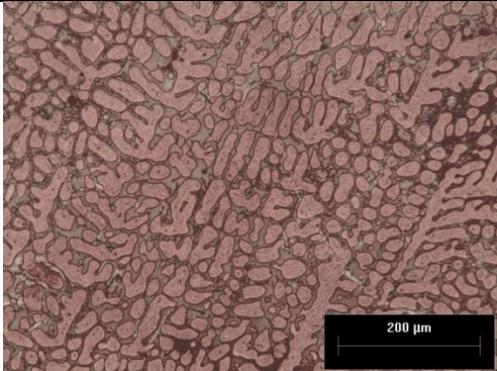
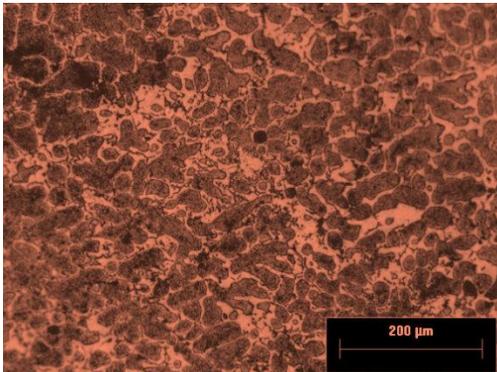
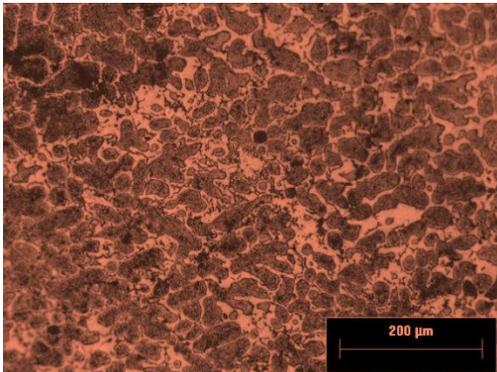
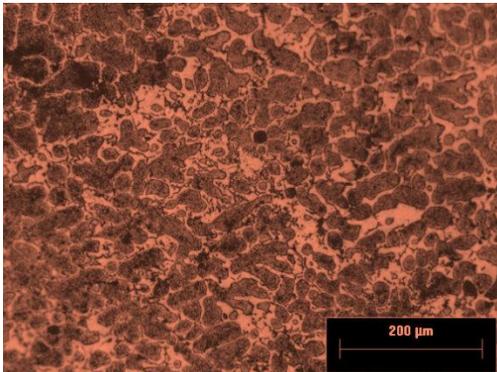
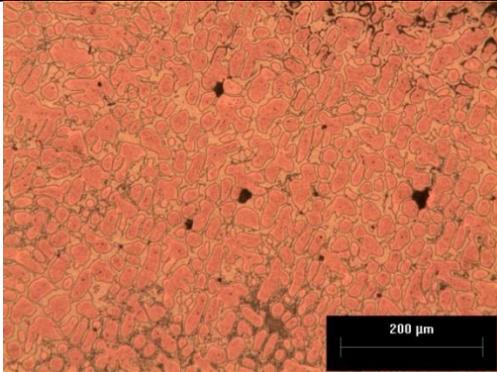
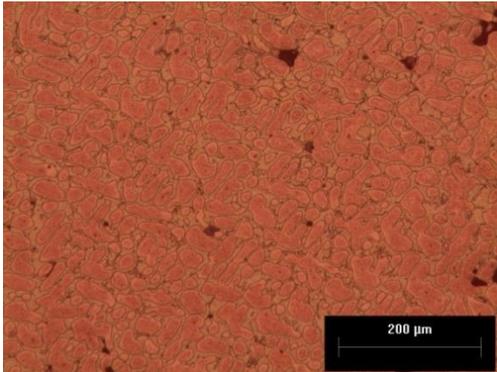
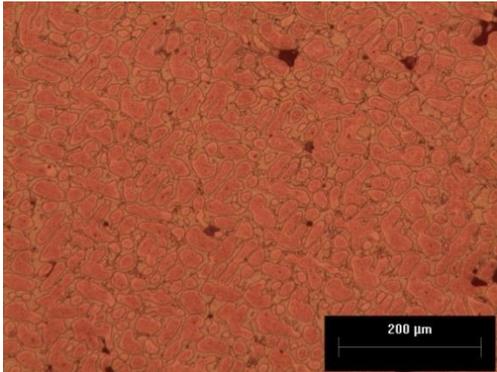
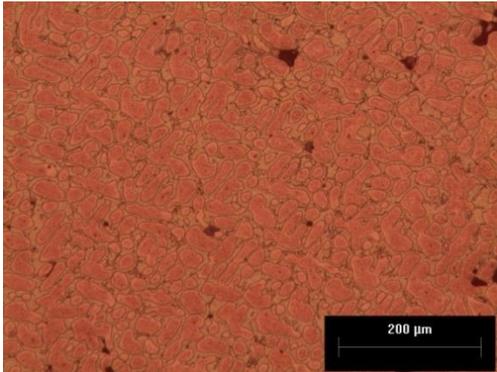
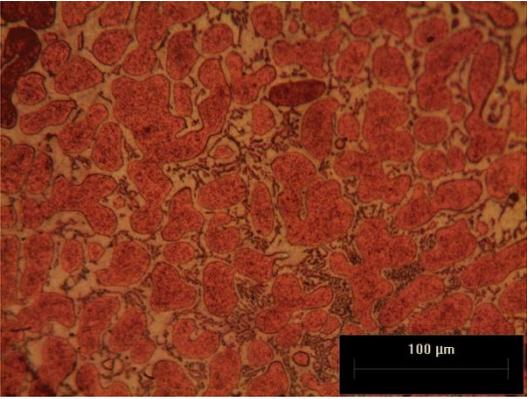
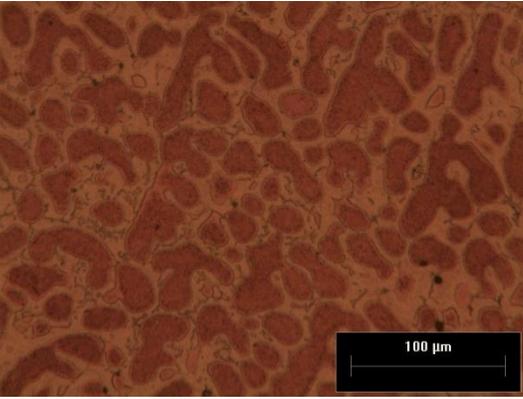
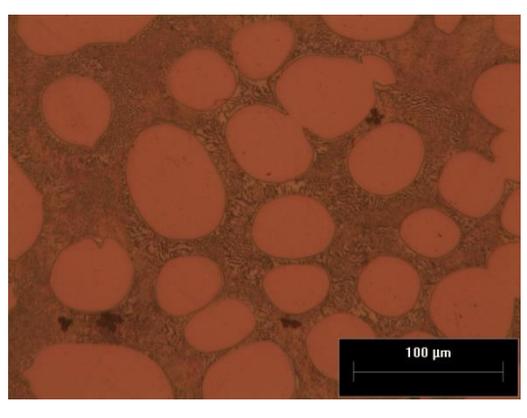
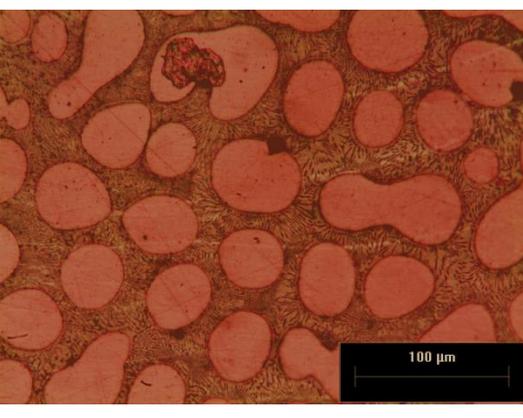
T:700°C t[h]	Pieza	
	A	B
1.5		
3.0		
4.5		
6.0		

Tabla 12. Relación de micrografías con tratamientos a 750°C y 800°C para las piezas A y B.

Pieza	T[°C] t[h]		750	800
	A	0.5	750	
800				
		1.5	750	
800				
	B	1.0	750	
800				
		1.5	750	
800				

Tanto la pieza A y la Pieza B, llegan a una estructura homogénea en las temperaturas 750 y 80°C a 1.5 horas, en la Tabla 13 se muestran imágenes de las estructuras resultantes de estas condiciones para poder compararlas.

Tabla 13. Relación de micrografías de estructuras homogéneas con sus condiciones de tratamiento.

Pieza T [°C], t[h]	A	B
700, 1.5		
800, 1.5		

En tratamientos a temperaturas más bajas, la pieza A presentó respuesta a los tratamientos en tiempos más cortos. Conforme se incrementó la temperatura de trabajo, con condiciones equivalentes de tiempo y temperatura, el tamaño de las células y la distribución del eutéctico fue prácticamente el mismo en ambas piezas. En estas últimas condiciones, no se aprecia un efecto de las dimensiones de la pieza sobre el SDAS.

En cuanto al microconstituyente, marcadas diferencias son apreciables al analizar las estructuras de una temperatura a otra (tamaño, morfología y distribución del microconstituyente eutéctico). A estas diferencias se suma la presencia de un precipitado en forma de roseta; su apariencia permite inferir que se trata del mismo precipitado presente en condiciones de llegada y en piezas con tratamiento a temperaturas menores a 800°C, como se muestra en las figuras 56 y 57. El incremento en la temperatura de tratamiento provocó un cambio en la forma, así como una disminución de su tamaño, aunque un incremento en su densidad de área (de manera global). Debido a su continua presencia, es necesario llevar a cabo un análisis más profundo a fin de caracterizar estos precipitados y con ello, determinar si se trata del mismo compuesto y si su presencia afecta alguna de las propiedades a caracterizar en este estudio.

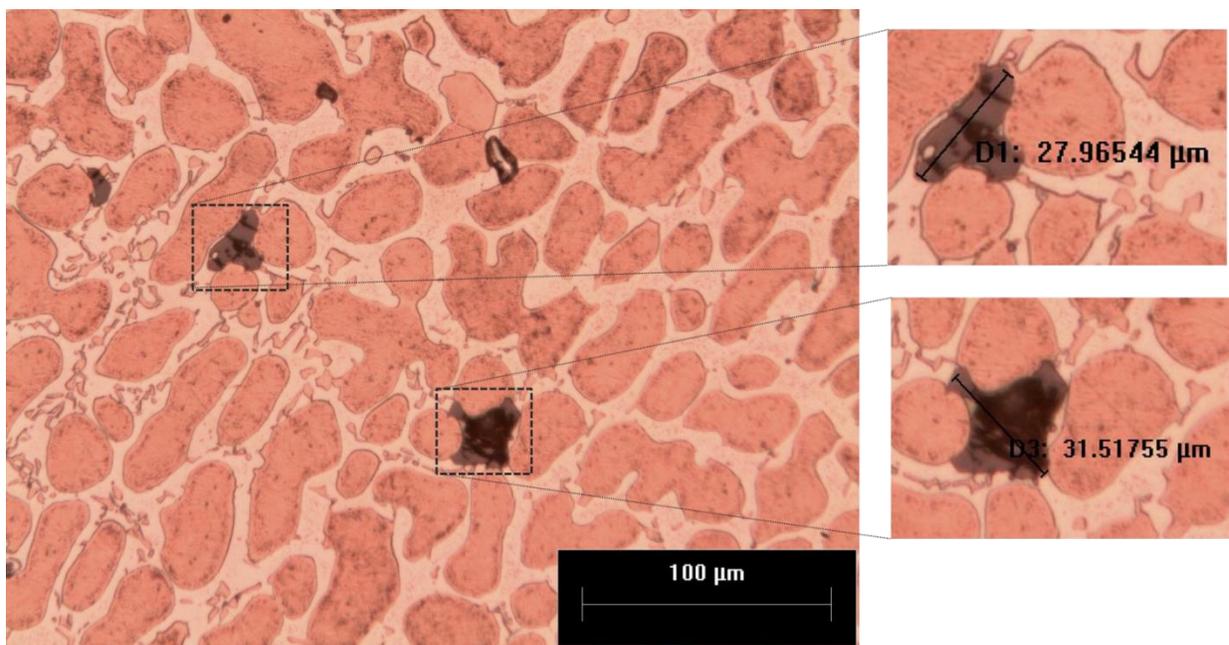


Figura 56. Precipitado en la pieza A en condiciones de colada.

