



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**

**POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES**

Facultad de Ingeniería

**SÍNTESIS, CARACTERIZACIÓN Y COMPORTAMIENTO**

**TRIBOLÓGICO DE ALEACIONES Cu-Mg-Sn.**

Que para optar por el grado de:  
**DOCTOR EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES**

Presenta:  
**AGUSTÍN EDUARDO BRAVO BÉNARD**

Tutor Principal:  
Dr. Rafael Schouwenaars  
Facultad de Ingeniería

Miembros del Comité Tutor:  
Dr. José Gonzalo González Reyes  
Instituto de Investigaciones en Materiales  
Dr. Armando Ortiz Prado  
Facultad de Ingeniería

Ciudad Universitaria, Octubre 2015



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.

---

# Índice general

---

|   | Página    |
|---|-----------|
| Índice general  | II        |
| Agradecimientos   | V         |
| Índice de Figuras   | VI        |
| Índice de Tablas  | VIII      |
| Resumen   | IX        |
| Abstract  | X         |
| Objetivos Generales                                       | XI        |
| Objetivos Particulares                                    | XII       |
| Hipótesis   | XIII      |
| <b>1 Introducción</b>                                     | <b>1</b>  |
| 1.1. Historia . . . . .                                   | 2         |
| 1.2. Justificación del Trabajo . . . . .                  | 3         |
| 1.3. Conceptos Básicos . . . . .                          | 7         |
| 1.4. Materiales Para Cojinetes de Deslizamiento . . . . . | 8         |
| 1.5. Diseño del Experimento . . . . .                     | 10        |
| <b>2 Antecedentes</b>                                     | <b>12</b> |
| 2.1. Proceso de Fundición y Solidificación . . . . .      | 12        |
| 2.1.1. Generalidades . . . . .                            | 12        |
| 2.1.2. Microestructuras de fundición . . . . .            | 15        |
| 2.1.3. Defectos de fundición . . . . .                    | 17        |

|          |  |           |
|----------|--|-----------|
| 2.2.     | Cálculo de Diagramas de Fase . . . . .                   | 19        |
| 2.2.1.   | El Método CALPHAD . . . . .                              | 19        |
| 2.3.     | Diagramas de Fases Reportados en la Literatura . . . . . | 21        |
| 2.3.1.   | Subsistemas Binarios . . . . .                           | 21        |
| 2.3.2.   | Sistema Ternario Cu-Mg-Sn . . . . .                      | 25        |
| 2.4.     | Tribología y Desgaste en Aleaciones de Cobre . . . . .   | 30        |
| <b>3</b> | <b>Procedimiento Experimental</b>                        | <b>37</b> |
| 3.1.     | Proceso de Fundición . . . . .                           | 38        |
| 3.1.1.   | Análisis térmico . . . . .                               | 40        |
| 3.2.     | Preparación de Probetas y Muestras . . . . .             | 41        |
| 3.2.1.   | Probetas de tracción . . . . .                           | 41        |
| 3.2.2.   | Muestras metalográficas . . . . .                        | 41        |
| 3.2.3.   | Muestras para difracción de rayos-X . . . . .            | 42        |
| 3.3.     | Proceso de Laminado en Frío . . . . .                    | 42        |
| 3.4.     | Tratamiento Térmico de Homogeneizado . . . . .           | 43        |
| 3.5.     | Cálculos Termodinámicos . . . . .                        | 43        |
| 3.6.     | Tribometría Coaxial . . . . .                            | 43        |
| <b>4</b> | <b>Análisis de los Resultados</b>                        | <b>45</b> |
| 4.1.     | Desarrollo de la Técnica de Fundición . . . . .          | 45        |
| 4.2.     | Análisis Microestructural . . . . .                      | 47        |
| 4.2.1.   | Cu-1Mg-1Sn . . . . .                                     | 50        |
| 4.2.2.   | Cu-1Mg-5Sn . . . . .                                     | 50        |
| 4.2.3.   | Cu-5Mg-1Sn . . . . .                                     | 51        |
| 4.2.4.   | Cu-5Mg-5Sn . . . . .                                     | 52        |
| 4.3.     | Difracción de Rayos-X . . . . .                          | 53        |
| 4.4.     | Propiedades Mecánicas . . . . .                          | 55        |
| 4.4.1.   | Microdureza Vickers . . . . .                            | 55        |
| 4.4.2.   | Ensayos de tracción . . . . .                            | 57        |
| 4.5.     | Laminado . . . . .                                       | 59        |
| 4.5.1.   | Análisis de falla de las aleaciones frágiles . . . . .   | 59        |
| 4.6.     | Tratamientos Térmicos de Homogeneizado . . . . .         | 61        |
| 4.7.     | Cálculos Termodinámicos . . . . .                        | 64        |
| 4.8.     | Ensayos de Desgaste . . . . .                            | 65        |
| <b>5</b> | <b>Discusión</b>   | <b>73</b> |
| 5.1.     | Proceso de Fundición . . . . .                           | 74        |
| 5.2.     | Solidificación . . . . .                                 | 75        |
| 5.3.     | Microestructuras de Fundición . . . . .                  | 77        |
| 5.4.     | Cálculos Termodinámicos y Diagramas de Fases . . . . .   | 78        |

---

|  |            |
|--|------------|
| 5.5. Propiedades Mecánicas y Efecto del Mg . . . . .                                 | 79         |
| 5.6. Laminado . . . . .  | 80         |
| 5.7. Tratamiento Térmico de Homogeneizado . . . . .                                  | 81         |
| 5.8. Ensayos de Desgaste . . . . .   | 81         |
| <b>6 Conclusiones</b>  | <b>83</b>  |
| <b>7 Comentarios Finales y Sugerencias para trabajo futuro</b>                       | <b>85</b>  |
| <b>Bibliografía</b>  | <b>88</b>  |
| <b>A Lista de Publicaciones</b>  | <b>99</b>  |
| <b>B Reflexiones teóricas de las fases Cu, Cu<sub>2</sub>Mg y Cu<sub>4</sub>MgSn</b> | <b>101</b> |
| <b>C Adición de fases ternarias a Thermo-Calc</b>                                    | <b>103</b> |

---

# Agradecimientos

---

*Esta tesis es solo una pequeña parte del trabajo realizado en la Unidad de Investigación y Asistencia Técnica en Materiales (UDIATEM) de la Facultad de Ingeniería de la Universidad Nacional Autónoma de México. Este trabajo no hubiera sido posible sin la ayuda de muchas personas involucradas, a quien sinceramente agradezco. También agradezco los apoyos brindados por los proyectos CONACYT-SEP 168041: Compatibilidad tribológica: Micromecánica y Termodinámica, PAPIIT IN114215: Simulación física y numérica del contacto entre superficies con rugosidad aleatoria, proyecto PAPIME PE103312: Tribología para ingenieros, proyecto PAPIIT IN116612: Modelado y modelado inverso del ensayo de microindentación instrumentada para materiales con comportamiento constitutivo complejo, PAPIIT IN120209: Aleaciones Cu-Mg-Sn para aplicaciones tribológicas, y a CONACYT por la beca doctoral 16827. A los doctores Gonzálo González, Armando Ortiz, Rafael Schouwenaars por todo su apoyo, valiosos comentarios y tutoría durante el proyecto. A los miembros de mi jurado por todos los comentarios y observaciones. Al Dr. Pedro Rivera por todo el apoyo y amistad brindado durante los peores y los mejores momentos de mi estancia en la Universidad de Cambridge. A la Primera Dama del Grafeno. A mis hermanos, padres, abuelos, bisabuelos, tatarabuelos y otros ancestros homínidos, primates, reptiles y demás, porque aprendieron a darme la vida y todo lo que soy a través de todos estos millones de años, porque al final solo soy un cambio más frente al teclado, presionando teclas para escribir este texto. A mis amigos, maestros y otros primates de la misma especie, entre los que destacan David, Hugo, Adrian, Jose Manuel, Roberto y Everth. A Roberto Cisneros, Jorge Romero, Efraín Ramos, Ignacio Cueva y Germán Alvarez por su apoyo y amistad durante todos estos años. Y a los demás amigos y compañeros que son demasiados para nombrar, de la FI, de la UDIATEM y del PCeIM, por haber hecho de este periodo en mi vida algo difícil de olvidar.*

---

# Índice de Figuras

---

|       |  |    |
|-------|--|----|
| 1.1.  | Diagrama comparativo de la compatibilidad tribológica entre algunos elementos . . . . .                                    | 5  |
| 2.1.  | Energía de Gibbs (G) en función de la temperatura (T) para un componente puro . . . . .                                    | 13 |
| 2.2.  | Energía de Gibbs de las fases sólido y líquido para un sistema de dos componentes A y B . . .                              | 15 |
| 2.3.  | Diagrama de fases binario Cu-Mg . . . . .  | 16 |
| 2.4.  | Efecto de la temperatura en la solubilidad de H en Cu puro y aleaciones Cu-Sn . . . . .                                    | 18 |
| 2.5.  | Diagrama de fases en equilibrio del sistema binario Cu-Mg . . . . .  | 22 |
| 2.6.  | Sección del diagrama binario Cu-Sn mostrando la transición $\beta \rightarrow \gamma$ . . . . .                            | 23 |
| 2.7.  | Diagrama de fases en equilibrio del sistema Cu-Sn . . . . .  | 24 |
| 2.8.  | Diagrama de fases en equilibrio del sistema binario Mg-Sn . . . . .  | 25 |
| 2.9.  | Sección isotérmica a 400°C del diagrama de fases ternario del sistema Cu-Mg-Sn . . . . .                                   | 27 |
| 2.10. | Proyección de la superficie de liquidus del diagrama Cu-Mg-Sn . . . . .  | 28 |
| 2.11. | Estructuras cristalinas de las fases $\text{Cu}_2\text{Mg}$ y $\text{Cu}_4\text{MgSn}$ . . . . .                           | 29 |
| 2.12. | Diagrama cuasibinario $\text{Cu}_2\text{Mg-Mg}_2\text{Sn}$ . . . . .   | 30 |
| 2.13. | Diagrama pseudobinario $\text{CuMg}_2\text{-Mg}_2\text{Sn}$ . . . . .  | 31 |
| 2.14. | Sección del diagrama pseudobinario Cu-CuMgSn . . . . .   | 31 |
| 2.15. | Proyección de liquidus calculado del lado Cu-Mg del sistema Cu-Mg-Sn . . . . .   | 32 |
| 2.16. | Sección vertical del sistema pseudobinario Cu-CuMgSn. . . . .  | 32 |
| 2.17. | Sección vertical del sistema cuasibinario $\text{Cu}_2\text{Mg-Mg}_2\text{Sn}$ . . . . .                                   | 32 |
| 2.18. | Sección vertical del sistema cuasibinario $\text{CuMg}_2\text{-Mg}_2\text{Sn}$ ( $x_{\text{Mg}} = \frac{2}{3}$ ) . . . . . | 32 |
| 2.19. | Sección vertical calculada para una relación de %Mg: %Sn en peso de 3.7 . . . . .  | 33 |
| 2.20. | Sección vertical calculada para una relación de %Mg: %Sn en peso de 0.41 . . . . .   | 33 |
| 2.21. | Sección vertical calculada para 4%Sn en peso del sistema Cu-Mg-Sn . . . . .  | 33 |
| 2.22. | Sección isotérmica a 670°C calculada en la esquina rica en Cu del sistema Cu-Mg-Sn . . . . .                               | 33 |
| 2.23. | Sección isotérmica a 400°C calculada por Miettinen y Vassilev en la esquina rica en Cu . . .                               | 34 |
| 3.1.  | Diseño de la lingotera vertical instrumentada . . . . .  | 39 |
| 3.2.  | Esquema de la lingotera horizontal utilizada para la obtención de los planchones delgados . .                              | 40 |
| 3.3.  | Proceso de vaciado en la lingotera vertical instrumentada . . . . .  | 41 |
| 4.1.  | Comparación entre la curva t-T y $\frac{dT}{dt}$ -T . . . . .  | 47 |

|       |  |    |
|-------|--|----|
| 4.2.  | Secciones de los planchones delgados obtenidos con composición 5%Mg en peso . . . . .                    | 48 |
| 4.3.  | Microestructuras de fundición para las cuatro composiciones . . . . .                                    | 49 |
| 4.4.  | Microestructura de la aleación Cu-1%Mg-5%Sn en diferentes vistas . . . . .                               | 51 |
| 4.5.  | Microestructura de la aleación Cu-5%Mg-1%Sn por microscopía óptica . . . . .                             | 52 |
| 4.6.  | Patrones de difracción de rayos-X del material de fundición . . . . .                                    | 55 |
| 4.7.  | Patrones de difracción de rayos-X mostrando la reflexión (220) de la fase Cu <sub>4</sub> MgSn . . . . . | 56 |
| 4.8.  | Curvas esfuerzo-deformación para las aleaciones Cu-1Mg-1Sn y Cu-1Mg-5Sn . . . . .                        | 57 |
| 4.9.  | Superficie de fractura de una probeta de tracción con composición Cu-1Mg-1Sn . . . . .                   | 58 |
| 4.10. | Superficie de fractura de una probeta de tracción con composición Cu-1Mg-5Sn . . . . .                   | 58 |
| 4.11. | Microestructura después del laminado de la aleación Cu-1Mg-5Sn . . . . .                                 | 60 |
| 4.12. | Curvas esfuerzo-deformación para la aleación Cu-1-Mg-1Sn laminada en frío . . . . .                      | 61 |
| 4.13. | Endurecimiento por trabajo en frío de la aleación Cu-1Mg-1Sn . . . . .                                   | 62 |
| 4.14. | Propagación de las grietas en la aleación Cu-5Mg-1Sn . . . . .   | 62 |
| 4.15. | Superficie de fractura de la muestra de la figura 4.14 . . . . .   | 62 |
| 4.16. | Detalle de la zona interdendrítica de la aleación Cu-1Mg-5Sn . . . . .                                   | 63 |
| 4.17. | Microestructuras de la aleación Cu-1Mg-5Sn homogeneizada . . . . .                                       | 64 |
| 4.18. | Proyección de la superficie de líquidus calculada del diagrama de fases ternario Cu-Mg-Sn . . . . .      | 65 |
| 4.19. | Proyección de la superficie de líquidus calculada en la esquina rica en cobre . . . . .                  | 66 |
| 4.20. | Diagrama de fases pseudobinario, calculado para una relación en peso de Mg:Sn de 1 . . . . .             | 67 |
| 4.21. | Diagrama de fases pseudobinario, calculado para una relación en peso de Mg:Sn de 0.2 . . . . .           | 67 |
| 4.22. | Diagrama de fases pseudobinario, calculado para una relación en peso de Mg:Sn de 5 . . . . .             | 68 |
| 4.23. | Sección vertical en equilibrio del sistema cuasibinario Cu-Mg <sub>2</sub> Sn . . . . .                  | 68 |
| 4.24. | Cálculo de la solidificación fuera de equilibrio para las cuatro composiciones . . . . .                 | 69 |
| 4.25. | Secciones transversales de las huellas de desgaste . . . . .   | 70 |
| 4.26. | Perfil de las huella del ensayo de desgaste (Cu-1Mg-1Sn y Cu-1Mg-5Sn) . . . . .                          | 70 |
| 4.27. | Perfil de las huella del ensayo de desgaste (Cu-5Mg-1Sn y Cu-5Mg-5Sn) . . . . .                          | 71 |
| 4.28. | Micografía de la huella del ensayo de desgaste para la aleación Cu-5Mg-1Sn . . . . .                     | 71 |
| 4.29. | Sección transversal de la huella mostrada en la figura 4.28 . . . . .                                    | 72 |
| 5.1.  | Proyección de la superficie de solvus calculada para la fase (Cu) . . . . .                              | 76 |

---

# Índice de Tablas

---

|      |   |     |
|------|---|-----|
| 2.1. | Fases en equilibrio del sistema Cu-Sn . . . . .   | 23  |
| 3.1. | Designación de las aleaciones y composición nominal . . . . .   | 38  |
| 4.1. | Designación, composiciones nominales y medidas para cada aleación . . . . .                                 | 48  |
| 4.2. | Reflexiones teóricas para las fases Cu, Cu <sub>2</sub> Mg y Cu <sub>4</sub> MgSn (en $2\theta$ ) . . . . . | 54  |
| 4.3. | Propiedades mecánicas medidas en las cuatro composiciones . . . . .   | 58  |
| 4.4. | Rugosidad y pérdida de masa después de los ensayos de desgaste . . . . .                                    | 69  |
| B.1. | Reflexiones teóricas de las fases Cu, Cu <sub>2</sub> Mg y Cu <sub>4</sub> MgSn . . . . .                   | 102 |

---

# Resumen

---

Las pérdidas energéticas de los motores de combustión interna dependen de manera importante de la fricción que se da entre las piezas en movimiento. Debido a esto, la investigación y desarrollo de la tribología ha tenido un especial interés durante los últimos 60 años. Este trabajo se enfoca en el análisis del sistema de aleación Cu-Mg-Sn para su posible uso como material funcional en cojinetes de deslizamiento. Utilizando técnicas convencionales de fundición, se obtuvieron planchones delgados de 4 diferentes composiciones (Cu-1Mg-1Sn, Cu-1Mg-5Sn, Cu-5Mg-1Sn y Cu-5Mg-5Sn en %peso) y se caracterizaron mediante microscopía óptica y electrónica de barrido con espectroscopía de dispersión de energía de rayos-X, ensayos de tracción, microdureza Vickers, difracción de rayos-X y tribometría coaxial. También se analizó el efecto que tiene un tratamiento térmico de homogeneizado a 600°C durante 24 horas en la microestructura del material. Se compararon las microestructuras y las propiedades obtenidas para cada composición. Además, se analizó la relación que existe entre el endurecimiento y la adición de Mg y de Sn. Los resultados demuestran que, para las aleaciones con bajo contenido de Mg (1%), es posible obtener láminas con reducciones de más del 95%. Para la composición Cu-1Mg-1Sn se observa un aumento en la resistencia lineal conforme aumenta la deformación, así como una mejor distribución de la segunda fase ( $\text{Cu}_2\text{Mg}$ ) y un gran aumento en la dureza del material. Para la composición Cu-1Mg-5Sn se observa la presencia de la fase ternaria  $\text{Cu}_4\text{MgSn}$ . Para las composiciones con alto contenido de Mg (5%) la cantidad y morfología de la segunda fase ( $\text{Cu}_2\text{Mg}$ ) impide que el material se pueda deformar en frío. A pesar de que el Mg aumenta considerablemente la resistencia de la aleación, se determinó que la distribución del compuesto intermetálico frágil juega un papel determinante en la deformabilidad de estas aleaciones. También se realizaron simulaciones termodinámicas de la solidificación mediante paquetería comercial y se incluyó la fase  $\text{Cu}_4\text{MgSn}$  (la cual no se encuentra en la base de datos comercial utilizada) en los cálculos. Este trabajo es de gran importancia para el entendimiento del sistema ternario Cu-Mg-Sn y de la metalurgia física de los bronce con magnesio. Se establece claramente que es posible utilizar un proceso de fundición convencional para obtener estas aleaciones. Tomando en cuenta que estas aleaciones pertenecen a una nueva clase de materiales, su producción industrial podría adaptarse sin grandes cambios en la infraestructura, debido a que es posible fabricarlas con métodos y herramientas convencionales.

---

# Abstract

---

The friction caused by moving parts in internal combustion engines is one of the main causes of energy losses. Consequently, research and development in the field of tribology has attracted a lot of interest in the last 60 years. This work focuses on the analysis of the Cu-Mg-Sn system and its possible use as the functional material for sliding bearings. Using conventional casting methods, thin slabs of 4 different compositions (Cu-1Mg-1Sn, Cu-1Mg-5Sn, Cu-5Mg-1Sn y Cu-5Mg-5Sn in weight %) were obtained and characterized using optical microscopy (OM), scanning electron microscopy (SEM) with Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy (EDS), tensile tests, Vickers microhardness, X-Ray diffraction (XRD) and coaxial tribometry. The effect of a homogenizing heat treatment at 600°C for 24 hours was also studied. The resulting microstructures were compared and related to the mechanical properties of each composition, including the relationship between work hardening and Mg and Sn additions. Results show that, for low Mg content (1%), cold rolling can be achieved to reductions of over 95%. For the Cu-1Mg-1Sn composition, a linear work hardening and a redistribution of the second-phase ( $\text{Cu}_2\text{Mg}$ ) and higher hardness values. For the Cu-1Mg-5Sn composition the presence of a  $\text{Cu}_4\text{MgSn}$  ternary phase is observed. For the high (5%)Mg compositions the quantity and distribution of the second-phase ( $\text{Cu}_2\text{Mg}$ ) makes cold-rolling impossible. Even though a higher Mg content results in a considerable increase in strength, the distribution of this fragile intermetallic compound plays a detrimental role in the cold forming ability of these alloys. Thermodynamic simulations of the solidification were also carried out using commercial software, and the ternary phase  $\text{Cu}_4\text{MgSn}$  (which is not currently included) was successfully added. This work is of great importance in the understanding of the ternary Cu-Mg-Sn system and the physical metallurgy of magnesium bronzes. As these alloys belong to a new class of materials, industrial production could be achieved without significant infrastructure changes, due to the fact that they can be fabricated using conventional techniques.

---

# Objetivos Generales

---

- Fabricar planchones delgados de aleaciones Cu-Mg-Sn con composiciones Cu-1%Mg-1%Sn, Cu-1%Mg-5%Sn, Cu-5%Mg-1%Sn, Cu-5%Mg-5%Sn en % peso mediante un proceso de fundición convencional.
- Caracterizar estructuralmente los planchones delgados obtenidos enfocándose en la metalurgia física del proceso y en las propiedades mecánicas de la aleación.
- Relacionar las propiedades mecánicas de las aleaciones obtenidas con el comportamiento tribológico en contacto con acero para determinar la influencia del Mg en el tribopar.

---

# Objetivos Particulares

---

El objetivo principal de este proyecto es caracterizar la influencia de la composición y la deformación en frío en aquellas propiedades que determinan el uso de las aleaciones del sistema Cu-Mg-Sn en aplicaciones tribológicas, siendo éstas la resistencia mecánica, la ductilidad, el endurecimiento por trabajo en frío y la tendencia para sufrir desgaste adhesivo en contacto con acero. Los objetivos particulares de este trabajo son:

1. Fundir aleaciones basadas en el sistema Cu-Mg-Sn mediante técnicas de fundición convencionales para producir planchones delgados de cuatro composiciones distintas.
2. Analizar las microestructuras y fases obtenidas utilizando microscopía electrónica de barrido, microscopía óptica y difracción de rayos-X.
3. Modelar la solidificación en equilibrio y fuera de equilibrio para las composiciones seleccionadas.
4. Laminar en frío los planchones delgados hasta una deformación equivalente (logarítmica de von Mises) de 3.
5. Caracterizar el endurecimiento de la aleación mediante ensayos de tracción y análisis metalográfico.
6. Determinar de manera cualitativa la compatibilidad tribológica en contacto con acero utilizando un tribómetro coaxial.

---

# Hipótesis

---

1. El Mg, como metal económico, no tóxico y tribológicamente compatible con el hierro, puede sustituir al Pb en aleaciones tribológicas dúctiles basadas en Cu.
2. Las aleaciones Cu-Mg-Sn aquí propuestas pueden alcanzar una resistencia mecánica superior a la que se obtiene en las aleaciones Cu-Pb sin comprometer la ductilidad necesaria para su procesamiento.
3. Las aleaciones Cu-Mg-Sn se pueden producir mediante un proceso de fundición convencional, sin utilizar una atmósfera controlada.
4. La morfología, distribución y comportamiento mecánico de la segunda fase en estas aleaciones juega un papel determinante en su respuesta mecánica y su deformabilidad en frío.
5. El comportamiento tribológico de las aleaciones Cu-Mg-Sn en contacto con acero es superior al de las aleaciones Cu-Pb.

# Capítulo 1

---

## Introducción

---

Las aleaciones basadas en cobre han sido utilizadas como materiales funcionales en los cojinetes y en las superficies en movimiento relativo desde el imperio Romano y de manera industrial en las primeras máquinas de vapor [1]. Durante los últimos cien años, las aleaciones Cu-Pb-Sn han sido utilizadas en cojinetes de deslizamiento para motores de combustión interna y maquinaria pesada. La resistencia mecánica en el cojinete la provee la matriz de Cu-Sn, mientras que la compatibilidad tribológica con la contraparte - que por lo general es acero - se da por la fase rica en Pb. Hasta este momento, estas aleaciones han cumplido relativamente bien con su función, por lo que no han recibido mucha atención en el campo de la investigación y desarrollo [2].

Se sabe que el Pb es un metal pesado, altamente tóxico y su uso puede tener consecuencias graves para el ecosistema. Por otro lado, existe una necesidad de aumentar la eficiencia y disminuir pérdidas energéticas y consecuentemente económicas en máquinas como motores de combustión interna. Además de esto, el gran avance tecnológico actual ha generado una necesidad ya no solo de reducir el impacto ambiental sino de revertir el daño provocado al perder de vista estos aspectos. Es por esto que recientemente se ha buscado eliminar el uso del Pb y algunos otros elementos tóxicos. Por lo tanto, teniendo en cuenta lo anterior y considerando que la tribología como ciencia ha crecido enormemente desde hace aproximadamente 50 años [3], es indispensable desarrollar nuevas aleaciones que sean amigables con el medio ambiente y que además presenten mejores propiedades como resistencia a la tracción, endurecimiento por trabajo en frío, ductilidad, tenacidad y compatibilidad tribológica. Ésta última se puede definir como *la capacidad de prevenir la adhesión entre dos materiales cuando se deslizan en contacto sólido* [2, 4]. Es decir, dos materiales que son tribológicamente compatibles pueden deslizarse en contacto sin que sufran una adherencia significativa. Consecuentemente, el coeficiente de fricción entre ellos y el desgaste provocado es bajo. De forma contraria, dos materiales que son tribológicamente incompatibles tenderán a adherirse durante el deslizamiento, lo cual genera un coeficiente de fricción alto y también un alto desgaste [5, 6].

## 1.1. Historia

Leonardo da Vinci fue uno de los primeros en estudiar sistemáticamente los fenómenos de fricción, al darse cuenta de la importancia que representaba durante el trabajo de las máquinas. Él se enfocó en todos los tipos de fricción y además distinguió entre la fricción en deslizamiento y en rodamiento, lo cual se ve hasta la fecha en el uso y las diferencias entre cojinetes y rodamientos [4]. También declaró los dos conceptos básicos de fricción 200 años antes de que Isaac Newton definiera el concepto de fuerza: “Las áreas en contacto no tienen ningún efecto en la fricción” y “Si la carga de un objeto se duplica, la fricción de este también se duplicará”. Leonardo nunca publicó sus teorías; su gran colección de diarios son la única prueba de sus estudios.

Para 1950 Philip Bowden y David Tabor dieron una explicación científica de las leyes de fricción, diciendo que toda la dinámica de la fricción se da por las asperezas en el material. Con la invención del microscopio de fuerza atómica en 1986, la posibilidad de estudiar los mecanismos de fricción a nivel atómico se convirtió en una realidad. Actualmente se busca relacionar el comportamiento a nivel atómico con el área de contacto real a nivel macroscópico para poder tener un mejor entendimiento, tomando en cuenta deformación y adhesión [6, 7].

La importancia de fenómenos como fricción y desgaste es muy grande, especialmente si se consideran las repercusiones económicas asociadas a éstas, ya que hasta un tercio de las pérdidas energéticas se dan debido a la fricción [4]. Un aspecto más importante es el de las pérdidas económicas por mantenimiento, falla y sustitución de equipos debido a los procesos de desgaste. Cuando se consideran las pérdidas de una sola máquina debido a deficiencias tribológicas, éstas pueden resultar pequeñas. Sin embargo, cuando se multiplican por millones de máquinas con las mismas deficiencias, los costos pueden ser muy elevados.

Hace aproximadamente 200 años, Jacobs Rowe sugirió que habría una reducción del 50 % en los caballos requeridos para mover todas las carrozas del Reino Unido con el uso de cojinetes [8]. Un estudio de ASME realizado en 1981 afirmaba que el ahorro energético, a partir de la investigación y desarrollo tecnológico de la tribología en áreas como transporte vial, generación eléctrica, turbomaquinaria y máquinas y procesos industriales, podría fácilmente exceder los 21,000 millones de dólares al año en los Estados Unidos [9]. Hoy en día se cree que una atención adecuada a la tribología (investigación, desarrollo y aplicación) se vería traducida en ahorros del 1.3 al 1.6 % del producto interno bruto de un país [10].

Los cojinetes de deslizamiento son piezas utilizadas para reducir la fricción y el desgaste en máquinas. Son componentes comunes en motores de combustión interna y bombas. Su principio de funcionamiento se explica a partir de generar una película hidrodinámica entre las partes en movimiento (eje y cojinete), la cual reduce la fricción y el desgaste [4]. En condiciones de lubricación hidrodinámica, los cojinetes pueden reducir el efecto de desgaste debido al contacto metal-metal que se da ocasionalmente generado por partículas abrasivas, desalineamiento, altos valores de carga o velocidades reducidas entre las superficies de contacto [3]. Por lo general, consisten de un material base, el cual le da resistencia y rigidez y una capa de un material funcional en la que se apoya el eje.

A diferencia de los rodamientos, los cuales basan su funcionamiento en elementos rodantes sin deslizamiento, los cojinetes utilizan las propiedades tribológicas de los materiales en contacto para su funcionamiento. Las aleaciones utilizadas para estos elementos son principalmente tres. Los babbitts, que son aleaciones basadas en Pb-Sn-Sb y se siguen utilizando en la actualidad, han sufrido algunas pequeñas modificaciones en su composición desde que se desarrollaron en 1839. Las aleaciones Cu-Pb con un recubrimiento de Pb-Sn se utilizan para los cojinetes trimetálicos y las aleaciones Al-Sn para cojinetes bimetálicos [4]. Estas aleaciones se utilizan como capas delgadas sobre sustratos con mayor resistencia, por lo que la cantidad requerida para la fabricación de un cojinete es baja [11].

Recientemente, debido a la toxicidad del plomo [4, 12], se han impuesto algunas leyes que impiden su uso en varias aplicaciones. Esto limita el uso de aleaciones basadas en plomo para cojinetes de deslizamiento. Por otra parte, el estudio de estas aleaciones ha sufrido un retraso en comparación con otros componentes. Esto se debe a que durante mucho tiempo han cumplido su función. Debido a lo anterior, en la actualidad se buscan nuevas formas de producir aleaciones tribológicas que desarrollen su función de una manera óptima y sin consecuencias ambientales graves.

Un factor importante en el desarrollo de los materiales es la relación que existe entre las propiedades y la microestructura. El presente trabajo ha sido realizado con el fin de analizar los efectos de agregar Mg a una aleación (bronce) que se utiliza desde hace miles de años. A pesar de que se tiene información de que en la antigüedad existían ya aleaciones Cu-Mg-Sn [13–16], estas no fueron diseñadas para ser materiales funcionales. Diferentes artefactos como puntas de flecha y hachas se encontraron en el norte de la península de Sinai. No se sabe exactamente de qué manera fue introducido el Mg en las aleaciones Cu-Sn. Es probable que la única razón por la que se han encontrado flechas de bronce con magnesio en Egipto, es que la materia prima contenía impurezas de este elemento. Sin embargo, en aplicaciones que requieren de una alta dureza como las puntas de flecha, se tiene la presencia de Mg, mientras que en aquellas que requieren alta tenacidad como las hachas, no aparece. Esto sugiere que el conocimiento metalúrgico con el que se contaba en esta región hace más de 2500 años, con respecto a la tecnología del bronce, era muy avanzado [15].

## 1.2. Justificación del Trabajo

Para que una nueva aleación tribológica funcione de manera satisfactoria, se requiere que ésta cumpla con varias características y propiedades. Desde el punto de vista químico, deben tener una buena resistencia a la corrosión además de una baja toxicidad. También se requiere de una buena conductividad térmica para la disipación de calor, así como un bajo coeficiente de expansión térmica. El punto de fusión (y de recristalización) debe ser alto para evitar que el material sufra cambios microestructurales perjudiciales durante su operación.

Las principales propiedades mecánicas requeridas para las aplicaciones tribológicas consideradas son: una elevada resistencia mecánica (sin que se genere desgaste abrasivo en la contraparte [17]), alta tenacidad,

endurecimiento por trabajo en frío alto, buena resistencia a la fatiga, conformabilidad e incrustabilidad [2, 4]. Las dos últimas se refieren al carácter funcional de la aleación tribológica. La primera es la capacidad del material a ajustarse a las pequeñas variaciones que presenta la contraparte (generalmente un eje en rotación), sin que ocurran dificultades en la operación [18]. La segunda se refiere a la capacidad que tiene el material de atrapar partículas dañinas (generalmente de mayor dureza) para disminuir el daño en la contraparte [4, 18]. Considerando lo anterior, existe una gran cantidad de elementos que pueden formar aleaciones que cumplan con estas características.

Uno de los principales aspectos que se deben considerar es mejorar las propiedades mecánicas. La resistencia mecánica es uno de los factores más importantes en el desarrollo de nuevas aleaciones tribológicas. La ductilidad y consecuentemente la tenacidad, también juegan un papel importante. Por otro lado, la compatibilidad tribológica entre los dos materiales tiene una importancia mucho mayor y por lo tanto reduce de una manera significativa los posibles elementos aleantes para formular una nueva aleación tribológica.

Entonces, para que el desgaste por adhesión en contacto deslizante sea mínimo, es necesario que exista compatibilidad tribológica entre los dos componentes (tribopar). Por lo general, uno de los dos componentes en el tribopar es una aleación ferrosa. De acuerdo a los resultados de Rabinowicz [19], únicamente Pb y Ag son perfectamente compatibles con el hierro, como se muestra en la figura 1.1. Los elementos que indica como aceptables son el Bi, Sn, Cd, Mg y Zr. A esta lista se ha agregado el In que, al igual que el Pb y Cd, son tóxicos. Además del Pb, se sabe que otros metaloides como Sb y Bi son tribológicamente compatibles con acero. El Sb ya se utiliza como elemento aleante en las aleaciones Pb-Sn. Esto quiere decir que los posibles candidatos para formular una nueva aleación que sea tribológicamente compatible con el Fe y no sean tóxicos son muy pocos. El costo de elementos como Ag y Zr es relativamente elevado. En el caso del Bi, existen complicaciones debido a que también presenta una ligera toxicidad. Las aleaciones Cu-Bi son frágiles ya que, como el Bi no es soluble en Cu y tampoco forman compuestos intermetálicos, este se segrega hacia los límites de grano [17]. Además, algunos intentos de utilizar procesos pulvimetalúrgicos de aleaciones Cu-Bi no han sido satisfactorios [20]. Por lo tanto, el Mg parece ser el mejor candidato para sustituir al Pb en aleaciones tribológicas.

Considerando todos los factores anteriores, existe una necesidad de desarrollar nuevas aleaciones tribológicas basadas en Cu y libres de elementos tóxicos. Para esto se han definido los requerimientos del diseño de estas nuevas aleaciones [2] y se ha determinado que la reducción en el diámetro de los cojinetes tiene una mayor importancia en la reducción de pérdidas, mientras que disminuir el ancho aumenta considerablemente la presión máxima en el lubricante. Entonces, se pueden reducir las pérdidas energéticas al disminuir las dimensiones de los cojinetes, pero las aleaciones disponibles actualmente no tendrían la suficiente resistencia para soportar este aumento de presión. Es por esto que, además de reducir el impacto ambiental, se puede aumentar la eficiencia de los motores al desarrollar nuevas aleaciones tribológicas.

Específicamente el sistema ternario Cu-Mg-Sn resulta interesante debido a que el Cu y Sn también presentan cierta compatibilidad con el Fe. También podría pensarse en los sistemas cuaternarios Cu-Mg-

Sn-Ag y Al-Sn-Mg-Zr. Sin embargo, investigar el sistema ternario Cu-Mg-Sn es suficientemente complejo. Una vez que se conozca el comportamiento de estas aleaciones ternarias, se puede investigar el efecto que tienen otros elementos aleantes en la respuesta mecánica y tribológica. El alcance de este trabajo no pretende llegar hasta el análisis del proceso de manufactura de componentes que utilicen esta aleación, sino que únicamente hasta la posibilidad de su procesamiento desde el punto de vista metalúrgico. Esto es, sintetizar la aleación mediante un proceso de fundición, caracterizar el material, analizar las microestructuras resultantes y las propiedades mecánicas medibles mediante ensayos de tracción y de microdureza, realizar un proceso de laminado en frío y por último, pruebas tribológicas bajo condiciones de desgaste adherente incipiente.

Desde el punto de vista de la ciencia de materiales y de la metalurgia, se tiene un sistema de tres componentes que, a pesar de que ha sido estudiado antes, no ha sido evaluado de manera crítica. Las aleaciones Cu-Sn, que se conocen y utilizan desde hace más de 5000 años, siguen siendo objeto de estudio

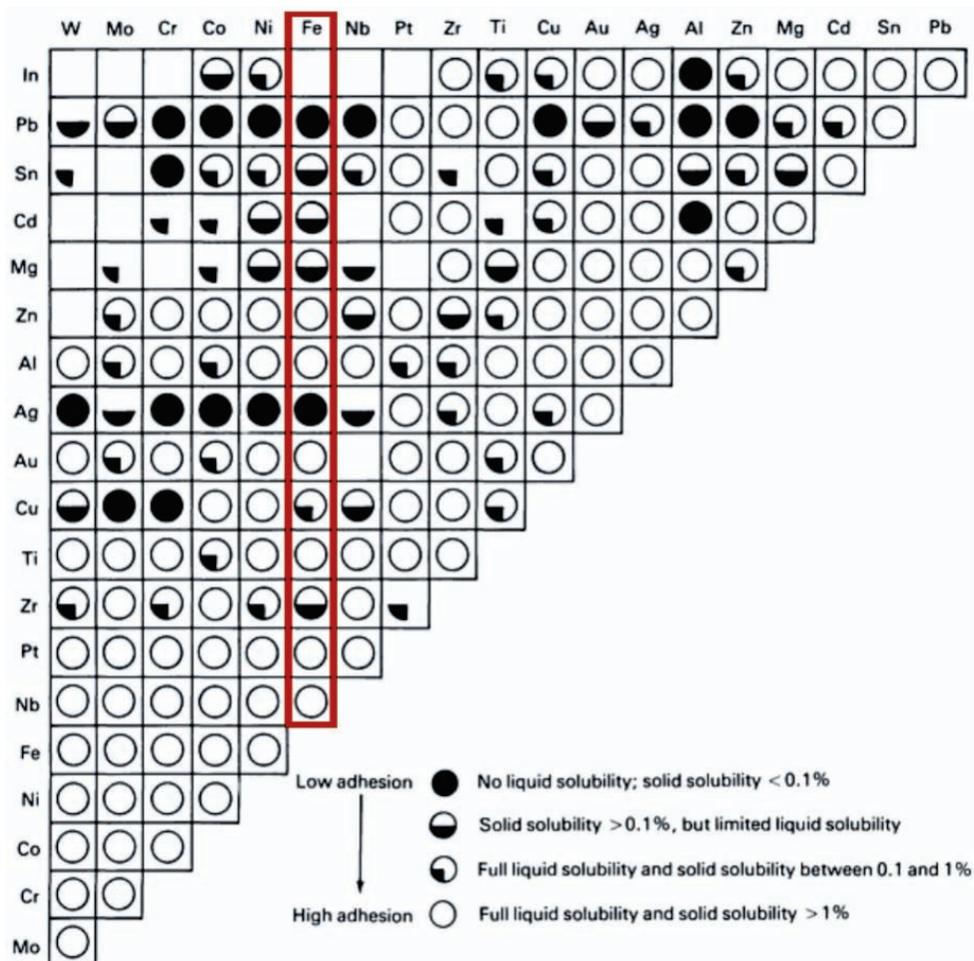


Figura 1.1: Diagrama comparativo de la compatibilidad tribológica entre algunos elementos según Rabinowicz [19, 21]. Como la contraparte por lo general es una aleación ferrosa, los elementos de interés están marcados en el recuadro rojo.

actualmente. Esto ha generado cambios recientes en el diagrama de fases en equilibrio de este sistema binario [22, 23]. Las aleaciones Cu-Mg no han sido estudiadas al detalle debido principalmente a que sintetizarlas es relativamente complicado. La temperatura de fusión del cobre es de  $1084^{\circ}\text{C}$ , mientras que la temperatura de ebullición del magnesio es de  $1091^{\circ}\text{C}$ . Esto complica de manera importante la síntesis.

Inicialmente se propusieron las cuatro composiciones estudiadas en este trabajo para empezar a investigar este sistema ternario mediante el esquema factorial que se describe en el capítulo 3. Utilizando técnicas de fundición convencionales se pretende que estas aleaciones se puedan utilizar ya sea en su estado microestructural de fundición, con un tratamiento de homogeneizado o con un tratamiento de laminado y recocido como se ha realizado para las aleaciones Al-Sn [4, 24–29].

Una de las características principales en la producción de las aleaciones Cu-Pb-Sn para aplicaciones tribológicas es que se fabrica mediante un proceso de sinterizado. En comparación con la aleación Cu-Mg-Sn propuesta, un proceso de sinterizado sería muy difícil de realizar. Por un lado, para el proceso de sinterizado se manejan polvos y a altas temperaturas el Mg tiene una reactividad muy elevada en presencia de oxígeno. Esto implica que, para fabricar esta aleación por sinterizado, se requeriría de condiciones muy bien controladas. Además, las temperaturas y tiempos necesarios también son elevados, lo que trae como consecuencia costos energéticos grandes.

Las aleaciones Cu-Pb-Sn que se utilizan en cojinetes de deslizamiento actualmente pueden tener microestructuras porosas debido al proceso de sinterizado. Después del sinterizado se les aplica un paso de laminado, lo cual elimina los espacios vacíos [17] y ayuda a ajustar las tolerancias geométricas. Generalmente el volumen de los microrrechupes generados durante la solidificación es mucho menor que el proveniente de un proceso pulvimetalúrgico. Esto quiere decir que, mientras los defectos de fundición pueden ser perjudiciales para la deformación en frío de las aleaciones Cu-Mg-Sn, los pequeños espacios vacíos generados por los microrrechupes desaparecen después del laminado.

Por otro lado, la técnica de producción de las aleaciones Al-Sn es más sencilla. Se utiliza un proceso de fundición (el cual puede o no tener un tratamiento posterior de homogeneizado [30]), seguido de un proceso de laminado en frío y un tratamiento térmico de recocido al final. Para estas aleaciones, se han construido superficies de respuesta controlando deformación de laminado y tiempos y temperaturas de recocido [31, 32]. Se ha visto que los valores máximos de resistencia se tienen a deformaciones equivalentes de laminado de 2.5 y tratamientos térmicos de 10 minutos a  $200^{\circ}\text{C}$ .

Basándose en los resultados de un proyecto para las aleaciones Al-Sn [4, 33–41] (las cuales también se utilizan en cojinetes de deslizamiento), se pretende en un futuro describir el proceso de producción por completo para aleaciones del sistema Cu-Mg-Sn. Sin embargo, debe quedar claro que en éste trabajo se investiga principalmente la metalurgia física de las aleaciones Cu-Mg-Sn y, de manera cualitativa, los aspectos tribológicos de las mismas. El enfoque está en las fases obtenidas durante una solidificación fuera de equilibrio y el efecto que tienen en la deformabilidad en frío durante el laminado.

### 1.3. Conceptos Básicos

Para poder hablar de las propiedades de los materiales es necesario definirlas. Para fines de esta tesis, se definirán únicamente aquellas propiedades relacionadas con los temas aquí tratados. Estas propiedades son:

**Resistencia:** La resistencia como propiedad mecánica se puede referir a varios conceptos y parámetros.

En general se considera a la resistencia mecánica como la resistencia a la tracción, es decir, el valor máximo de la carga aplicada dividido entre el área de sección transversal original de la pieza. Este valor se obtiene a partir de una gráfica ingenieril de esfuerzo-deformación y también se conoce como esfuerzo último bajo tensión [42, 43].

**Endurecimiento por deformación:** También se conoce como exponente o coeficiente de endurecimiento por trabajo en frío. Es el aumento en el esfuerzo requerido para deformar plásticamente un metal, debido a deformaciones previas por debajo de la temperatura de recristalización. El comportamiento de muchos metales se puede describir mediante la relación de Ludwik [44, 45]:

$$\sigma = \sigma_y + k\varepsilon^n \quad (1.1)$$

Donde  $\sigma_y$  es el esfuerzo de cedencia,  $k$  es el coeficiente de resistencia,  $n$  es el exponente de endurecimiento por trabajo en frío,  $\sigma$  el esfuerzo y  $\varepsilon$  la deformación. Para la mayoría de los metales,  $n$  toma valores entre 0.1 y 0.5 [42]. El cobre en estado recocido tiene un valor de  $n$  igual a 0.44.

**Compatibilidad:** La compatibilidad tribológica tiene que ver con el concepto de adhesión, el cual se debe a los enlaces físicos y químicos que se forman entre las superficies en contacto. La compatibilidad se puede definir entonces mediante el rango de solubilidad líquida y sólida en el diagrama de fase de los elementos en contacto [4, 24]. Una incompatibilidad termodinámica entre dos metales implica que existe una compatibilidad tribológica entre los mismos.

Existen varios términos en la ciencia de la tribología que no están bien definidos o que se utilizan de manera imprecisa, lo cual retrasa su avance [46]. La compatibilidad tribológica es uno de ellos y, además, esta no ha sido estudiada al detalle hasta este momento. Básicamente existe un solo estudio realizado por Rabinowicz [19] hace más de 40 años, en donde propuso 4 niveles de compatibilidad tribológica entre dos metales puros según el coeficiente de fricción estática entre ellos y que corresponden a la solubilidad de los dos elementos en los diagramas de fases binarios:

1. Separación de los elementos en fase líquida y solubilidad sólida limitada, indicado por ● en la figura 1.1.
2. Separación de los elementos en fase líquida con solubilidad sólida o solubilidad completa en fase líquida y solubilidad sólida limitada, indicado por ◐.
3. Solubilidad completa en fase líquida y solubilidad sólida entre 0.1 y 1 % en peso, indicado por ◑.
4. Solubilidad sólida elevada o metales idénticos, indicado por ○.

En esta clasificación, el coeficiente de fricción va aumentando conforme aumenta la solubilidad de ambos elementos. Es decir, los pares de elementos que en fase líquida se separan, tienen los coeficientes de fricción muy bajos, mientras que aquellos que forman soluciones sólidas en un amplio rango de composición, tienen coeficientes de fricción altos. Sus resultados están resumidos en la figura 1.1.

Las aleaciones tribológicas dúctiles se utilizan como material funcional en las vías de tren [47, 48] y en los cojinetes de deslizamiento de los motores de combustión interna [49–51]. Sin embargo, en el caso de las vías de tren, el material utilizado es acero perlítico, lo cual evidentemente no es blando. En el sector automotriz se cree que las aleaciones tribológicas deben ser blandas. Esto es debido a que en muchas ocasiones se confunden los conceptos “blando” y “dúctil”, además de que no existe una correlación directa entre dureza y resistencia al desgaste. En materiales duros se busca un elevado límite elástico en el material para tratar de prevenir el daño por desgaste. En cambio, en materiales tribológicos dúctiles se desarrolla el sistema para absorber el daño mediante deformación plástica, sin que ésta cause pérdida de material. La capacidad del material para absorber energía mecánica (tenacidad, endurecimiento por trabajo en frío) es lo que caracteriza la resistencia al desgaste en estos casos.

## 1.4. Materiales Para Cojinetes de Deslizamiento y Definición del Problema

A nivel mundial se producen  $10^9$  cojinetes de deslizamiento al año. Una de las principales limitantes de los cojinetes de deslizamiento es que el material del cojinete no puede causar desgaste en el eje, por lo que debe ser lo más resistente posible, sin rebasar la resistencia del eje, el cual representa el segundo miembro del tribopar. Una elevada resistencia mecánica en el cojinete permite reducir sus dimensiones, afectando de manera positiva el rendimiento del motor [2, 4]. Las aleaciones utilizadas en los cojinetes de deslizamiento consisten de al menos dos constituyentes: uno de ellos es dúctil y generalmente satisface la compatibilidad tribológica, y el otro es resistente, lo cual aumenta la tenacidad. Las características más atractivas en términos de las propiedades de las aleaciones tribológicas y su desempeño se derivan de microestructuras que presentan una gran tenacidad. Esto generalmente se da por aleaciones que tienen dos componentes microestructurales, como una distribución bimodal de tamaño de grano, materiales multifásicos o compuestos metal-metálicos.

Las aleaciones utilizadas comercialmente para cojinetes de deslizamiento son por lo general babbitts (Pb-Sn), aleaciones base Cu-Pb y aleaciones Al-Sn. Una desventaja de las aleaciones Cu-Pb es que se fabrican mediante la metalurgia de polvos. Esto genera microestructuras porosas que requieren de un paso de laminado para reducir la porosidad y mejorar las tolerancias en términos de espesor [17]. Otra desventaja es su baja resistencia a la corrosión [33], por lo que se les aplica un recubrimiento de babbitt en la superficie. Además, una vez formado el cojinete, es difícil separar sus componentes de manera económica. Por lo tanto, los cojinetes basados en el sistema Cu-Pb son difíciles de reciclar.

Las aleaciones de Al-Sn tienen una buena conductividad térmica, pero su resistencia mecánica es baja, por lo que únicamente se utilizan en motores pequeños. El método preferido para la fabricación de las aleaciones Al-Sn es fundición de planchones delgados seguido por un proceso de laminado en frío [4, 34, 36, 37, 52]. Este proceso es sencillo y su costo es relativamente bajo debido a que no se requiere de un tratamiento térmico de homogeneizado o laminado en caliente.

También se ha visto que conforme aumenta el desgaste en los cojinetes de deslizamiento, la mezcla mecánica producida entre ambos componentes genera una tribocapa, la cual presenta una microestructura muy similar a las que se obtienen mediante técnicas de deformación plástica severa [2, 4, 5, 7, 33, 40, 41, 52, 53]. De manera similar, las aleaciones amorfas en general presentan bajos coeficientes de fricción [52, 54–56]. Estas observaciones han generado un interés por producir aleaciones tribológicas con tamaño de grano ultrafino y amorfas, con la idea de tener una mayor resistencia a la tracción y un menor coeficiente de fricción. A pesar de que se han fabricado aleaciones de Al-Sn con tamaño de grano ultra fino mediante procesos de deformación plástica severa [52], la tenacidad obtenida sigue estando por debajo de la necesaria, ya que la ductilidad disminuye considerablemente. Esto quiere decir que las aleaciones utilizadas actualmente en cojinetes de deslizamiento han alcanzado un límite con respecto a su procesamiento y propiedades, y que por lo tanto, es necesario desarrollar nuevas aleaciones tribológicas [2, 52].

En sistemas basados en Cu también se tienen aleaciones amorfas [57, 58]. Específicamente para aleaciones ternarias Cu-xSn-14P, se ha determinado que el rango de amorfización esta entre 4 y 10 % en peso de Sn [59]. Para el sistema Cu-Mg-Sn se han encontrado aleaciones amorfas en un pequeño rango de composiciones que se encuentra en la esquina rica en Mg (74-85 % de Mg en peso) utilizando técnicas de hilado de líquido, en donde se obtienen velocidades de enfriamiento de  $10^6$  K/s [60, 61]. Algunas aleaciones amorfas de Cu inclusive presentan una mejor ductilidad, debido a la presencia de dendritas dúctiles [62] y también se han obtenido aleaciones amorfas de Cu-Zr-Al con buen endurecimiento por trabajo en frío y una ductilidad de hasta un 18 % [63]. Para formar estos vidrios metálicos se deben lograr velocidades de enfriamiento muy altas. Además, la poca cantidad de material que se puede obtener mediante estas técnicas significa que estas opciones parecen no ser las más adecuadas.

La fabricación de cojinetes de otras aleaciones utilizando metalurgia de polvos parece ser una buena opción [17, 64]. Una desventaja de este proceso de fabricación es que lograr realizarlo en aleaciones que contienen Mg es complicado, debido a la elevada afinidad por el oxígeno del Mg a altas temperaturas. Esta afinidad también afecta el proceso de fundición. Para fundiciones de Mg ha habido una enorme cantidad de investigación para encontrar una alternativa al hexafluoruro de azufre ( $SF_6$ ) que resulte eficaz para la protección del baño líquido. El  $SF_6$  es altamente contaminante [65], y la razón de hacer un proyecto de investigación de este estilo es poder disminuir el impacto ambiental desde varios puntos de vista, por lo que utilizar este compuesto para proteger el baño líquido contra la oxidación no es una opción.

Una de las ventajas más significativas de utilizar un proceso de fundición convencional es que en la industria se aplica de manera sistemática para la producción de aleaciones Al-Sn y Al-Si-Sn. Este proceso es mucho menos costoso que el sinterizado que se utiliza en las aleaciones Cu-Pb, tanto desde el punto de

vista energético (temperaturas de sinterizado de  $\sim 850^{\circ}\text{C}$  [66]), como del punto de vista económico. Un procesamiento de fundición y laminado en frío como el que aquí se propone para las aleaciones Cu-Mg-Sn trae como consecuencia una reducción en el costo, mejor resistencia mecánica debido a que el tamaño de grano puede ser menor y, además, no se requiere de equipo especial o atmósferas inertes para realizarse. Esto implica que comercialmente puede ser una buena alternativa para producir la cantidad de material requerido para fabricar cojinetes de deslizamiento de nuevas aleaciones. Incluso para la producción de aleaciones Cu-Mg, ya se realizan procesos de fundición y colada para aleaciones con bajo contenido de Mg [67]. Otra ventaja del proceso de fundición convencional es que, debido a que no se utiliza una atmósfera controlada, se promueve el uso de la técnica en instalaciones industriales existentes.

Debido a lo anterior y, después de considerar las opciones disponibles, se optó por realizar un proceso de fundición convencional seguido de laminado en frío para producir y caracterizar las aleaciones del sistema Cu-Mg-Sn. Existen varias dificultades inherentes a este sistema, especialmente con respecto a la síntesis. Las principales son:

1. El Mg se oxida muy rápidamente a altas temperaturas en contacto con el aire.
2. Debido a que la reacción de oxidación es altamente exotérmica, el polvo de Mg es muy explosivo.
3. La temperatura de fusión del cobre ( $1084^{\circ}\text{C}$ ) es muy cercana a la temperatura de ebullición del magnesio ( $1090^{\circ}\text{C}$ ).
4. Las fases intermetálicas que se forman en el sistema binario Cu-Sn por lo general no son las esperadas según el diagrama de fases en equilibrio.

Es por esto que, al superar estas dificultades siguiendo la metodología propuesta en este trabajo, la posibilidad de estudiar estas aleaciones de manera sistemática facilitará su desarrollo. Los resultados experimentales presentados ayudarán a entender mejor la metalurgia y la termodinámica del sistema Cu-Mg-Sn en la esquina rica en Cu. Con esto se tendrán las bases para determinar la factibilidad de utilizar estas aleaciones en aplicaciones tribológicas en un futuro. Las propiedades interesantes se analizan desde el punto de vista de la composición y de las microestructuras correspondientes. También se analizan los efectos que tiene la deformación en frío y tratamientos térmicos de homogeneizado y recocido en la microestructura, así como la respuesta del material en estado de colada en los ensayos de desgaste en un tribómetro coaxial.

## 1.5. Diseño del Experimento

La investigación y el desarrollo de las aleaciones tribológicas, así como los procesos de manufactura para su obtención, han tenido un retraso considerable comparado con otros materiales y aplicaciones. Esto se debe principalmente a que estas aleaciones han cumplido su función durante mucho tiempo. Además, el campo de la tribología es multidisciplinario, e involucra áreas como la ingeniería mecánica y la ciencia e ingeniería de materiales. Muchos de los fenómenos asociados a esta ciencia no han sido entendidos por completo, lo cual hace que su estudio sea relativamente complejo. Conociendo las propiedades requeridas,

los procesos de obtención y, tomando en cuenta las técnicas de fabricación utilizadas actualmente en procesos de manufactura, se tendría un importante avance si se pudieran mejorar estas aleaciones con algunas pequeñas modificaciones a las técnicas y al procesamiento.

Por ejemplo, se sabe que las aleaciones Cu-Be tienen una elevada resistencia mecánica y conductividad eléctrica. Sin embargo, el Be también es un elemento tóxico que se está tratando de sustituir en aplicaciones eléctricas [68]. Por lo tanto, sabiendo que el Be y el Mg tienen propiedades similares, ya que se encuentran en el mismo grupo de la tabla periódica, utilizar Mg como elemento aleante en aleaciones de Cu parece prometedor. Las aleaciones de Cu-Mg ya se utilizan en aplicaciones similares [69–73] como es el caso de las guías de los trenes de alta velocidad, en las que la aleación está sujeta a desgaste y además requiere de una alta conductividad. Estas aleaciones tienen alta resistencia mecánica y también una elevada resistencia al desgaste. Esto significa que el Mg puede ser una muy buena alternativa para sustituir al Pb en bronce de estaño con plomo con el fin de mejorar algunas propiedades importantes (específicamente para aplicaciones tribológicas) y garantizar una seguridad ambiental adecuada al utilizarlas. Además, como las aleaciones Cu-Mg tienen una alta conductividad eléctrica y térmica, pueden ser utilizadas también en otras aplicaciones como soldadura libre de plomo [68, 74] y líneas de transmisión eléctrica [75].

Debido a que el material seleccionado debe ser tribológicamente compatible con la contraparte, los elementos aleantes están bien definidos. La composición óptima para obtener las microestructuras y los efectos requeridos es algo que se debe estudiar. El desarrollo de esta tesis se basa en un diseño de aleaciones tribológicas en el sentido de la ingeniería de materiales [4]. Esto es, se estudian los fenómenos metalúrgicos por los cuales se produce la aleación para después poder predecir el proceso y comprobarlo experimentalmente.

Como la información disponible con respecto al diagrama de fases ternario Cu-Mg-Sn es muy limitada, se tomó como punto de partida la composición Cu-1%Mg-1%Sn (% peso), considerando que para esta composición se obtendría únicamente una solución sólida de Mg y Sn, es decir, una aleación monofásica. Tomando en cuenta los diagramas de fases binarios Cu-Mg y Cu-Sn se consideró un 5% en peso de cada elemento para obtener una cantidad en volumen de segunda fase cercana al 10%. De esta manera se tiene un esquema factorial completo de  $2^n$  y se pueden analizar los efectos de cada elemento aleante por separado [76]. Con esto se tienen las composiciones Cu-1%Mg-5%Sn y Cu-5%Mg-1%Sn. Además, para analizar las interacciones entre los dos elementos aleantes se consideró la aleación Cu-5%Mg-5%Sn. Por lo tanto se determinó que estas cuatro composiciones eran suficientes para poder tener una idea general del comportamiento de estas aleaciones y así poder determinar la factibilidad de utilizarlas en aplicaciones tribológicas.

# Capítulo 2

---

## Antecedentes

---

### 2.1. Proceso de Fundición y Solidificación

#### 2.1.1. Generalidades

En un sistema termodinámico, una transformación de fase se da cuando la energía libre de Gibbs del estado final es menor que la del estado inicial. Para transformaciones a presión y temperatura constante esto se determina a través de la ecuación:

$$G = H - TS \quad (2.1)$$

donde  $H$  es la entalpía,  $T$  la temperatura absoluta y  $S$  la entropía del sistema. La entalpía se puede estimar mediante las energías cinéticas y potenciales de los átomos que componen al sistema. Para fases sólidas y líquidas, en donde los átomos están condensados, la entalpía es aproximadamente igual a la energía interna del sistema. La entropía se puede pensar como una medida de qué tan aleatorio es el sistema.

Cuando un sistema se encuentra en su estado más estable se dice que está en equilibrio termodinámico. Para un sistema cerrado (composición y masa constante) a presión y temperatura constante, el equilibrio se da cuando la energía libre de Gibbs es mínima ( $dG=0$ ). Para una transformación de fase en equilibrio se consideran únicamente los estados inicial y final y se tiene que:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (2.2)$$

y como  $dG=0$ , se tiene que  $\Delta H = -T\Delta S$ . Si se considera la temperatura de equilibrio  $T_e$  y se sustituye en la ecuación 2.2, se tiene que  $\Delta G(T) = T_e\Delta S - T\Delta S = \Delta S\Delta T$ . El término  $\Delta T$  se conoce como el subenfriamiento. La energía del sistema es mayor para la fase anterior, por lo que existe una fuerza impulsora para que se dé la transformación de fase (ver figura 2.1). Entre más grande sea el subenfriamiento, mayor será la fuerza impulsora para la transformación de fase.

### Solidificación en Equilibrio y Construcción de Diagramas de Fases

Para un componente puro, la intersección de las curvas de la energía libre de Gibbs en función de la temperatura de la fase líquida y la fase sólida determinan el punto de fusión. Cuando se tienen sistemas de dos o más componentes, se pueden determinar las curvas de energía libre en función de la composición para cada fase. El modelo de solución regular [77] se puede utilizar para estimar las curvas de energía libre. Para dos componentes A y B, la energía libre del sistema está dada por:

$$G = G_A X_A + G_B X_B + \Delta G_m \quad (2.3)$$

Donde  $G_A$  y  $G_B$  son las energías libres molares de los componentes puros A y B,  $X_A$  y  $X_B$  son las fracciones molares de A y B y  $\Delta G_m$  es el cambio en la energía libre de la mezcla, el cual está dado por  $\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m$ .

Para la entalpía de la mezcla, se pueden considerar únicamente las energías de enlaces entre los átomos A-A, B-B y A-B con lo que se tiene que  $\Delta H_m = \Omega X_A X_B$ , donde  $\Omega = N_A Z [w_{AB} + \frac{1}{2}(w_{AA} + w_{BB})]$ . En esta ecuación,  $Z$  es el número de coordinación,  $N_A$  es el número de Avogadro y  $w_{AA}$ ,  $w_{BB}$  y  $w_{AB}$  son las energías de los enlaces A-A, B-B y A-B respectivamente. Dependiendo de los valores que toma la entalpía de mezcla, se pueden considerar tres casos:

1. Cuando la entalpía de la mezcla es igual a cero, se tiene una solución ideal.
2. Cuando la entalpía de la mezcla es positiva, los componentes del sistema tienden a separarse, formando zonas de los componentes enriquecidos en alguno de los componentes.

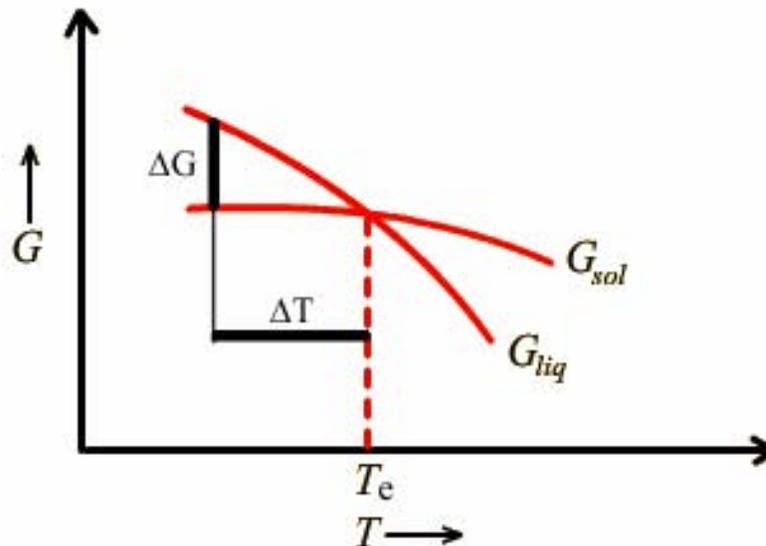


Figura 2.1: Energía de Gibbs ( $G$ ) en función de la temperatura ( $T$ ) para las fases líquido y sólido de un componente puro. La temperatura de equilibrio  $T_e$  corresponde al punto de fusión y la diferencia en energía libre  $\Delta G$  a la fuerza impulsora para la transformación de fase debido al subenfriamiento  $\Delta T$ .

3. Cuando la entalpía de la mezcla es negativa, los componentes del sistema tienden a juntarse. En el caso de aleaciones, esto resulta en la formación de fases ordenadas.

Con respecto al término  $-T\Delta S_m$ , se debe considerar la temperatura absoluta para conocer el comportamiento del producto. A una temperatura alta, el término de la entropía (desorden) domina y la fase estable es desordenada (líquido). Conforme disminuye la temperatura, las curvas de energía de Gibbs cambian de forma. Para una  $T$  baja y una entalpía de mezcla positiva, se tiene un cambio en la curvatura de la función. Esto genera una región de composición en la que la energía libre es alta y el sistema puede disminuir su energía si hay una separación de los componentes en el sistema, segregándose en los componentes con mayor pureza. Este comportamiento está dado por la tangente común entre las dos curvas (figura 2.2). Es decir, para una composición intermedia en la región de la tangente común, el valor de  $\Delta G_m$  para cualquiera de las dos fases es mayor que el valor sobre la tangente común. Esto genera una fuerza impulsora que resulta en la separación de los componentes hacia los mínimos valores de energía libre. Consecuentemente se tendrán dos fases en el sistema. En la figura 2.2, para una composición A-0.5B, se tienen las fases sólido y líquido, con composiciones  $C_S$  y  $C_L$  respectivamente. Este es uno de los principios para la construcción de diagramas de fases en equilibrio [77–79].

El subenfriamiento resulta en una energía libre del sistema mayor para aquellas composiciones intermedias (en donde coexisten dos fases). Si el sistema cuenta con suficiente energía para que los átomos se muevan y forme regiones de A y de B con mayor concentración, se dice que la solidificación está en equilibrio y las microestructuras resultantes serán homogéneas. De lo contrario se tendrán composiciones fuera de equilibrio y microestructuras no homogéneas con gradientes de concentración locales, es decir, microsegregación.

### Solidificación Fuera de Equilibrio

En realidad, la solidificación en equilibrio en una aleación de 3 componentes es relativamente complicada, por lo que no es común que se presente. Para que se dé la solidificación en equilibrio, la difusión de los átomos de soluto (en este caso Mg y Sn) debe ser lo suficientemente alta en el sólido para que, al final de la solidificación, la composición sea homogénea. Esto se debe a que, como no se tiene un material puro sino una aleación de 3 componentes y la composición no necesariamente corresponde a una reacción invariante, existe un rango de temperatura durante el cuál se da la transformación de fase. En este rango, las composiciones de las fases líquida y sólida van a ir cambiando en función de la temperatura. Como consecuencia se genera microsegregación en el material y las microestructuras observadas presentan gradientes de composición.

Cuando la velocidad de enfriamiento durante la solidificación es rápida, los átomos de soluto disminuyen su movilidad y pueden quedar atrapados en la fase sólida. Esto se debe a que al bajar la temperatura, el coeficiente de difusión disminuye exponencialmente. En este caso, el núcleo de la fase sólida quedará enriquecido en átomos del componente principal de la aleación, mientras que la parte externa quedará enriquecida en átomos del soluto, provocando un gradiente de composición y regiones del material que

presentan microestructuras con composición eutéctica (por lo general llamado eutéctico residual). Este comportamiento puede describirse mediante la ecuación de Scheil [77]:

$$C_s = kC_0(1 - f_s)^{k-1} \quad (2.4)$$

En la cual  $C_s$  representa la composición del sólido cuando inicia la solidificación,  $C_0$  la composición promedio de la aleación,  $f_s$  es la fracción de la fase sólida y  $k = C_s/C_l$  es el coeficiente de partición, el cual se puede estimar sobre el diagrama de fases, como se muestra en la figura 2.3.  $C_l$  es la composición de la fase líquida a la temperatura correspondiente.

## 2.1.2. Microestructuras de fundición

Las microestructuras resultantes de un proceso de fundición pueden ser dendríticas o celulares. Esto se debe a que la solidificación es un proceso de nucleación y crecimiento. Durante la transformación de fase, el crecimiento dependerá del gradiente de temperatura en la interfase sólido-líquido [77]. Si este gradiente es positivo, se tiene crecimiento columnar. Por otro lado, si el gradiente de temperatura es negativo, se tiene un crecimiento equiaxial.