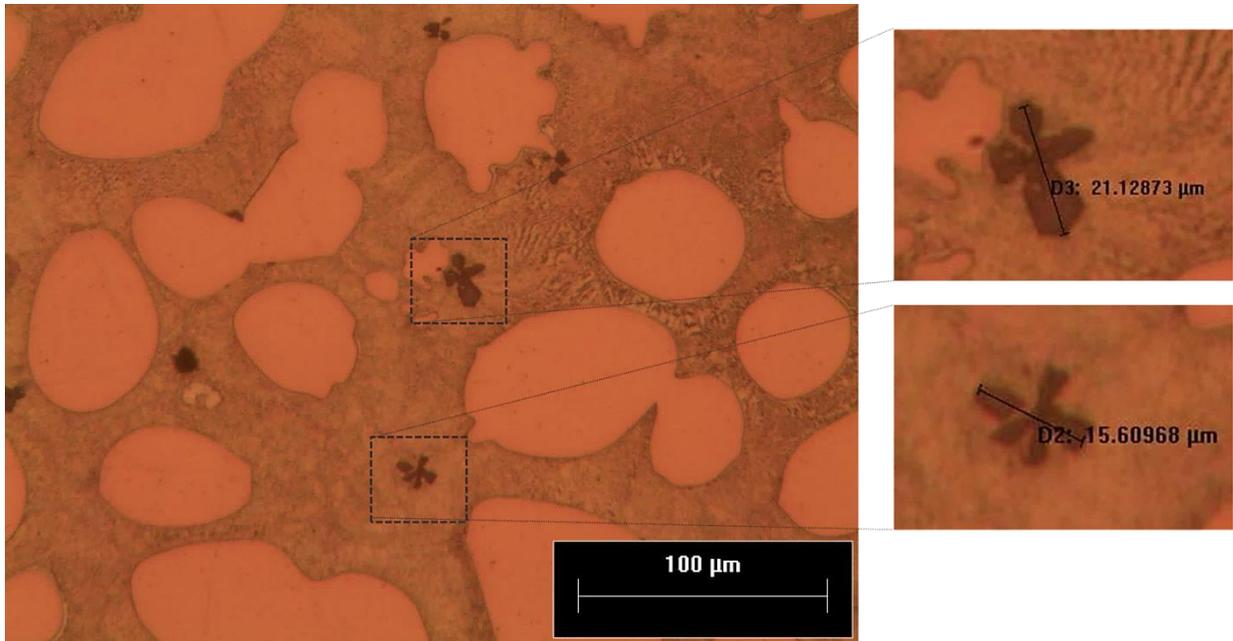


Figura 57. Precipitado en pieza A, con TH/800/1.5.

4.2.3 SDAS.

Se presentaron cambios significativos en la estructura dendrítica por efecto de los tratamientos de homogenización, principalmente en las muestras sometidas a temperaturas de 750°C y 800°C. Primeramente, se aprecia la fractura de los brazos secundarios del brazo principal; por otro lado, en las muestras a 800°C además del rompimiento de la red dendrítica se aprecia un crecimiento de la solución sólida, razón por la cual se decidió cuantificar el crecimiento en comparación de las condiciones iniciales mediante la medición de SDAS, los resultados se muestran en las figuras 58 y 59.

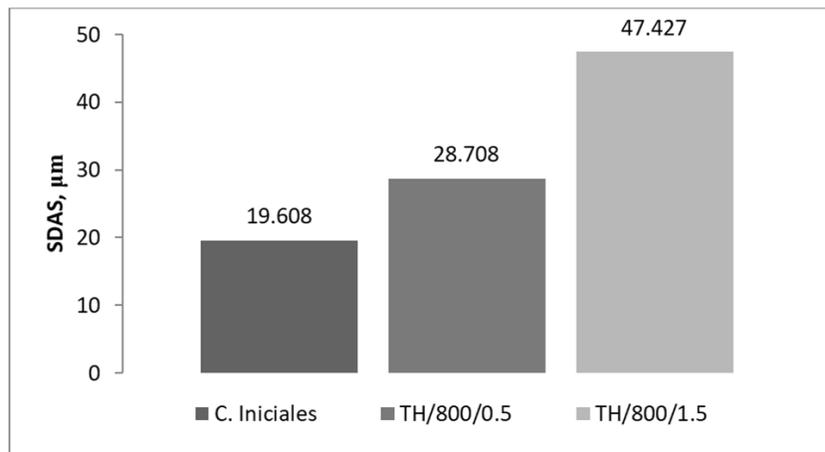


Figura 58. Evolución de SDAS de condiciones iniciales a tratamientos de homogenización a 800°C en la pieza A.

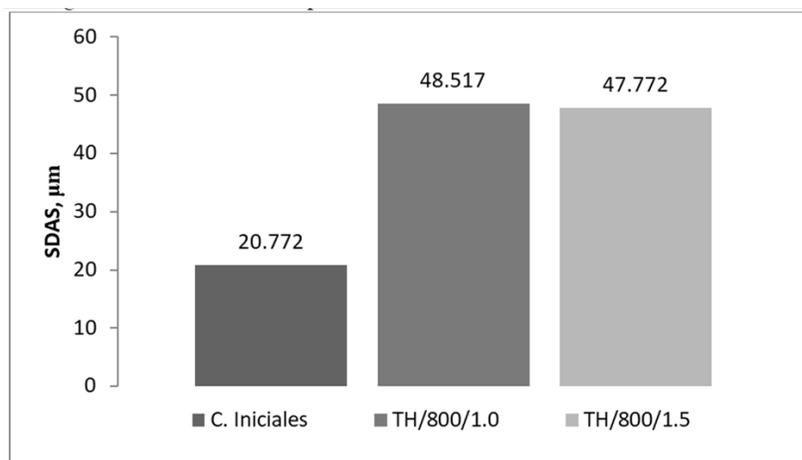


Figura 59. Evolución de SDAS de condiciones iniciales a tratamientos de homogenización a 800°C en la pieza B.

De la Figura 58 se aprecia que el crecimiento de las células se presenta desde la primera media hora de tratamiento en la pieza A y que aumenta hasta duplicar el valor inicial en 1.5 horas de tratamiento; es de esperar que un incremento mayor en el tiempo de tratamiento generará el engrosamiento de esta fase llevando con ello una migración localizada. Los resultados de las muestras de la pieza B (Figura 59), muestran que a partir de 1 hora de tratamiento el tamaño de la fase prácticamente no varía, ambos valores se aproximan al obtenido en la muestra A con TH/800/1.5 horas y se mantiene en el mismo rango a 1.5 horas de tratamiento.

Es relevante señalar que a los tratamientos a esta temperatura dejan de ser influenciados por el SDAS inicial y por el tamaño de la muestra, pues a pesar de que la muestra A tenga un SDAS y dimensiones menores que la pieza B, en los tratamientos a 800°C se llegan a tener prácticamente los mismos resultados con las mismas condiciones, por lo que se podría extender para la pieza A que a 1 hora de tratamiento alcance también el tamaño máximo a esta temperatura.

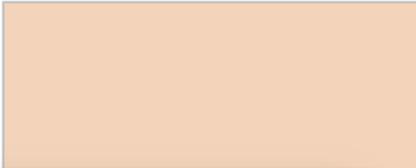
4.3 Evaluación de color.

Las pruebas para evaluar la variación del color en las muestras consistieron en la elección inicial de muestras de la pieza A; dado el comportamiento mostrado en los tratamientos, se sabe que esta pieza presenta una respuesta más rápida a los tratamientos en función de la temperatura. Se deduce que las piezas con estas características son más

susceptibles a tener modificaciones en su color y apariencia. Considerando lo anterior, se seleccionaron únicamente piezas con homogenización a 750°C y 800°C para hacer el ensayo de color.

De manera inicial, en la Tabla 14 se muestran los resultados en parámetros L^* , a^* , b^* , C^* y h° de la pieza A en condiciones de llegada, adicionalmente se agregó una vista del color que se obtuvo mediante un procesador de coordenadas $L^*a^*b^*$ insertando los valores correspondientes de cada parámetro así como las condiciones con las que se realizó la prueba en el convertidor libre Nix Color Sensor.

Tabla 14. Registro de parámetros de color para la pieza A en condiciones iniciales

L^*	a^*	b^*	C^*	h°	Representación visual
88.219	8.723	15.885	18.214	61.377	

El color de la aleación en sus condiciones iniciales, indican valores positivos de a^* y b^* , esto indica la presencia de tonalidades rojas y amarillas que, en conjunto, recae en tonalidades naranjas. Su alto valor en L^* indica la alta luminosidad de la muestra, así como su saturación relativamente baja (indicativo de un color poco saturado). Finalmente, el ángulo h corresponde al primer cuadrante en el que se obtiene tonalidades naranjas. Visualmente el color se percibe en un rosado tenue y con una superficie brillante, lo cual es una característica deseable y altamente valorada en la aleación.

Las diferencias entre el color inicial y el color que presentan las muestras con los distintos tratamientos de homogenización se muestran la Tabla 15, donde se indican los valores numéricos además de las diferencias entre estos parámetros (ΔL^* , Δa^* , Δb^* , ΔC^* y Δh°), así como el cambio total de color (ΔE) a partir de un $\Delta E > 2$.

Al analizar el parámetro de luminosidad L^* , se aprecia disminución de éste en las cuatro muestras tratadas térmicamente, aunque, a excepción de la pieza con TH/800/0.5, las diferencias son menores a la unidad. Los valores obtenidos no permiten señalar una reducción de éste parámetro debido al aumento de temperatura o por el tiempo de exposición. En los resultados se indica de forma grupal un ligero aumento del parámetro

a^* que genera una inclinación a tonalidades rojas, siendo ligeramente mayor para la pieza con TH/800/0.5 y disminuye en la pieza con TH/750/30.; en general las variaciones son mínimas. Para el parámetro b^* se presentan diferencias mayores que en los casos anteriores; en todas las muestras aumenta su tendencia al amarillo respecto al color original, siendo mayor en la pieza con TH/800/0.5, el resto tienen un aumento prácticamente de la misma magnitud.

En el caso de los parámetros C^* , al ser todos valores positivos se aprecia que los tratamientos de homogenización aumentaron la saturación de color, siendo mayor para la muestra con tratamiento a 800°C por 30 minutos, mientras que el resto de la muestra presenta valores muy semejantes. En cuanto al ángulo h^* , las muestras presentaron valores muy cercanos entre ellas, difiriendo del tono original con valores alrededor de 2°.

El parámetro ΔE , el cual indica de manera conjunta la variación de color considerando los parámetros L^* , a^* y b^* , presenta valores menores a 2 unidades en los tratamientos a 750°C, indicando que bajo estas condiciones un observador promedio no notaría una diferencia de color entre las muestras con tratamiento y la pieza original; un mayor incremento se presenta en las piezas tratadas a 800°C. Sin embargo, a 90 minutos de tratamiento, se rebasa únicamente por 6 milésimas de unidad, por lo que se puede considerar que la diferencia de color sería poco evidente, en cuanto que la muestra con tratamiento a 30 minutos presenta un valor de ΔE muy por arriba de las 2 unidades, incluso entra en el rango en el que un observador percibe dos colores distintos. Es necesario señalar que esa muestra en particular fue la que presentó la mayor variación en los parámetros individuales por lo que era de esperar que tuviera un valor elevado en ΔE . No es acertado atribuir esta diferencia a sus condiciones de tratamiento puesto que la pieza que se expuso a la misma temperatura e inclusive por un tiempo más prolongado, no presentó una alteración tan considerable en su color, más bien el resultado puede atribuirse a la preparación y/o condiciones de la superficie. Tomando en cuenta lo anterior, los resultados indican que las modificaciones al color debido a las condiciones de los tratamientos de homogenización pueden no ser notorias a la vista.

En resumen, la comparación visual de la pieza original con las muestras sometidas a tratamiento de homogenización (descartando la muestra con tratamiento a TH/800/0.5), muestran prácticamente el mismo color, indicando que los tratamientos de homogenización bajo las condiciones empleadas, no alteran el color de la aleación. Esta aseveración podría extenderse a tratamientos con temperaturas menores.

Tabla 15. Registros de parámetros de color para muestras de la pieza A con tratamientos de homogenización.

Condiciones		Parámetros											Representación visual	
T[°C]	t[h]	L*	ΔL^*	a*	Δa^*	b*	Δb^*	C*	ΔC^*	h°	Δh°	ΔE_{Lab}	Con TH	Sin TH
750	0.5	87.302	-0.917	8.579	-0.144	17.254	1.369	19.367	1.153	63.700	2.323	1.654		
	1.5	87.995	-0.224	9.058	0.335	17.817	1.932	20.088	1.874	63.186	1.809	1.974		
800	0.5	83.003	-5.216	10.112	1.389	20.436	4.551	22.914	4.700	63.781	2.404	7.060		
	1.5	88.005	-0.214	8.927	0.204	17.869	1.984	20.075	1.861	63.570	2.193	2.006		

Adicionalmente, en la sección 4.1.2, en la que se mostraron las microestructuras de las piezas con tratamientos de homogenización, fue notorio que las muestras con tratamientos a 800°C mostraron morfologías distintas en todos sus microconstituyentes (solución sólida, microconstituyente eutéctico y precipitado), los resultados de las pruebas de colorimetría señalan que dicho cambio en la morfología tampoco repercute en el color de la superficie, al menos a la percepción del ojo humano.

4.4 Microscopía electrónica de barrido.

Mediante microscopía electrónica de barrido, se evaluó la distribución de los elementos del material, mediante análisis químicos lineales. En las Figuras 60-64 se presentan los perfiles de segregación en tres segmentos de cada muestra, los valores numéricos de los perfiles se encuentran en el anexo.

Una distribución no uniforme de sus dos principales elementos de aleación, Cobre y Plata se puede apreciar en la pieza A en condiciones de llegada (Figura 60); el cobre se encuentra principalmente en las dendritas de solución sólida, mientras que en las regiones interdendríticas, su concentración tiende a cero. En el caso de la Plata, ésta tiene muy poca presencia en la solución sólida, llegando a ser nula en el centro de los brazos dendríticos; por otro lado, en las regiones interdendríticas se encuentra en gran abundancia, incluso con porcentajes mayores que el de la composición del microconstituyente eutéctico. Se puede decir que en algunos puntos de las regiones interdendríticas hay una concentración de Cu y Ag distinta a la del eutéctico, por lo que es entendible que exista una distribución no uniforme de este microconstituyente.

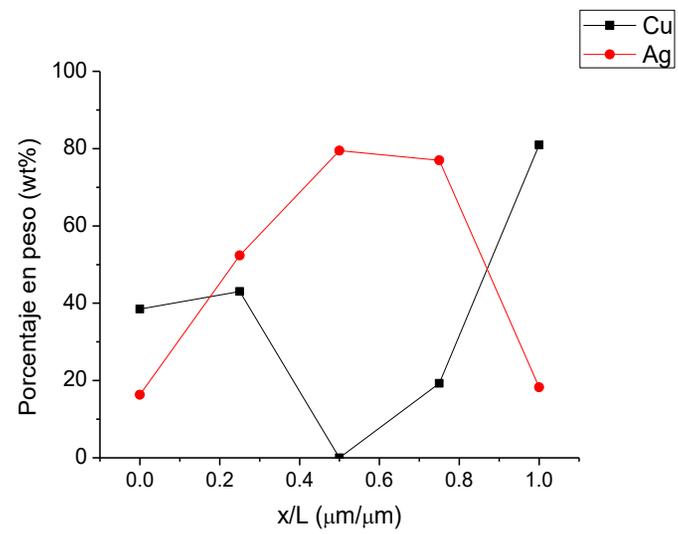
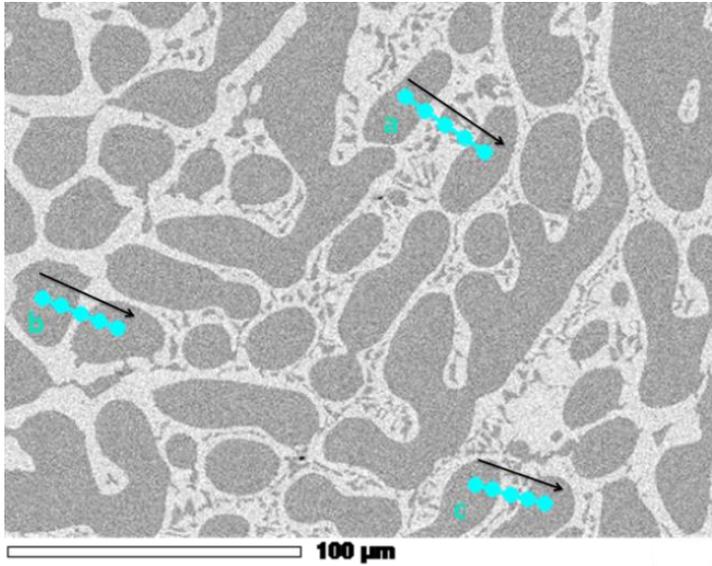
En la Figura 61, se muestran perfiles de los segmentos a, b y c para la pieza A, con TH/750/1.0. Una distribución uniforme de Cu y Ag se aprecia en los segmentos b y c, debido a que los puntos caen principalmente en la región de la solución sólida, es decir, una alta microsegregación. El segmento a presenta también una distribución uniforme dentro de la solución sólida más no en la región del microconstituyente, en la que el porcentaje de plata es alto. En los tres segmentos, la concentración de Ag ronda el 20%, lo que es un indicio de homogenización local y global.

Los resultados de la pieza B con un TH/750/1.5 mostradas en la Figura 62, Se aprecia una distribución similar al de la pieza A, con TH/750/1.0. Los puntos localizados en la solución sólida la distribución es homogénea, pero las zonas interdendríticas se mantienen con concentraciones por arriba de la concentración eutéctica y en ambos casos, rondan los mismos valores de concentración de Ag. A pesar del incremento en el tiempo de tratamiento respecto a la pieza A con TH/750/1.0, los resultados químicos son muy cercanos. Esto valida lo observado mediante microscopía óptica; se observó que las muestras de las piezas B respondían en tiempos ligeramente mayores que las muestras de la pieza A. Adicionalmente se aprecia que en todos los casos hay muy poca presencia de otros elementos.

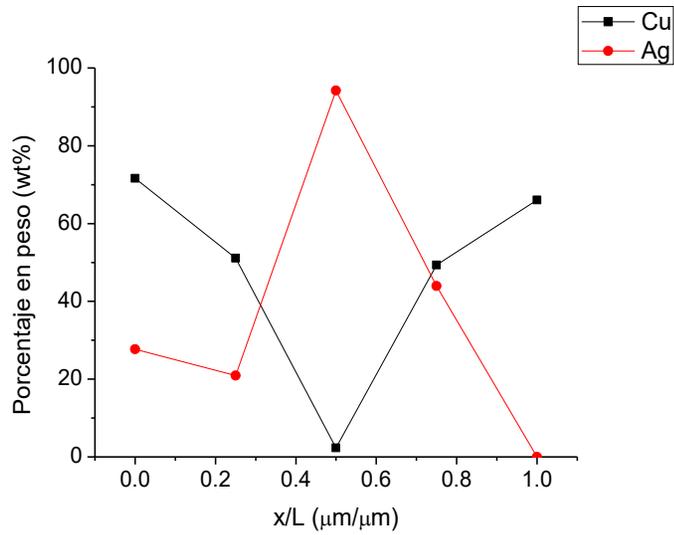
En la Figura 63, se muestran perfiles de segregación para la muestra A con TH/800/0.5, en los tres segmentos se aprecia un aumento de la concentración de Ag en la solución sólida alcanzando valores entre 20 y 30%. Es evidente que la región interdendrítica presenta valores que corresponden a la composición eutéctica, esto indica que las condiciones del tratamiento promovieron una difusión de las zonas interdendríticas hacia la solución sólida, que también se manifiesta en cambios estructurales.

En la Figura 64 se presenta los perfiles de segregación de la muestra B con TH/800/1.0, siendo de las muestras con condiciones más severas de tratamiento. Presenta concentraciones homogéneas dentro de la solución sólida, principalmente en los segmentos a y c, y se observa una concentración alta en las regiones del eutéctico presentados en los segmentos b y c.

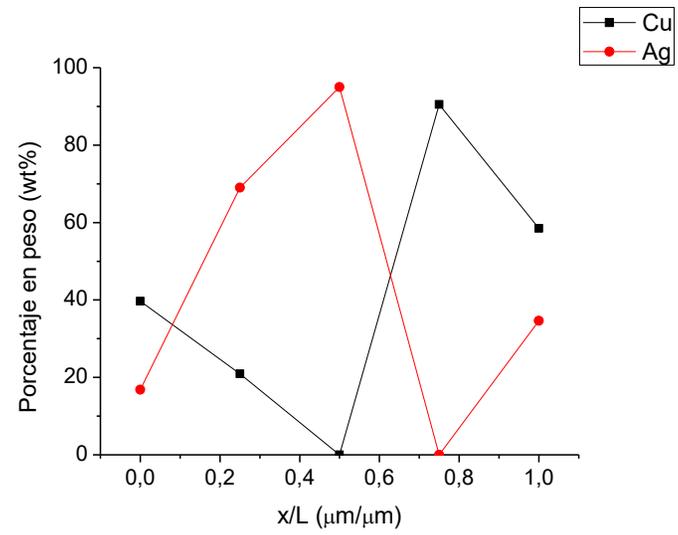
Los resultados de esta muestra indican que en estas condiciones de tratamiento para la pieza B, que, aunque se tuvo a la misma temperatura a un tiempo mayor que la muestra A con TH/800/0.5, no se llega a obtener una distribución homogénea de plata, implicando que a esta escala el tamaño de la muestra tiene un efecto mayor que en la escala microestructural.



a



b



c

Figura 60. Perfiles de segregación en la pieza A en condiciones de colada en los segmentos a, b y c.