El crecimiento equiaxial genera inestabilidades que provocan la formación de dendritas. Para cristales cúbicos, por lo general se observa un crecimiento preferencial en la dirección [100]. Las microestructuras

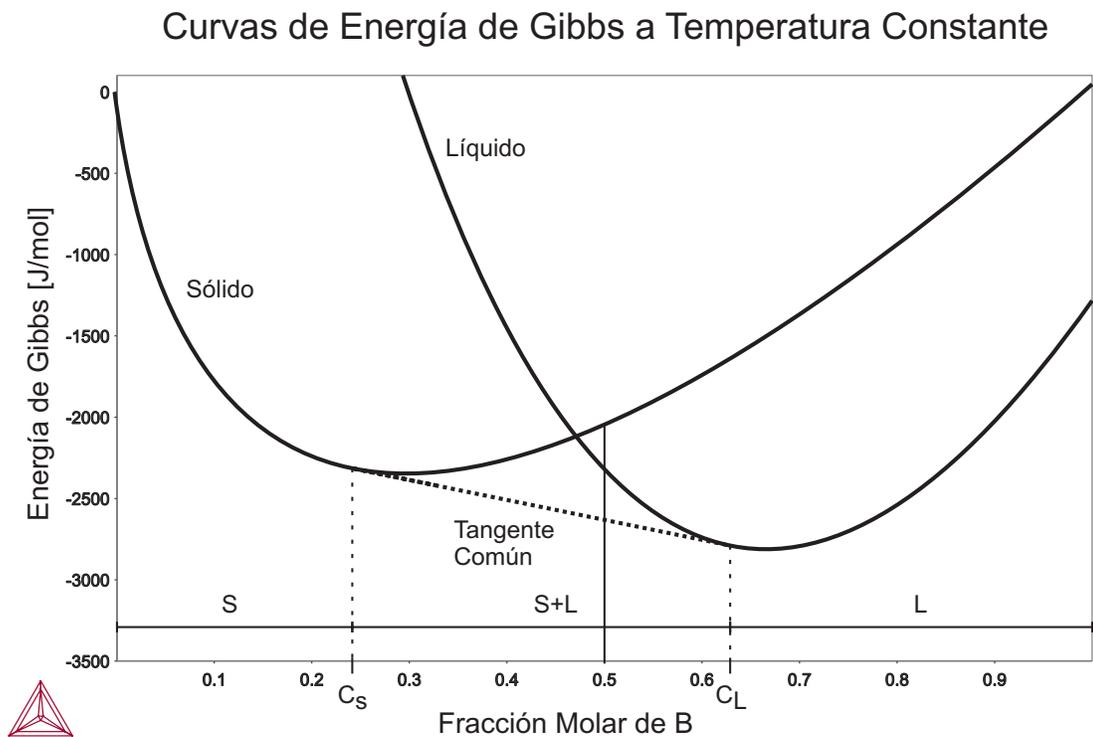


Figura 2.2: Energía de Gibbs de las fases sólido y líquido para un sistema de dos componentes A y B a temperatura constante, mostrando la tangente común entre las dos curvas.

de fundición de las aleaciones de Cu por lo general son dendríticas [80, 81]. La resistencia mecánica de un material de fundición depende de la distancia entre las dendritas secundarias, de manera análoga al tamaño de grano. Una velocidad de enfriamiento mayor implica que esta distancia será menor. Esto provoca que el material tenga una mayor resistencia y ductilidad, debido a que el tamaño del eutéctico residual disminuye [82, 83].

Las fundiciones de Cu se pueden clasificar, dependiendo de su rango de solidificación, en tres grupos [80, 84]. El grupo 1 corresponde a aleaciones con un rango de solidificación hasta 50 °C. El grupo 2 tienen un rango de solidificación entre 50 y 110 °C, mientras que el grupo 3 tiene rangos de solidificación mayores a 110 °C. Las composiciones estudiadas en este trabajo corresponden a este tercer grupo. Estas aleaciones, que al igual que la mayoría de los bronce de Sn tienen un rango de solidificación grande, tienden a formar zonas pastosas durante la solidificación. Esto resulta en microrrechupes interdendríticos [84]. Una forma de minimizar estos microrrechupes es un control adecuado de la temperatura de vaciado. Para bronce de Sn, la temperatura de vaciado debe estar entre 1150 y 1260 °C, dependiendo de la geometría del molde. Para lingoteras abiertas, la temperatura de vaciado debe estar lo mas cercana posible al límite inferior. Una velocidad de enfriamiento alta durante la solidificación también ayuda a minimizar la formación de microrrechupes. Sin embargo, esto tiene consecuencias con respecto a la microsegregación

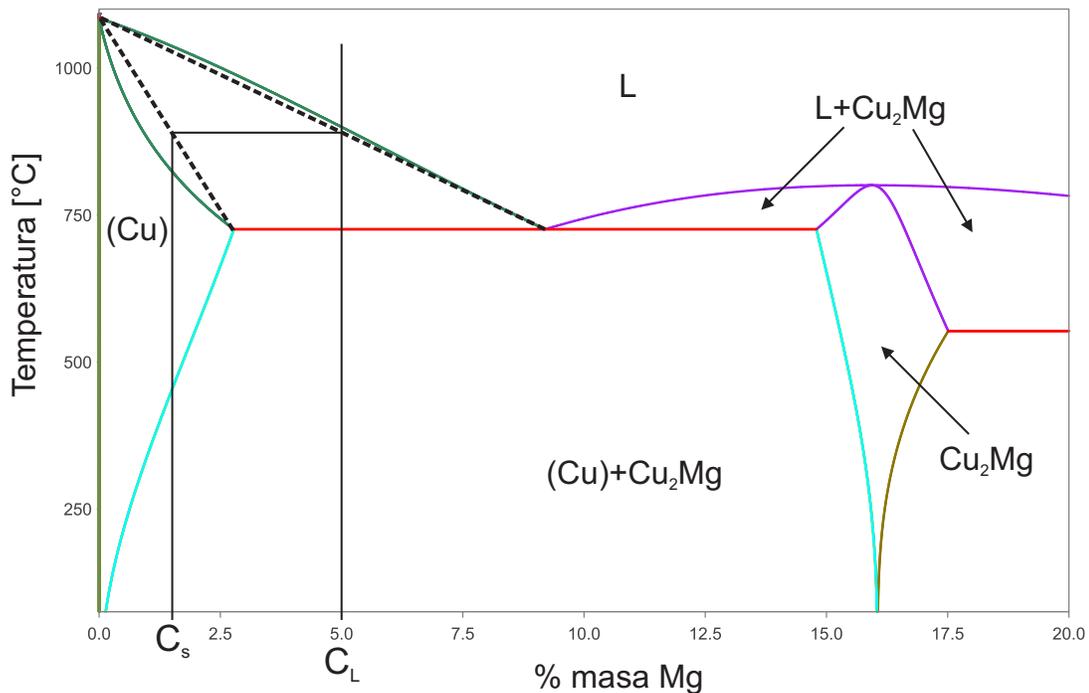


Figura 2.3: Diagrama de fases binario Cu-Mg mostrando el enfriamiento de la aleación con composición Cu-5 %Mg. Para la ecuación de Scheil, el coeficiente de partición  $k$  se puede calcular mediante la relación  $C_s/C_l$ . Como es constante, las líneas de liquidus y solidus se deben considerar como líneas rectas (punteadas). El rango de solidificación para esta composición es de alrededor de 275 °C; Aproximadamente desde los 900°C donde inicia la solidificación, hasta los 725 °C donde se tiene la temperatura eutéctica.

en las microestructuras resultantes.

### 2.1.3. Defectos de fundición

#### Porosidad

La porosidad es uno de los defectos más comunes en fundiciones. El poder controlar estos defectos depende básicamente de entender las causas y razones de su procedencia. Se puede aumentar la calidad de las piezas de fundición, su desempeño, maquinabilidad y deformabilidad si se controlan o eliminan estos defectos [85]. La porosidad en fundiciones se da por las burbujas que quedan atrapadas durante la evolución de los gases durante la solidificación [84]. El aire atrapado por el flujo turbulento y los gases disueltos en el metal líquido son las principales causas de estas burbujas.

En cobre y sus aleaciones, la evolución del hidrógeno, vapor de agua y monóxido de carbono pueden causar la formación de poros [85]. En cobre libre de oxígeno, el H es particularmente importante debido a la solubilidad en Cu líquido. Para cobre con impurezas, las interacciones con otros elementos como oxígeno y azufre hacen que otros compuestos gaseosos como vapor de agua, monóxido de carbono y dióxido de azufre pueden ser los causantes de la formación de poros.

La solubilidad de H en Cu ha sido determinada experimentalmente [84]. En la figura 2.4 se tiene la solubilidad de H en Cu y Cu-Sn en función de la temperatura (a 1 atm). A la temperatura de fusión de Cu puro (1084°C), la solubilidad de H en la fase líquida es de  $56 \frac{cm^3}{kg}$ , mientras que en la fase sólida es de  $14.6 \frac{cm^3}{kg}$ . Algunos elementos aleantes como el Sn pueden disminuir la solubilidad de H. Para Cu puro a 1200 °C, la solubilidad de H en Cu es de  $77 \frac{cm^3}{kg}$ , mientras que para la aleación Cu-5.9% Sn en peso es de  $62 \frac{cm^3}{kg}$ .

El H puede introducirse al baño de Cu directamente de la atmósfera, pero es más probable que debido a la humedad se den las reacciones  $2Cu + H_2O \leftrightarrow Cu_2O + 2H$  y  $H_2O \leftrightarrow 2H + O$ , donde  $H$  y  $O$  representan el H y el O disuelto en el Cu líquido respectivamente. Estas reacciones se ven favorecidas por Cu líquido con baja cantidad de oxígeno. Si hay otros elementos aleantes que formen óxidos más estables que  $Cu_2O$  estos elementos pueden reaccionar con el oxígeno, dejando el hidrógeno en solución [84]. Específicamente para Sn y Mg se tienen las reacciones  $Sn + H_2O \leftrightarrow SnO + 2H$  y  $Mg + H_2O \leftrightarrow MgO + 2H$ . Debido a que el Mg es muy eficiente como desoxidante en aleaciones de Cu, la principal razón de la formación de poros es el hidrógeno disuelto.

Cuando solidifica el material, conforme avanza la fracción de sólido, las concentraciones de hidrógeno y oxígeno aumentan debido a que el líquido se enriquece en estos dos elementos (solidificación fuera de equilibrio). La dirección de las reacciones descritas se invierte y esto resulta en la formación de poros. Por lo general, los poros se observan en los límites de grano, que son las últimas regiones en solidificar. La evolución de los gases durante la solidificación puede resultar en lingotes extremadamente porosos. Una pequeña cantidad de hidrógeno ( $11.2 \frac{cm^3}{kg}$ ) puede resultar en una porosidad del 44% en volumen

del lingote final. Las aleaciones Cu-Sn son muy susceptibles a porosidad. Esto se debe principalmente a que el Sn aumenta de manera importante la solubilidad de hidrógeno en Cu y lo desoxida levemente [84], además de que estas aleaciones tienen un rango de solidificación grande.

Para desgasificar las aleaciones de cobre por lo general se realizan dos pasos. Primero se remueve el hidrógeno ya sea mediante burbujeo de gas inerte en el baño líquido de metal o mediante reacciones de oxidación y reducción agregando, por ejemplo, fundentes de  $\text{Cu}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_3\text{BO}_3$ ,  $\text{NaCl}$  y  $\text{NaF}$ . Sin embargo, para aleaciones de Cu que contienen elementos que son fuertes desoxidantes (como P, Zn, Sn y Mg), no es posible utilizar métodos de oxidación y reducción debido a que estos elementos forman óxidos estables. También se pueden utilizar tabletas de carbonato de calcio ( $\text{CaCO}_3$ ) que liberan  $\text{CO}_2$  y ayudan a arrastrar los gases disueltos a la superficie, por lo que deben introducirse en el fondo del baño líquido. Estas tabletas resultan más eficientes que la desgasificación mediante burbujeo de nitrógeno [84]. Después se remueve el oxígeno justo antes de realizar el vaciado, agregando agentes desoxidantes como B, P, Li o Mg. Para broncees generalmente una pequeña cantidad (0.02-0.03 % en peso) de P es suficiente para garantizar una buena desoxidación. Por lo general el metal líquido se cubre con grafito para evitar la reoxidación [80, 84]. Se debe tomar en cuenta que también es posible que el metal líquido pueda ser desgasificado en exceso. Una cantidad óptima de gases residuales en el líquido puede ayudar a reducir rechupes localizados, sobre todo en aleaciones de Cu que tienen un rango de solidificación grande, como es el caso de los broncees.

### Inclusiones

Las inclusiones se pueden definir como fases no metálicas (y algunas veces intermetálicas) embebidas en una matriz metálica [84]. Por lo general son óxidos, sulfuros, nitruros y carburos. Las inclusiones exógenas

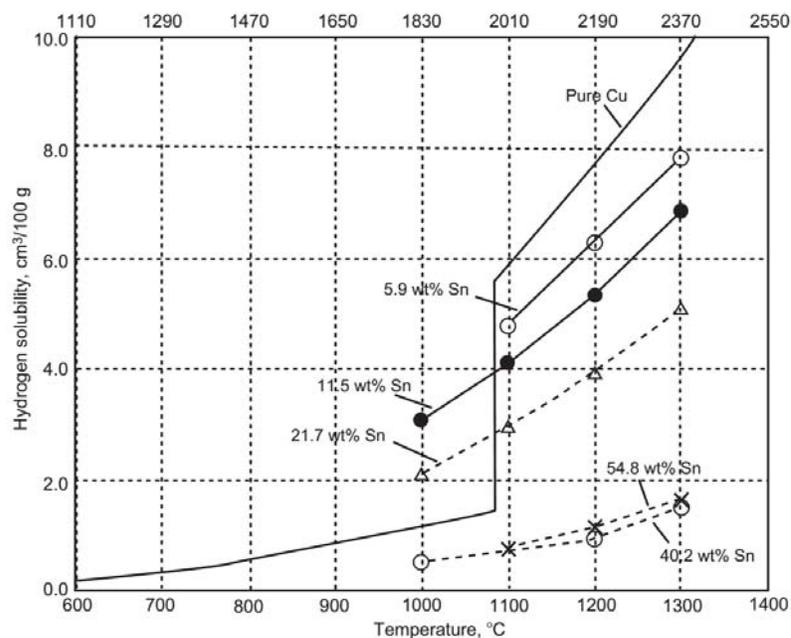


Figura 2.4: Efecto de la temperatura en la solubilidad de H en Cu puro y aleaciones Cu-Sn [84].

(derivadas de causas externas) por lo general son macroscópicas y pueden ser material atrapado del molde (recubrimientos y refractarios), de la escoria, o de fluxes y agentes protectores del metal líquido. Este tipo de inclusiones pueden flotar o precipitar en el lingote debido a la diferencia de densidades con respecto al metal, por lo que generalmente se observan cerca de la superficie.

Para controlar las inclusiones en fundiciones se consideran factores químicos y mecánicos. Para aleaciones de Cu generalmente se agrega fósforo para desoxidar. Agregar una mayor cantidad de P no necesariamente resulta en mejores resultados. Si se agrega en exceso, puede reaccionar con los materiales del crisol o del molde. Las altas temperaturas y el tiempo en el que el metal permanece en fase líquida aumentan la probabilidad de que se tengan inclusiones por reacciones químicas, por lo que se debe evitar sobrecalentar el líquido durante tiempos prolongados. Los tiempos prolongados durante la solidificación también pueden ser perjudiciales debido a la interacción entre el molde y el metal líquido. Para aleaciones de Mg, el metal líquido puede reaccionar con el silicio presente en crisoles, moldes y refractarios, lo que resulta en una elevada contaminación de Si .

La separación mecánica se puede realizar antes de que el metal líquido sea vaciado (quitando la escoria) o después, mediante el diseño del molde. Una técnica comúnmente utilizada en fundiciones de Cu para minimizar las inclusiones exógenas es realizar el vaciado con crisoles de decantación. Esto quiere decir que al vaciar el metal líquido éste comienza a salir desde la parte inferior del crisol, evitando que la escoria que está en la superficie se mezcle con el líquido al momento de vaciar y quede atrapada en el lingote.

## 2.2. Cálculo de Diagramas de Fase

La idea general para calcular diagramas de fase es encontrar las composiciones que minimizan la energía libre de la mezcla en las regiones de más de una fase . Para esto se deben encontrar estas regiones, así como las composiciones que forman los límites. Para un diagrama de fases binario, las regiones de dos fases están en donde se intersectan las curvas de energía libre de cada fase. Por lo tanto, si las curvas no se intersectan, la fase estable es aquella con menor energía libre. Si se intersectan, se puede calcular la composición de cada fase minimizando la energía libre para obtener las composiciones en la región de dos fases. El punto donde se intersectan es importante para las fases metaestables que se forman durante la solidificación rápida. Sin embargo, para solidificación en equilibrio, se debe encontrar la tangente común a las curvas de energía libre de ambas fases [86].

### 2.2.1. El Método CALPHAD

El método de cálculo de diagramas de fase (CALPHAD por sus siglas en inglés) se basa en recolectar y evaluar todos los datos teóricos y experimentales disponibles de las fases en equilibrio y las propiedades termoquímicas de un sistema. Las propiedades de cada fase se describen mediante la energía libre de Gibbs y se introducen a un modelo matemático con parámetros ajustables. Estos parámetros se evalúan mediante la optimización del ajuste del modelo con la información disponible, con lo que posteriormente se puede calcular el diagrama de fases por completo, así como las propiedades termodinámicas de todas

y cada una de las fases. Esto permite obtener una descripción consistente del diagrama de fases y de las propiedades termodinámicas con el fin de predecir las fases y propiedades en regiones en las que no se cuenta con datos experimentales [78, 86–88].

Para el cálculo teórico de diagramas de fase existen varios programas de cómputo. Entre los más utilizados están Thermo-Calc<sup>®</sup>, PANDAT<sup>®</sup> y FACTSage<sup>®</sup>. Estos programas son comerciales y utilizan bases de datos termodinámicas que están validadas para obtener las energías libres de las fases existentes. También existen versiones no comerciales que utilizan bases de datos públicas. Un ejemplo es el programa PDtool [89], el cual implementa un algoritmo sencillo basado en la energía libre total de la mezcla y la regla de la palanca, considerando soluciones regulares para el sólido y líquido en sistemas binarios.

### **Thermo-Calc<sup>®</sup>**

Thermo-Calc es un programa general y flexible que tiene más de 25 años en desarrollo y que permite el cálculo de propiedades termodinámicas, no solo en función de la temperatura, presión y composición, sino también de estructuras y datos cristalográficos, contribuciones magnéticas, tensiones superficiales, deformación plástica, etc. También permite calcular factores termodinámicos como fuerzas impulsoras y otros diagramas de propiedades de sistemas con múltiples componentes, como simulaciones de solidificación fuera de equilibrio [90].

Las bases de datos que utiliza Thermo-Calc son de alta calidad, ya que son evaluadas críticamente y renovadas frecuentemente. Existen varias bases de datos que se pueden utilizar para aplicaciones específicas como TCFE para aleaciones de hierro y aceros y otras para aleaciones de aluminio, aleaciones de níquel, aleaciones de titanio, semiconductores y para sustancias y aleaciones generales (SSOL). A pesar de esto, no existe una base de datos específica para aleaciones de cobre. No obstante, la base de datos para aleaciones generales SSOL5 contiene una gran cantidad de elementos, entre los cuales se incluyen todos aquellos involucrados en este proyecto.

### **Base de Datos SSOL5**

La base de datos SSOL5 es una base de datos termodinámicos que contiene evaluaciones críticas de muchos sistemas binarios, ternarios y de mayor orden. Es una base de datos general para aleaciones y está diseñada para varias aplicaciones relacionadas con diseño de aleaciones, recubrimientos y tratamientos térmicos entre otras cosas. Hasta este momento consta de 78 elementos e incluye a la mayoría de los metales. Fue desarrollada utilizando el método CALPHAD y cuenta con 413 sistemas binarios y 127 ternarios que han sido evaluados críticamente.

Hasta este momento, la base de datos SSOL5 cuenta con los sistemas binarios Cu-Sn, Cu-Mg y Mg-Sn que han sido evaluados críticamente. Sin embargo, el sistema ternario Cu-Mg-Sn no ha sido evaluado. Es por esto que las fases ternarias  $\text{Cu}_4\text{MgSn}$  y  $\text{CuMgSn}$  no aparecen en la base de datos SSOL5 y, consecuentemente, se debe tener cuidado con la interpretación de los resultados. Sin embargo, estas dos fases se pueden agregar a los cálculos utilizando el archivo fuente que se encuentra en el apéndice C.

## 2.3. Diagramas de Fases Reportados en la Literatura

La literatura disponible con respecto a las aleaciones ternarias Cu-Mg-Sn es muy limitada. Por otro lado, para los sistemas binarios Cu-Mg, Cu-Sn y Mg-Sn se tienen los datos termodinámicos críticamente evaluados en la base de datos SSOL5 y además una gran cantidad de información tanto teórica como experimental.

### 2.3.1. Subsistemas Binarios

#### El sistema Cu-Mg

Coughanowr et al. [91] reportaron las funciones termodinámicas optimizadas del sistema Cu-Mg en 1991, lo que permitió realizar cálculos precisos de los datos experimentales y de las fases en equilibrio en este sistema. Feufel y Sommer [92] determinaron las capacidades caloríficas y las entalpías de fusión de las fases  $\text{Cu}_2\text{Mg}$  y  $\text{CuMg}_2$  utilizando técnicas de calorimetría. Como parte de un análisis del sistema ternario Cu-Mg-Ni extrapolado de los diagramas binarios, recalcularon el diagrama Cu-Mg utilizando los datos disponibles hasta 1995. Liang et al. [93] actualizaron la descripción del sistema Cu-Mg para describir el sistema ternario Cu-Mg-Zn. Para 2002 Gorsse y Shiflet [94] evaluaron el sistema Cu-Mg-Ni e hicieron una descripción termodinámica del sistema ternario basado en el método CALPHAD, con el fin de extrapolarlo al sistema cuaternario Al-Cu-Mg-Ni. En el 2004 Godbole et al. [95] hicieron una descripción de la termodinámica (como la energía libre, entalpía y entropía de mezcla) de aleaciones Cu-Mg en fase líquida. En el 2008 Xiong et al. [96] realizaron una reevaluación del sistema Cu-Mg-Ni con algunas mejoras con respecto a la evaluación anterior. Sin embargo, estas últimas se deben a una aparente estabilidad de la fase  $\text{Cu}_2\text{Mg}$  a temperaturas mayores a  $2500^\circ\text{C}$ , lo cual es irrelevante para este trabajo.

Es evidente que el sistema Cu-Mg ha sido estudiado con detalle [97] y por ello los datos termodinámicos se utilizan como ejemplos clásicos en la literatura [87]. Este sistema binario es muy sencillo y presenta únicamente cinco fases: Líquido, (Cu) con estructura FCC y algo de solubilidad de Mg, Mg con estructura HCP y una mínima solubilidad para Cu, y dos fases intermetálicas:  $\text{CuMg}_2$  que es un compuesto estequiométrico y  $\text{Cu}_2\text{Mg}$ , que tiene un rango de composición homogénea y una estructura de Laves C15 en notación Strukturbericht. En la figura 2.5 se muestra el diagrama de fases en equilibrio, el cual presenta tres reacciones eutécticas y dos puntos de fusión congruente para las fases  $\text{Cu}_2\text{Mg}$  y  $\text{CuMg}_2$ .

Estas aleaciones se utilizan de manera comercial en una serie de aplicaciones relacionadas con las líneas de transmisión para trenes eléctricos [67, 69–72, 98, 99], debido a su buena conductividad eléctrica y alta resistencia mecánica y al desgaste [68, 70, 98]. En tranvías, se utiliza como cables de contacto ya que para ciertas condiciones de operación como el tráfico y la fuente de poder utilizada, tienen la menor pérdida de resistencia a altas temperaturas [67]. En los trenes de alta velocidad, la máxima velocidad que se puede alcanzar está limitada por la conductividad de los cables, ya que la señal que produce el pantógrafo debe viajar a una mayor velocidad que el tren. Con las aleaciones Cu-Mg el tren puede alcanzar velocidades superiores a los 300 km/h. Además, el contacto debe ser bueno sobre las líneas de alta tensión, por lo que las condiciones para el desgaste son críticas. Esto junto con la alta velocidad genera temperaturas elevadas

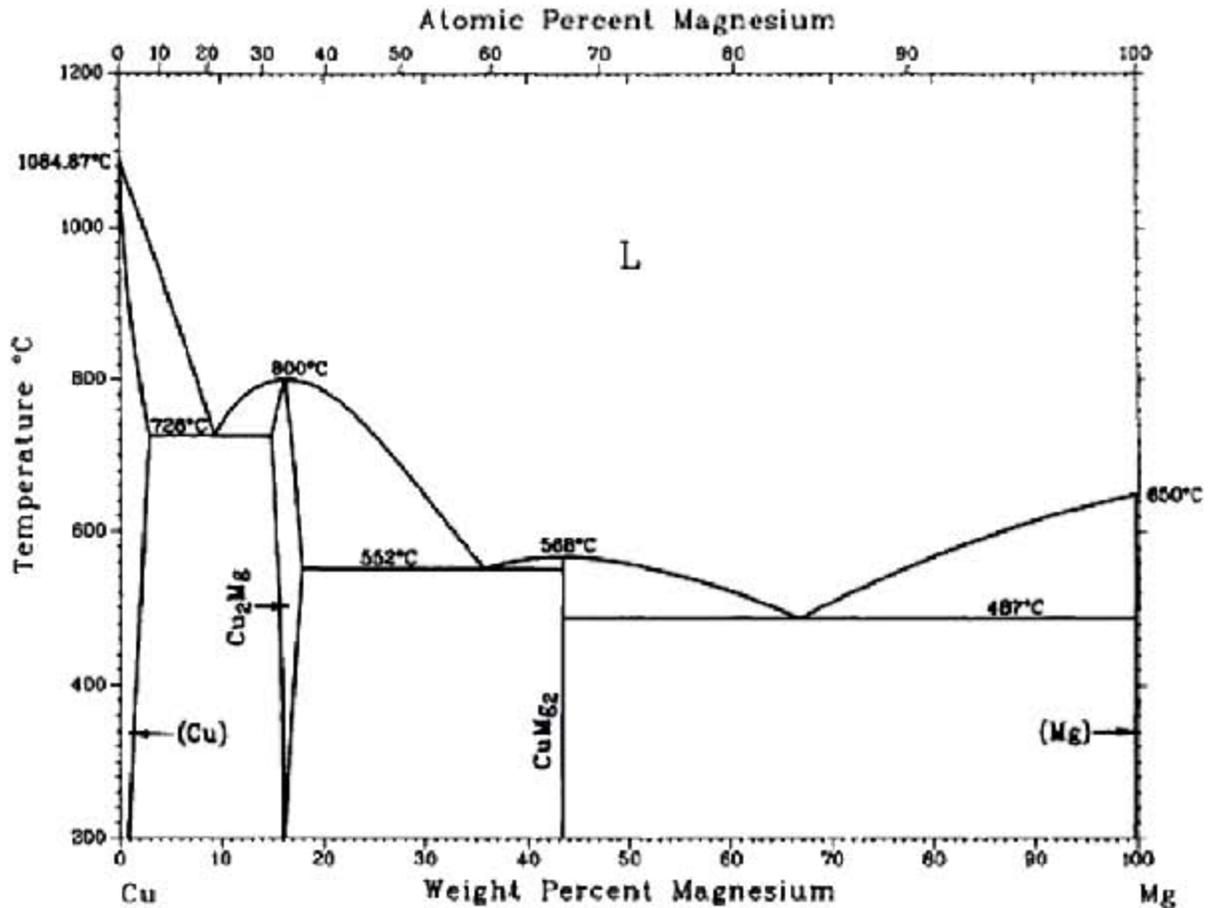


Figura 2.5: Diagrama de fases en equilibrio del sistema binario Cu-Mg [21].

debido a la fricción, lo cual puede perjudicar la resistencia mecánica y a la corrosión. No obstante, debido a su buena conductividad térmica y a una monocapa de óxido de magnesio adherente en la superficie, su resistencia a la corrosión es excelente, aún bajo condiciones de desgaste, ya que la capa superficial se regenera después de haber sido removida.

La cantidad de Mg usada en aleaciones comerciales de Cu-Mg es por lo general menor al 1% en peso [67, 69–73, 99]. Esto resulta en una muy pequeña fracción de volumen de la segunda fase debido a la baja solubilidad de Mg en Cu (figura 2.5).

### El sistema Cu-Sn

El diagrama binario Cu-Sn fue evaluado por Saunders y Miodownik [100, 101] en el año 1990. Es un sistema relativamente complicado en el que se tienen 10 fases estables, aparte del líquido. En la tabla 2.1 se muestran los datos correspondientes a cada fase del diagrama [22]. Hasta la fecha existen muchos estudios que muestran avances en la reevaluación del diagrama binario Cu-Sn [22, 23, 102–106].

Recientemente Fürtauer et al. y Li et al. realizaron un análisis detallado en dos partes, la primera con nuevos resultados experimentales [22] y la segunda con una nueva evaluación termodinámica [23]. Sus resultados indican que la fase  $\beta$  y la fase  $\gamma$  son simplemente una transición de una fase desordenada a una ordenada (figura 2.6). Además, sus estudios demuestran que hay una buena correlación entre experimentos y cálculos termodinámicos. La figura 2.7 muestra el diagrama de fases Cu-Sn que propusieron.

Tabla 2.1: Fases en equilibrio del sistema Cu-Sn.

| Fase       | Estequiometría                    | Tipo                                     | Pearson | Grupo Espacial (No.)       |
|------------|-----------------------------------|--|---------|----------------------------|
| (Cu)       | (Cu)                              | Cu                                       | cF4     | Fm $\bar{3}$ m (225)       |
| $\beta$    | Cu <sub>17</sub> Sn <sub>3</sub>  | W  | cI2     | Im $\bar{3}$ m (229)       |
| $\gamma$   | Cu <sub>3</sub> Sn                | BiF <sub>3</sub>                         | cF16    | Fm $\bar{3}$ m (225)       |
| B2-BCC     | -                                 | CsCl                                     | cP2     | Pm $\bar{3}$ m (221)       |
| $\delta$   | Cu <sub>41</sub> Sn <sub>11</sub> | Cu <sub>41</sub> Sn <sub>11</sub>        | cF416   | F $\bar{4}$ 3m (216)       |
| $\epsilon$ | Cu <sub>3</sub> Sn                | Cu <sub>3</sub> Ti                       | oC80    | Cmcm (63)                  |
| $\zeta$    | Cu <sub>10</sub> Sn <sub>3</sub>  | $\gamma$ -AgZn                           | hP26    | P6 <sub>3</sub> (173)      |
| $\eta$     | Cu <sub>6</sub> Sn <sub>5</sub>   | AsNi                                     | hP4     | P6 <sub>3</sub> /mmc (194) |
| $\eta'$    | Cu <sub>6</sub> Sn <sub>5</sub>   | $\eta'$ -Cu <sub>6</sub> Sn <sub>5</sub> | mC44    | C2/c (15)                  |
| (Sn)       | Sn                                | Sn                                       | tI4     | I41/amd (141)              |

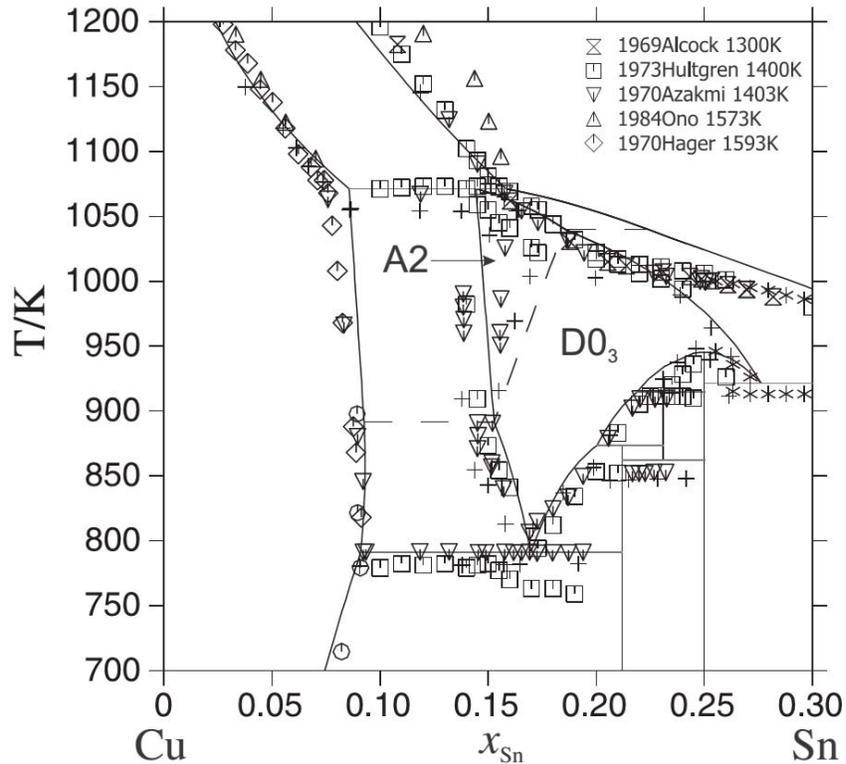


Figura 2.6: Sección del diagrama binario Cu-Sn, adaptado de [23], mostrando la transición de desorden A2 a orden D0<sub>3</sub> para las fases  $\beta$  y  $\gamma$  respectivamente.

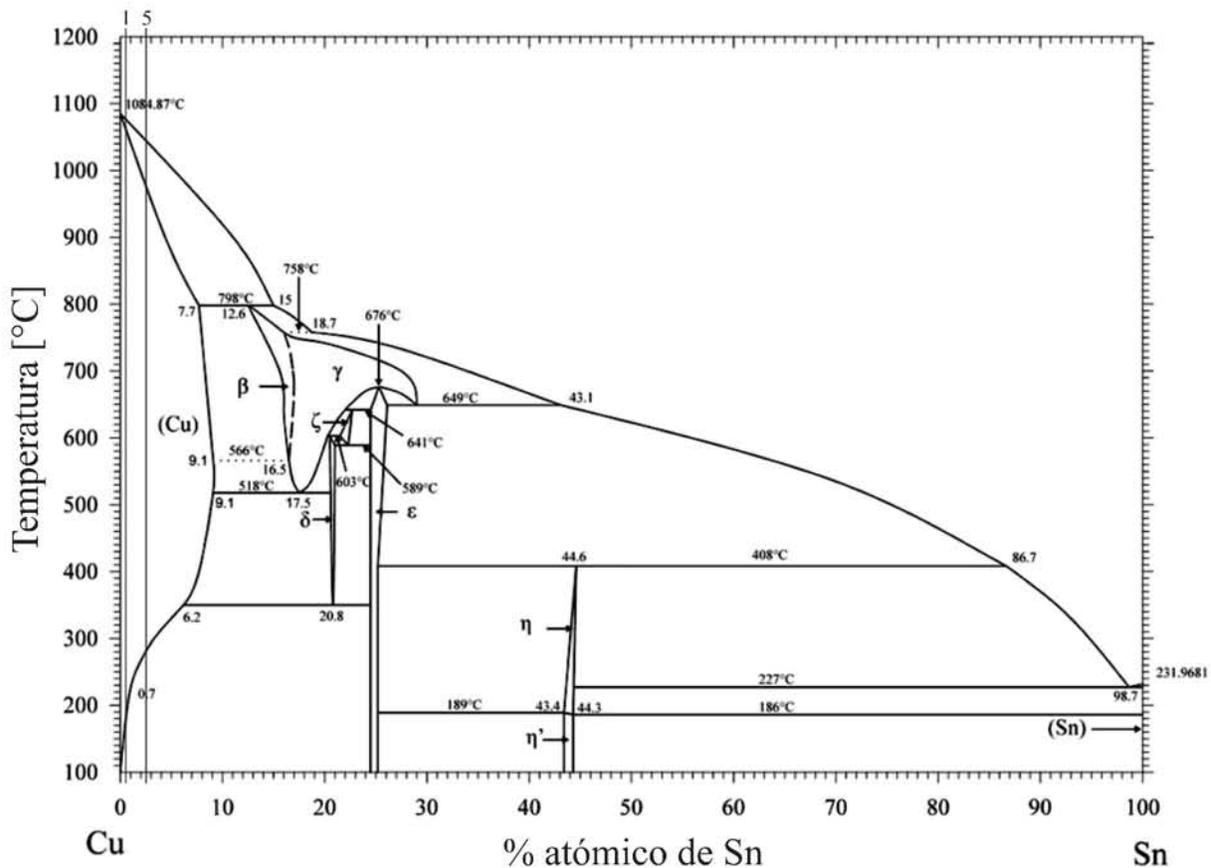


Figura 2.7: Diagrama de fases en equilibrio del sistema Cu-Sn, mostrando las composiciones Cu-1%Sn y Cu-5%Sn en % peso. Adaptado de [22].