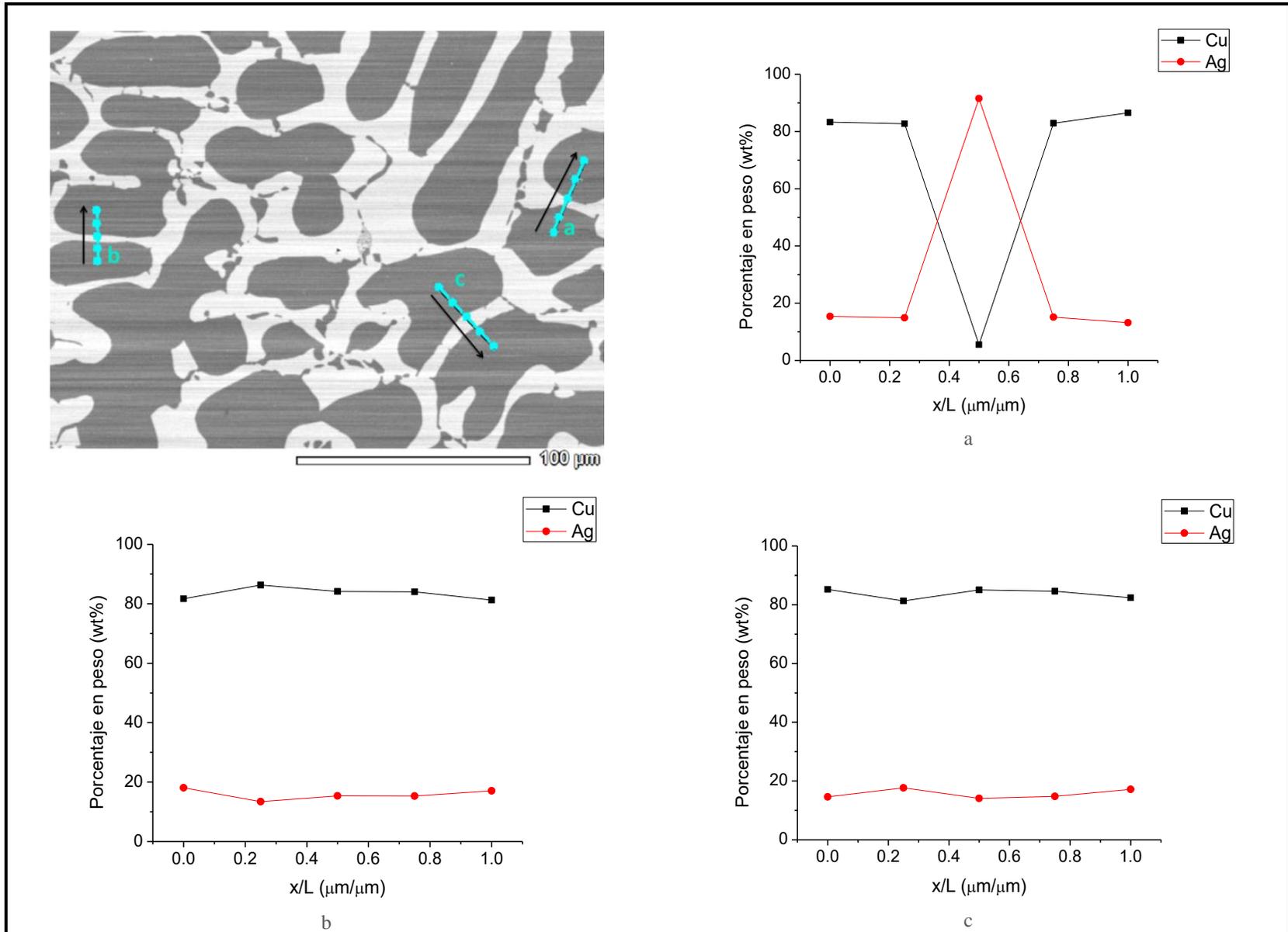
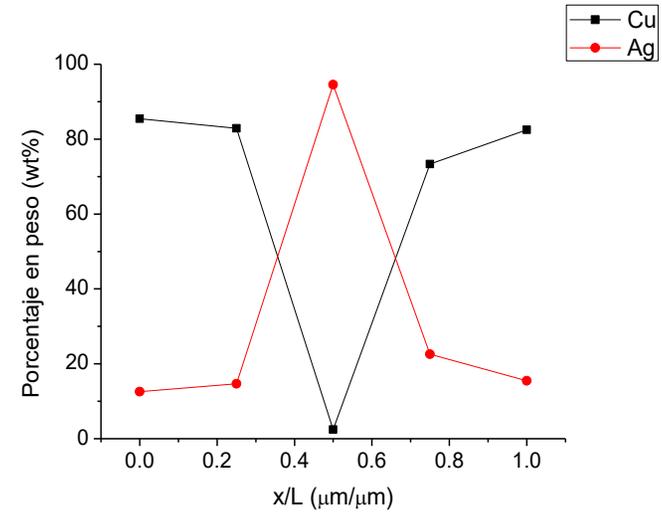
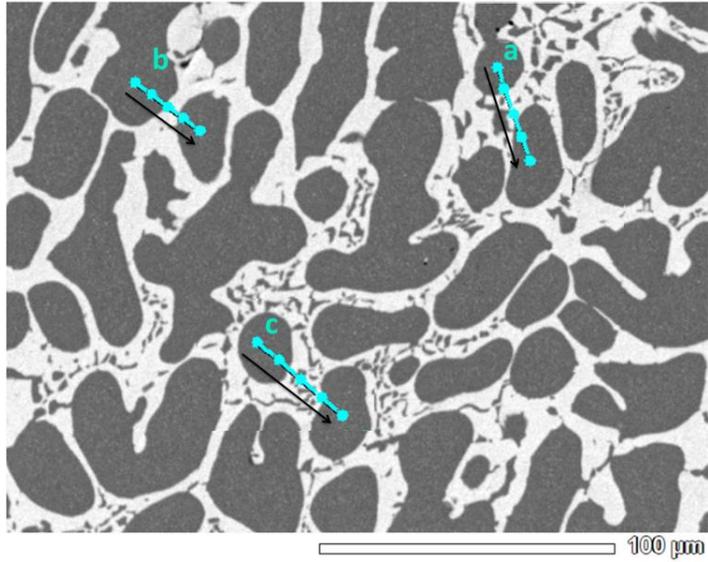
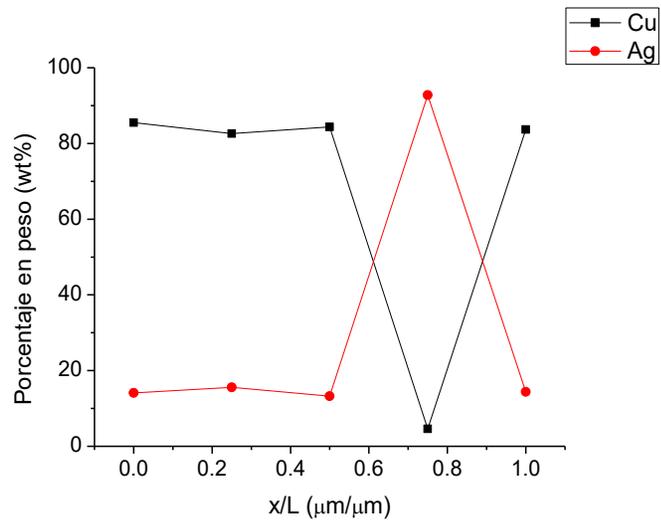


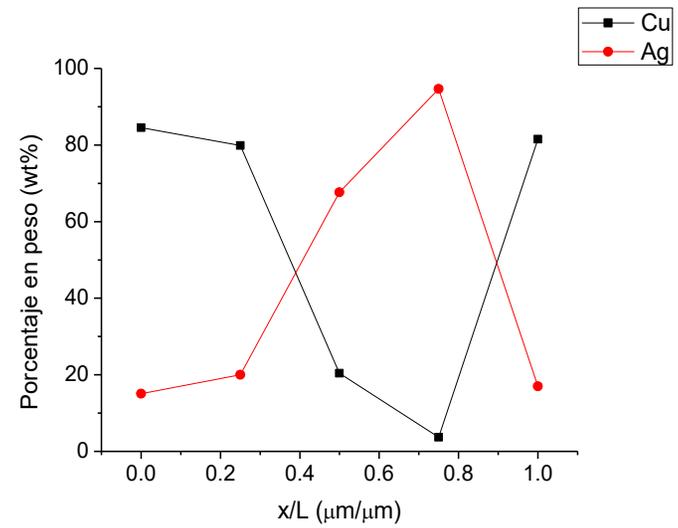
Figura 61. Perfiles de segregación en los segmentos a, b y c para la pieza A, TH/750/1.0.



a



b



c

Figura 62. Perfiles de segregación en distintas líneas de escaneo de la pieza B, TH/750/ 1.5.

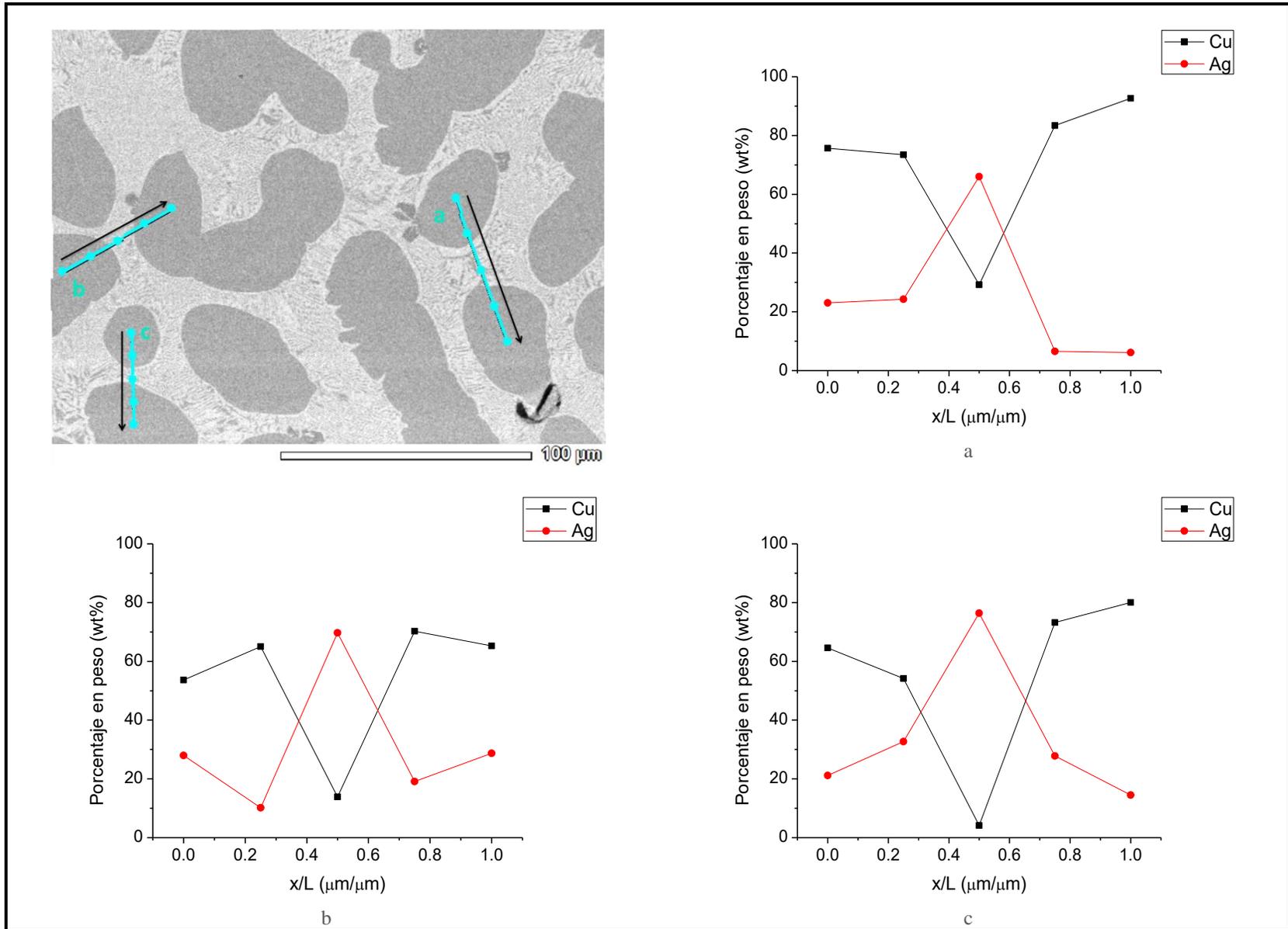


Figura 63. Perfiles de segregación en distintas líneas de escaneo de la pieza en la pieza A, TH/ 800/ 0.5.

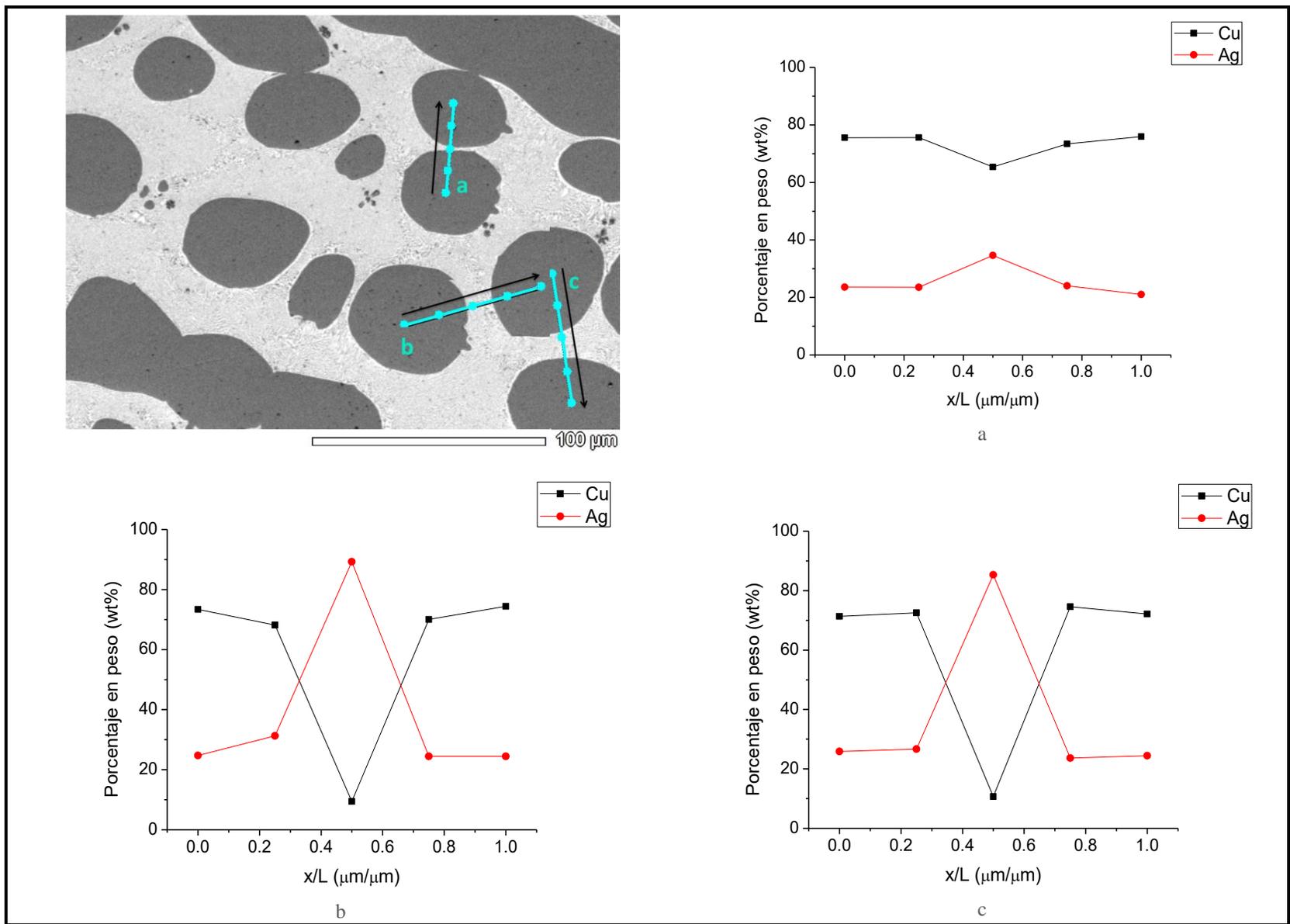


Figura 64. Perfiles de segregación en distintas líneas de escaneo de la pieza en la pieza B, TH/800°C/1.0.