La deformabilidad de las aleaciones Cu-Sn está limitada para los contenidos de Sn por encima de 10% [80]. A pesar de que el diagrama de fases binario Cu-Sn ha sido bien estudiado y la evaluación termodinámica hecha recientemente por Liu et al. [107] parece ser la más confiable [108, 109], algunas ligeras diferencias siguen apareciendo en la literatura. Sin embargo, está bien establecido que la solubilidad de Sn en Cu es altamente dependiente de la temperatura y que las aleaciones de Cu-Sn rara vez siguen una ruta de solidificación de equilibrio [13, 109, 110].

A temperatura ambiente la solubilidad sólida de Sn en Cu es muy baja. Bajo ciertas condiciones de enfriamiento u otros tratamientos térmicos, se puede forzar al sistema a entrar en un estado de solución sólida sobresaturada. Esto se ha visto en varias aleaciones con entalpía de mezcla positiva [111]. Se sabe que las aleaciones monofásicas de Cu endurecidas por solución sólida con Sn son altamente resistentes, conservando una buena ductilidad [80].

### El sistema Mg-Sn

Debido a que en este trabajo se estudian aleaciones de Cu, el sistema Mg-Sn tiene una importancia menor. En este sistema binario se forma la fase  $Mg_2Sn$ , que es un compuesto intermetálico de fusión

congruente ( $\sim 770^\circ\text{C}$ ) con estructura cristalina FCC y grupo espacial  $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$ . El sistema Mg-Sn presenta dos reacciones eutécticas [101], mostrados en la figura 2.8. La fase (Mg) presenta una alta solubilidad de Sn a altas temperaturas (14.48 % de Sn en peso a  $561^\circ\text{C}$ ), pero disminuye prácticamente hasta cero a temperatura ambiente. Esto hace a las aleaciones Mg-Sn un buen candidato para endurecimiento por precipitados [112, 113], por lo que su estudio ha recibido un especial interés en los últimos años [97, 114]. La solubilidad de Mg en la fase  $\beta$ -Sn es prácticamente nula. El sistema Mg-Sn fue modelado por Meng et al. [115] como parte del modelado termodinámico del sistema ternario Mg-Sn-Zn. Posteriormente fue evaluado críticamente por Ghosh et al. [116]. Ellos utilizaron los diagramas binarios Mg-Sn, Mg-Zn y Zn-Sn para extrapolar el diagrama ternario Mg-Sn-Zn.

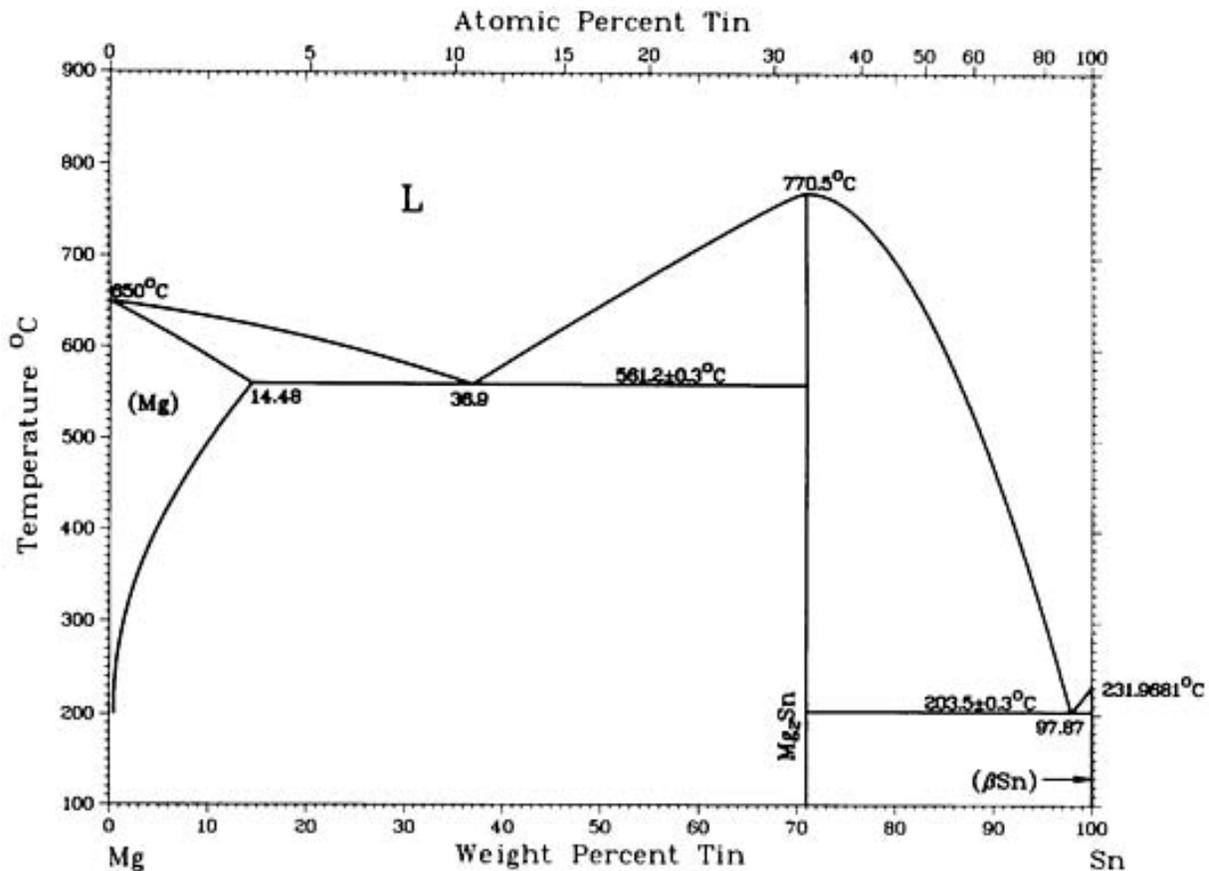


Figura 2.8: Diagrama de fases en equilibrio del sistema binario Mg-Sn [21].

### 2.3.2. Sistema Ternario Cu-Mg-Sn

A pesar de que ha sido estudiado desde hace más de 80 años, aun no existe una evaluación crítica del diagrama de fases ternario del sistema Cu-Mg-Sn. Los primeros estudios relacionados con el posible endurecimiento por envejecimiento de aleaciones ricas en cobre se realizaron entre los años 1927 y 1948 [117].

En las patentes relacionadas con aleaciones Cu-Mg [69–72, 98, 99] se menciona la presencia de una baja cantidad de Sn. Debido a la alta solubilidad de Sn en Cu, estas pequeñas cantidades de Sn se presentan como solución sólida en la matriz de Cu. Las aleaciones ternarias bifásicas y trifásicas del sistema Cu-Mg-Sn han sido estudiadas muy poco. Recientemente han tenido un interés mayor, debido a todos los factores mencionados en el capítulo 1. Existe una patente [118] para aleaciones Cu-Mg-Sn con composiciones de Mg entre 1 y 4% y de Sn entre 0.1 y 7% en peso, que menciona el uso de estas aleaciones - fabricadas en hornos con atmósfera controlada - para aplicaciones eléctricas y electrónicas como sustituto de aleaciones Cu-Be.

Los subsistemas binarios del sistema Cu-Mg-Sn forman varios compuestos intermetálicos. Para el sistema ternario, existen dos fases en equilibrio:  $\text{Cu}_4\text{MgSn}$  y  $\text{CuMgSn}$ . Las estructuras cristalinas de estos dos compuestos han sido reportadas desde hace 60 años [119–122]. Con estos datos y con las relaciones de fases entre los 180 y 550 °C se construyó una sección isotérmica parcial hasta 33% atómico de Sn a 400°C [117], la cual se muestra en la figura 2.9 y que incluye las composiciones estudiadas en este trabajo.

Estas dos fases ternarias tienen relaciones atómicas de 4:1:1 y 1:1:1 para Cu:Mg:Sn, y por lo tanto se encuentran sobre el diagrama pseudobinario Cu-CuMgSn. Sin embargo, se ha visto que para composiciones ricas en Cu e incluso en condiciones de equilibrio, se puede llegar a formar la fase  $\text{Mg}_2\text{Sn}$  [117, 123]. En una sección del diagrama ternario a 33%at de Sn, Kripyakevich et al. encontraron el compuesto  $\text{CuMgSn}$  junto con  $\text{Mg}_2\text{Sn}$ ,  $\text{Cu}_2\text{Mg}$  y (Sn) [117] y determinaron que ni  $\text{Mg}_2\text{Sn}$  ni  $\text{CuMgSn}$  presentan solubilidad de ninguno de los tres elementos. Gladyshevsky et al. [119, 120] estudiaron la línea de composiciones Cu-CuMgSn y encontraron que el compuesto ternario  $\text{Cu}_4\text{MgSn}$  tiene una estructura cristalina cúbica con grupo espacial  $F\bar{4}3m$  y un punto de fusión congruente de 750°C. Posteriormente fue corroborado por Osamura y Murakami [121, 122], quienes estudiaron la descomposición de una solución sólida sobresaturada de Cu con 2.1%at de Mg y 2.5%at de Sn después de un homogeneizado a 700°C y observaron la formación de precipitados de la fase  $\text{Cu}_4\text{MgSn}$  en la última etapa de la descomposición [117].

Con la información disponible en la literatura hasta 1979, Chang et al. [117, 124] construyeron la sección isotérmica a 400°C (figura 2.9) y la proyección de la superficie de líquidos, mostrada en la figura 2.10. Debido a que los datos experimentales son insuficientes, esta superficie es tentativa [117], por lo que las líneas monovariantes ( $e_1$ - $e_8$  y  $p_1$ - $p_5$  en la figura 2.9) aparecen como líneas punteadas. Los puntos eutécticos ternarios  $E_1$  y  $E_2$  fueron determinados de manera muy precisa [117, 125, 126].

Vicente et al. [125–127] estudiaron la esquina rica en Mg del sistema ternario, enfocándose en las reacciones de equilibrio eutéctica ternaria ( $E_1 : L \rightarrow \gamma + \text{Cu}_2\text{Mg} + \text{Mg}_2\text{Sn}$ ) y la eutéctica pseudobinaria ( $E_2 : L \rightarrow \text{CuMg}_2 + \text{Mg}_2\text{Sn} + (\text{Mg})$ ). Encontraron que el punto eutéctico ternario  $E_1$  está alrededor de 522°C y Mg-26%Cu-0.7%Sn en% atómico y que el punto eutéctico pseudobinario  $E_2$  se encuentra a 467°C y una composición de Mg-13.5%Cu-4.4%Sn en% atómico.

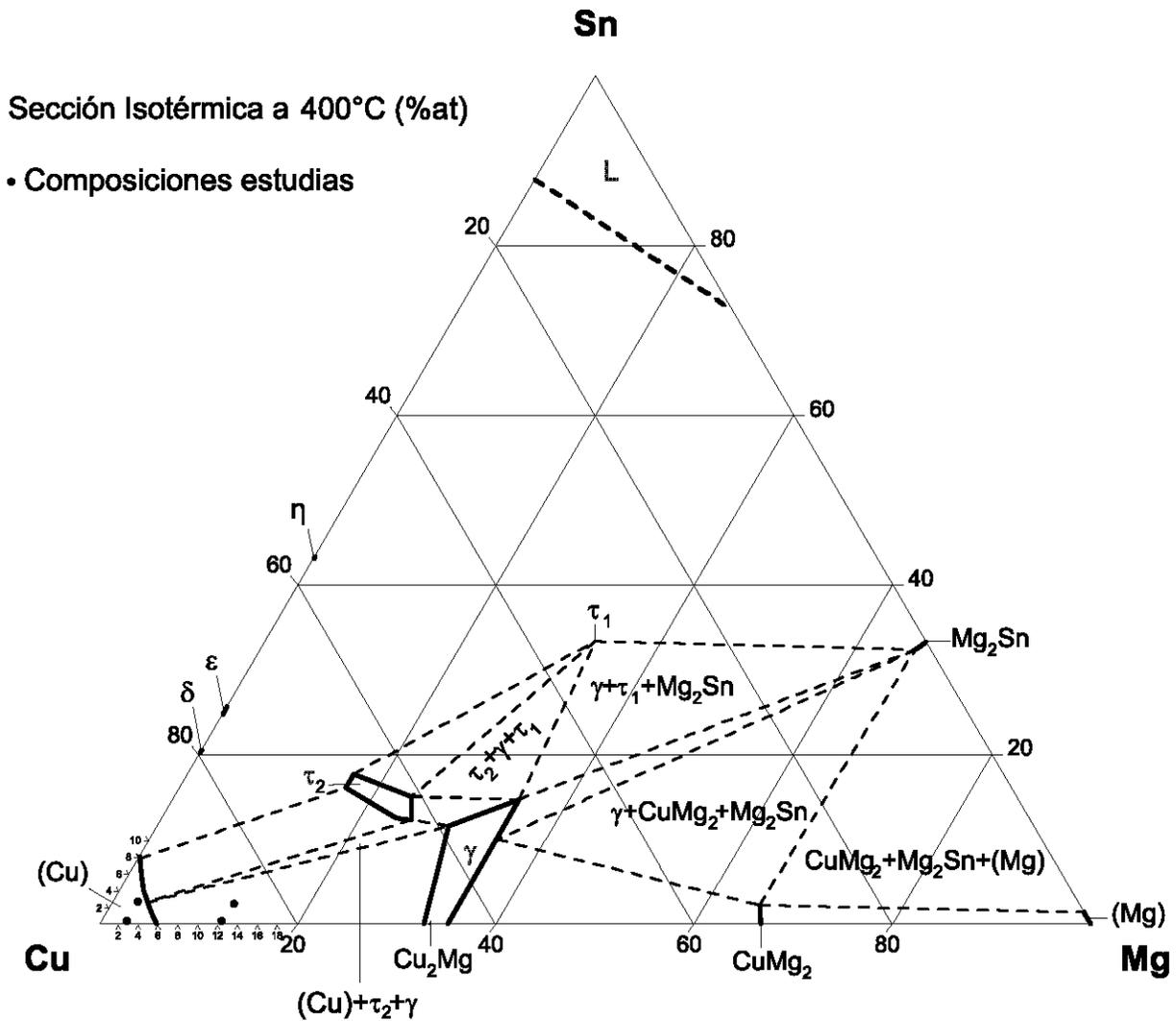


Figura 2.9: Sección isotérmica a 400°C del diagrama de fases ternario del sistema Cu-Mg-Sn, mostrando las composiciones experimentales estudiadas en este trabajo. Adaptado de [117].

Rokhlin y Lysova [117] realizaron una revisión de los datos reportados hasta el año 1996 del sistema ternario Cu-Mg-Sn. Ellos confirmaron la estabilidad de la fase ternaria  $\text{Cu}_4\text{MgSn}$  pero sin datos termodinámicos que permitan calcular su entalpía de formación o de otros datos necesarios para introducir esta fase en la evaluación termodinámica del diagrama de fases. Sin embargo, presentaron de una manera resumida y con algunas correcciones, toda la información disponible hasta ese momento, incluyendo las secciones cuasibinarias ( $\text{Cu}_2\text{Mg}$ - $\text{Mg}_2\text{Sn}$ , figura 2.12 y  $\text{CuMg}_2$ - $\text{Mg}_2\text{Sn}$ , figura 2.13) y pseudobinaria ( $\text{Cu}$ - $\text{CuMg}_2$ , figura 2.14). Es importante mencionar que en su trabajo existe un error con respecto al grupo espacial de la fase ternaria  $\text{Cu}_4\text{MgSn}$ , ya que reportan que éste es  $\text{Fd}\bar{3}\text{m}$ . A pesar de que la estructura cristalina de esta fase sí se deriva de la fase binaria  $\text{Cu}_2\text{Mg}$  (que efectivamente tiene grupo espacial  $\text{Fd}\bar{3}\text{m}$ , 227), la fase ternaria  $\text{Cu}_4\text{MgSn}$  tiene grupo espacial  $\text{F}\bar{4}3\text{m}$  (No. 216).

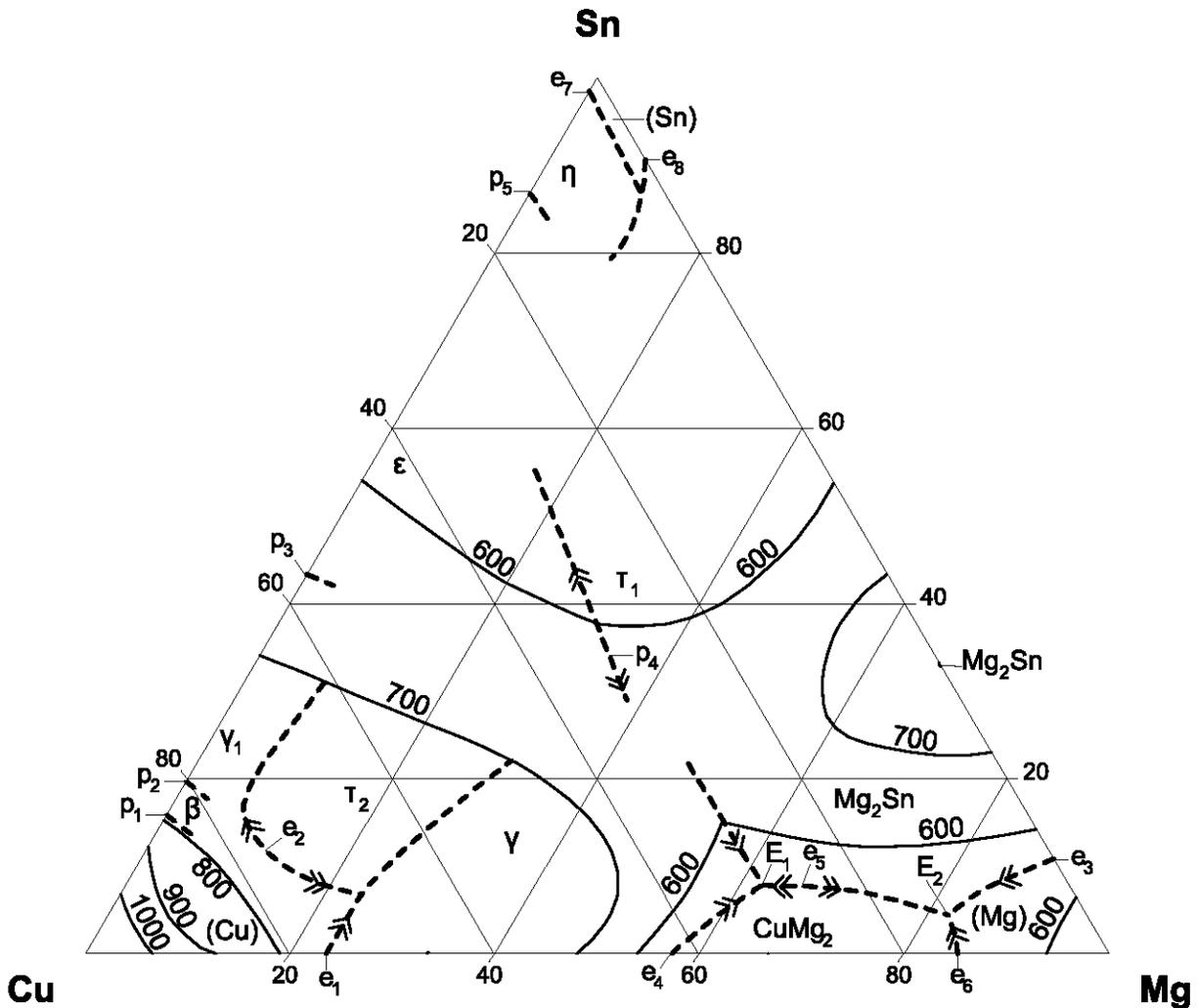


Figura 2.10: Proyección de la superficie de liquidus del diagrama de fase ternario del sistema Cu-Mg-Sn. Adaptado de [117].

Estas dos fases son fases de Laves, que se caracterizan por cristalizar preferencialmente en los sistemas compactos con fórmula aproximada  $AB_2$ . Estas fases son fases intermedias que se observan en sistemas metálicos cuya relación de radios atómicos está entre 1 y 1.2. La relación geométrica exacta es de  $\frac{d_{AA}}{d_{BB}}=1.225$ , sin embargo, estas fases se presentan para relaciones  $\frac{r_A}{r_B}$  que van entre 1.1 y 1.6 [128]. A pesar de que el factor geométrico parece ser la principal causa de formación de estas fases, la condición electrónica también es importante. La relación de electrones de valencia por átomo  $\frac{e}{a}$  para aleaciones de varios componentes está definida como [129]:

$$\frac{e}{a} = \sum_{i=1}^n C_i \left(\frac{e}{a}\right)_i \quad (2.5)$$

Donde  $\left(\frac{e}{a}\right)_i$  es la relación de electrones de valencia por átomo del componente  $i$ . Para la fase  $Cu_2Mg$  se tiene una relación  $\left(\frac{e}{a}\right)_{Cu_2Mg} = \frac{4}{3} \approx 1,333$ , mientras que para la fase  $Cu_4MgSn$  se tiene una relación de  $\left(\frac{e}{a}\right)_{Cu_4MgSn} = \frac{5}{3} \approx 1,667$ . Se ha visto que para valores de  $\frac{e}{a}$  entre 1.3 y 1.8, se tiene preferencialmente una

estructura C15.

La estructura de Laves típica C15 es la estructura correspondiente a la fase  $\text{Cu}_2\text{Mg}$ , que es una estructura tipo diamante. Esto es, una estructura cúbica centrada en las caras (FCC) para los átomos de Mg con la mitad (4) de los espacios tetraédricos ocupados por átomos de Mg y la otra mitad de los espacios tetraédricos (4) ocupados por 4 átomos de Cu en un arreglo tetraédrico (figura 2.11-a). La fase ternaria  $\text{Cu}_4\text{MgSn}$  tiene una estructura similar C15<sub>b</sub> [130]. La única diferencia entre las dos estructuras es que, para la fase ternaria, los 4 átomos de Sn sustituyen a 4 átomos de Mg (figura 2.11-b).

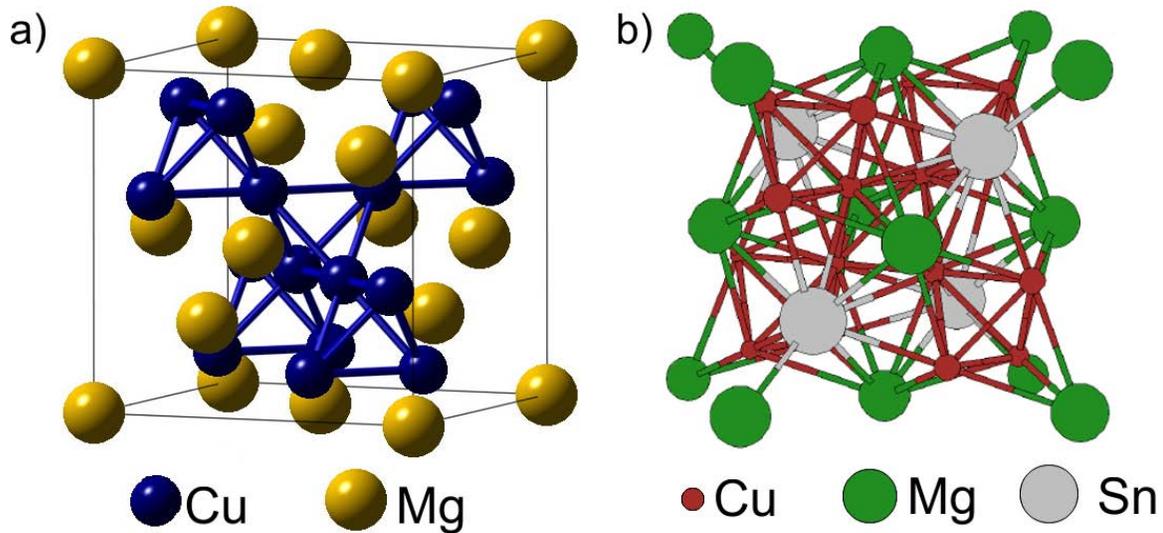


Figura 2.11: Estructuras cristalinas de las fases  $\text{Cu}_2\text{Mg}$  (a) y  $\text{Cu}_4\text{MgSn}$  (b). En la fase ternaria, los átomos de Sn que están en los espacios tetraédricos sustituyen a los átomos de Mg.

Según Rokhlin y Lysova, las secciones verticales del diagrama ternario que se muestran en las figuras 2.13 y 2.14 han sido establecidas de manera confiable [117]. Los puntos  $e_{2max}$  y  $e_{5max}$  en estas figuras fueron determinadas de manera muy precisa. Sin embargo, la región de composición de la fase (Cu) es una estimación, por lo que aparece como línea punteada en la figura 2.14. En la figura 2.12, la fase  $\gamma$  corresponde a la fase  $\text{Cu}_{2+x-y}\text{Mg}_{1-x}\text{Sn}_y$ , con un intervalo de composición  $-0.06 \leq x \leq 0.13$  y  $0 \leq y \leq 0.45$ .

Recientemente Miettinen y Vassilev hicieron una descripción termodinámica del sistema Cu-Mg-Sn [131] y posteriormente una reoptimización termodinámica en el lado Cu-Mg del diagrama [132]. Encontraron una correlación razonable entre los datos experimentales que se encuentran en la literatura y los calculados, utilizando sub-sistemas binarios y considerando las fases ternarias  $\text{Cu}_4\text{MgSn}$  y  $\text{CuMgSn}$  como compuestos estequiométricos. En las figuras 2.15-2.23 [132] se presentan los diferentes diagramas que reportaron.

La proyección del liquidus y los isothermas del lado Cu-Mg del diagrama ternario se muestran en la figura 2.15, donde la fase  $T_1$  corresponde a la fase  $\text{Cu}_4\text{MgSn}$ . Esta fase al igual que la fase  $T_2$  ( $\text{CuMgSn}$ ), se encuentran como líneas verticales en la figura 2.16, debido a las consideraciones que hicieron. La figura

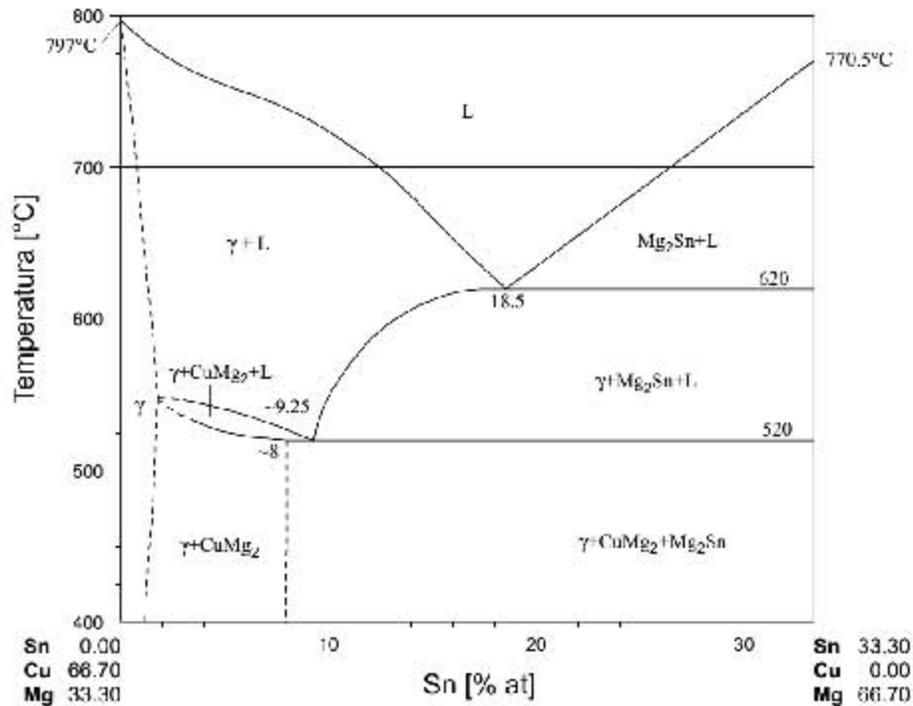


Figura 2.12: Diagrama cuasibinario Cu<sub>2</sub>Mg-Mg<sub>2</sub>Sn, adaptado de [117]. la fase  $\gamma$  corresponde a la fase Cu<sub>2</sub>Mg.

2.17 es la misma sección que la de la figura 2.12, mientras que la figura 2.18 es la misma sección que la figura 2.13. Las figuras 2.19- 2.21 son secciones verticales con diferentes relaciones de %Mg: %Sn en peso. Estas secciones son de particular importancia debido a que son las más adecuadas para tomar como referencia al estudiar las composiciones que se proponen en este trabajo.

En la figura 2.22 se tiene la sección isotérmica que calcularon a 670°C. Una desventaja es que utilizaron un sistema de referencia ortogonal en lugar de utilizar uno triangular. Además, las escalas de Mg y de Sn son distintas, por lo que se debe tener cuidado al interpretarlo. Sobre esta figura se muestran dos de las composiciones estudiadas en este trabajo (Cu-1Mg-1Sn y Cu-1Mg-5Sn en peso).

La sección isotérmica a 400 °C que calcularon se muestra en la figura 2.23, donde se puede ver que los datos experimentales y los cálculos tienen una correlación buena. Sin embargo, especialmente para la fase T<sub>1</sub> (Cu<sub>4</sub>MgSn), se tiene una ligera discrepancia. Ésta figura se puede comparar con la figura 2.9, tomando en cuenta una vez más las diferentes formas y escalas de las secciones.

## 2.4. Tribología y Desgaste en Aleaciones de Cobre

La tribología estudia la fricción, lubricación y desgaste entre superficies que interactúan en movimiento relativo. Debido a que la caracterización tribológica de las aleaciones estudiadas en este trabajo involucra

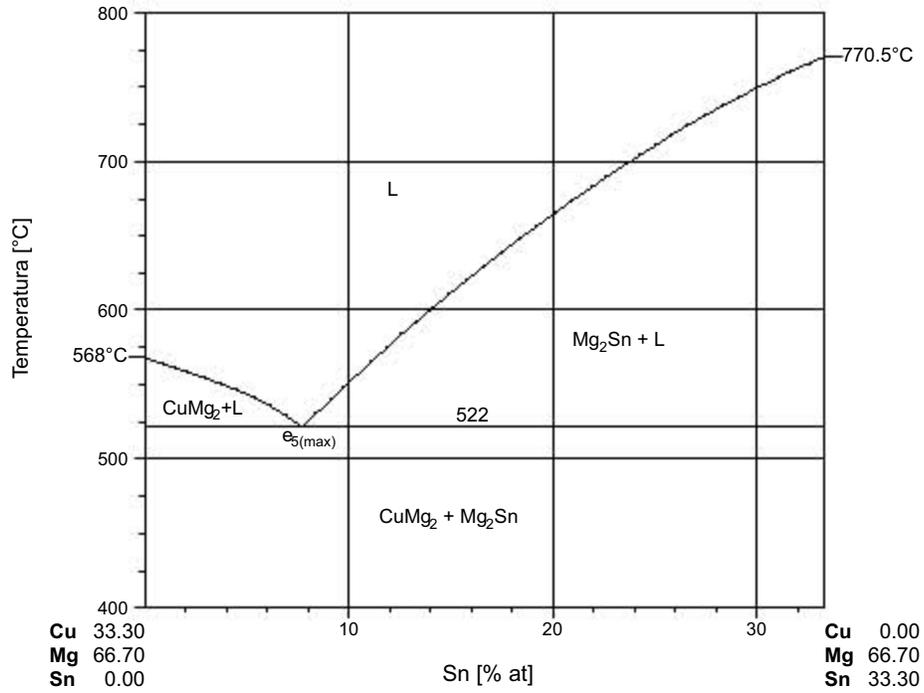


Figura 2.13: Diagrama pseudobinario  $\text{CuMg}_2\text{-Mg}_2\text{Sn}$  mostrando el eutéctico  $e_{5max} L \rightarrow \text{CuMg}_2 + \text{Mg}_2\text{Sn}$ , adaptado de [117].

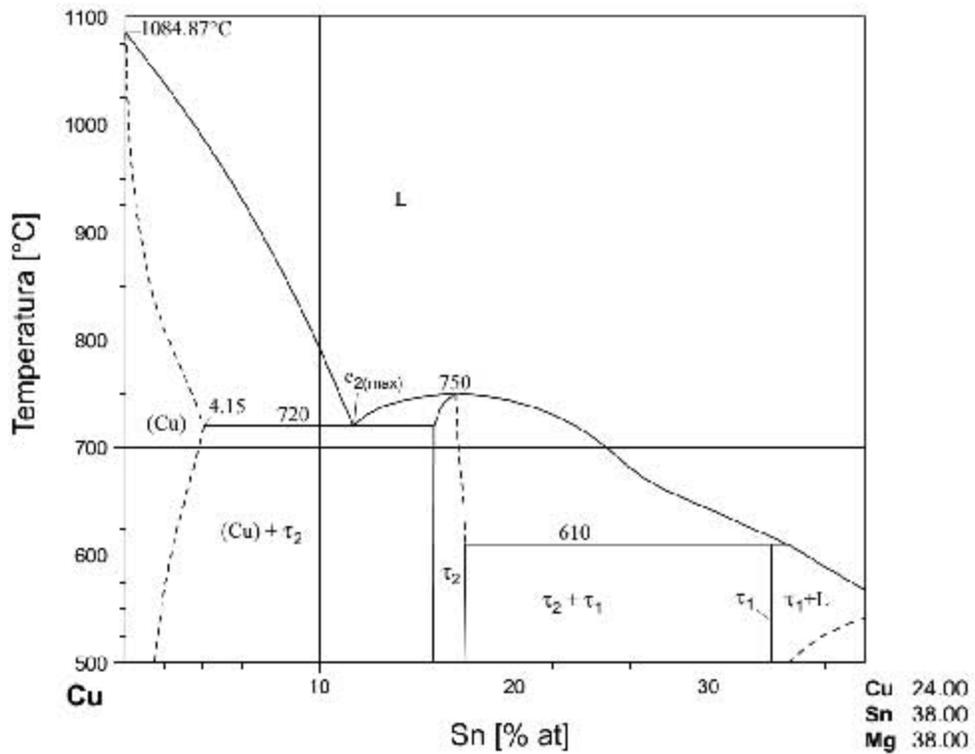


Figura 2.14: Sección del diagrama pseudobinario  $\text{Cu-CuMgSn}$ . Las fases  $\tau_1$  y  $\tau_2$  corresponden a las fases  $\text{CuMgSn}$  y  $\text{Cu}_4\text{MgSn}$  respectivamente. Adaptado de [117].

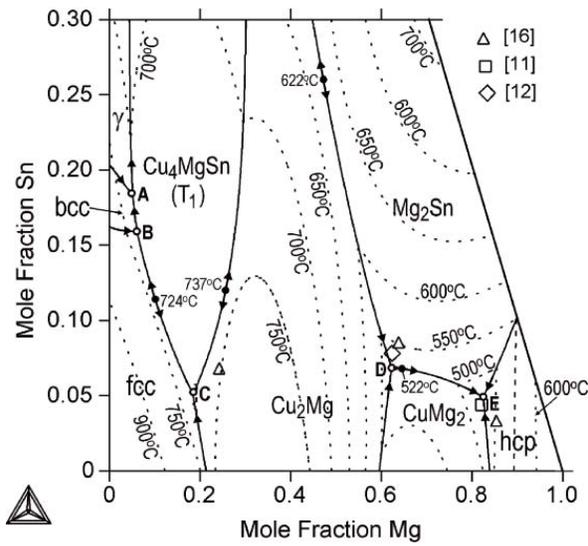


Figura 2.15: Proyección del liquidus calculado (línea continua) e isotermas del líquido (línea punteada) del lado Cu-Mg del sistema ternario Cu-Mg-Sn.

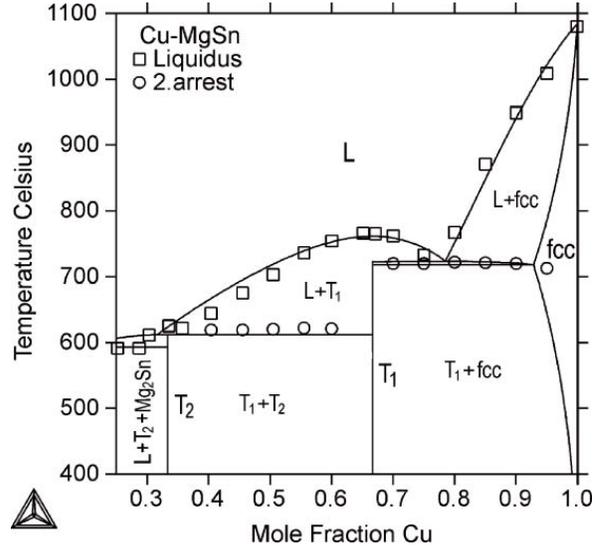


Figura 2.16: Sección vertical del sistema pseudo-binario Cu-CuMgSn.

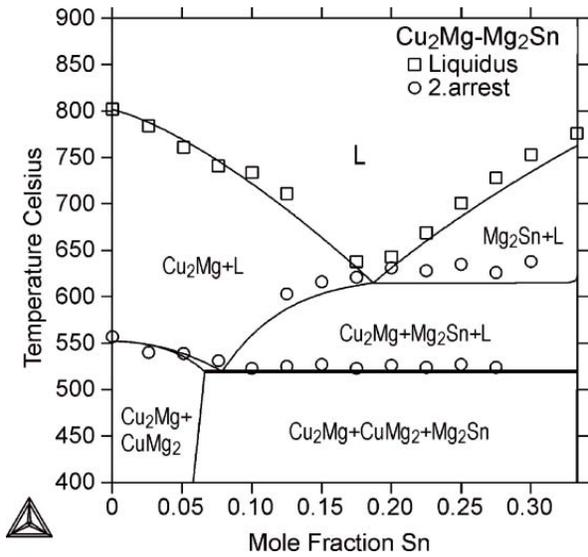


Figura 2.17: Sección vertical del sistema cuasibinario  $\text{Cu}_2\text{Mg}-\text{Mg}_2\text{Sn}$ .

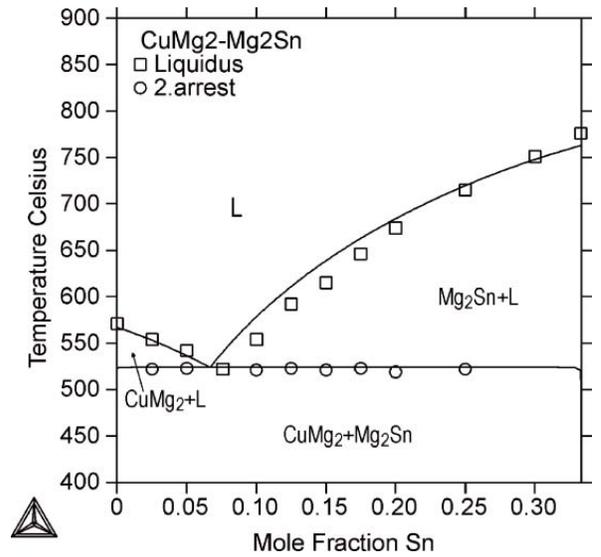


Figura 2.18: Sección vertical del sistema cuasibinario  $\text{CuMg}_2-\text{Mg}_2\text{Sn}$  ( $x_{\text{Mg}} = \frac{2}{3}$ ).

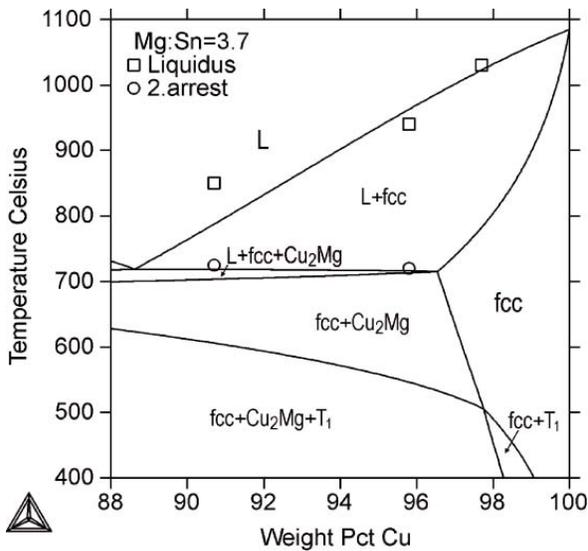


Figura 2.19: Sección vertical calculada para una relación de %Mg: %Sn en peso de 3.7 del sistema Cu-Mg-Sn.

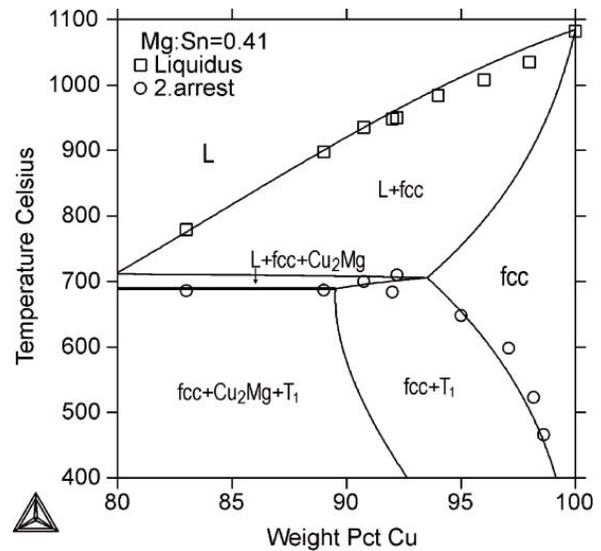


Figura 2.20: Sección vertical calculada para una relación de %Mg: %Sn en peso de 0.41 del sistema Cu-Mg-Sn.

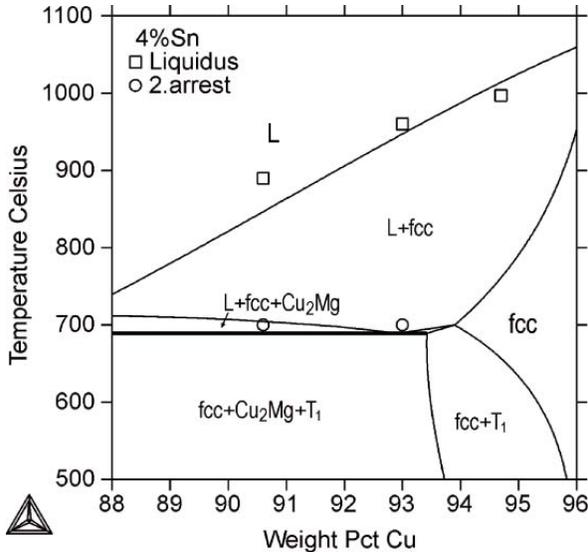


Figura 2.21: Sección vertical calculada para 4 %Sn en peso del sistema Cu-Mg-Sn, mostrando datos experimentales.

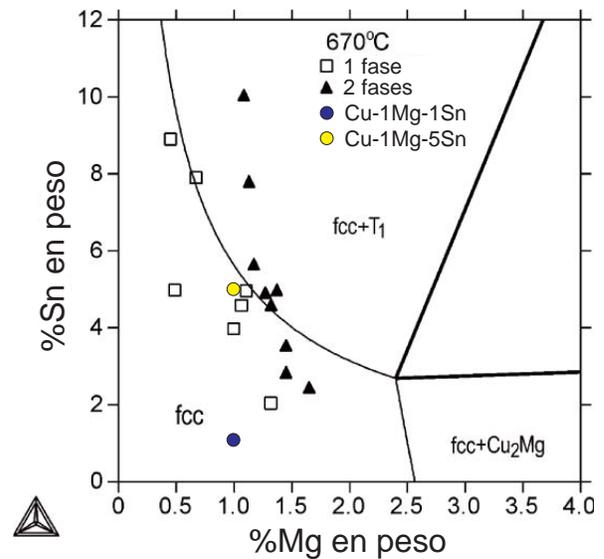


Figura 2.22: Sección isotérmica a 670°C calculada en la esquina rica en Cu del sistema Cu-Mg-Sn, mostrando datos experimentales y las composiciones nominales Cu-1Mg-1Sn y Cu-1Mg-5Sn estudiadas en este trabajo. Adaptado de [132].

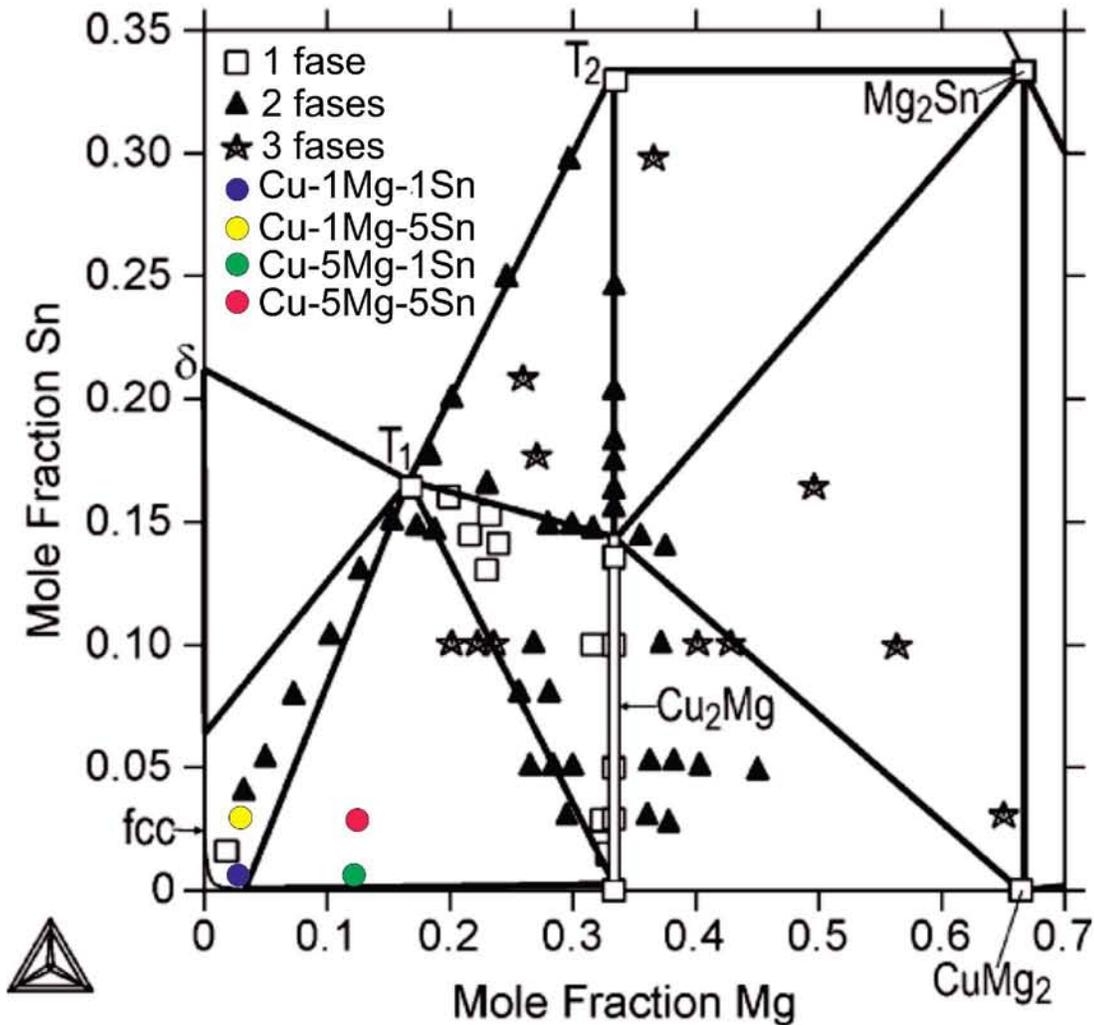


Figura 2.23: Sección isotérmica a 400°C calculada por Miettinen y Vassilev en la esquina rica en Cu del sistema Cu-Mg-Sn, mostrando datos experimentales y las composiciones nominales (en % peso) estudiadas en este trabajo. Adaptado de [132].

el desgaste adherente incipiente sin lubricación, se describen únicamente las principales características de éstos fenómenos con un enfoque especial en las aleaciones de cobre.

El desgaste se puede definir como el fenómeno de remoción de material de una superficie, debido a la interacción con otra superficie de acoplamiento. Las microfracturas, disolución química y la fusión local en la intercara son las principales causas de desgaste, el cual se puede clasificar en adhesivo, abrasivo, por fatiga y por corrosión [18, 133]. Estos mecanismos de desgaste por lo general ocurren de manera simultánea, por lo que es necesario entender cada aspecto para poder diferenciarlos.

El desgaste por adhesión se da cuando los enlaces que se forman en la intercara entre dos superficies en contacto son suficientemente fuertes para no permitir el deslizamiento, lo que resulta en una deformación plástica debido al movimiento de dislocaciones en la zona de contacto. Esto inicia la formación de grietas y su posterior propagación. Cuando la grieta alcanza la intercara de contacto, se remueve una partícula, completando el mecanismo de desgaste. Esto genera microestructuras con topografía similar a escamas. La deformación plástica provoca un eficiente refinamiento de grano cerca de las superficies en contacto [33]. El daño generado por desgaste adhesivo está directamente relacionado con los esfuerzos cortantes transmitidos entre ambas superficies. Esto también depende de la entalpía de mezcla entre los elementos involucrados. En general un material con estructura hexagonal compacta sufre menor desgaste adhesivo que los materiales con estructuras cúbicas [18].

El desgaste abrasivo se debe a partículas duras o protuberancias que son forzadas a moverse a lo largo de una superficie sólida. Se puede diferenciar por el tipo de contacto, ya sea entre dos o entre tres cuerpos. El primero ocurre cuando un abrasivo se desliza a lo largo de una superficie, mientras que el segundo se da cuando una partícula abrasiva queda atrapada entre dos superficies. El mecanismo de desgaste más severo en materiales dúctiles es el corte, en donde el material abrasivo remueve una hojuela de manera similar al corte con herramientas.

El calor que se genera cuando dos superficies se deslizan en contacto es proporcional a la carga aplicada y a la velocidad de deslizamiento. Por lo tanto, para altas velocidades o altas cargas, los materiales en contacto deben tener una conductividad térmica alta y bajo coeficiente de fricción. Se puede disminuir el desgaste si se reduce el coeficiente de fricción mediante el uso de lubricantes [18]. Para altas velocidades se puede utilizar aceite que recircule, por lo que el uso de materiales porosos resulta conveniente debido a la acción capilar. Para motores eléctricos pequeños se utilizan cojinetes de bronce porosos.

Las microestructuras de las aleaciones tribológicas comerciales son por lo general multifásicas. De acuerdo a la microestructura se pueden clasificar en tres tipos [18]. El primero es una matriz dúctil con partículas duras distribuidas (babbitts), el segundo son dos fases, una dúctil y una dura, contiguas. La mayoría de las aleaciones Cu-Pb y Cu-Pb-Sn pertenecen a éste último. Un elevado volumen de la fase dúctil (Pb) contribuye a la compatibilidad tribológica. La resistencia mecánica es menor que para el caso de Cu puro, pero mayor que las microestructuras del primer tipo. El tercer tipo corresponde a una matriz resistente con partículas dúctiles distribuidas. Algunos bronce con baja cantidad de Pb y las aleaciones Al-Sn pertenecen a esta categoría. También existen sistemas monofásicos para aplicaciones específicas, que incluyen aleaciones de Al y de Cu, bronce con Pb y aleaciones de Zn.

A excepción de los bronce comerciales, las aleaciones de Cu en sistemas monofásicos por lo general se utilizan en estado de colada [18]. Los bronce comerciales se utilizan en forma de cinta trabajada en frío para formar una capa delgada (que funciona como el material funcional), sobre un respaldo de acero. Para reducir la fricción a veces se utiliza pasta de grafito sobre algunas indentaciones para que la superficie consista de áreas de bronce y de grafito. El Pb en los bronce se encuentra disperso en una fase discreta, prácticamente en estado puro, en la matriz de Cu-Sn de tal manera que la superficie consista de áreas

dispersas de Pb y de Cu-Sn. En general se prefiere una mayor cantidad de Pb debido a que el coeficiente de fricción disminuye proporcionalmente a la cantidad de Pb en la aleación. Sin embargo, esta configuración esta sujeta a corrosión bajo ciertas condiciones de operación [18, 33].

## Capítulo 3

---

# Procedimiento Experimental

---

Para este proyecto de investigación se realizó un diseño de experimentos según la metodología del esquema factorial [76]. Considerando los dos elementos aleantes, se seleccionaron cuatro composiciones distintas del sistema Cu-Mg-Sn con valores de 1 y 5 % en peso para Mg y Sn. Esto da como resultado 4 diferentes composiciones. Cu-1 %Mg-1 %Sn, Cu-1 %Mg-5 %Sn, Cu-5 %Mg-1 %Sn y Cu-5 %Mg-5 %Sn en % peso. De esta manera se puede analizar la influencia de cada elemento por separado y en combinación. Se consideró, con base en los diagramas de fases reportados en la literatura, que para la aleación con 1 % de Mg y 1 % de Sn se tendría una sola fase en solución sólida, lo cual serviría como referencia para estudiar el efecto de aumentar al 5 % los elementos aleantes. La tabla 3.1 indica la designación de las aleaciones, las composiciones nominales en porcentajes masa y atómico, el promedio de la carga de fundición para la obtención de un planchón delgado y la cantidad de planchones delgados obtenidos.

Además de ser un elemento altamente reactivo a altas temperaturas, el Mg sirve como desoxidante dentro del baño, por lo que una fracción de este se pierde en la formación de óxidos. Por ello, para la carga de fundición y, debido a la experiencia que se ha obtenido en la técnica, se consideró una cantidad adicional de Mg. Para las aleaciones con 1 % de Mg se consideró un 20 % en masa adicional, mientras que para las aleaciones con 5 % se consideró un 30 % adicional. En la tabla 3.1 se indica la carga final utilizada experimentalmente, la cual considera estas pérdidas y, entre paréntesis, la carga de Mg correspondiente a la composición nominal.

El material utilizado para la carga de fundición fue cobre electrolítico con 99.9 % de pureza, magnesio electrolítico con 99.7 % de pureza y estaño de uso industrial. Este último contenía impurezas de Pb. Resulta conveniente tener una pequeña cantidad de Pb en la aleación, ya que mejora la maquinabilidad [80].

Tabla 3.1: Designación de las aleaciones, composición nominal en % peso y % atómico, carga promedio de fundición para un planchón y cantidad de planchones delgados (PD) obtenidos.

| Designación | % peso <sup>§</sup> |    | % atómico <sup>§</sup> |      | Carga [g] |                        |     | PD |
|-------------|---------------------|----|------------------------|------|-----------|------------------------|-----|----|
|             | Mg                  | Sn | Mg                     | Sn   | Cu        | Mg                     | Sn  |    |
| Cu-1Mg-1Sn  | 1                   | 1  | 2.58                   | 0.53 | 3813      | 47 <sup>†</sup> (39)   | 39  | 2  |
| Cu-1Mg-5Sn  | 1                   | 5  | 2.63                   | 2.70 | 3657      | 47 <sup>†</sup> (39)   | 195 | 2  |
| Cu-5Mg-1Sn  | 5                   | 1  | 12.14                  | 0.50 | 3657      | 253 <sup>‡</sup> (195) | 39  | 2  |
| Cu-5Mg-5Sn  | 5                   | 5  | 12.36                  | 2.53 | 3501      | 253 <sup>‡</sup> (195) | 195 | 4  |

§ Cu en balance. † Considerando 20 % en peso adicional de Mg. ‡ Considerando 30 % en peso adicional de Mg.

### 3.1. Proceso de Fundición

El proceso de fundición se llevó a cabo en un horno de crisol que utiliza gas LP como combustible y un turbosoplador para la alimentación de aire. Idealmente se debería de utilizar un horno con atmósfera controlada, ya que el Mg reacciona con el oxígeno del ambiente a altas temperaturas. La reacción es relativamente violenta, es altamente exotérmica y genera radiación que puede causar daño permanente a la retina [134]. El perfeccionar la técnica de fundición en un horno convencional, abierto a la atmósfera, tiene muchas ventajas. Además de ser lo más conveniente desde el punto de vista de disponibilidad del equipo, en un momento dado, este proceso se puede trasladar fácilmente a una planta industrial, sin necesidad de modificar instalaciones ni adquirir nuevo equipo, lo cual implicaría costos adicionales.

Se utilizó un crisol de grafito con capacidad para 25 kg de bronce. La masa total, considerando 10 % de merma en el proceso, fue de aproximadamente 3.9 kg para cada lingote. Todos los instrumentos de trabajo se limpiaron y se precalentaron para evitar contaminación y reducir la pérdida de calor al interactuar con el baño líquido. Esto último se realizó colocándolos sobre la flama del horno 15 minutos antes de apagarlo. La temperatura local de las zonas que estuvieron en contacto con el baño líquido superó los 700 °C.

El Cu y Sn se introdujeron en el crisol al encender el horno para acelerar el proceso de fusión. Otra ventaja de agregar el Sn desde un inicio es que la solubilidad de hidrógeno en Cu disminuye [85]. También se agregó una pequeña cantidad ( $\sim 15$  g) de polvo de grafito con la finalidad de que el baño de metal quede cubierto y se proteja de oxidación. Una vez que el material dentro del crisol alcanzó una fase líquida por completo, se precalentó el magnesio cubierto con polvo de grafito sobre la tapa del horno hasta que alcanzó una temperatura aproximada de 450 °C. Del mismo modo se precalentó una pastilla desgasificadora comercial (LOGAS de Fosco) de  $\text{CaCO}_3$  de aproximadamente 5 gramos, la cual alcanzó una temperatura de  $\sim 600$  °C.

Cuando el baño líquido alcanzó una temperatura aproximada de 1250 °C se apagó el horno y se añadió la pastilla desgasificadora, la cual fue sumergida al fondo del crisol utilizando una barra de grafito. Una vez que la pastilla se descompuso por completo (en  $\text{CaO} + \text{CO}_2$ , tiempo aproximado entre 1 y 2 minutos),

se retiró la barra de grafito y se colocó el tubo de grafito dentro del crisol. La carga de Mg cubierta con polvo de grafito se introdujo por el tubo y se llevó al fondo del crisol utilizando un pistón de acero, el cual también fue recubierto con polvo de grafito. Cuando el Mg se fundió por completo, se retiraron el pistón y el tubo y se extrajo el crisol del horno. El vaciado se realizó en una lingotera horizontal abierta de hierro que se encontraba a temperatura ambiente.

El tiempo total del proceso, desde el momento en que se apagó el horno hasta que la aleación se vació en la lingotera fue de aproximadamente 5 minutos. Para registrar las curvas de enfriamiento se diseñó una lingotera vertical instrumentada con 12 termopares tipo K (figura 3.1) y un módulo de adquisición de datos. Todas las mediciones de temperatura se midieron con un pirómetro infrarrojo y fueron corroboradas con los termopares.

Las dimensiones de los planchones delgados fueron de  $\sim 13$  cm de largo,  $\sim 7.5$  cm de ancho y  $\sim 2.2$  cm de espesor. En la figura 3.2 se muestra un esquema de a lingotera abierta utilizada para la obtención de los lingotes finales. Éstos fueron careados y cortados para obtener todas las muestras necesarias para la caracterización del material, lo cual incluye muestras metalográficas, para análisis químico por vía húmeda, difracción de rayos-X, probetas de tracción, bloques para laminado en frío y pruebas de desgaste en tribómetro coaxial.

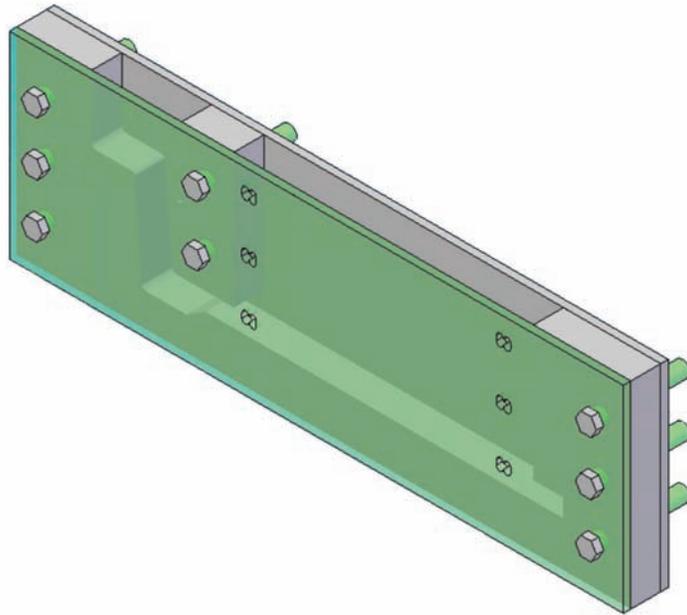


Figura 3.1: Diseño de la lingotera vertical instrumentada mostrando la geometría y las posiciones de los termopares.

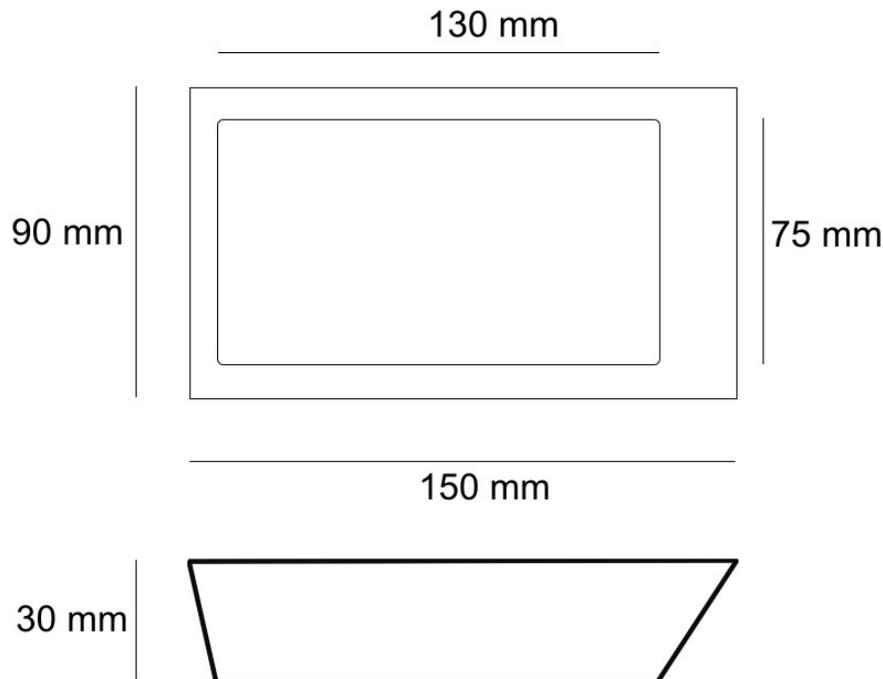


Figura 3.2: Esquema de la lingotera horizontal utilizada para la obtención de los planchones delgados.

### 3.1.1. Análisis térmico

El registro de las curvas tiempo-temperatura durante la solidificación es un aspecto importante para la caracterización de los lingotes. Para esto se diseñaron y maquinaron las lingoteras instrumentadas, lo cual permite tener una medición continua de la temperatura en distintos puntos del planchón. La lingotera vertical (longitud=200 mm, ancho=20 mm, alto=102 mm, de acero H-13) se instrumentó con 12 termopares tipo K (NiCr-AlCr), colocados a tres diferentes alturas y a un centímetro de ambos extremos del planchón (figuras 3.1 y 3.3).

En cada una de estas seis posiciones, a través de la pared lateral, se injertaron dos termopares, uno colocado en el centro del planchón y el otro cerca de la superficie. Los termopares se recubrieron con una pintura base silicato refractario y en la punta se eliminó este recubrimiento para garantizar la medición puntual de la temperatura. El manejo de los termopares es delicado y con frecuencia se observan fallas de algunos de éstos. A pesar de estas fallas, la cantidad y calidad de los datos obtenidos es representativo de la solidificación y las transformaciones de fase. La frecuencia de muestreo de los termopares, a través de un sistema de instrumentación virtual, fue de 5 Hz.



Figura 3.3: Proceso de vaciado en la lingotera vertical instrumentada para obtener los planchones delgados. En la parte frontal se observan los termopares y sus conexiones hacia el módulo de adquisición de datos. También se observa el recubrimiento utilizado, el cual generó porosidad excesiva y contaminación de Si en los planchones delgados.

## 3.2. Preparación de Probetas y Muestras

### 3.2.1. Probetas de tracción

Se maquinaron probetas de tracción con dimensiones reducidas (longitud inicial de sección reducida de 25 mm, ancho de 6 mm y espesores variables de  $\sim 2$  mm), según la norma ASTM-E8 [135] en máquinas fresadoras de control numérico EMCO F1-CNC. Se obtuvieron 4 probetas por planchón. Para las aleaciones con 5% de Mg no fue posible realizar ensayos de tracción, debido a que el material era demasiado frágil. Los ensayos de tracción se realizaron en una máquina universal de ensayos Shimadzu AG-250 con capacidad para 300 kN y una celda de carga con capacidad para 100 kN, a temperatura ambiente y una velocidad de avance del cabezal de 5 mm/min (velocidad de deformación de  $3.33 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ )

### 3.2.2. Muestras metalográficas

Las muestras metalográficas fueron preparadas mediante técnicas estándares [81] y se obtuvieron de las esquinas de los planchones delgados. Se cortaron utilizando un disco abrasivo para materiales no ferrosos en una cortadora Buehler Abrasimet® bajo refrigerante para evitar el calentamiento de las muestras durante el corte. Posteriormente se desbastaron utilizando lijas de 180, 240, 360, 400, 500, 600, 800 y 1200 sucesivamente. Por último se pulieron con una mezcla de alúmina de  $0.05 \mu\text{m}$  y sílica coloidal en paño Microcloth® de Buehler.

Estas fueron observadas en un microscopio electrónico de barrido modelo Philips XL-20, con detector de electrones secundarios Eberhardt-Thornley estándar, detector de electrones retrodispersados de estado sólido y un equipo de espectroscopia por dispersión de energía de rayos-X (EDS) Oxford. Posteriormente, para la observación en un microscopio óptico Nikon, las muestras se atacaron utilizando una solución de hidróxido de amonio, peróxido de hidrógeno y agua destilada en partes iguales (volumen), sumergiendo durante 30 segundos.

Posteriormente se realizaron ensayos de microdureza instrumentada Vickers en una maquina Microhardness Tester HV-1000 de TIME Group Inc. con una carga de 10 N y con un tiempo de retención de 10 segundos. Para cada muestra se realizaron mínimo 25 indentaciones.

Del mismo modo se prepararon muestras de las zonas de fractura, tanto de las probetas de tracción como del material que falló durante el laminado en frío. Las muestras se montaron en Sampl-klips® de Buehler y se utilizó resina de curado en frío (Epo-Quick® de Buehler).

### 3.2.3. Muestras para difracción de rayos-X

Para los ensayos de difracción de rayos-X se cortaron muestras de aproximadamente  $2 \times 2$  cm con espesor aproximado de 2 mm. Se les dio un leve desbaste con lija de tamaño de partícula de 500 con la finalidad de remover el óxido y las impurezas superficiales.

Los patrones de difracción de rayos-X fueron adquiridos en un difractómetro Siemens D5000 con radiación de Cobalto- $K\alpha$  ( $\lambda = 1.540562 \text{ \AA}$ ). Las mediciones se realizaron en el intervalo angular de 30 a 68 grados en  $2\theta$ , con un paso angular de 0.025 grados. El tiempo de conteo fue de 3 segundos por paso. Con la finalidad de disminuir los efectos de textura en el material, las mediciones se hicieron con giro en el portamuestras, a una velocidad de 30 RPM. La indexación de los patrones se realizó de acuerdo a las fichas ICDD-PDF.