4.5 Evaluación química de los Tratamientos de Homogenización.

Los cambios químicos de las muestras sometidas a TH a partir de las condiciones iniciales, son de utilidad para la determinación de los parámetros S_{th} , S_R , y f_h de manera experimental. Las comparaciones con los valores teóricos para analizar los efectos reales de las condiciones tratadas en los distintos tratamientos aplicados, se llevarán a cabo en esta sección.

En la Tabla 16 se presentan los valores teóricos de segregación en función del tiempo, I_{MS}^{Teo} , la fracción homogenizada, f_h^{Teo} , calculados con las Ecuaciones 13 y 12 respectivamente. Para los datos experimentales se tomaron las composiciones de Ag en puntos representativos del borde y centro de la dendrita, siendo C_m la composición al centro de la dendrita y C_M la composición en el borde. Con los valores de C_m y C_M se calcularon el índice de microsegregación experimental, I_{MS}^{Exp} , la segregación residual experimental mediante la Ecuación 11, S_R^{Exp} , y finalmente la fracción homogenizada experimental

Adicionalmente se presentan también los gradientes de concentración, $C_M - C_m$, y composiciones de Ag en las zonas interdendríticas, C_{Int} , tomando las lecturas en el que el punto de análisis se encontrara dentro del microconstituyente (no necesariamente en el segmento del cual se tomaron C_M y C_m), para analizar su evolución por efecto del tratamiento de homogenización.

Los resultados para la pieza A en condiciones iniciales muestran un valor alto para S_R^{Exp} , aunque alejados de los predichos teóricamente, implicando que podría existir una fuerza motriz de difusión que alentaría el proceso de homogenización. Esto concuerda con los resultados obtenidos con TH a 500° C y 600° C, pues aún con cálculos para fracciones homogenizadas de 0.9, no se logró un cambio significativo estructural ni químico.

Los valores mostrados para I_{MS}^{Teo} y f_h^{Teo} para las muestras con tratamiento de homogenización obtendrían índices de microsegregación y fracciones homogenizadas tendiendo a 1, es decir, que bajo estas condiciones el material ya se encuentra homogéneo. Sin embargo, se debe recalcar que los modelos considerados en el cálculo de estos parámetros no consideran la presencia del microconstituyente eutéctico. Los valores que se obtuvieron experimentalmente, I_{MS}^{Exp} y f_h^{Exp} , denotan únicamente la homogeneidad de la solución sólida; un indicador de homogeneidad es la composición en la zona interdendrítica por lo que se espera que el material sea homogéneo cuando tienda a un valor de 71.8%Ag.

Tabla 16. Parámetros de segregación y de homogenización.

Muestra, Condiciones, segmento	I_{MS}^{Teo} [%wt/%wt]	f_h^{Teo} [%wt/%wt]	C_M [%wt]	C_m [%wt]	$C_M - C_m$ [%wt]	C_{Int} [%wt]	I_{MS}^{Exp} [%wt/%wt]	S_R^{Exp} [%wt/%wt]	f_h^{exp} [%wt/%wt]
A, condiciones iniciales, c	22.98	0	69	16.8	52.2	94.19	4.11	1.00	0
A, 750/1.0, c	1.12	1	17.66	14.61	3.05	91.54	1.21	0.06	0.94
B, 750/1.5, a	1.05	1	22.55	15.48	7.07	94.56	1.46	0.14	0.86
A, 800/0.5, c	1.10	1	32.7	21.16	11.54	70.71	1.55	0.22	0.78
B, 800/1.5, a	1.02	1	34.62	23.59	11.03	87.31	1.47	0.21	0.79

Se puede observar que en los tratamientos a 750°C hay una reducción considerablemente del gradiente de concentración en la solución sólida, no obstante, la zona interdendrítica no reduce su concentración de Ag. Los valores de I_{MS}^{Exp} , S_R^{Exp} y f_h^{Exp} indican una considerable reducción del índice de microsegregación así como una mínima segregación residual, implicando una alta homogeneidad de la solución sólida.

En los tratamientos a 800°C, se aprecia un ligero aumento en el gradiente de concentración en la solución sólida aunque una reducción del mismo, en la zona interdendrítica alcanzando valores que rondan la composición del microconstituyente eutéctico. Como era de esperarse, los valores I_{MS}^{Exp} , S_R^{Exp} y f_h^{Exp} indican que la segregación en la solución sólida es mayor que en los tratamientos a 750° y por ende, la solución sólida presenta un menor grado de homogeneidad. No obstante, a lo anterior, lo relevante en este caso es que bajo estas condiciones se promueven fenómenos difusivos a mayor escala y la homogeneidad se manifiesta en una escala global en el material.

4.6 Caracterización de precipitado.

En el análisis microestructural resultó de interés la presencia de precipitados en las piezas de llegada y en las muestras con tratamientos a 800°C, por lo que se decidió realizar una caracterización de éstos.

La primera evaluación fue realizada mediante microscopía óptica, se analizaron los precipitados presentes en las piezas en condiciones de llegada (Figura 65.a) y los encontrados en piezas sometidas a TH a 800°C (Figura 65.b). Se observó que los precipitados tienen claras diferencias en su forma y tamaño, lo que en primera instancia indicaría que se tratan de distintos compuestos, sin embargo su semejanza en apariencia y tonalidad llevan a suponer que son el mismo precipitado.

A fin de identificar de los precipitados, se realizó un estudio más detallado para con ello confirmar la suposición planteada y, en caso de tratarse del mismo precipitado, conocer la naturaleza de su variación morfológica.

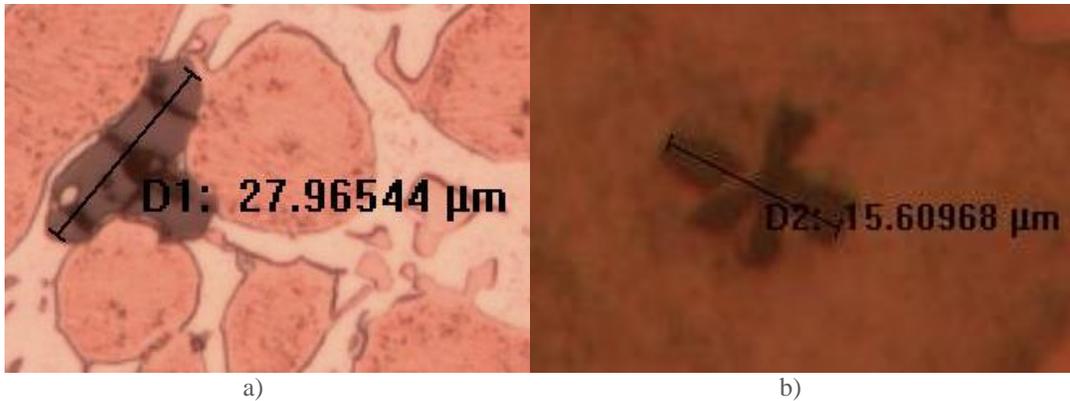


Figura 65. Precipitados presentes en la estructura. a) Pieza A en condiciones de llegada; b) Pieza A con TH/800/1.5.

Se decidió enfocar la caracterización en el precipitado observado en los tratamientos a 800°C, iniciando con un mapeo elemental, que se realizó en un área donde se encuentran presentes las fases y el microconstituyente de interés (Solución sólida, precipitado y microconstituyente eutéctico), Figura 66.a, mostrando la distribución de Cu, O y Ag.

En la Figura 66.b se muestra la distribución de cobre, el cual se aprecia en toda el área, con una concentración ligeramente mayor en la solución sólida y en el precipitado. La plata, Figura 66.c, se encuentra principalmente en el microconstituyente eutéctico y su presencia es casi nula en el precipitado pues es distinguible el precipitado por la escases de plata. Finalmente, en la figura 66.d, se aprecia que el oxígeno tiene poca presencia en la superficie, pero es evidente que se encuentra de manera considerable en la zona del precipitado.

La distribución de los elementos presentados, señalan que el precipitado está constituido principalmente de cobre y oxígeno, por lo que se indagó sobre compuestos formados por estos elementos para compararles con el que se encuentra en las muestras de estudio.

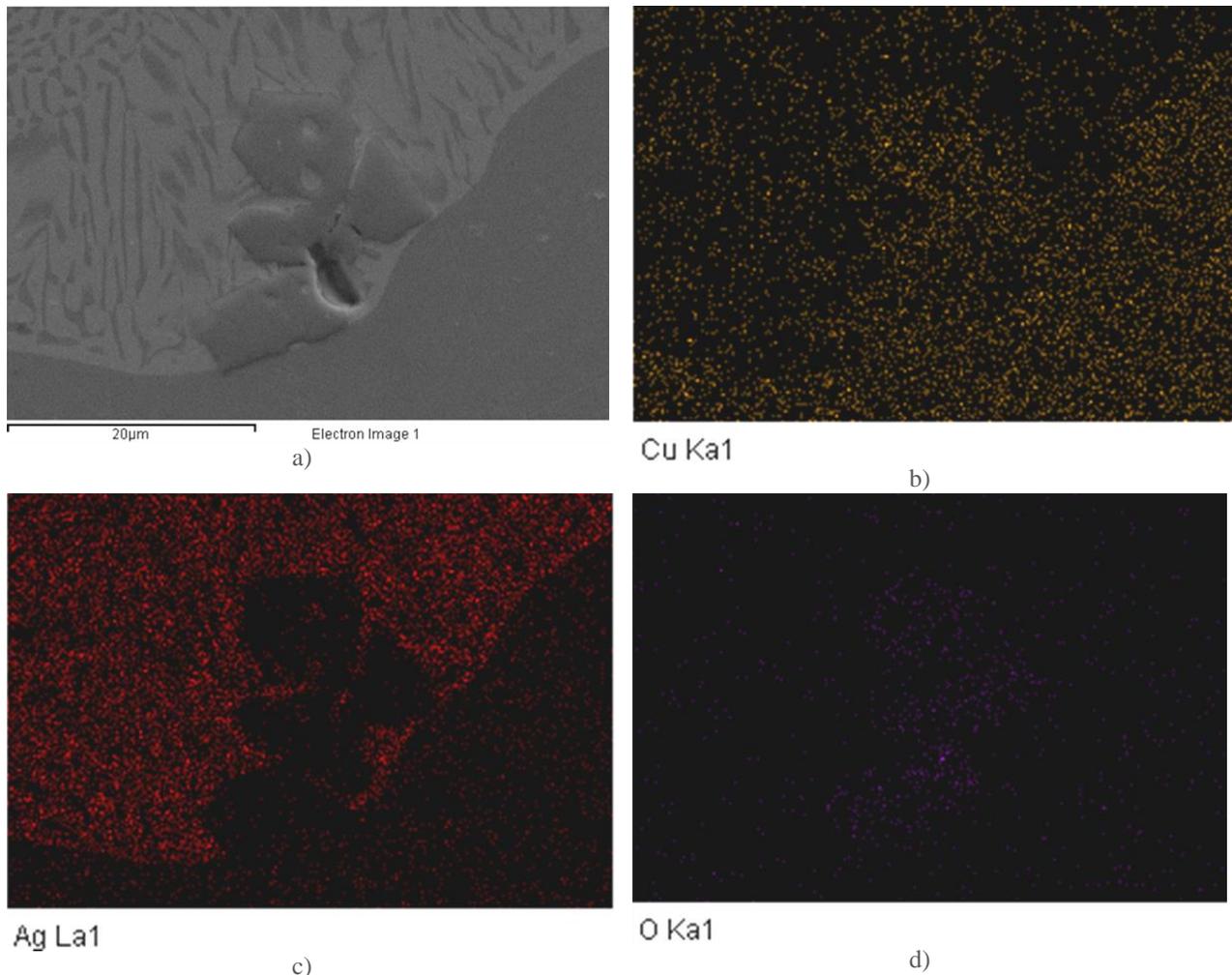


Figura 66. Mapeo elemental de la muestra B con TH/800/1.5. a) Zona analizada; b) distribución de Cu; c) distribución de Ag; d) distribución de O.

Estudios previos [37, 38 y 72] hablan sobre las variaciones morfológicas del Cu_2O durante su síntesis debido a las condiciones de síntesis, principalmente a la temperatura y/o tiempos de exposición a una cierta temperatura en que se lleva a cabo.