## 3.3. Proceso de Laminado en Frío

El laminado se realizó a temperatura ambiente con reducciones de 2, 4, 6 y 8% sucesivamente en los primeros 4 pasos, ya que se ha visto que con estos valores se obtiene la menor cantidad de defectos [136]. En pasos posteriores se utilizaron reducciones de  $\sim 10\%$  hasta llegar a una deformación equivalente de von Mises de 3 (trabajo en frío de 92%). Se utilizó una velocidad de 7.62 m/min en una laminadora duo con rodillos de 127 mm de diámetro y capacidad para 100 toneladas. El espesor inicial de los planchones fue de aproximadamente 1.5 cm.

### 3.4. Tratamiento Térmico de Homogeneizado

La velocidad de enfriamiento alcanzada durante la solidificación es suficientemente alta como para que el proceso se encuentre fuera de equilibrio termodinámico. Esto resulta en microsegregación y posiblemente fases metaestables en las microestructuras de fundición. Para analizar estos efectos se realizaron tratamientos térmicos de homogeneizado en un horno abierto a la atmósfera, a 600 °C durante 5 y 24 horas. Las razones para no utilizar un horno con atmósfera controlada son las mismas que se mencionaron en la sección 3.1. Además, se sabe que a esta temperatura el material no sufre una oxidación significativa [11].

### 3.5. Cálculos Termodinámicos

Para los cálculos termodinámicos se utilizó el programa Thermo-calc y la base de datos SSOL5, la cual se caracteriza por tener una gran cantidad de datos termodinámicos para sistemas binarios, ternarios y de mayor orden, críticamente evaluados [137]. Esta base de datos se utiliza, entre otras cosas, para diseño de aleaciones e incluye a los tres elementos estudiados en este trabajo. Sin embargo, como se mencionó en la sección 2.2.1, hasta este momento no incluye las fases ternarias CuMgSn y Cu<sub>4</sub>MgSn. Por ello, se agregaron estas fases ternarias para la realización de los cálculos termodinámicos. En el apéndice C se presenta el archivo fuente utilizado para esto.

Se calcularon los diagramas de fases binarios en equilibrio y se compararon con los reportados en la literatura. Para el sistema ternario se calcularon secciones isotérmicas cada 100 °C y la proyección de la superficie de líquidus. También se calcularon los diagramas pseudobinarios Cu-Mg:Sn con las relaciones 1:1, 1:5 y 5:1. Para las cuatro composiciones estudiadas en este trabajo, se calcularon las fracciones molares de las fases en equilibrio y fuera de equilibrio (utilizando el módulo de Scheil-Gulliver) durante la solidificación.

### 3.6. Tribometría Coaxial

La técnica de perno sobre disco ha sido criticada en la literatura por presentar un carácter empírico importante, entre otras razones porque el material desgastado está sujeto a una carga intermitente. En el ámbito del desgaste adherente, el tribómetro coaxial permite ensayar una probeta pequeña bajo condiciones de carga constante y permite averiguar la influencia de la plasticidad superficial sobre el coeficiente de fricción [138]. Para materiales altamente compatibles con su contraparte en el tribopar, el desgaste adhesivo inicia dentro del rango plástico, por lo que es lógico considerar esta técnica.

Los ensayos tribológicos se realizaron en un tribómetro coaxial con velocidad y carga regulables [7] instrumentado con una celda de carga y un medidor de par Futek<sup>®</sup>, monitoreados mediante equipo comercial de adquisición de datos de la marca National Instruments<sup>®</sup>. La adquisición de datos de velocidad angular del servomotor se realizó mediante un controlador Arduino<sup>®</sup> a una frecuencia de adquisición de

100 Hz. La descripción detallada del tribómetro coaxial utilizado se puede consultar en otros trabajos [5, 7, 139].

Para la contraparte tribológica se usaron pernos de acero AISI 9840 (Fe-0.4%C-0.25%Si-0.8%Mn-1%Ni-0.25%Mo en % peso) que se maquinaron mediante equipo de control numérico con un radio de curvatura de 200 mm y un diámetro de 20 mm. Las muestras se ensayaron en una cara pulida con acabado espejo. El perno se lijó y se pulió aplicando un leve lijado (tamaño 600) y pulido con alúmina de  $0.5 \mu\text{m}$  antes de cada ensayo, con la finalidad de remover el material adherido durante el ensayo y estandarizar el experimento.

Se realizaron dos experimentos para cada composición durante 600 segundos, utilizando una carga de 240 N y a velocidades de giro del perno de 50 y 150 rpm. La aplicación de la carga se realizó mediante un actuador lineal como se describe en [7, 140]. Los perfiles de rugosidad se obtuvieron utilizando un perfilómetro de la serie micro/macro de Nanovea.

## Capítulo 4

---

# Análisis de los Resultados

---

### 4.1. Desarrollo de la Técnica de Fundición

Después de una revisión de la literatura disponible, se probaron diferentes procesos para el desarrollo de la técnica de fundición óptima para estas aleaciones. Uno de ellos fue similar a la técnica utilizada para desoxidar y desgasificar fundiciones de Cu utilizando litio [80]. Para esto, los cartuchos sellados de Cu que contienen el Li se precalientan y se introducen al crisol. El cartucho se debe mantener en el fondo para garantizar que la reacción se dé en la parte más profunda del baño líquido. Una vez que el cartucho de Cu se funde, el Li reacciona con el oxígeno disuelto en el Cu líquido y no con el de la atmósfera.

Debido a que el Mg es un mejor desoxidante que el Li en términos de la energía libre de la formación de óxido, también se utiliza para desoxidar aleaciones de Cu-Ni [80]. Por lo tanto, se intentó encapsular el Mg en cartuchos de Cu sellados para introducirlo en el crisol. Esta técnica no dio buenos resultados. Después de que el cartucho de Cu se fundió, el Mg reaccionó con el oxígeno disuelto y, debido a que la reacción es altamente exotérmica, el mantenerlo en el fondo del crisol fue imposible. Además, las cantidades de Mg utilizadas para desgasificar aleaciones de cobre son muy pequeñas, mientras que, en las aleaciones estudiadas en este trabajo, el Mg es un elemento aleante, por lo que las cantidades son mayores. El MgO que se forma durante la reacción es estable y puede resultar en inclusiones en los lingotes. Es por esto que, a pesar de que en algunos casos se obtuvieron composiciones cercanas a las esperadas, estos lingotes no fueron considerados para su procesamiento posterior.

Los primeros intentos de fundición, basados en la práctica de fundiciones Cu-Sn fueron poco exitosos. Esto se debió tanto a aspectos técnicos como a las grandes diferencias entre los bronce comunes y los bronce con Mg. El uso de un crisol de carburo de silicio resultó indeseable, ya que los primeros lingotes obtenidos tenían un contenido de silicio elevado. Una posible explicación para esta contaminación es la reducción del carburo de silicio por el magnesio en el metal líquido. Este problema se superó mediante el

uso de crisoles de grafito, los cuales también ayudan a limitar la oxidación (pérdida) del magnesio, ya que el grafito se oxida de manera preferencial a las temperaturas correspondientes.

El recubrimiento utilizado en los termopares y en la lingotera vertical resultó indeseable, ya que produjo una excesiva porosidad y contaminación en los lingotes. Es por esto que se optó por analizar y procesar únicamente los planchones que se obtuvieron utilizando la lingotera horizontal. Además, durante las mediciones de temperatura se tuvo ruido considerable. Los termopares no están en contacto directo con el metal. Conforme el molde se va llenando del metal líquido, el circuito se cierra y comienza la medición.

Por el movimiento y las contracciones durante la solidificación, el ruido es tal que las variaciones sutiles en el comportamiento desaparecen. Este ruido es del mismo nivel como lo que se observa en otras publicaciones [108]. Para reducir este ruido se ha usado un filtro de promedio corrido, en el cual cada punto de medición se sustituye por el promedio de los  $n$  puntos vecinos. También se ha utilizado un ajuste polinomial, el cual conserva mejor los detalles de la evolución térmica.

Si bien falta el análisis matemático riguroso de la técnica por el momento, se han encontrado parámetros adecuados que proveen una eliminación eficiente del ruido con un deterioro de la señal limitado. En la figura 4.1 se tiene una comparación entre ambos. Sin embargo, las curvas de enfriamiento (reportadas en otro trabajo relacionado a este proyecto [110]) permiten visualizar de manera directa la ocurrencia de procesos de nucleación y recalcificación. Sus derivadas con respecto al tiempo muestran de manera más clara el inicio y fin de las transformaciones de fase durante el proceso y revelan las desviaciones del diagrama de equilibrio durante la solidificación.

Se alcanzó un tiempo de fusión y vaciado de menos de dos horas para una carga de 5 kg, demostrando la factibilidad de producir los materiales en un sencillo horno de crisol, a la vez de obtener cantidades de material suficientes para el posterior procesamiento de los planchones. Esto es una clara ventaja de la técnica desarrollada, comparada con el uso de hornos especializados de laboratorio, en los cuales la cantidad de producto obtenido regularmente es limitada y la extrapolación hacia un proceso industrial es complicada.

Después de ensayar varias técnicas, entre ellas la encapsulación del Mg en un tubo de cobre, se concluyó que el método más adecuado y sencillo consiste en el uso de un tubo de grafito con un pistón, el cual permite inyectar el magnesio sólido en el fondo del crisol. Esto promueve la fusión y la mezcla completa de este metal en el cobre. Además, la oxidación del Mg en la superficie se elimina cubriendo el líquido con polvo de grafito. El estaño se puede agregar al baño líquido de cobre antes del proceso de desgasificación, el cual se realiza mediante tabletas comerciales de  $\text{CaCO}_3$  y se impulsa al fondo del crisol con una barra de grafito. Todo el proceso de adición de elementos aleantes y desgasificación se debe llevar a cabo con el crisol dentro del horno, retirando la flama.

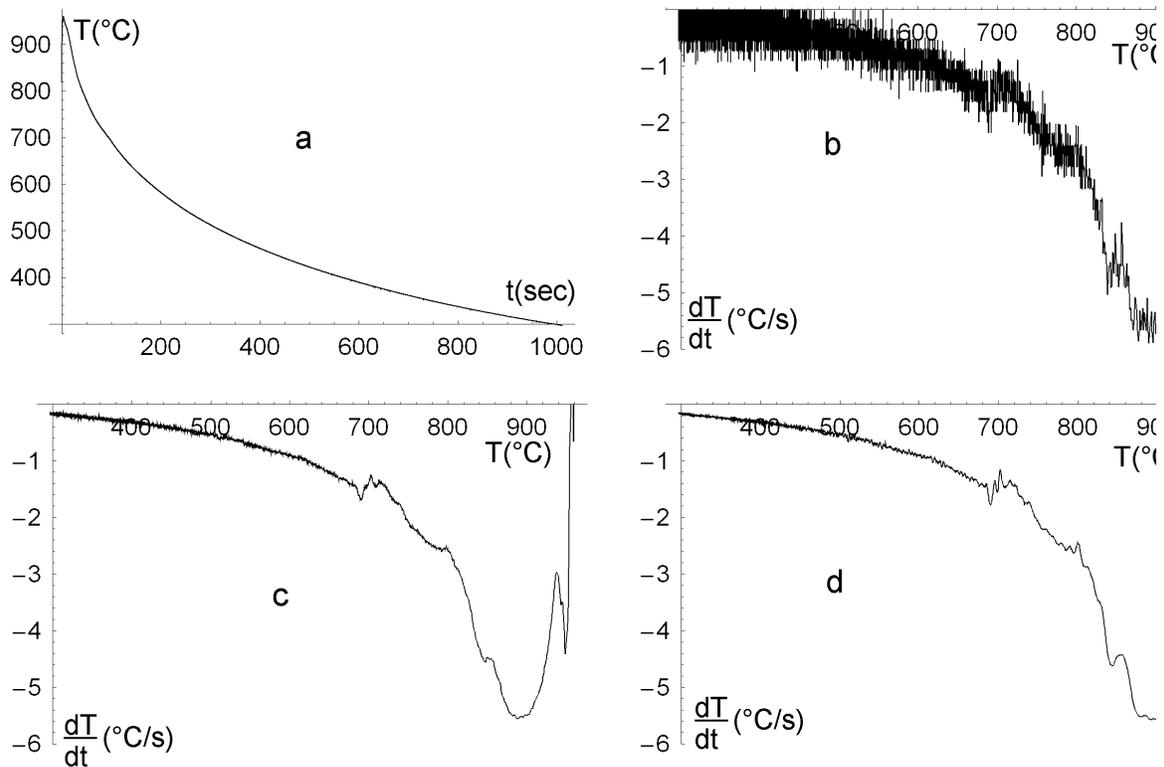


Figura 4.1: Comparación entre la curva  $t$ - $T$  y  $\frac{dT}{dt}$ - $T$ . a) Curva original, medida durante la solidificación de un lingote con composición nominal Cu-1Mg-1Sn. b) Curva  $\frac{dT}{dt}$ - $T$ , la derivada se calculó como una derivada central. c) Misma curva como en b, con un filtro de promedio corrido con  $n = 21$ . d) Derivada calculada mediante ajuste polinomial de orden 6 y 41 puntos de medición ( $n = 20$ ). La reducción de ruido es similar para c) y d), sin embargo, los detalles de la evolución térmica se conservan mejor en d).

## 4.2. Análisis Microestructural

Uno de los resultados más importantes de este trabajo es que se obtuvieron los planchones delgados con las composiciones esperadas bajo condiciones relativamente bien controladas. Es decir, los procesos de desgasificación, agregación de Mg, temperatura y velocidad de vaciado y temperatura de la lingotera, se realizaron siguiendo el mismo procedimiento de tal manera que se obtuvieran resultados reproducibles para todos los lingotes. Las condiciones de enfriamiento cambiaron ligeramente, resultando en pequeñas variaciones. Sin embargo, las microestructuras obtenidas fueron consistentes y reproducibles. Se obtuvieron por lo menos 2 lingotes para cada composición, libres de defectos tecnológicos apreciables y con las composiciones muy cercanas a las esperadas. Los resultados de las mediciones de composición se muestran en la tabla 4.1.

La observación macroscópica de la sección transversal de los planchones delgados revela una severa formación de óxido en la superficie (figura 4.2), sobre todo para las aleaciones con 5% de Mg. Esto es de esperarse, debido a la alta afinidad del Mg con el oxígeno. Se observan también algunos microrrechupes

Tabla 4.1: Designación, Composiciones nominales (% peso), composiciones medidas (% peso) y número de planchones delgados (PD) obtenidos para cada aleación.

| Designación | Composición Nominal |    |    | PD | Composición |      |      |      |      |      |      |
|-------------|---------------------|----|----|----|-------------|------|------|------|------|------|------|
|             | Cu                  | Mg | Sn |    | Cu          | Mg   | Sn   | Pb   | Fe   | Al   | V    |
| Cu-1Mg-1Sn  | 98                  | 1  | 1  | 1  | 97.56       | 1.07 | 1.09 | 0.26 | 0.02 |      |      |
|             |                     |    |    | 2  | 97.57       | 1.05 | 1.12 | 0.25 | 0.01 |      |      |
| Cu-1Mg-5Sn  | 94                  | 1  | 5  | 1  | 94.31       | 1.09 | 4.16 | 0.20 |      | 0.06 | 0.18 |
|             |                     |    |    | 2  | 93.87       | 0.98 | 4.90 | 0.21 |      | 0.04 |      |
| Cu-5Mg-1Sn  | 94                  | 5  | 1  | 1  | 93.99       | 5.37 | 0.30 | 0.24 | 0.10 |      |      |
|             |                     |    |    | 2  | 93.39       | 5.54 | 0.81 | 0.23 | 0.03 |      |      |
| Cu-5Mg-5Sn  | 90                  | 5  | 5  | 1  | 90.28       | 5.17 | 4.34 | 0.21 |      |      |      |
|             |                     |    |    | 2  | 90.76       | 5.33 | 3.71 | 0.20 |      |      |      |
|             |                     |    |    | 3  | 89.64       | 5.33 | 4.82 | 0.21 |      |      |      |
|             |                     |    |    | 4  | 89.6        | 5.88 | 4.26 | 0.22 | 0.04 |      |      |

causados por la falta de fase líquida durante la solidificación, lo cual, al igual que la microsegregación, es un problema para cualquier aleación que presente un rango de temperatura durante la solidificación [77, 86]. Conforme aumenta este rango, la microsegregación tendrá una importancia mayor durante la solidificación.

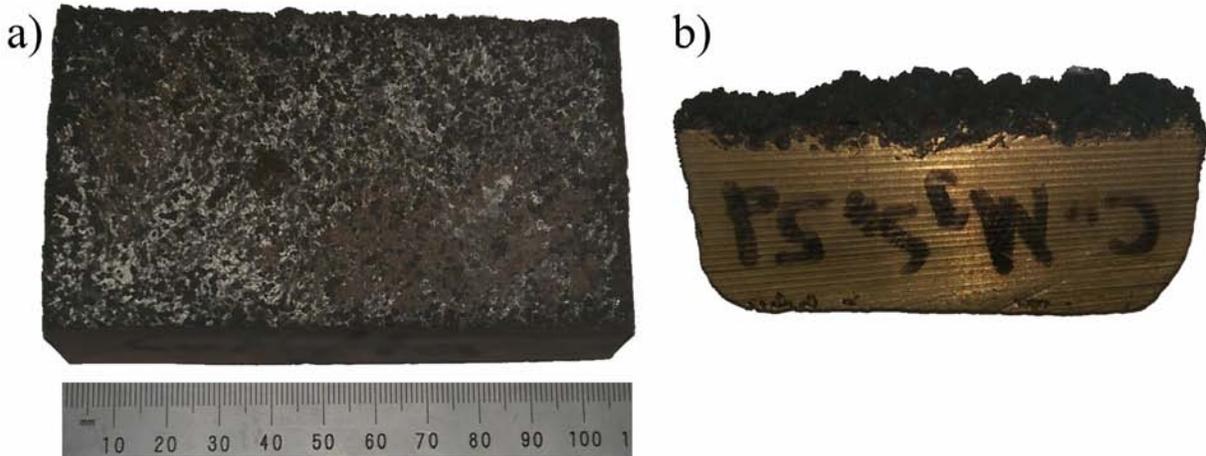


Figura 4.2: Secciones de los planchones delgados obtenidos con composición 5%Mg en peso. a) Parte superior de un planchón con composición Cu-5Mg-1Sn mostrando la formación de óxido en la superficie. b) Sección transversal de un planchón con composición Cu-5Mg-5Sn.

La observación microscópica muestra microestructuras dendríticas, típicas de bronce fundido y aleaciones de cobre [80], con microestructuras interdendríticas de diferentes tipos y composiciones. El análisis químico elemental por EDS confirma que las composiciones están muy cerca de las esperadas. La figura 4.3 muestra las microestructuras resultantes para las cuatro composiciones estudiadas. Los análisis de EDS locales sugieren que las dendritas formadas son de la fase  $\alpha$ -Cu con Mg y Sn en solución sólida. Se observó una elevada segregación, la cual fue confirmada por mediciones lineales de EDS y por el contraste

en el número atómico con electrones retrodispersados. La baja temperatura de fusión del Sn hace que la segregación sea mayor para las composiciones con 5% Sn.

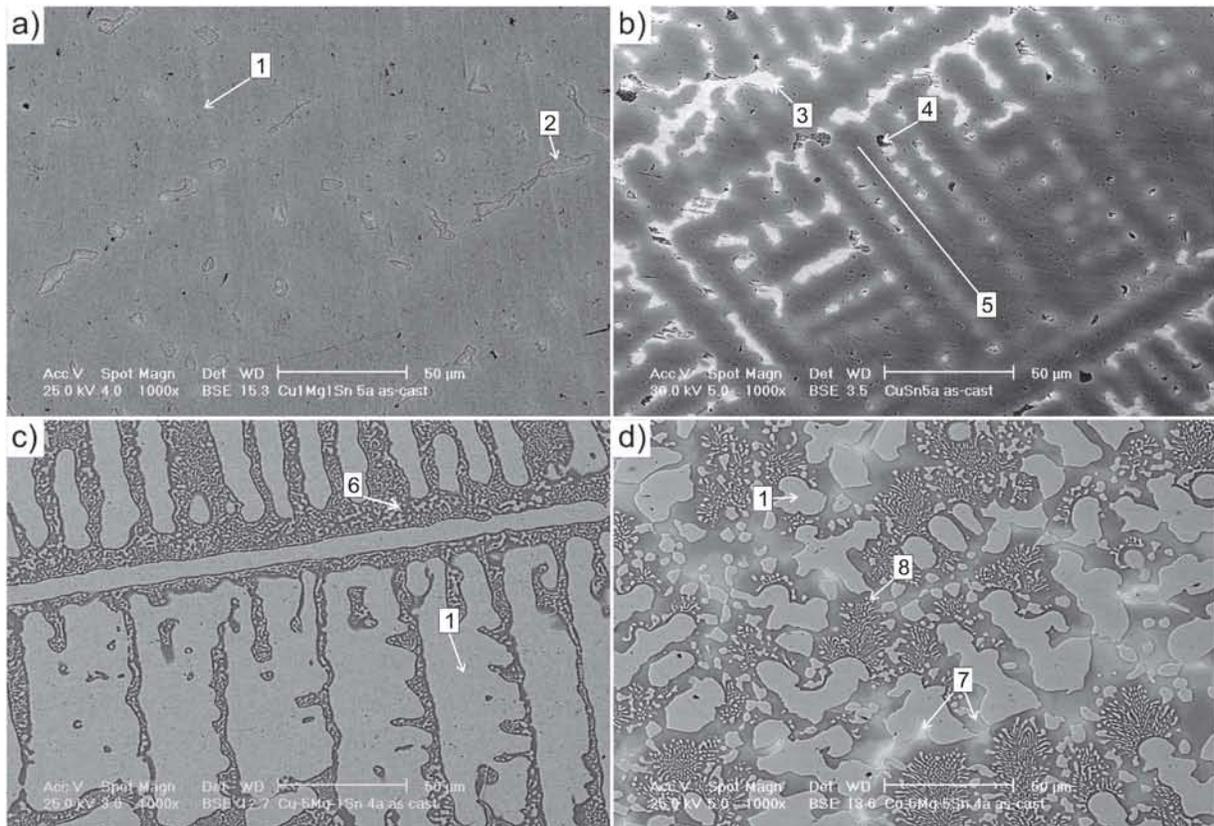


Figura 4.3: Microestructuras de fundición observadas en electrones retrodispersados para las composiciones: a) Cu-1Mg-1Sn, b) Cu-1Mg-5Sn, c) Cu-5Mg-1Sn, d) Cu-5Mg-5Sn. 1. Dendritas de la fase (Cu), 2. Microestructura eutéctica (Cu) +  $\text{Cu}_2\text{Mg}$ , 3. Microestructura fina (sin resolver) eutectoide (Cu) +  $\text{Cu}_4\text{MgSn}$ , 4. Microrrechupe, 5. Dendrita de (Cu) con alta segregación, 6. Microestructura eutéctica homogénea (Cu) +  $\text{Cu}_2\text{Mg}$ , 7.  $\text{Cu}_2\text{Mg}(\text{Sn})$  con alto contenido de Sn, 8. Microestructura eutéctica (Cu) +  $\text{Cu}_2\text{Mg}(\text{Sn})$ .

Basándose únicamente en los diagramas binarios y en la composición de las aleaciones obtenidas, se puede realizar un análisis y determinar las fases binarias. Por ejemplo, en el diagrama de fases binario Cu-Sn se tiene una reacción peritética  $L + (\text{Cu}) \rightarrow \beta$  a  $798^\circ\text{C}$  y 22% Sn en peso. El coeficiente de partición calculado en la región de dos fases  $L + (\text{Cu})$  es  $k = 0,53$ . Esto, en conjunto con el bajo punto de fusión ( $232^\circ\text{C}$ ) del Sn, resulta en una mayor microsegregación en las composiciones con 5% Sn. Según Fürtauer et al. [22], en el diagrama binario Cu-Sn la reacción eutectoide  $\beta \rightarrow (\text{Cu}) + \gamma$  en realidad es una reacción de una fase desordenada A2 a una ordenada D0<sub>3</sub>. La reacción eutectoide  $\gamma \rightarrow (\text{Cu}) + \delta$  se presenta a  $520^\circ\text{C}$  y 27% en peso de Sn. La solubilidad de Sn en Cu a esta temperatura es de 15.8% en peso. Además, la región de existencia de la fase  $\delta$  es muy pequeña, tanto en composición (es un compuesto intermetálico con muy baja solubilidad de Cu y Sn con composición Cu-32.55% Sn en peso) como en temperatura ( $588$  a  $350^\circ\text{C}$ , Fig. 2.7). Esto quiere decir que, a pesar de que la solidificación esté fuera de equilibrio, es muy

poco probable que se dé esta última reacción para la aleación Cu-1Mg-5Sn. Esto es muy útil para tener una idea del comportamiento del sistema. Sin embargo, es necesario considerar las posibles fases ternarias que se puedan presentar.

#### 4.2.1. Cu-1Mg-1Sn

Para la composición Cu-1Mg-1Sn se tiene una alta fracción en volumen de la fase (Cu). Basándose en los sistemas binarios, se esperaría obtener una sola fase en condiciones de equilibrio. Una pequeña fracción de volumen se encuentra en las regiones interdendríticas como una mezcla eutéctica de (Cu) y  $\text{Cu}_2\text{Mg}$  (Fig. 4.3-a). Para aleaciones binarias Cu-Sn en condiciones de solidificación fuera de equilibrio, por lo general se presenta una segunda fase  $\beta$ , cúbica centrada en el cuerpo [141]. La fase  $\delta$  en ocasiones se encuentra presente para aleaciones con un mayor contenido de Sn [108, 109]. Sin embargo, estas fases no se observaron en ninguna de las cuatro composiciones estudiadas.

Además de que la fracción de las regiones interdendríticas para esta composición es muy pequeña, ésta se encuentra como una mezcla de dos fases en una estructura muy fina. Esto parece indicar que la solidificación fue suficientemente rápida para que estuviera fuera de equilibrio. Considerando lo anterior y tomando en cuenta la solidificación fuera de equilibrio descrita en la sección 2.1.1, se puede pensar en una descomposición eutéctica del líquido residual en las dos fases sólidas ( $L \rightarrow (\text{Cu}) + \text{Cu}_2\text{Mg}$ ) debido a que la fase líquida se encuentra enriquecida en Mg y Sn. Sin embargo, se ha visto que para el sistema ternario, se puede llegar a formar la fase  $\text{Mg}_2\text{Sn}$  en condiciones fuera de equilibrio [117, 123]. La temperatura de fusión congruente de esta fase es  $770.5\text{ }^\circ\text{C}$  (figura 2.8), y es relativamente elevada comparada con las temperaturas de fusión de las otras fases intermedias. Esto sugiere que sería probable que se formara esta fase. Sin embargo, tampoco se detectó para ninguna de las composiciones estudiadas.

Debido a que la fase mayoritaria es  $\alpha\text{-Cu}$ , el análisis químico por EDS y los espectros de difracción de rayos X son insuficientes para garantizar la existencia de otras fases. Tampoco se puede descartar la posibilidad de que se forme la fase ternaria  $\text{Cu}_4\text{MgSn}$ . En las figuras 2.16 y 2.19-2.21 se muestran algunas secciones verticales del diagrama ternario. Existen regiones en estos diagramas en las que coexisten las tres fases  $\alpha\text{-Cu}$ ,  $\text{Cu}_2\text{Mg}$  y  $\text{Cu}_4\text{MgSn}$ . Sin embargo, debido a que la fracción de volumen de las regiones interdendríticas es tan pequeña, resulta complicado afirmar la existencia de la fase ternaria para esta composición. De cualquier manera, la importancia que tiene la presencia de esta fase para esta composición resultaría ser mínima.

#### 4.2.2. Cu-1Mg-5Sn

Para las muestras de la aleación Cu-1Mg-5Sn, la solidificación fuera de equilibrio resulta en dendritas con núcleos y un gradiente de composición debido a la elevada microsegregación. En la figura 4.3-b se presenta una microestructura eutectoide muy fina, que no se alcanza a resolver. En la figura 4.4-a se muestra esta microestructura con mayor detalle. Además de la fuerte microsegregación, parece haber una reacción peritética seguida de una reacción eutectoide durante la solidificación. Esto se puede interpretar

a partir del aparente borde de reacción en las dendritas, característico de la presencia de una reacción peritética. Los microrrechupes parecen estar distribuidos aleatoriamente en las zonas interdendríticas. La figura 4.4-b muestra un patrón asociado a este fenómeno entre los dos brazos de las dendritas.

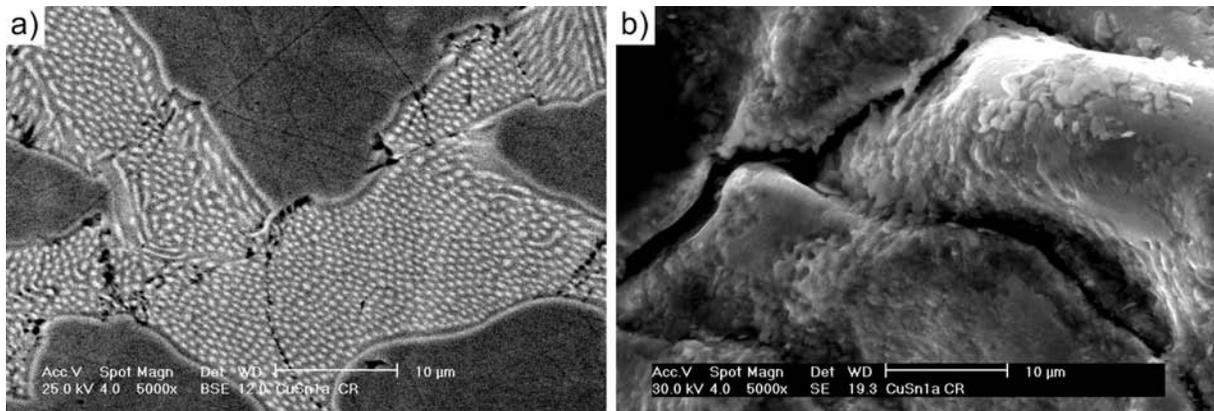


Figura 4.4: Microestructura de la aleación Cu-1%Mg-5%Sn en diferentes vistas, después de una reducción de 4% en laminado en frío. a) La microestructura fina y homogénea entre las dendritas y el borde de reacción parece indicar la presencia de una reacción peritética antes de la descomposición eutectoide. Las microgrietas generadas por la deformación en frío ya se están propagando a través de la fase frágil intermetálica. b) Región interdendrítica mostrando los patrones asociados a la falta de líquido que genera microrrechupes durante la solidificación. La falta de cohesión entre las dendritas favorece la propagación de las grietas durante el laminado.

La composición medida en las regiones interdendríticas está muy cerca de tener una relación atómica 6:2:1 (Cu:Mg:Sn). Un análisis preciso de la composición local no es factible utilizando las técnicas de caracterización disponibles, debido a que la microestructura es extremadamente fina (los tamaños de las partículas son menores a 0.5 micrómetros). A pesar de esto, teniendo en cuenta que estas regiones se componen de dos fases, la binaria  $\text{Cu}_2\text{Mg}$  y otra fase intermetálica en una relación volumétrica aproximada de 1:1, la estimación de la composición del compuesto desconocido es muy cercana a la del intermetálico ternario  $\text{Cu}_4\text{MgSn}$ .

### 4.2.3. Cu-5Mg-1Sn

Para esta composición se encontró una mezcla homogénea de las fases  $\alpha\text{-Cu}$  y  $\text{Cu}_2\text{Mg}$  entre los brazos de las dendritas. Debido a que el Sn se encuentra en solución sólida tanto en las dendritas como en la fase  $\text{Cu}_2\text{Mg}$ , la microestructura resultante es una mezcla eutéctica sencilla de estas dos fases (Fig. 4.3-c). En la figura 4.5 se tiene una micrografía óptica en donde claramente se ve la estructura dendrítica. Esta composición mostró la menor segregación de todas las composiciones estudiadas en este trabajo. Una gran fracción volumétrica del compuesto intermetálico  $\text{Cu}_2\text{Mg}$  resulta en una zona interdendrítica conectada. Durante el trabajo en frío, la propagación de las grietas se da a lo largo de esta fase frágil contigua y da lugar al crecimiento de la grieta, lo que finalmente lleva a la fractura. Por lo tanto, al limitar las zonas

conectadas entre dendritas, la propagación de las grietas se verá retrasada en las dendritas dúctiles, como se muestra en la figura 4.14.

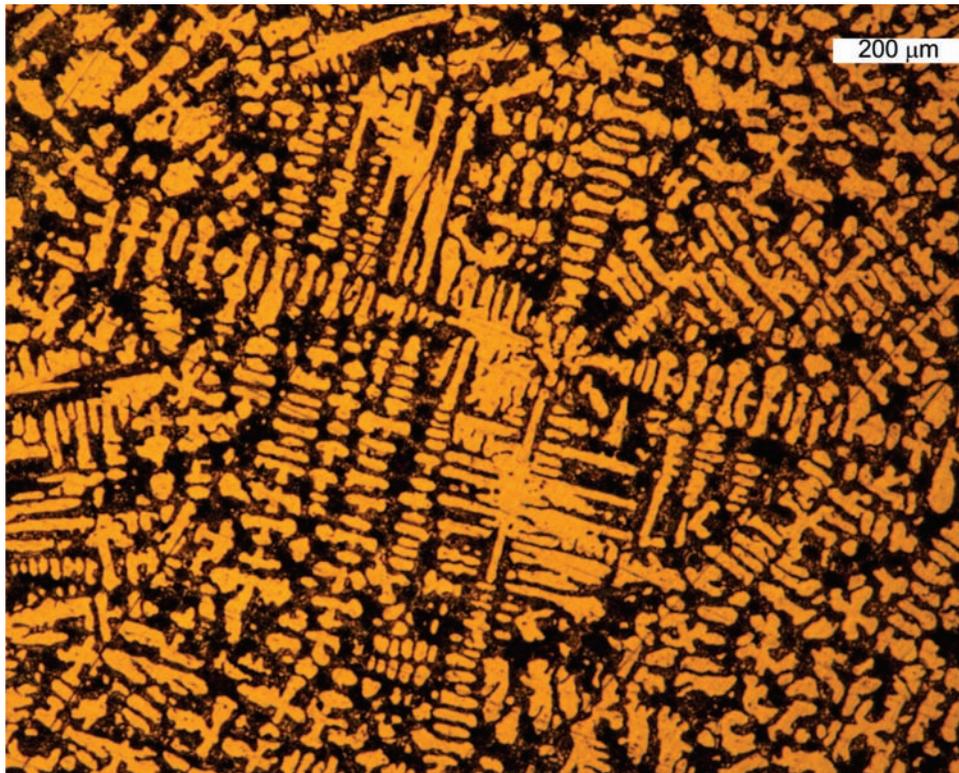


Figura 4.5: Microestructura de la aleación Cu-5%Mg-1%Sn por microscopía óptica, mostrando una alta fracción volumétrica de las regiones interdendríticas, lo cual resulta en zonas contiguas del compuesto intermetálico Cu<sub>2</sub>Mg y provoca que el material tenga un comportamiento frágil.

#### 4.2.4. Cu-5Mg-5Sn

La composición Cu-5Mg-5Sn muestra una microestructura eutéctica con algunas regiones enriquecidas en Sn debido a una severa microsegregación (zonas brillantes en la fig. 4.3-d), embebido en una matriz de Cu<sub>2</sub>Mg (zonas oscuras). Los análisis lineales de EDS indican una composición igual al compuesto Cu<sub>2</sub>Mg a lo largo de las regiones interdendríticas, con contenido variable de Sn. Esto es consistente con el diagrama de fases ternario que muestra cierta solubilidad de Sn para este compuesto intermetálico (figura 2.9).

Teniendo en cuenta que el intervalo de solidificación se hace más grande conforme aumenta el contenido de Sn (aproximadamente 100 K para 5% de Sn en comparación con 30 K para 1% de Sn en el diagram binario Cu-Sn, figura 2.7), la segregación se hace más significativa. Si se tiene una elevada segregación, la aparición de fases diferentes a las esperadas en equilibrio es inevitable. Las velocidades de enfriamiento alcanzadas durante la solidificación en este proceso fueron cercanas a los 300 K/min, lo cual es suficientemente rápido para considerarlo fuera de equilibrio. Con la baja temperatura de fusión del Sn y,

considerando el diagrama de fases binario, se podría pensar en la formación de las fases  $\beta, \gamma, \delta$  o  $\varepsilon$ . Sin embargo, en las curvas de enfriamiento no se observó ninguna reacción a las temperaturas cercanas a las que se indican en el diagrama de fases. Estas fases no se detectaron para ninguna de las composiciones estudiadas.

### 4.3. Difracción de Rayos-X

Los resultados de los experimentos de difracción de rayos-X se muestran en la figura 4.6. Para las composiciones Cu-1Mg-1Sn, Cu-5Mg-1Sn y Cu-5Mg-5Sn, los difractogramas indican que únicamente se tienen las fases  $\alpha$ -Cu y  $\text{Cu}_2\text{Mg}$ . Estas tres composiciones tienen una mayor relación en peso de Mg:Sn que la composición Cu-1Mg-5Sn. Para las composiciones Cu-1Mg-1Sn y Cu-5Mg-5Sn, se tiene una relación en peso de Mg:Sn igual a 1, para la Cu-5Mg-1Sn la relación es de 5 y para la Cu-1Mg-5Sn de 0.2.

Para esta última (Mg:Sn = 0.2), se observa una tercera fase  $\text{Cu}_4\text{MgSn}$ . La estructura cristalina de esta fase ternaria es muy similar a la de la fase binaria  $\text{Cu}_2\text{Mg}$  [128, 142]. Los patrones de difracción de estas dos fases se superponen casi por completo en todo el espectro, a excepción de unas cuantas reflexiones. En la tabla 4.2 se muestran las reflexiones presentes para cada una de las fases encontradas, ordenadas por ángulo ( $2\theta$ ; En el apéndice B están ordenadas por fase. La reflexión (200) es la que presenta una mayor intensidad relativa (15% aproximadamente), por lo que la identificación de la fase  $\text{Cu}_4\text{MgSn}$  se dificulta. Este pico (200) sólo parece estar presente para la composición Cu-1Mg-5Sn.

En la figura 4.7 se tienen los difractogramas para dos de las composiciones estudiadas. En a) para la composición Cu-5Mg-5Sn y en b) para la composición Cu-1Mg-5Sn. Los recuadros muestran la reflexión (220) al detalle. Para la composición Cu-1Mg-5Sn este pico presenta un hombro, típico del traslape entre dos picos muy cercanos. Para la fase  $\text{Cu}_4\text{MgSn}$ , el pico (220) se encuentra a un valor de  $2\theta$  de 36.04 grados, mientras que en la fase  $\text{Cu}_2\text{Mg}$  está a 36.07 grados. Esto parece indicar que, a pesar de que la fracción volumétrica de la fase  $\text{Cu}_4\text{MgSn}$  en la aleación Cu-1Mg-5Sn es muy pequeña, se presentó únicamente para esta composición.

Lo anterior sugiere que la tercera fase que se encuentra en el análisis metalográfico de las muestras con esta composición es realmente la fase ternaria  $\text{Cu}_4\text{MgSn}$ , lo que confirma la hipótesis de que se tiene una mezcla eutectoide  $\text{Cu}_2\text{Mg} + \text{Cu}_4\text{MgSn}$ . La ausencia de una reflexión (200) y de un hombro en el pico (220) en la figura 4.7-b, sugiere además que la fase formada para la composición Cu-5Mg-5Sn es en realidad la fase binaria  $\text{Cu}_2\text{Mg}$  con Sn en solución sólida, es decir,  $\text{Cu}_2\text{Mg}(\text{Sn})$ .

Esta fase binaria muestra una solubilidad sólida significativa de Sn, como se puede ver en la figura 2.9. Hay cuatro sitios octaédricos disponibles en el que un átomo de Mg se puede sustituir por un átomo de Sn (figura 2.11) y, por lo tanto, la fase  $\text{Cu}_2\text{Mg}(\text{Sn})$  puede acercarse en composición y en los parámetros de red a la fase  $\text{Cu}_4\text{MgSn}$ , pero carece de este pico de difracción (200). Estas dos fases pertenecen a diferentes grupos espaciales, pero ambas son fases de Laves y por lo tanto son muy duras y frágiles. Esto quiere decir

Tabla 4.2: Reflexiones teóricas para las fases Cu, Cu<sub>2</sub>Mg y Cu<sub>4</sub>MgSn, calculadas para una longitud de onda de  $\lambda_{Cu}=1.540562$  Å, entre 20 y 100° ( $2\theta$ ).  $d$  es la distancia interplanar en Å. La intensidad relativa  $I_{rel}$  se refiere al máximo valor de intensidad: 27839692 para la reflexión (311) de la fase Cu<sub>4</sub>MgSn.  $P$  es el factor de multiplicidad de los planos.

| $2\theta$ [°] | $d$ [Å] | Fase                 | (hkl) | I        | $I_{rel}$ | P  |
|---------------|---------|----------------------|-------|----------|-----------|----|
| 21.84         | 4.067   | Cu <sub>4</sub> MgSn | (111) | 5262629  | 0.189     | 8  |
| 21.86         | 4.063   | Cu <sub>2</sub> Mg   | (111) | 9707822  | 0.349     | 8  |
| 25.27         | 3.522   | Cu <sub>4</sub> MgSn | (200) | 4193538  | 0.151     | 6  |
| 36.04         | 2.490   | Cu <sub>4</sub> MgSn | (220) | 7723518  | 0.277     | 12 |
| 36.07         | 2.488   | Cu <sub>2</sub> Mg   | (220) | 976034   | 0.035     | 12 |
| 42.53         | 2.124   | Cu <sub>4</sub> MgSn | (311) | 27839692 | 1.000     | 24 |
| 42.58         | 2.122   | Cu <sub>2</sub> Mg   | (311) | 13594464 | 0.488     | 24 |
| 43.32         | 2.087   | Cu                   | (111) | 671847   | 0.024     | 8  |
| 44.52         | 2.033   | Cu <sub>4</sub> MgSn | (222) | 10959426 | 0.394     | 8  |
| 44.57         | 2.031   | Cu <sub>2</sub> Mg   | (222) | 9801258  | 0.352     | 8  |
| 50.45         | 1.807   | Cu                   | (200) | 302589   | 0.011     | 6  |
| 51.88         | 1.761   | Cu <sub>4</sub> MgSn | (400) | 974296   | 0.035     | 6  |
| 51.94         | 1.759   | Cu <sub>2</sub> Mg   | (400) | 2890469  | 0.104     | 6  |
| 56.94         | 1.616   | Cu <sub>4</sub> MgSn | (331) | 941348   | 0.034     | 24 |
| 57.00         | 1.614   | Cu <sub>2</sub> Mg   | (331) | 1691903  | 0.061     | 24 |
| 58.56         | 1.575   | Cu <sub>4</sub> MgSn | (420) | 1361332  | 0.049     | 24 |
| 64.79         | 1.438   | Cu <sub>4</sub> MgSn | (422) | 2264634  | 0.081     | 24 |
| 64.86         | 1.436   | Cu <sub>2</sub> Mg   | (422) | 274505   | 0.010     | 24 |
| 69.26         | 1.356   | Cu <sub>4</sub> MgSn | (333) | 1708608  | 0.061     | 8  |
| 69.26         | 1.355   | Cu <sub>4</sub> MgSn | (511) | 5125199  | 0.184     | 24 |
| 69.33         | 1.354   | Cu <sub>2</sub> Mg   | (333) | 807733   | 0.029     | 8  |
| 69.34         | 1.354   | Cu <sub>2</sub> Mg   | (511) | 2422846  | 0.087     | 24 |
| 74.13         | 1.278   | Cu                   | (220) | 147625   | 0.005     | 12 |
| 76.43         | 1.245   | Cu <sub>4</sub> MgSn | (440) | 5071179  | 0.182     | 12 |
| 76.52         | 1.244   | Cu <sub>2</sub> Mg   | (440) | 2969441  | 0.107     | 12 |
| 80.63         | 1.191   | Cu <sub>4</sub> MgSn | (531) | 552248   | 0.020     | 48 |
| 80.73         | 1.189   | Cu <sub>2</sub> Mg   | (531) | 945207   | 0.034     | 48 |
| 82.02         | 1.174   | Cu <sub>4</sub> MgSn | (600) | 111271   | 0.004     | 6  |
| 82.02         | 1.174   | Cu <sub>4</sub> MgSn | (442) | 445073   | 0.016     | 24 |
| 87.52         | 1.114   | Cu <sub>4</sub> MgSn | (620) | 839325   | 0.030     | 24 |
| 87.63         | 1.113   | Cu <sub>2</sub> Mg   | (620) | 93025    | 0.003     | 24 |
| 89.94         | 1.090   | Cu                   | (311) | 155846   | 0.006     | 24 |
| 91.64         | 1.074   | Cu <sub>4</sub> MgSn | (533) | 2072920  | 0.074     | 24 |
| 91.75         | 1.073   | Cu <sub>2</sub> Mg   | (533) | 940572   | 0.034     | 24 |
| 93.01         | 1.062   | Cu <sub>4</sub> MgSn | (622) | 2604245  | 0.094     | 24 |
| 93.13         | 1.061   | Cu <sub>2</sub> Mg   | (622) | 2272801  | 0.082     | 24 |
| 95.15         | 1.044   | Cu                   | (222) | 44927    | 0.002     | 8  |
| 98.52         | 1.017   | Cu <sub>4</sub> MgSn | (444) | 125256   | 0.004     | 8  |
| 98.65         | 1.016   | Cu <sub>2</sub> Mg   | (444) | 442301   | 0.016     | 8  |

que controlando la fracción de volumen y su morfología (como partículas finas dispersas homogéneamente), el efecto de endurecimiento que pueden tener en la aleación podría ser muy eficiente.

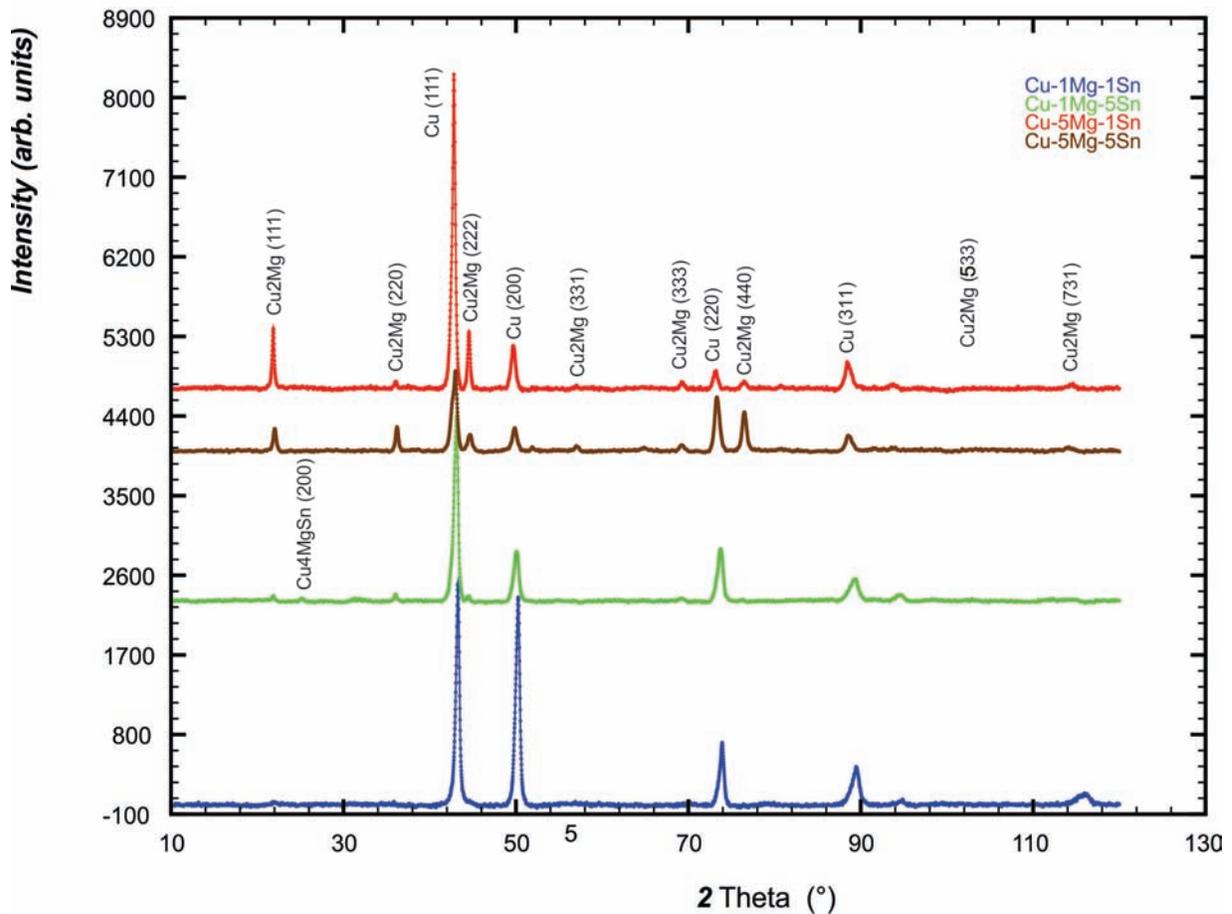


Figura 4.6: Patrones de difracción de rayos-X del material de fundición para las cuatro composiciones estudiadas.

## 4.4. Propiedades Mecánicas

### 4.4.1. Microdureza Vickers

Los valores promedio de microdureza Vickers se muestran en la tabla 4.3. Estos valores están en el rango de la mayoría de las aleaciones de alto contenido de cobre y bronce con Pb y Sn [80]. Existe una contribución de dureza muy significativa conforme aumenta el contenido de Mg. La dureza Vickers de las composiciones con 5% de Mg es aproximadamente 4 veces mayor que para las composiciones con 1% Mg y están en el intervalo de dureza de aleaciones de cobre con tratamientos térmicos [80]. El uso de estas aleaciones para cojinetes de deslizamiento requiere un proceso de laminación, lo cual para una cantidad de Mg elevada es imposible debido a la presencia de la fase frágil contigua. Sin embargo, para

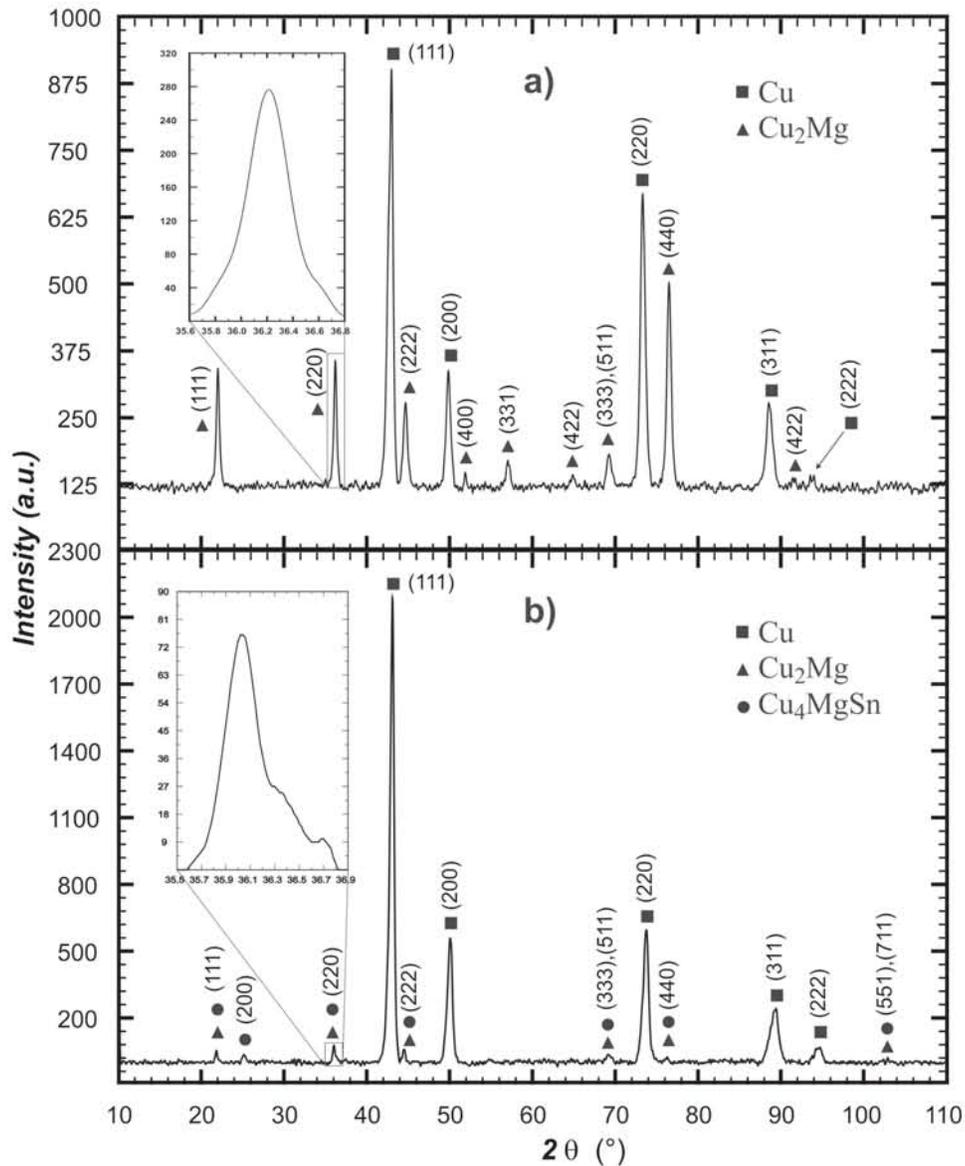


Figura 4.7: Patrones de difracción de rayos-X de: a) Composición Cu-5Mg-5Sn, mostrando únicamente las fases  $\alpha$ -Cu y  $\text{Cu}_2\text{Mg}$ . Recuadro: La reflexión (220) muestra un pico simétrico. b) Composición Cu-1Mg-5Sn mostrando la reflexión (200) de la fase ternaria  $\text{Cu}_4\text{MgSn}$ . Recuadro: La reflexión (220) muestra un pico asimétrico con un hombro, indicando el traslape de las reflexiones de las fases  $\text{Cu}_4\text{MgSn}$  y  $\text{Cu}_2\text{Mg}$  a 36.04 y 36.07 grados en  $2\theta$  respectivamente.

otras aplicaciones tribológicas, estas aleaciones podrían ser utilizadas en su estado de colada. Tomando en cuenta su alta resistencia, se podría pensar en algunas otras aplicaciones específicas, por ejemplo, donde el material esté sometido únicamente a esfuerzos de compresión.

El endurecimiento observado atribuido al Mg se da principalmente debido a que, a medida en que aumenta la cantidad de Mg, también aumenta la cantidad del compuesto intermetálico  $\text{Cu}_2\text{Mg}$ . Para el caso de Sn, el mecanismo de endurecimiento principal es la solución sólida de los átomos de Sn en el Cu.

Es por esto que la cantidad de Mg es crítica para la deformabilidad de la aleación y para controlar las principales propiedades mecánicas requeridas para las aplicaciones tribológicas (resistencia y tenacidad).

#### 4.4.2. Ensayos de tracción

Las curvas esfuerzo-deformación del material de fundición muestran una variación amplia, la cual es común para materiales en este estado. Los resultados de las pruebas de tracción se presentan en la figura 4.8. Para la composición Cu-1Mg-1Sn se tienen 8 curvas de tracción, correspondientes a dos diferentes lingotes (indicado con 1 y 2). Se observa un endurecimiento lineal y una buena reproducibilidad. Los valores máximos de esfuerzo de cedencia y de esfuerzo máximo alcanzados fueron de aproximadamente 100 y 250 MPa respectivamente, con una ductilidad máxima por arriba del 25 %. En la tabla 4.3 se muestran los valores promedio de los espacios entre las dendritas secundarias (SDAS), microdureza Vickers y las propiedades medidas en los ensayos de tracción para las cuatro composiciones. Para las composiciones con 5%Mg los ensayos de tracción resultaron insatisfactorios. Esto se debe a que el material tuvo un comportamiento frágil, lo que resultó en grietas en las probetas durante el maquinado y curvas de esfuerzo-deformación poco confiables.

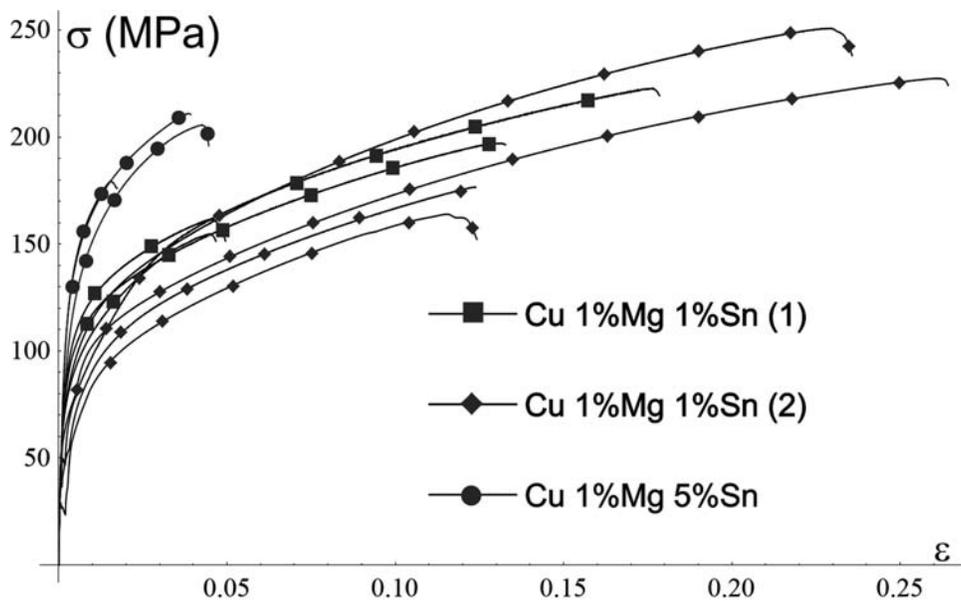


Figura 4.8: Curvas esfuerzo-deformación para las aleaciones Cu-1Mg-1Sn y Cu-1Mg-5Sn.

Las superficies de fractura de las probetas de tracción para las composiciones con 1%Mg muestran una fractura dúctil y frágil combinada. Esto se puede ver en la figura 4.9, donde se observa la zona de fractura de una muestra de la composición Cu-1Mg-1Sn. La distribución de los granos se revela a través de los brazos dendríticos primarios (figura 4.9-a). A mayores aumentos se aprecia un patrón de microcavidades típico de una fractura dúctil (figura 4.9-b). En otras muestras, los defectos de fundición como los microrrechupes resultaron en una mayor fracción de fractura frágil.

Tabla 4.3: Propiedades mecánicas medidas: Espacio entre las dendritas secundarias (SDAS), Dureza Vickers (HV), Probetas de Tracción (PT), Esfuerzo de Cedencia ( $\sigma_y$ ), Esfuerzo Máximo ( $\sigma_{max}$ ), Deformación Homogénea ( $\varepsilon_{hom}$ ) y Deformación Máxima ( $\varepsilon_{max}$ ).

| Aleación   | SDAS [ $\mu\text{m}$ ] | HV [MPa]       | PT | $\sigma_y$ [MPa] | $\sigma_{max}$ [MPa] | $\varepsilon_{hom}$ [%] | $\varepsilon_{max}$ [%] |
|------------|------------------------|----------------|----|------------------|----------------------|-------------------------|-------------------------|
| Cu-1Mg-1Sn | 32.70 $\pm$ 5.81       | 689 $\pm$ 72   | 8  | 69.7 $\pm$ 11    | 194.3 $\pm$ 38       | 14.08 $\pm$ 7           | 14.44 $\pm$ 7           |
| Cu-1Mg-5Sn | 26.57 $\pm$ 4.27       | 911 $\pm$ 162  | 3  | 112.4 $\pm$ 13   | 208.3 $\pm$ 4        | 4.06 $\pm$ 0.3          | 4.18 $\pm$ 0.4          |
| Cu-5Mg-1Sn | 21.85 $\pm$ 4.09       | 2239 $\pm$ 207 | 0  |                  |                      |                         |                         |
| Cu-5Mg-5Sn | 14.62 $\pm$ 2.49       | 2277 $\pm$ 308 | 0  |                  |                      |                         |                         |

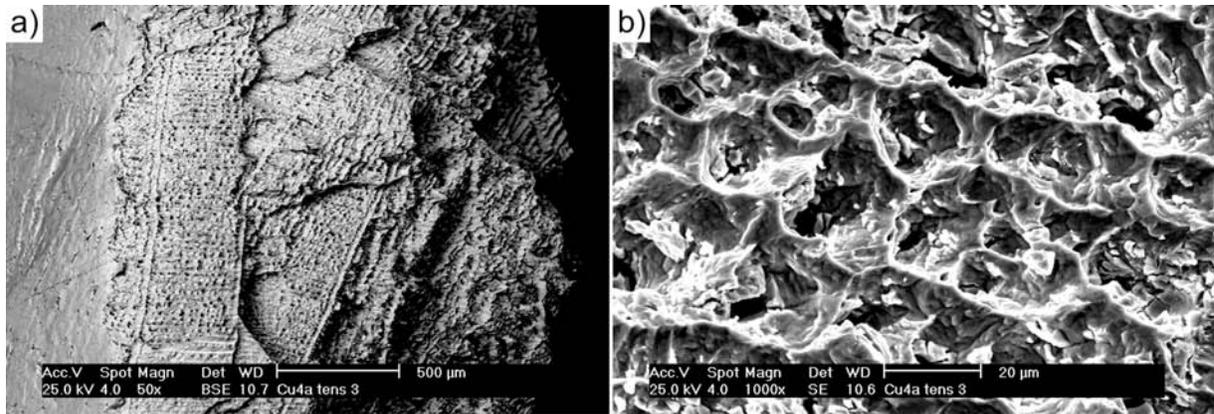


Figura 4.9: Superficie de fractura de una de las muestras de composición Cu-1Mg-1Sn. a) Los brazos de las dendritas primarias revelan la morfología de los granos. b) A mayores aumentos se observa un patrón típico de fractura dúctil.

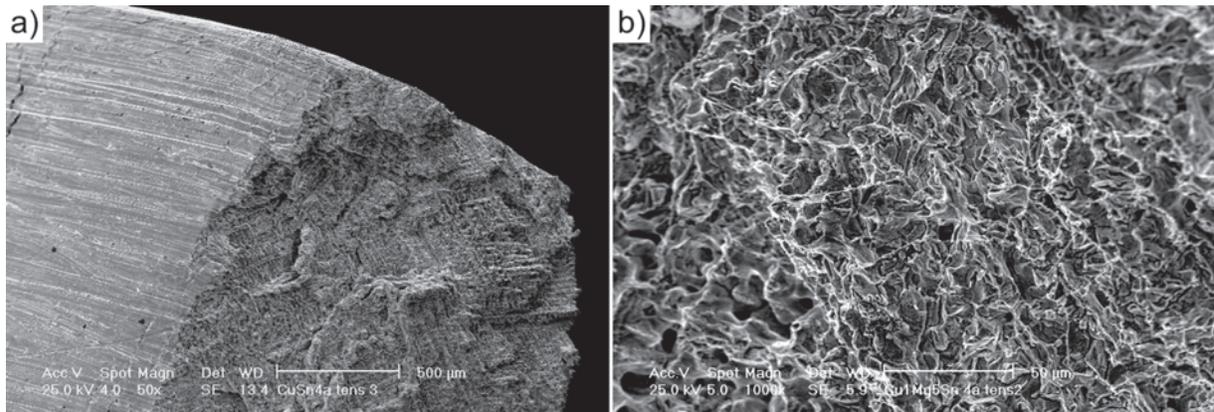


Figura 4.10: Superficie de fractura de una de las muestras de composición Cu-1Mg-5Sn. a) El cuello formado en las probetas indica una fractura dúctil. b) Detalle de una zona de fractura donde se observa una mayor fracción de fractura frágil.

Las superficies de fractura para las probetas con composición Cu-1Mg-5Sn muestran la formación de un cuello y fractura dúctil (figura 4.10-a). A pesar de esto, en algunas muestras la falta de cohesión entre

las dendritas es evidente, lo que resulta en una mayor fracción de fractura frágil (figura 4.10-b).

En algunas de las muestras hay una fractura prematura evidente causada por los pequeños defectos de fundición. A pesar de esto, las curvas muestran una reproducibilidad razonable dentro del error experimental. Un constante endurecimiento por trabajo en frío se da en todas las curvas, lo que resulta en esfuerzos de cedencia de hasta 125 MPa, esfuerzos máximos de más de 200 MPa y ductilidad promedio de más del 14 %. Para la composición Cu-1Mg-5Sn, los resultados que se muestran son sólo para uno de los planchones delgados. Aquí, las probetas de tracción tendían a romperse en las mordazas de la máquina, debido a la reducción de la ductilidad del material y, en uno de los planchones, una cantidad más alta de defectos de fundición. Sin embargo, las tres curvas que se muestran en la figura 4.8 para esta composición indican que la contribución del Sn a la resistencia a la fluencia es significativa y que la ductilidad media de 4 % es suficiente para comenzar el proceso de laminado en frío.

## 4.5. Laminado

El proceso de laminado se realizó en frío y únicamente fue satisfactorio para las aleaciones con bajo contenido de Mg [143]. Para las composiciones con 5%Mg después del primer paso de laminado (reducción del 2%), el material presentó una gran cantidad de grietas. Esto resultó en una falla total después del tercer paso con una reducción del 6%.

Para las aleaciones con 1%Mg se alcanzó una deformación equivalente de von Mises de 3 (reducciones entre 85 y 95 %). A pesar de que el material permanecía comportándose de manera dúctil, se optó por detener el proceso. Esto es debido a que, para otras aleaciones tribológicas [25, 31, 32], se ha observado que deformaciones mayores no aumentan de manera significativa la resistencia.

Para la aleación Cu-1Mg-1Sn se tomaron muestras a tres diferentes deformaciones (2.18, 2.91 y 3.45, logarítmica de von Mises) y se realizaron ensayos de tracción en probetas normalizadas. Los resultados se presentan en la figura 4.12, donde se ve que existe un endurecimiento por trabajo en frío con un comportamiento lineal. Para las mediciones de microdureza Vickers se tomaron muestras a cinco diferentes deformaciones (1.07, 1.57, 1.97, 2.56, 2.94). Los resultados de las mediciones se muestran en la figura 4.13.

### 4.5.1. Análisis de falla de las aleaciones frágiles

El análisis de falla demuestra que las grietas se propagan a través de la fase interdendrítica. En la figura 4.4 se observa el inicio de algunas grietas para la aleación Cu-1Mg-5Sn. Para la aleación Cu-5Mg-1Sn y a menores aumentos (figura 4.14) se puede ver como las grietas se propagan a lo largo de la fase frágil  $\text{Cu}_2\text{Mg}$  entre las dendritas. En la figura 4.15 se muestra una imagen de electrones retrodispersados de la zona de fractura del material, donde se hace evidente que no hay cohesión entre dendritas y que la fase frágil es la responsable de la falla durante el laminado en frío.

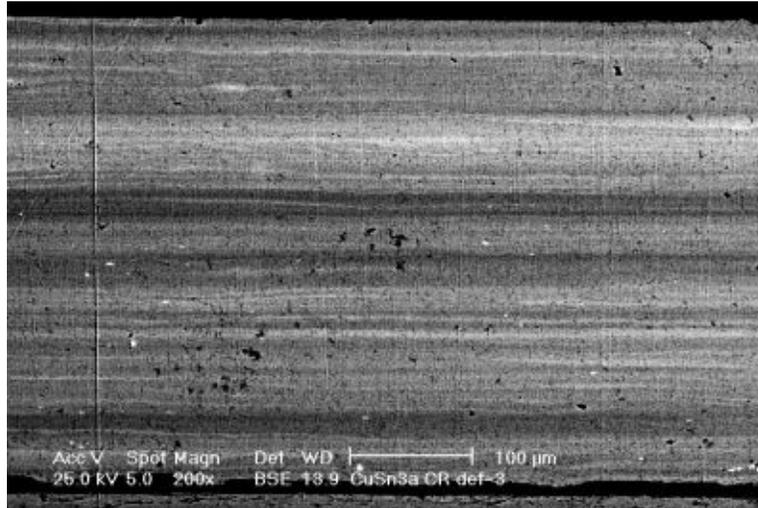


Figura 4.11: Microestructura después del laminado: Aleación Cu-1Mg-5Sn con deformación equivalente de 3.