Zhou y Yang [37], en su trabajo estudiaron el efecto de la temperatura sobre la morfología de Cu_2O formado in-situ en películas de Cu en intervalos de temperatura de 150°C a 1000°C ,

La publicación de Prabhakaran y Murugan [38], muestra las distintas formas que presenta el Cu_2O en síntesis controlada que se dieron a distintas condiciones de temperatura y tiempo dando como resultado las morfologías presentadas en la Figura 68.

Por otro lado, Sun y colaboradores [72], estudiaron la deposición electrolítica de Cu_2O en sustratos de vidrio recubiertos de óxido de estaño dopado de indio, ITO, y observaron cambios

drásticos en su morfología al modificar de manera controlada algunas variables, como la temperatura, la concentración del baño electrolítica y la cantidad del tensoactivo utilizado, que para su estudio fue bromuro de cetil trimetilamonio, CTAB. En la Figura 68 se muestra la evolución de la morfología de Cu_2O de “flores” a esferas amorfas por el efecto de la concentración de CTAB.

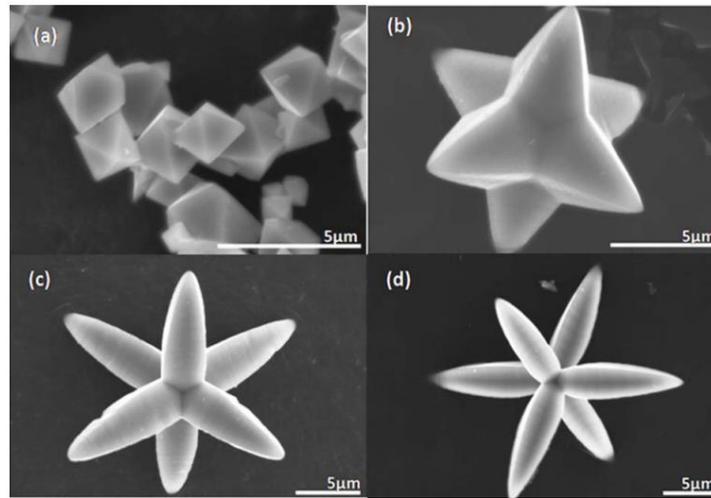


Figura 67. Micrografías en SEM de muestras de Cu_2O preparadas en condiciones de: a) 600°C por 5 h, (b) and (c) 600°C por 6 h, (d) 700°C por 4 h [38].

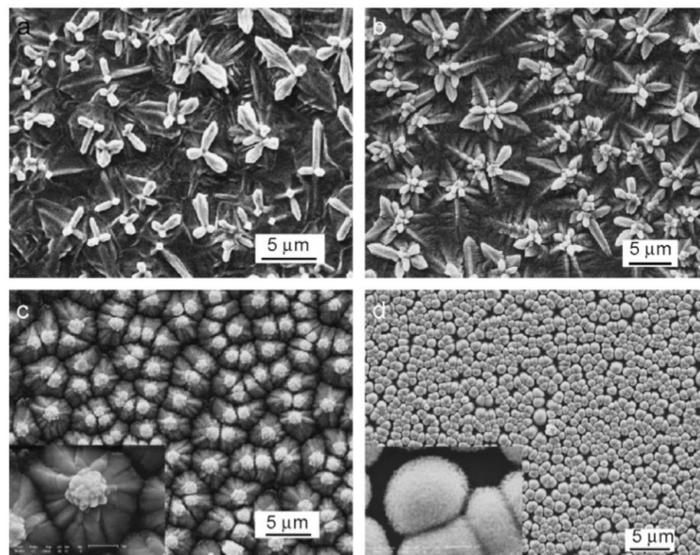


Figura 68. Imágenes de SEM de nano partículas de Cu_2O depositadas en ITO con CTAB con concentración a) 0; b) 0.4mM; c) 0.8mM; d) 2.8mM [72].

Con lo que se presenta en las referencias y lo que se observó respecto a los precipitados de estudio, es viable establecer que el precipitado que se ha presentado en las piezas en las muestras con TH a 800°C muy probablemente sean producto de la oxidación del cobre de la aleación y su morfología sea consecuencia de las distintas condiciones a las que se ha expuesto el material, con las mismas bases es posible suponer que el precipitado que se presenta en las muestras en condiciones iniciales y con TH a temperaturas menores se trate de Cu_2O con una morfología distinta.

A fin de confirmar la información las suposiciones planteadas, es necesario realizar una caracterización más precisa de la especie, por lo que se recurrió a la obtención de imágenes mediante HRTEM en el precipitado (Figura 69.a).

Para lograr la identificación se calculó la distancias interplanares aplicando la transformada rápida de Fourier (Fast Fourier Transform, FFT), y se obtuvieron perfiles de línea de FFT en dos segmentos, Figuras 69.b y 69.c.

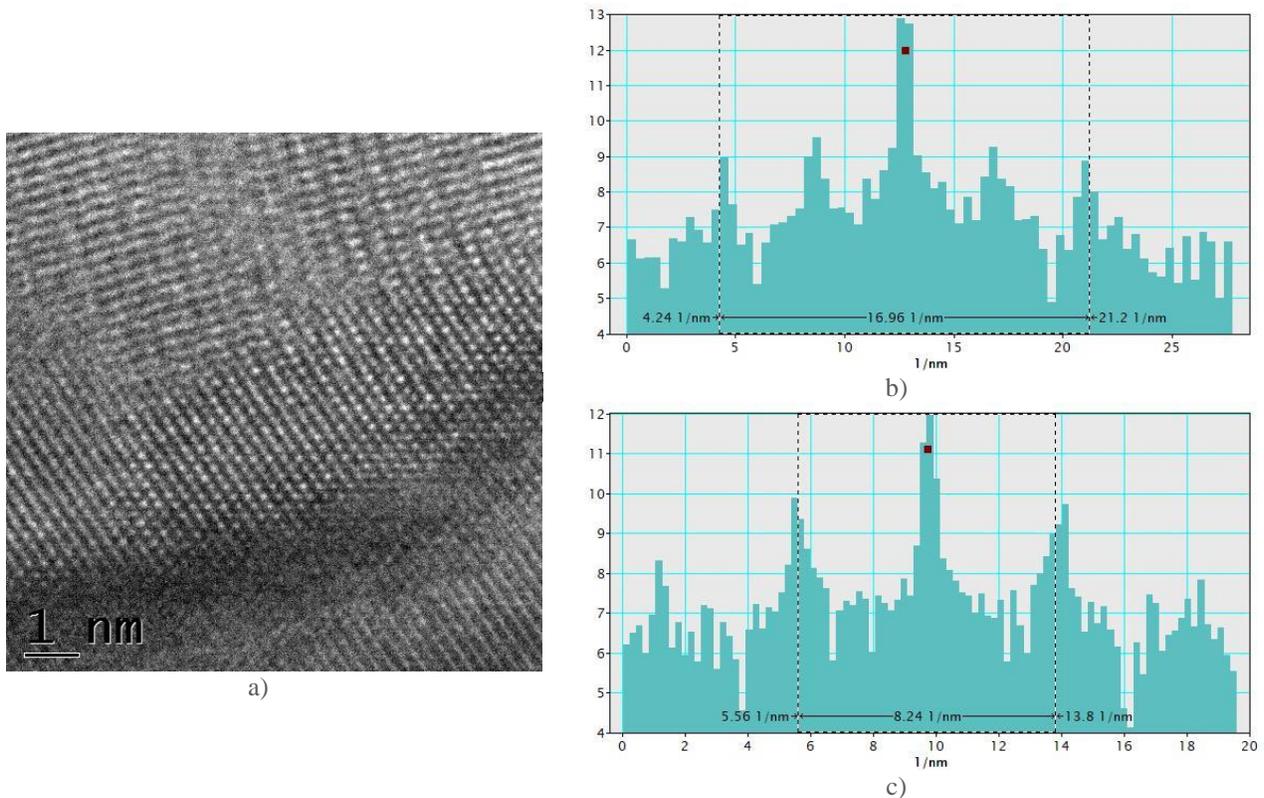


Figura 69. Precipitado presente en la pieza B con TH/800/1.0. a) Imagen HRTEM; b) y c) Perfiles de FFT.

Considerando que los espacios entre los máximos corresponden al recíproco del espacio interplanar, se realizó el cálculo correspondiente para determinar dichas distancias. En ambos casos el valor de las distancias interplanares fue de 2.4Å.

Los valores de distancias interplanares obtenidos se comparan con los reportados por Kirelf y su equipo [73] mostrados en la Figura 70, se aprecia que corresponden con el segundo valor de 2.4 Å, lo que sigue aportando a la suposición de que el precipitado presente en la muestra es Cu₂O.

d [Å]	Int.	h	k	l	Mult.
3.0183	43.2	1	0	1	12
2.4644	1000.0	1	1	1	8
2.1342	366.7	0	2	0	6
1.7426	9.7	1	2	1	24
1.5091	292.7	2	0	2	12
1.3498	2.6	3	0	1	24
1.2870	237.4	1	3	1	24
1.2322	53.7	2	2	2	8
1.1408	2.2	3	1	2	48
1.0671	31.2	0	4	0	6

Figura 70. Líneas de difracción reportadas para Cu₂O [73].

4.7 Dureza.

Se realizaron ensayos de dureza Vickers a las muestras en condiciones iniciales y a piezas con tratamiento, de cada temperatura se analizó aquellas en las que se presentaron cambios estructurales importantes o la estructura homogénea en el menor intervalo de tiempo posible.

Tabla 17. Microdureza Vickers 0.2, para las piezas A y B en condiciones de llegada y muestras con TH en distintas condiciones.

Condiciones		Pieza	
T [°C]	t[h]	A	B
500	7.5	70.00	77.60
600	6.0	62.37	74.20
700	4.5	69.23	72.40
750	1.5	68.95	77.30
800	1.5	83.07	81.77
Iniciales		78.47	100.3

De los datos de dureza mostrados en la Tabla 17, se aprecia que en condiciones iniciales la dureza de la pieza A es menor que la de la pieza B lo cual corresponde a las diferencias observadas en sus características microestructurales. En ambos casos la dureza se ve reducida después de los tratamientos de 500°C a 750°C, sin embargo, en los tratamientos a 800°C la dureza incrementa. El gráfico de la Figura 71 permite visualizar las variaciones en los valores de dureza y se puede apreciar la diferencia entre las condiciones iniciales y una vez aplicados los tratamientos. La pieza A disminuye en gran proporción su dureza desde el tratamiento a 500°C, y se mantiene prácticamente constante en los tratamientos a 600°, 700°C y 750°C. En el caso de la pieza B, la reducción se mantiene con muy poca variación en los TH a 500°C a 700°C, conservando incluso valores mayores que los que mostró la pieza A en las mismas condiciones. Este comportamiento se puede atribuir a cuestiones dimensionales, probablemente en muestras de la pieza B el efecto en la dureza a esas temperaturas se manifiesta a tiempos mayores.

En los TH a 800°C, ambas piezas presentan un incremento en la dureza y se atribuye principalmente al acomodo de los microconstituyentes, sin embargo, los valores son aproximados, lo cual significaría que independientemente de las diferencias estructurales iniciales, en estas condiciones de tratamiento se llega a un mismo resultado.

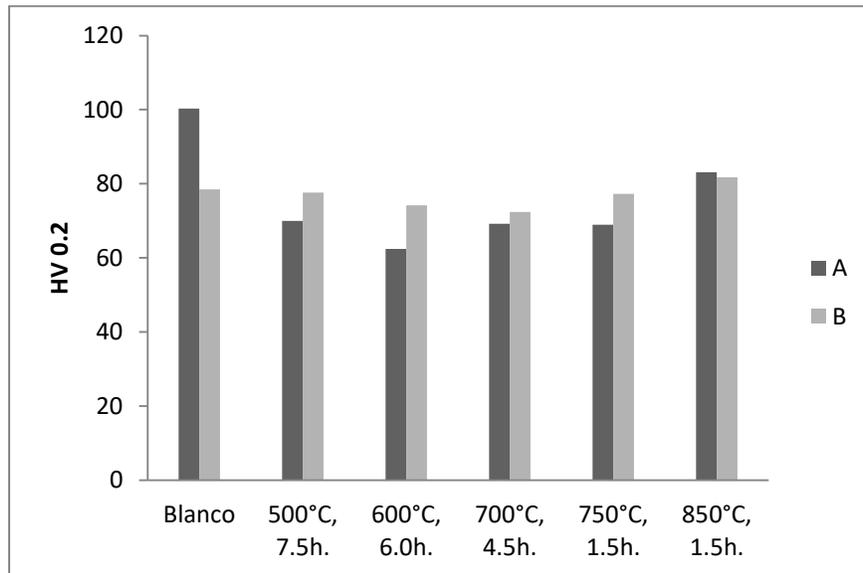


Figura 71. Variación de dureza de las piezas en condiciones iniciales y en distintas condiciones de tratamientos de homogenización.

CONCLUSIONES

Tras realizar tratamientos de homogenización en distintas condiciones a las piezas A y B se determinó lo siguiente:

- Las condiciones recomendables para alcanzar una estructura homogénea en ambas piezas fueron a los TH/750/1.5 y TH/800/1.5. En el caso de los tratamientos a 800°C se ve un incremento del SDAS en un intervalo tiempo de 1 a 1.5 horas.
- El color de la aleación no se ve afectado por los tratamientos a estas condiciones.
- Se logran dos tipos de homogenización química: en los tratamientos a 750°C se alcanza una homogenización dentro de la solución sólida mientras que en los tratamientos a 800°C la homogenización es a escala macro haciendo efecto tanto en la solución sólida como en el microconstituyente eutéctico.
- Se determinó que el precipitado que se presentó en el material, tanto en las condiciones iniciales como en los tratamientos de homogenización a 800°C, muy probablemente es Cu_2O .
- La dureza se ve reducida de las condiciones iniciales a los tratamientos a temperaturas entre 500 y 750°C y sufre un ligero aumento en los tratamientos a 800°C.

REFERENCIAS

1. Radetzki, M. (2009). Seven thousand years in the service of humanity-the history of copper, the red metal, *Resources Policy*, 34, 176-184.
2. Jessop, J. y Thompso, M, (2002), *The international copper industry*, Versión digital.
3. Donoso, M. (2011). The copper market worldwide: trends, risks, characteristics and potential future growth, *Ingeniare*, 21(2), 248-261.
4. Mikesell, R., (2011), *The World Copper Industry, Structure and Economic Analysis*, Washintong, USA, Earthscan.
5. Fang, J. y Mcdonnel, G. (2011), The colour of copper alloys. *Journal of the historical Metallurgy Society*, 45(1), 52-61.
6. Tian, Y., y Zhang, Z. (2008). Microstructures and tensile deformation beahivor of Cu-16wt.%Ag binary alloy, *Materials Science and Engineering A*, 508 (2009), 209-213.
7. Xiaowei, Z., Ke, H., Congcong, Z., rongmei, N., y Engang, W., (2014), Microstructure and properties of nonostrutred cu28wt%Ag micorcomposite deformed after solidifying a high magnetic field, *Materials Science and Engineering A*, 619(2014), 319-327.
8. Collini, L., (2012), *Copper Alloys-Early applications and Current performance-Enhancing Processes*, Croacia, inTech.
9. Fredriksson, H., (2006), *Materials processing during Casting*, England, John Wiley & Sons Ltd.
10. Flemings, Merton C, (1929) *Solidification processing*, USA, (McGraw-Hill).
11. Fredriksson, H., Akerlind, U., (2012), *Solidification and Crystallization Processing in Metals and Alloys*, First Edition. USA, John Wiley & Sons, Ltd.
12. Tian, Y., Zhang, Z. (2009), Microstructures and tensile deformation behavior of Cu–16 wt.%Ag binary alloy *Materials Science and Engineering A* 508 (2009) 209–213
13. Taylor, S. (2013). *An Investigation of the Mechanical and Physical Properties of Copper-Silver Alloys and the Use of These Alloys in Pre-Columbian America (Tesis de licenciatura)*. MIT, Massachusetts, USA.
14. Hsieh, J. y Hung, S.(2016). The Effect of Cu:Ag Atomic Ratio on the Properties of Sputtered Cu–Ag Alloy Thin Films, *Materials*, 2016 (9).
15. Xiaowei, Z., Han, K., et al. (2014). Microstructure and properties of nanostructured Cu28 wt%Ag microcomposite deformed after solidifying under a high magnetic field, *Materials Science & Engineering A*, 619, 319–327.
16. Beck, L., Bosonnet, S. (2004). Silver surface enrichment of silver–copper alloys: a limitation for the analysis of ancient silver coins by surface techniques, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, B* 226, 153–162.
17. Faraldos, M. y Goberna, M., (2011), *Técnicas de análisis y caracterización de materiales*, 2° edición, Madrid, España, Consejo Superior de Investigaciones Científicas.
18. ASM Handbook, Volume 10: Materials Characterizations.
19. Brandon, D., Kaplan, W., (2008), *Microstructural Characterización of matrials*, 2° Edición, Israel, John Wiley & Sons, Ltd.
20. Vandersluis, E. (2017). Comparison of Measurement Methods for Secondary Arm Spacing, Version digital.
21. Inkson, B. J. (2016). Scanning electron microscopy (SEM) and transmission electron microscopy (TEM) for materials characterization. *Materials Characterization Using Nondestructive Evaluation (NDE) Methods*, 17–43.
22. Introduction to EDS Analysis, Reference Manual, recuperado de : <http://emc.missouri.edu/wp-content/uploads/2016/01/Bruker-Introduction-to-EDS-analysis.pdf>
23. Iphorsk1, M., Bozzano, P. (2013). Microscopía electrónica de barrido en la caracterización de materiales, *Ciencia e Investigación*, 63(13), 43-53.
24. Scanning Electron Microscope A to Z,Basic Knowowledgen For Using the SEM, recuperado de: https://www.jeol.co.jp/en/applications/pdf/sm/sem_atoz_all.pdf
25. B., Inkson, Scanning electron microscopy (SEM) and transmission electron microscopy (TEM) for materials characterization, The University of Sheffield, Sheffield, United Kingdom.
26. C. Escalante, (2019), *Fundamentals of transmission electron microscopy, the technique with the best resolution in the world*, Bogotá, Colombia, Central University of Colombia.

27. Klančič, G. medved, J. Mrvar, P. (2009) Differential thermal analysis (DTA) and differential scanning calorimetry (DSC) as a method of material investigation, *RMZ- Materials an geoenvironment*, 5(1), 127-142.
28. Brown, M, (2004), *Introduction to termal Analysis, Techniques and aplications*, USA, Kluwer Academic Publishers.
29. Rycerz, L., (2013) Practical remarks concerning phase diagrams determination on the basis differential scanning calorimetry measurements. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetru*, 113(1). Versión digital.
30. Moreno, A., Rosenberger, M., Schvezov, C., (2017) *Análisis de la resistencia de una microestructura de solidificación dendrítica equiaxial*, *Mecánica Computacional*, 35, 1905-1916.
31. ASM Handbook, Volumen 8: Mechanical Testing and Evaluation.
32. Sundararajan, G., & Roy, M. (2001). Hardness Testing. *Encyclopedia of Materials, Science and Technology*, 3728–3736.
33. Fang, J., Mcdonnel, G. (2011). The colour of copper alloys. *Historical Metallurgy. Journal of the Historical Metallurgy Society*. 45(1), 52-61.
34. Mokrzycki, W., Tatol, M. (2011). Color difference Delta E- A survey, *Machine Graphics and vision*, 20(4). 383-411.
35. Quintero, L., Fernández, M., Baquero, A., (2015), *Proceso de obtención y evaluación de aleaciones preciosas base oro usadas en joyería*. Version digital.
36. Gertsriken, S., Revo, A.(1060). Investigation of the Influence of Small Aditions of Silver on the Parameters of Volume Boundary Difuson of Silver in Coper, *Phys. Met. Metall*, 9(4), 92-97.
37. Zhou, G., & Yang, J. C. (2003). Temperature effect on the Cu₂O oxide morphology created by oxidation of Cu (001) as investigated by in situ UHV TEM. *Applied Surface Science*, 210(3-4), 165-170.
38. Prabhakaran, G., & Murugan, R. (2012). Synthesis of Cu₂O microcrystals with morphological evolution from octahedral to microrod through a simple surfactant-free chemical route. *CrystEngComm*, 14(24), 8338-8341.
39. Neuburguer, M. (1930). Praezisionsmessung der Gitterkonstante con Cuprooxyd Cu₂O, *Zeitschrift fuer Physik*, 67, 845-850.
40. ASM Handbook, Volumen 3: Phase Diagrams .
41. <https://copperalliance.org.uk/about-copper/copper-alloys/>
42. <http://www.oracleminingcorp.com/copper/>
43. <https://geology.com/usgs/uses-of-copper/>
44. THE COPPER ADVANTAGE A Guide to Working With Copper and Copper Alloys, obtenido de: https://www.copper.org/publications/pub_list/pdf/a1360.pdf
45. <https://www.azom.com/article.aspx?ArticleID=4386>
46. <https://www.shutterstock.com/es/image-vector/high-pressure-die-casting-213768634>
47. Pereira, B. A., de Castro, J. A., da Silva, A. J., & Durán, J. A. R. (2010). *Modelado del Proceso Convencional de Colada Continua de Aceros Libres de Intersticios. Información Tecnológica*, 21(6).
48. http://engineeronadisk.com/notes_manufact/castinga2.html
49. <https://www.mechanicalbylokendra.com/shell-mould-casting/>
50. <http://www.zealtechengineers.in/investment-castings.htm>
51. <https://musculoskeletalkey.com/metal-on-metal-articulations/>
52. Manual THE METALLOGRAPHIC EXAMINATION OF ARCHAEOLOGICAL ARTIFACTS Laboratory Manual, MIT, obtenido de https://ocw.mit.edu/courses/materials-science-and-engineering/3-094-materials-in-human-experience-spring-2004/laboratories/manual_suppl.pdf
53. <http://www-materials.eng.cam.ac.uk/3C1archive/handout2.pdf>
54. <https://www.azom.com/article.aspx?ArticleID=11719>
55. <http://www.engineeringenotes.com/metallurgy/steel/determining-austenite-grain-size-of-steels-4-methods-metallurgy/25927>

56. <https://www.britannica.com/technology/scanning-electron-microscope>
57. Chauhan, Ankur. (2018). Deformation and damage mechanisms of ODS steels under high-temperature cyclic loading, Tesis obtenida de https://www.researchgate.net/publication/324538869_Deformation_and_damage_mechanisms_of_ODS_steels_under_high-temperature_cyclic_loading
58. Masteghin, M. G., & Orlandi, M. O. (2016). Grain-Boundary Resistance and Nonlinear Coefficient Correlation for SnO₂-Based Varistors. *Materials Research*, 19(6).
59. <https://www.microscopy.ethz.ch/se.htm>
60. Aribo, S., Fakorede, A., Ige, O., & Olubambi, P. (2017). *Erosion-corrosion behaviour of aluminum alloy 6063 hybrid composite*. *Wear*, 376-377, 608–614
61. Li, K., Ma, H., He, Y., Chang, J., Bae, S., & Shin, K. (2017). *Microstructural evolution and oxidation resistance of T92 boiler tube steel upon long-term supercritical steam test*. *Fusion Engineering and Design*, 125, 361–366.
62. <https://www.nanolabtechnologies.com/chemistry-element-maps/>
63. Radoń, A., Lukowiec, D., Kremzer, M., Mikula, J., & Włodarczyk, P. (2018). *Electrical Conduction Mechanism and Dielectric Properties of Spherical Shaped Fe₃O₄ Nanoparticles Synthesized by Co-Precipitation Method*. *Materials*, 11(5), 735
64. Sah, R., & Dutta, S. K. (2011). *Kinetic Studies of Iron Ore–Coal Composite Pellet Reduction by TG–DTA*. *Transactions of the Indian Institute of Metals*, 64(6), 583–591
65. https://www.edu.xunta.gal/centros/ieschamosolamas/aulavirtual2/pluginfile.php/9213/mod_resource/content/1/TEMA%201%20ESTRUCTURA%20AT%20C3%93MICA.pdf
66. Kabir, M., Ashrafi, E., (2014), Effect of Foundry Variables on the Casting Quality of As-Cast LM25 Aluminium Alloy, *International Journal of Engineering and Advanced Technology (IJEAT)*, 3(6).
67. <https://www.gordonengland.co.uk/hardness/vickers.htm>
68. <https://www.emcotest.com/en/the-world-of-hardness-testing/hardness-know-how/theory-of-hardness-testing/vickers-52/vickers-methods-and-applications-187/>
69. <https://courses.lumenlearning.com/suny-graphicdesign/chapter/4-2-colour-science/>
70. http://www.gusgsm.com/el_espacio_de_color_lch
71. Presentación Fundamentals of solidification, contenido de: <https://slideplayer.com/slide/4642933/15/images/45/Microstructures+of+AlSi+--+alloys.jpg>
72. Sun, F., Guo, Y., Song, W., Zhao, J., Tang, L., & Wang, Z. (2007). *Morphological control of Cu₂O micro-nanostructure film by electrodeposition*. *Journal of Crystal Growth*, 304(2), 425–429.
73. Kirfel, A., Eichhorn, K., (1990). Accurate structure analysis with synchrotron radiation. The electron density in Al₂O₃ and Cu₂O. Locality: synthetic. Note: Atomic parameters were mislabeled in the publication. They have been fixed in this dataset, *Acta Crystallographica, Section A* 46(4), 271-284.

ANEXOS

I. Curvas DSC.

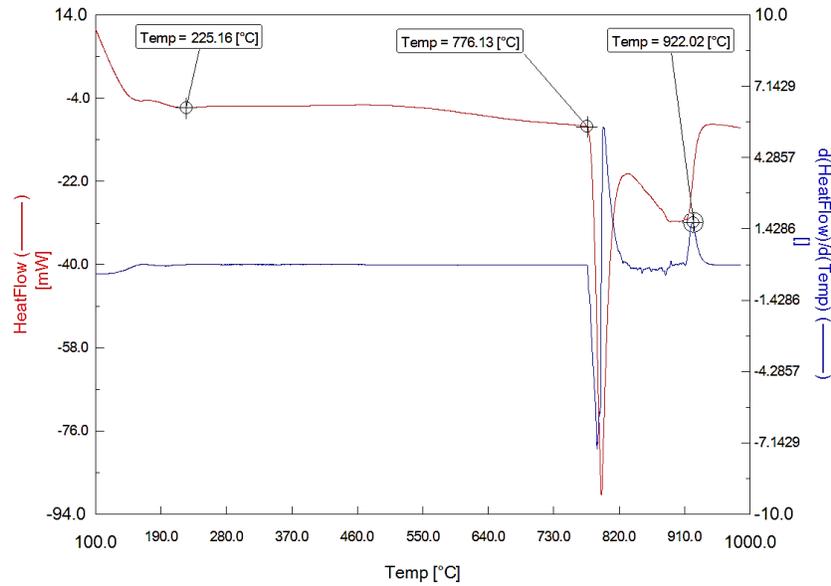


Figura I. Curva DSC de calentamiento para la pieza A en condiciones de colada.

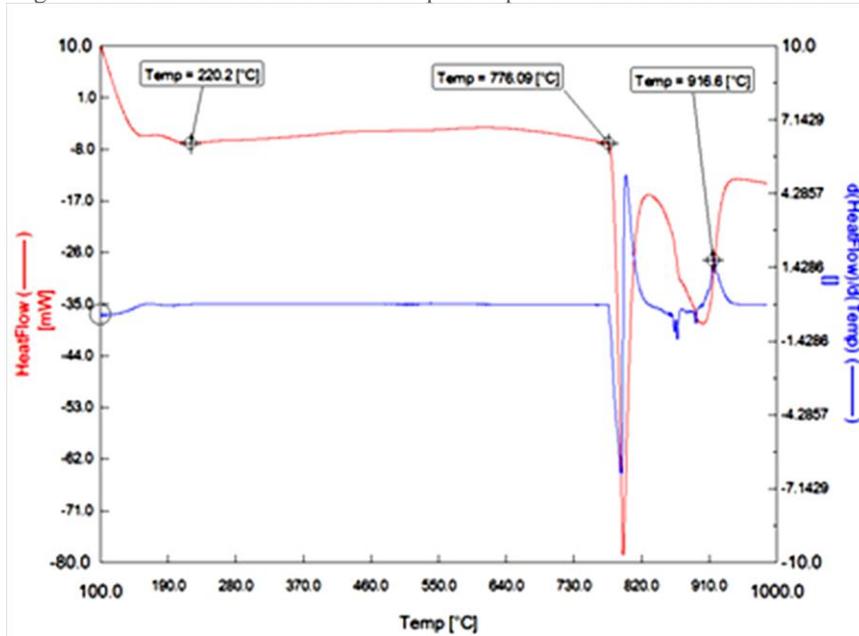


Figura II. Curva DSC de calentamiento para la pieza B en condiciones de colada.

II. Valores numéricos de los Perfiles de Segregación.

Tabla I. Valores numéricos de perfiles de segregación para la pieza A en condiciones de llegada.

Segmento a							
	Porcentaje másico [wt%]						
x/L [$\mu\text{m}/\mu\text{m}$]	Cu	Ag	Sn	Fe	Zn	P	S
0.00	38.50	16.34	17.99	0.00	14.23	0.00	12.95
0.25	43.03	52.35	0.00	0.00	2.24	0.00	2.38
0.50	0.00	79.50	8.86	7.77	0.00	0.00	3.87
0.75	19.26	76.96	0.00	3.78	0.00	0.00	0.00
1.00	80.97	18.25	0.00	0.78	0.00	0.00	0.00
Segmento b							
x/L	Porcentaje másico [wt%]						
[$\mu\text{m}/\mu\text{m}$]	Cu	Ag	Sn	Fe	Zn	P	S
0.00	71.64	27.67	0.00	0.49	0.00	0.20	0.00
0.25	51.11	20.91	21.95	0.00	3.77	0.00	2.25
0.50	2.35	94.19	3.46	0.00	0.00	0.00	0.00
0.75	49.33	43.92	1.40	0.00	0.00	1.58	3.78
1.00	66.04	0.00	0.00	0.13	28.11	0.00	5.73
Segmento c							
x/L [$\mu\text{m}/\mu\text{m}$]	Porcentaje másico [wt%]						
	Cu	Ag	Sn	Fe	Zn	P	S
0.00	39.70	16.80	26.60	0.10	12.30	0.00	4.60
0.25	20.90	69.00	2.50	0.00	7.70	0.00	0.00
0.50	0.00	94.97	0.00	0.00	0.00	5.03	0.00
0.75	90.50	0.00	0.00	0.90	0.00	8.20	0.40
1.00	58.50	34.60	5.30	0.00	0.00	1.30	0.30

Tabla II. Valores numéricos de perfiles de segregación para la pieza A TH/750/1.0

Segmento a							
x/L [$\mu\text{m}/\mu\text{m}$]	Porcentaje másico [wt%]						
	Cu	Ag	Sn	Fe	Zn	P	S
0.00	83.30	15.41	0.40	0.59	0.00	0.00	0.30
0.25	82.70	14.88	1.16	0.06	0.00	0.79	0.40
0.50	5.54	91.54	2.25	0.28	0.36	0.00	0.04
0.75	82.86	15.14	1.81	0.19	0.00	0.00	0.00
1.00	86.53	13.18	0.00	0.00	0.00	0.29	0.00
Segmento b							
x/L [$\mu\text{m}/\mu\text{m}$]	Porcentaje másico [wt%]						
	Cu	Ag	Sn	Fe	Zn	P	S
0.00	81.68	18.10	0.15	0.00	0.00	0.07	0.00
0.25	86.30	13.39	0.00	0.00	0.00	0.31	0.00
0.50	84.12	15.37	0.00	0.00	0.00	0.44	0.07
0.75	84.01	15.28	0.63	0.00	0.00	0.09	0.00
1.00	81.22	17.08	1.33	0.35	0.00	0.00	0.02
Segmento c							
x/L [$\mu\text{m}/\mu\text{m}$]	Porcentaje másico [wt%]						
	Cu	Ag	Sn	Fe	Zn	P	S
0.00	85.21	14.61	0.18	0.00	0.00	0.00	0.00
0.25	81.29	17.66	0.00	1.02	0.00	0.00	0.03
0.50	85.02	14.11	0.86	0.00	0.00	0.00	0.00
0.75	84.58	14.78	0.35	0.00	0.00	0.00	0.29
1.00	82.38	17.19	0.00	0.43	0.00	0.00	0.00

Tabla III. Valores numéricos de perfiles de segregación para la pieza B TH/750/1.5.

Segmento a							
x/L [$\mu\text{m}/\mu\text{m}$]	Porcentaje másico [Wt%]						
	Cu	Ag	Sn	Fe	Zn	P	S
0.00	85.47	12.55	0.00	0.96	0.00	0.29	0.74
0.25	82.90	14.64	1.26	0.00	0.00	0.02	1.18
0.50	2.44	94.56	2.98	0.00	0.00	0.02	0.00
0.75	73.33	22.55	2.98	0.00	0.00	1.14	0.00
1.00	82.49	15.48	1.08	0.26	0.00	0.07	0.62
Segmento b							
x/L [$\mu\text{m}/\mu\text{m}$]	Porcentaje másico [wt%]						
	Cu	Ag	Sn	Fe	Zn	P	S
0.00	85.53	14.08	0.00	0.00	0.00	0.00	0.39
0.25	82.61	15.59	0.00	1.02	0.00	0.78	0.00
0.50	84.34	13.24	2.43	0.00	0.00	0.00	0.00
0.75	4.63	92.80	2.22	0.21	0.00	0.14	0.00
1.00	83.70	14.41	0.72	0.19	0.00	0.23	0.75
Segmento c							
x/L [$\mu\text{m}/\mu\text{m}$]	Porcentaje másico [wt%]						
	Cu	Ag	Sn	Fe	Zn	P	S
0.00	84.51	15.09	0.00	0.00	0.00	0.00	0.39
0.25	79.85	20.01	0.00	0.14	0.00	0.00	0.00
0.50	20.40	67.67	3.44	2.61	3.28	2.54	0.06
0.75	3.68	94.66	1.21	0.19	0.00	0.27	0.00
1.00	81.52	17.00	1.08	0.00	0.00	0.23	0.16

Tabla IV. Valores numéricos de perfiles de segregación para la pieza A TH/800/0.5.

Segmento a							
x/L [$\mu\text{m}/\mu\text{m}$]	Porcentaje másico [wt%]						
	Cu	Ag	Sn	Fe	Zn	P	S
0.00	75.64	23.02	0.00	1.34	0.00	0.00	0.00
0.25	73.46	24.26	0.00	0.14	0.00	0.00	2.14
0.50	29.24	66.01	0.00	1.75	1.35	0.00	1.66
0.75	83.39	6.53	0.00	0.00	9.93	0.15	0.00
1.00	92.68	6.15	0.00	0.00	0.93	0.00	0.23
Segmento b							
x/L [$\mu\text{m}/\mu\text{m}$]	Porcentaje másico [wt%]						
	Cu	Ag	Sn	Fe	Zn	P	S
0.00	53.68	27.95	15.02	0.00	0.00	2.13	1.22
0.25	65.06	10.16	0.00	0.00	19.82	4.96	0.00
0.50	13.88	69.71	0.00	4.13	8.79	2.60	0.90
0.75	70.27	19.11	1.64	3.43	2.14	0.00	3.40
1.00	65.27	28.72	0.00	2.20	3.05	0.00	0.76
Segmento c							
x/L [$\mu\text{m}/\mu\text{m}$]	Porcentaje másico [wt%]						
	Cu	Ag	Sn	Fe	Zn	P	S
0.00	64.61	21.16	0.59	2.18	11.09	0.00	0.37
0.25	54.16	32.70	12.15	0.00	0.99	0.00	0.00
0.50	4.16	76.41	10.99	5.18	2.58	0.68	0.00
0.75	73.21	27.79	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
1.00	80.05	14.51	2.70	2.73	0.00	0.00	0.00

Tabla V. Tabla IV. Valores numéricos de perfiles de segregación para la pieza B TH/800/1.0.

Segmento a							
x/L [$\mu\text{m}/\mu\text{m}$]	Porcentaje másico [wt%]						
	Cu	Ag	Sn	Fe	Zn	P	S
0.00	75.56	23.59	0.00	0.85	0.00	0.00	0.00
0.25	75.61	23.51	0.00	0.41	0.00	0.00	0.47
0.50	65.38	34.62	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
0.75	73.41	24.02	2.57	0.00	0.00	0.00	0.00
1.00	75.95	21.05	2.56	0.00	0.00	0.45	0.00
Segmento b							
x/L [$\mu\text{m}/\mu\text{m}$]	Porcentaje másico [wt%]						
	Cu	Ag	Sn	Fe	Zn	P	S
0.00	73.39	24.72	1.61	0.19	0.00	0.09	0.00
0.25	68.17	31.28	0.54	0.00	0.00	0.00	0.00
0.50	9.44	89.25	0.84	0.00	0.00	0.36	0.10
0.75	70.02	24.44	2.71	0.21	0.00	2.11	0.52
1.00	74.40	24.46	0.55	0.00	0.00	0.30	0.29
Segmento c							
x/L [$\mu\text{m}/\mu\text{m}$]	Porcentaje másico [wt%]						
	Cu	Ag	Sn	Fe	Zn	P	S
0.00	71.32	25.85	0.00	1.64	0.00	1.18	0.00
0.25	72.53	26.66	0.77	0.04	0.00	0.00	0.00
0.50	10.71	85.36	3.73	0.19	0.00	0.00	0.00
0.75	74.59	23.65	0.21	0.00	0.00	0.34	1.21
1.00	72.12	24.47	3.35	0.00	0.00	0.00	0.06