La observación de las superficies de fractura en el microscopio electrónico de barrido revela que las grietas se propagan a través de la fase intermetálica, lo cual se muestra en las figuras 4.14-4.16. Las dendritas dúctiles aparecen intactas, mientras que las regiones interdendríticas que contienen la fase intermetálica están completamente fracturadas [143]. Para la aleación de Cu-1Mg-5Sn algunos lingotes eran todavía dúctiles después de una reducción del 95 %, pero otros se fracturaron después de sólo unos pocos pasos de laminado. Una inspección más detallada de las muestras fracturadas (figura 4.16) y los lingotes correspondientes muestran que las zonas interdendríticas se fracturan durante el proceso de deformación. Las muestras que pudieron laminarse presentaron una cantidad menor de esta estructura interdendrítica comparado con aquellas que fallaron. Éstas últimas presentaron una microestructura contigua de la fase frágil  $\text{Cu}_2\text{Mg}$ , lo cual permite que las grietas se propaguen [143].

Un segundo factor es que los planchones con mayor contenido de esta estructura interdendrítica también muestran una mayor cantidad de microrrechupes entre las dendritas. La variación en la cantidad de la fase interdendrítica está directamente relacionada con la cantidad de segregación y por lo tanto con la velocidad de enfriamiento de los lingotes. Por ello, es necesario estudiar el efecto de la velocidad de enfriamiento sobre la segregación y la microporosidad a mayor detalle.

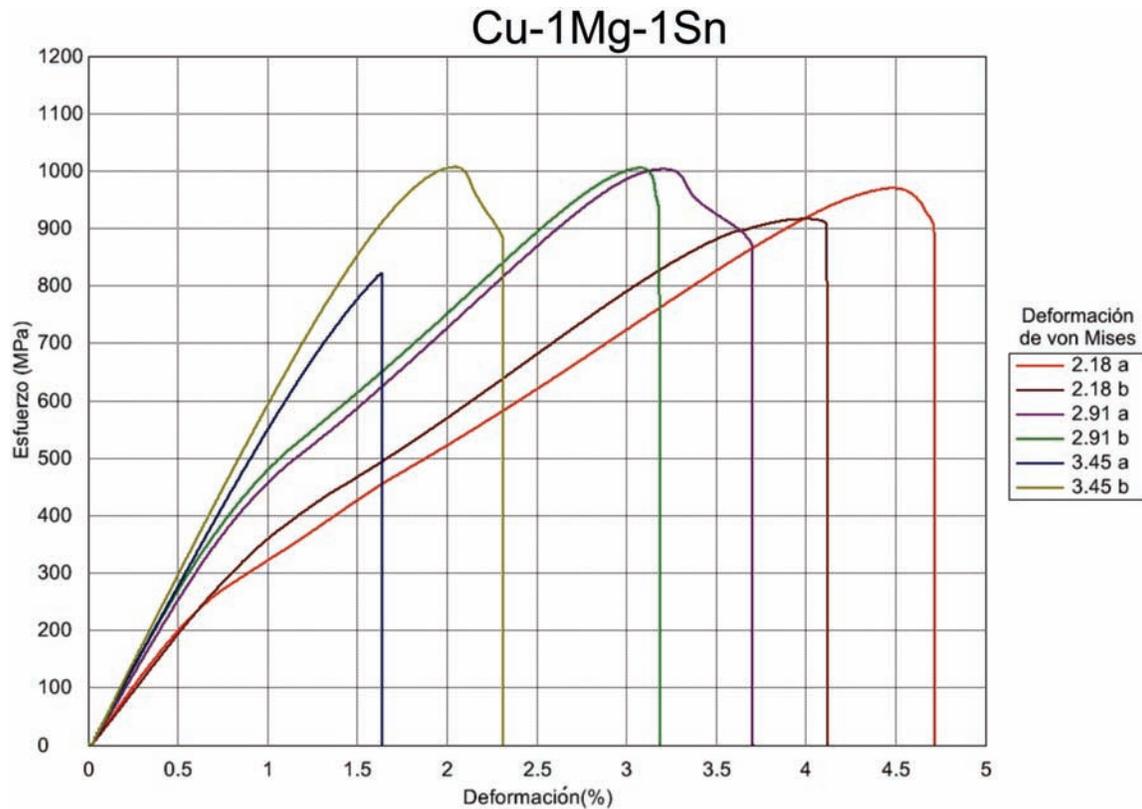


Figura 4.12: Curvas esfuerzo-deformación para el material laminado en frío de una aleación Cu-1Mg-1Sn. Se presenta un endurecimiento lineal que resulta en esfuerzos máximos cercanos a los 1000 MPa.

Esto demuestra que el proceso de colada y la microestructura de los planchones delgados son factores cruciales para el éxito del proceso de deformación. Especialmente para la aleación Cu-1Mg-5Sn, que parece presentar una condición particular cuando se trata del proceso de laminado en frío, lo cual podría deberse a la presencia de la fase ternaria  $\text{Cu}_4\text{MgSn}$ .

Cuando la cantidad de la fase  $\text{Cu}_2\text{Mg}$  es suficientemente grande, el material falla por fractura frágil. Sin embargo, si la microestructura tiene únicamente regiones interdendríticas aisladas, esto se traduce en aleaciones suficientemente dúctiles para garantizar la deformabilidad en frío del material sin que falle [143]. Los microrrechupes generados durante la solidificación también se pueden considerar como responsables de la falla durante el laminado. Sin embargo, estos espacios vacíos debido a los microrrechupes desaparecen cuando el material se lamina. Un compromiso óptimo entre el efecto de endurecimiento de esta segunda fase y su fracción de volumen y morfología podría resultar en una aleación dúctil y resistente.

## 4.6. Tratamientos Térmicos de Homogeneizado

Debido a que la solidificación estuvo fuera de equilibrio, se realizaron tratamientos térmicos de homogeneizado para eliminar el gradiente de composición presente. Con los resultados del análisis térmico

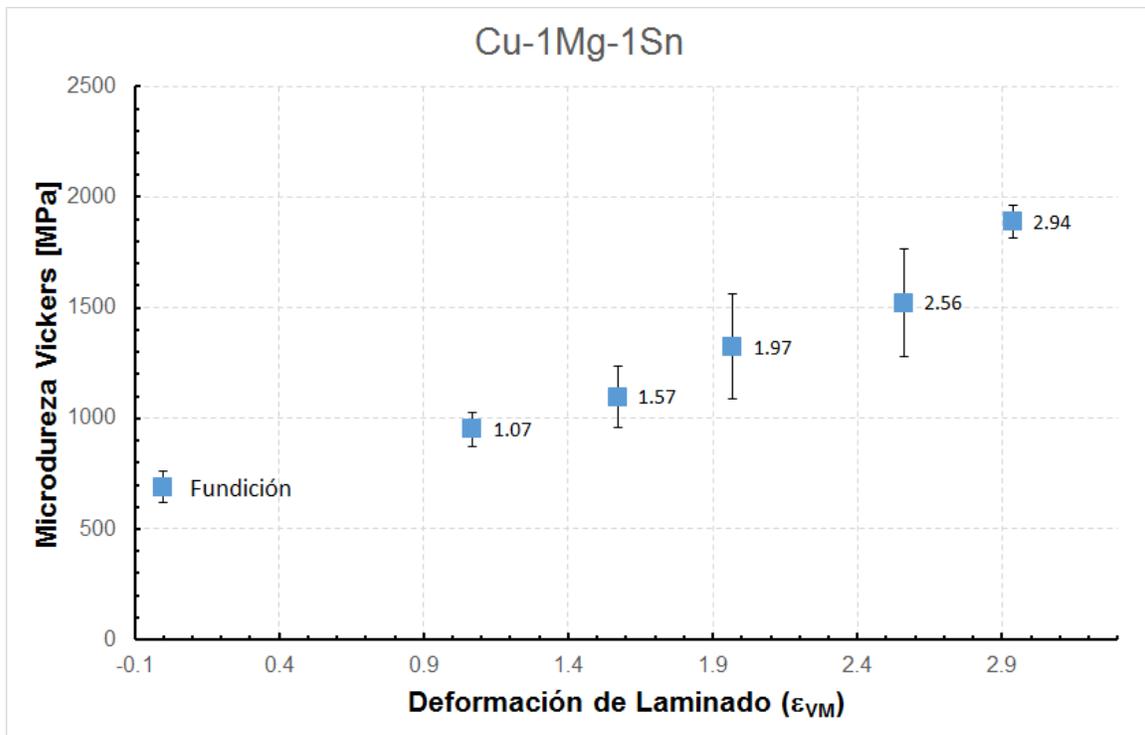


Figura 4.13: Endurecimiento por trabajo en frío de la aleación Cu-1Mg-1Sn a diferentes deformaciones de laminado en frío.

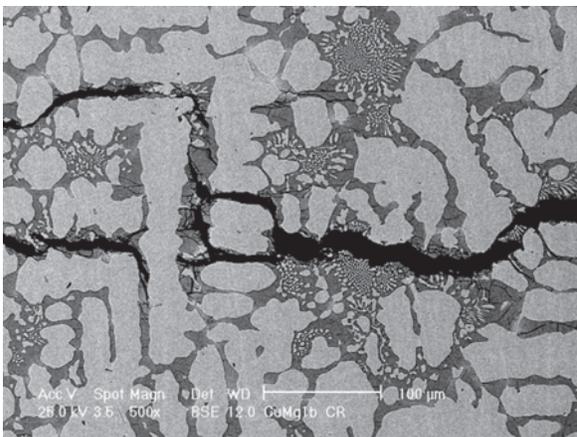


Figura 4.14: Propagación de las grietas a lo largo de la región interdendrítica de la aleación Cu-5Mg-1Sn después de una reducción del 6%. La fase frágil contigua permite la propagación de las grietas, mientras que la fase dúctil (Cu) la retrasa.

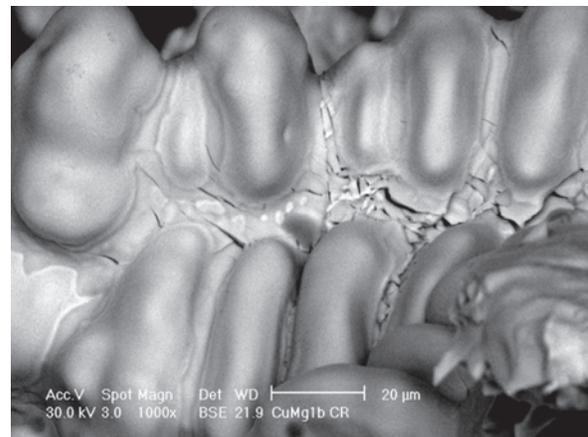


Figura 4.15: Superficie de fractura de la muestra de la figura 4.14. Las regiones interdendríticas están completamente fracturadas mientras que las dendritas no presentan daño alguno. La propagación de grietas a través de la fase frágil durante el laminado en frío da como resultado la falla del material.

se determinó que la temperatura a la cual comienza la fusión (y con esto la oxidación del Mg) de las

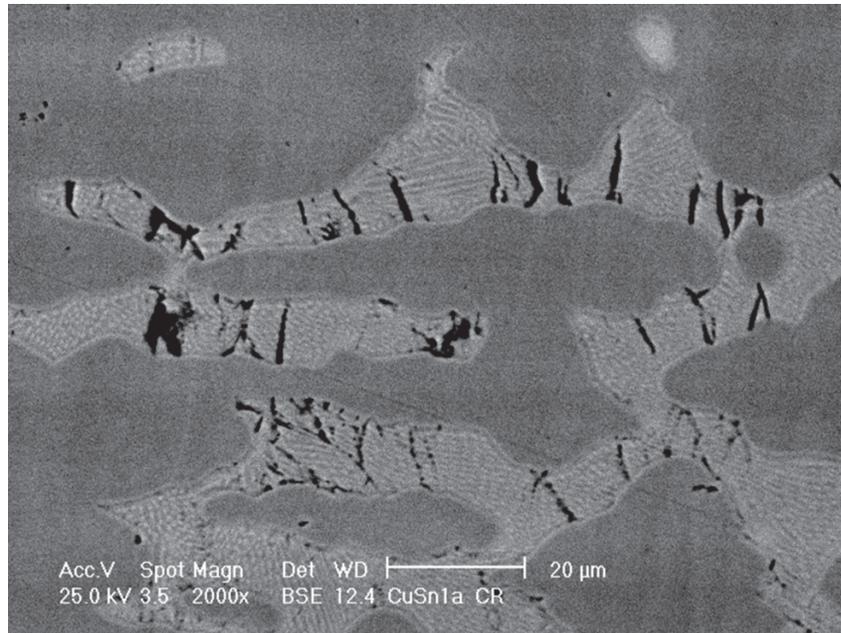


Figura 4.16: Después de una reducción del 6%, las regiones interdendríticas de la aleación Cu-1Mg-5Sn presentan fracturas perpendiculares a la dirección de laminado. En este caso, las regiones interdendríticas no son contiguas, por lo que las grietas no se propagan a lo largo de todo el material.

muestras, está alrededor de los 700°C. Esta temperatura se puede relacionar con la temperatura eutéctica del diagrama binario Cu-Mg (figura 2.5), donde se tiene la transformación  $L \rightarrow (Cu) + Cu_2Mg$  a una temperatura de 726°C y una composición aproximada de 16% Mg en peso. Con esto se determinó que la temperatura adecuada para realizar el homogeneizado debe estar por debajo de los 700°C. Se seleccionó una temperatura de 600°C para garantizar que la aleación se encuentre por completo en fase sólida y evitar que las muestras se oxiden.

Los resultados parecen indicar que las fases presentes después del homogeneizado son las mismas, que la composición no cambia de manera significativa y que la microsegregación presente en las microestructuras de fundición se está reduciendo a una homogénea. A pesar de esto, sería recomendable evitar este paso adicional, que por lo general requiere tiempos muy largos y temperaturas muy altas [77, 80, 128, 144].

En la figura 4.17 se muestran las microestructuras de la aleación Cu-1Mg-5Sn antes y después del tratamiento térmico de homogeneizado a 600°C. Se observa un tono de gris homogéneo en las dendritas, lo que quiere decir que las variaciones en la composición debido a la microsegregación han disminuido. También se observa una redistribución de la fase  $Cu_2Mg$  en partículas muy pequeñas, lo cual podría resultar en un mejor endurecimiento por trabajo en frío.

Estos resultados indican que es posible continuar con este trabajo de investigación realizando tratamientos térmicos de homogeneizado. Siempre y cuando la temperatura no sea mayor a la temperatura de

inicio de fusión del material, es posible realizar tratamientos térmicos en una atmósfera oxidante y las pérdidas de Mg no serán considerables. Si se sobrepasa la temperatura de sólidos, es decir, una vez que se inicia la fusión del material, se tiene una completa oxidación de la muestra. Esto se debe a que los átomos de Mg en fase sólida están enlazados con átomos de Cu. Al darse la transformación de fase, existe un rompimiento de estos enlaces y los átomos de Mg se enlazarán preferencialmente con átomos de oxígeno, formando MgO.

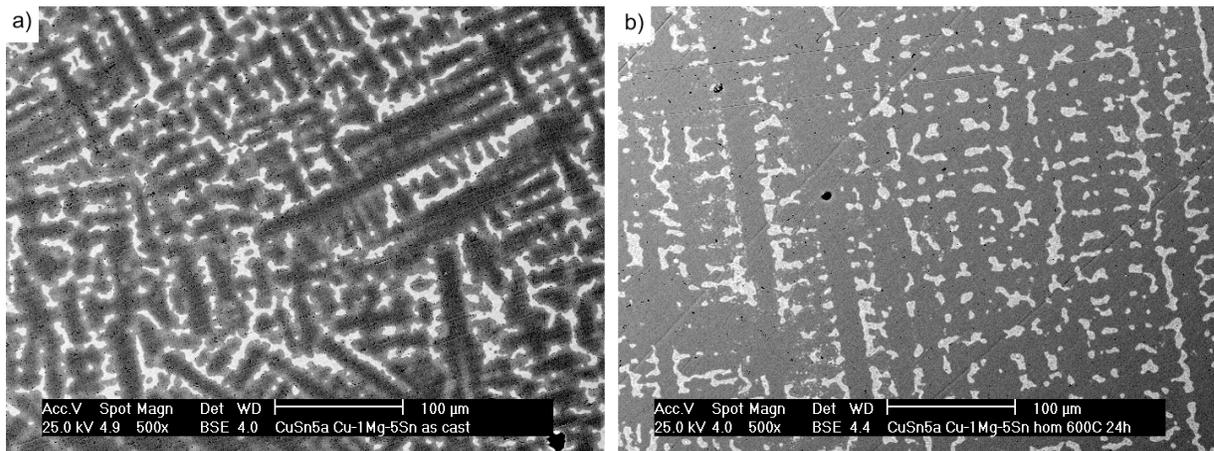


Figura 4.17: Microestructuras de la aleación Cu-1Mg-5Sn de fundición (a) y después del homogeneizado a 600 °C y 24 horas (b).

## 4.7. Cálculos Termodinámicos

En la figura 4.18 se muestra la proyección de la superficie de líquidus del diagrama ternario. En la figura 4.19 se tiene la esquina rica en cobre calculada del diagrama de fases Cu-Mg-Sn, con las 4 composiciones experimentales analizadas. Se observa que para las cuatro composiciones, la segregación irá en la dirección de la relación atómica 1:1 (Mg:Sn), lo que corresponde a la fase ternaria  $\text{Cu}_4\text{MgSn}$ .

Las secciones pseudobinarias en equilibrio calculadas se muestran en las figuras 4.20-4.23. En la figura 4.20 se tiene una relación en peso de Mg:Sn igual a 1 y se muestran las composiciones experimentales Cu-1Mg-1Sn y Cu-5Mg-5Sn. En las figuras 4.21 y 4.22 se muestran las relaciones en peso de Mg:Sn de 0.2 y 5 respectivamente, donde también se indican las composiciones experimentales Cu-1Mg-5Sn y Cu-5Mg-1Sn. Por último se muestra la sección vertical del sistema cuasibinario Cu-Mg<sub>2</sub>Sn en la figura 4.23.

Los resultados de la simulación de solidificación fuera de equilibrio utilizando el módulo de Scheil-Gulliver para las cuatro composiciones estudiadas se presentan en la figura 4.24. El cálculo predice que, con los parámetros termodinámicos utilizados, únicamente para la composición Cu-1Mg-5Sn se formará la fase ternaria  $\text{Cu}_4\text{MgSn}$  antes de que se forme la fase  $\text{Cu}_2\text{Mg}$ . Para las otras tres composiciones, se formará primero la fase  $\text{Cu}_2\text{Mg}$  y posteriormente la fase  $\text{Cu}_4\text{MgSn}$ . Lo que se observa experimentalmente es que la

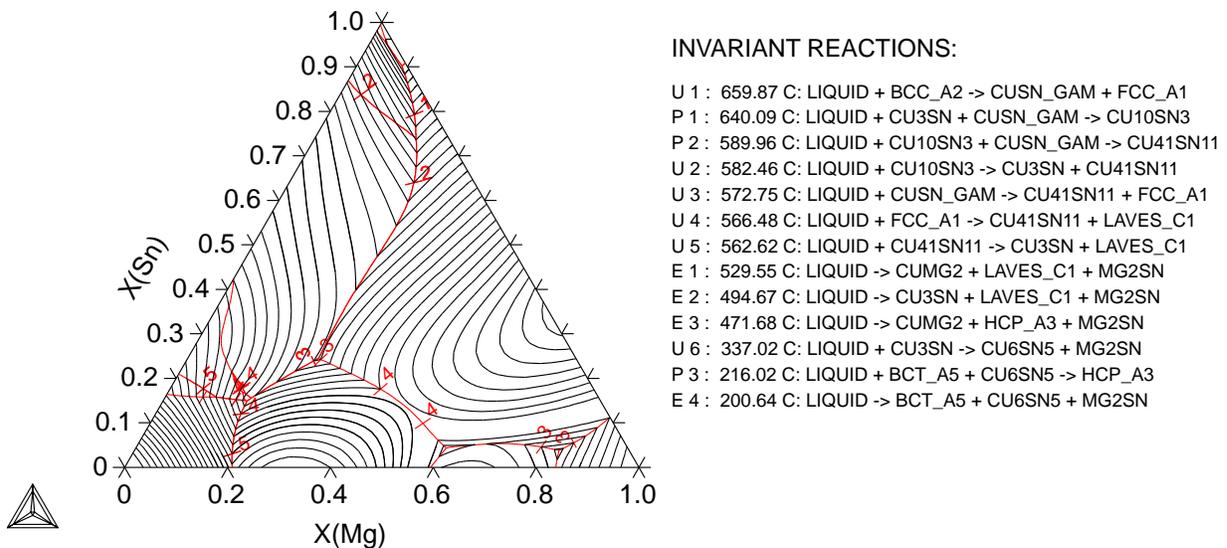


Figura 4.18: Proyección de la superficie de líquidus calculada del diagrama de fases ternario Cu-Mg-Sn.

fase ternaria  $\text{Cu}_4\text{MgSn}$  está presente únicamente para la aleación Cu-1Mg-5Sn en una pequeña cantidad. Para las otras tres composiciones, solo hay 2 fases que son (Cu) y  $\text{Cu}_2\text{Mg}$ . Hay que tomar en cuenta que los parámetros utilizados (reportados por Miettinen y Vassilev [132]) consideran esta fase ternaria como estequiométrica y que el sistema ternario no ha sido evaluado críticamente. Es por esto que los resultados experimentales presentados en este trabajo ayudarán a tener una idea más clara de lo que ocurre para las composiciones ricas en cobre de este sistema ternario.

## 4.8. Ensayos de Desgaste

Los resultados de los ensayos de desgaste indican que, conforme aumenta la cantidad de Mg, el desgaste generado por el perno disminuye. En la figura 4.25 se muestran las secciones transversales de las huellas generadas por el perno para las cuatro composiciones. Para la composición Cu-1Mg-1Sn (figura 4.25-a) se observa una capa de material debajo de la superficie, generada por el desgaste adhesivo. Además, se tiene una gran cantidad de partículas desprendidas por el desgaste abrasivo. Esto en determinado momento podría generar una mezcla mecánica más eficiente y mejorar la resistencia en la tribocapa. La composición Cu-1Mg-5Sn (figura 4.25-b) presenta patrones de flujo asociados a la deformación plástica y algunas grietas y fisuras subsuperficiales.

Para las composiciones con 5%Mg (figuras 4.25-c y 4.25-d se observa la formación de una tribocapa y menor desgaste en la superficie. La fase frágil ( $\text{Cu}_2\text{Mg}$ ) presenta microgrietas que, debido a que el perno está ejerciendo una fuerza de compresión contra la muestra, más que propagarse, resultan en una eficiente mezcla mecánica que ayuda a la formación de la tribocapa. Como el estado de esfuerzos generado por el ensayo es en su mayor parte de compresión [145], las aleaciones con alto contenido de Mg se comportan de manera dúctil [6].

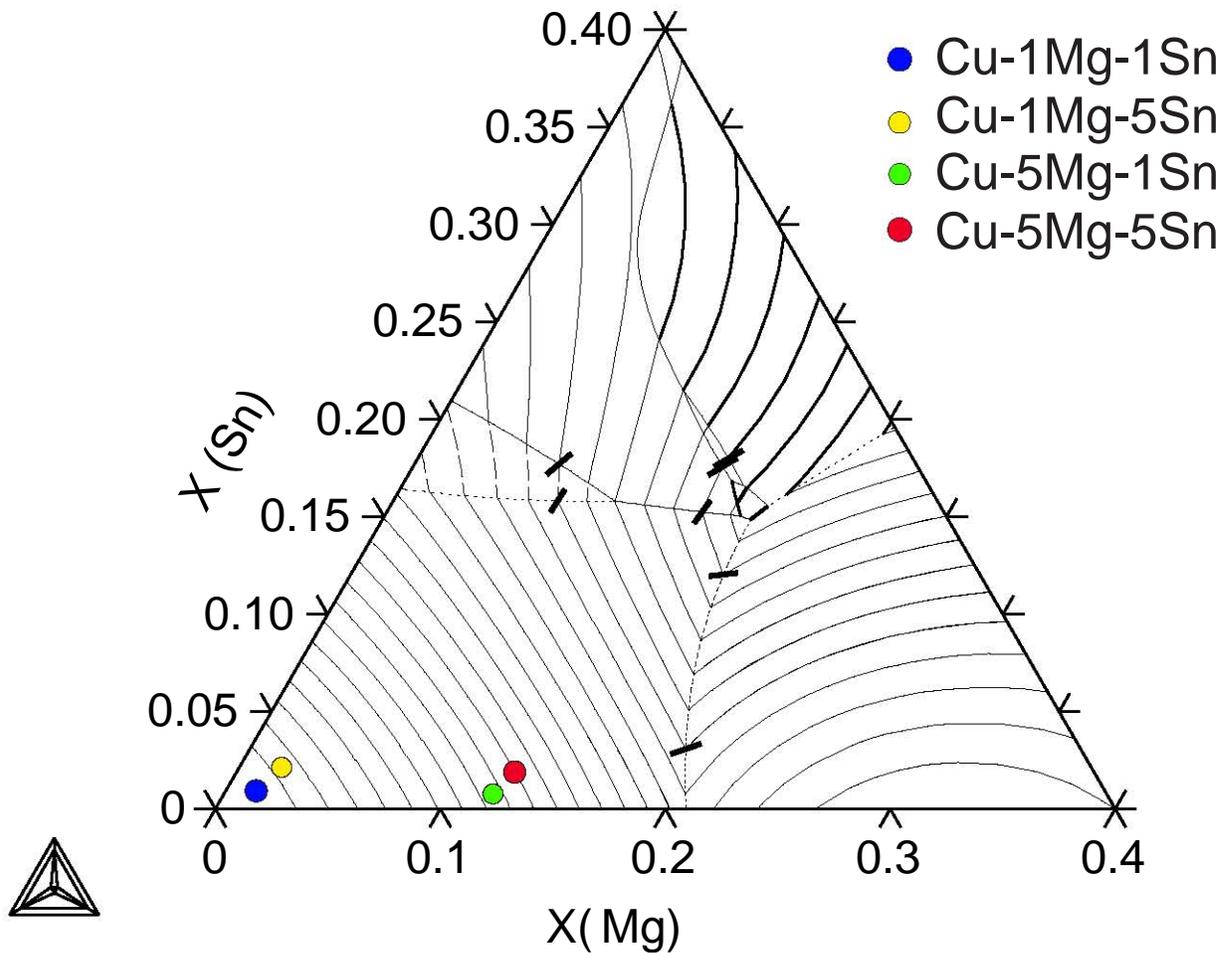


Figura 4.19: Proyección de la superficie de líquidus calculada en la esquina rica en cobre el diagrama de fases Cu-Mg-Sn. Los puntos experimentales de este trabajo se muestran sobre el diagrama.

Los valores de rugosidad máxima ( $R_{max}$ ), rugosidad media cuadrática ( $R_{RMS}$ ) medidos a través del centro de la huella generada por el ensayo y de pérdida de masa después del ensayo se muestran en la tabla 4.4. La aleación Cu-1Mg-5Sn presentó una menor pérdida de masa ( $5.2 \times 10^{-3} \%$ , comparado con  $7.2 \times 10^{-3} \%$ ,  $18 \times 10^{-3} \%$  y  $39.65 \times 10^{-3} \%$  para las composiciones Cu-1Mg-1Sn, Cu-5Mg-1Sn y Cu-5Mg-5Sn respectivamente). Una posible explicación es que esta composición presenta una mayor resistencia mecánica que la composición Cu-1Mg-1Sn pero sigue teniendo un comportamiento dúctil, a diferencia de las composiciones con 5%Mg.

En las figuras 4.26 y 4.27 se muestran los perfiles de rugosidad (obtenidos mediante perfilometría óptica) de las huella generadas por los ensayos tribológicos para las cuatro composiciones. Los mecanismos de desgaste observados fueron de abrasión y de adhesión. El daño generado por el perno se debe principalmente al desgaste abrasivo entre ambos materiales. En algunos casos se observa una excentricidad en la geometría de la huella debido a una pequeña variación en la perpendicularidad entre la muestra y el

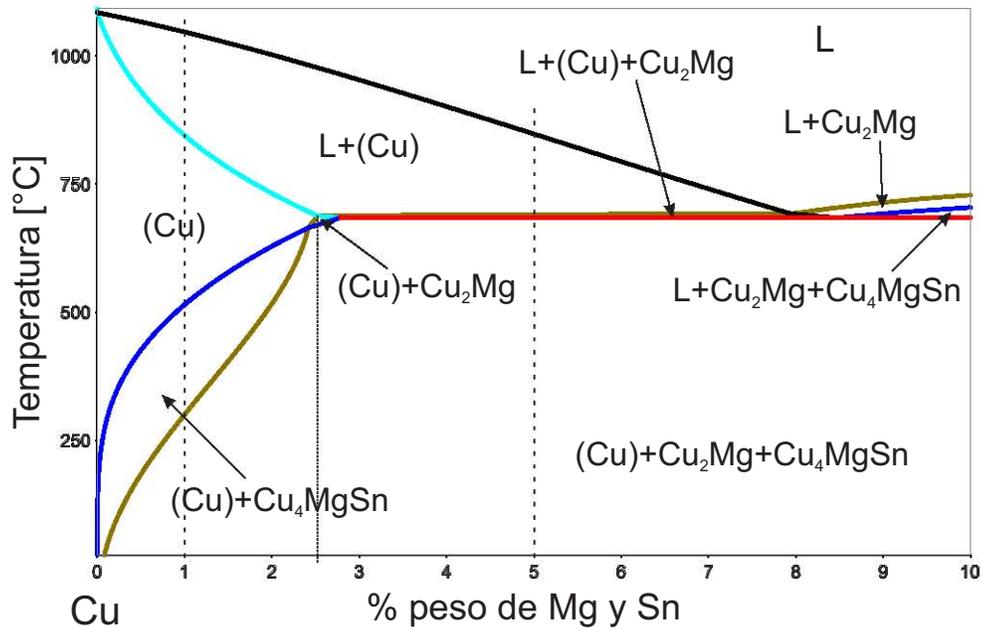


Figura 4.20: Diagrama de fases pseudobinario en equilibrio, calculado para una relación en peso de Mg:Sn igual a 1. Las líneas discontinuas indican las composiciones Cu-1Mg-1Sn y Cu5Mg-5Sn; la línea punteada indica que la máxima solubilidad de Mg y Sn en la fase (Cu) es de aproximadamente 2.5% en peso.

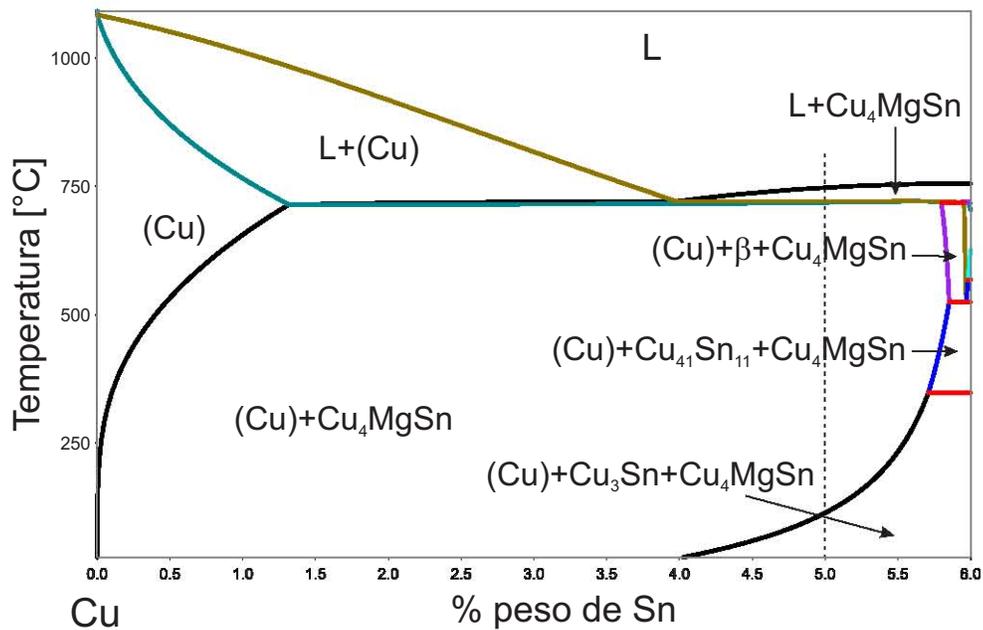


Figura 4.21: Diagrama de fases pseudobinario en equilibrio, calculado para una relación en peso de Mg:Sn igual a 0.2. La línea discontinua indica la composición Cu-1Mg-5Sn.

perno durante el ensayo.

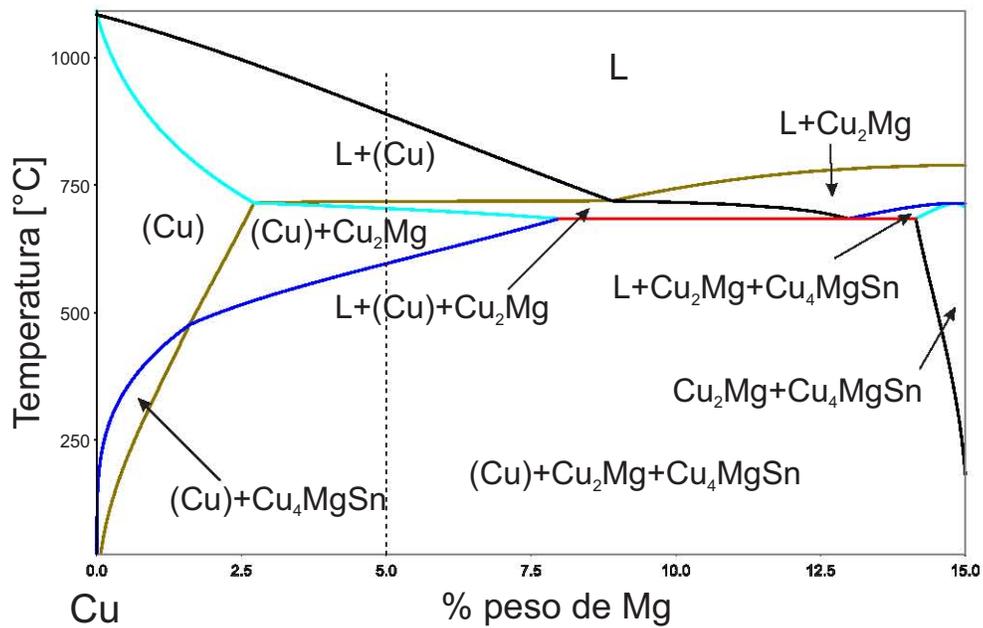


Figura 4.22: Diagrama de fases pseudobinario en equilibrio, calculado para una relación en peso de Mg:Sn igual a 5. La línea discontinua indica la composición Cu-5Mg-1Sn.

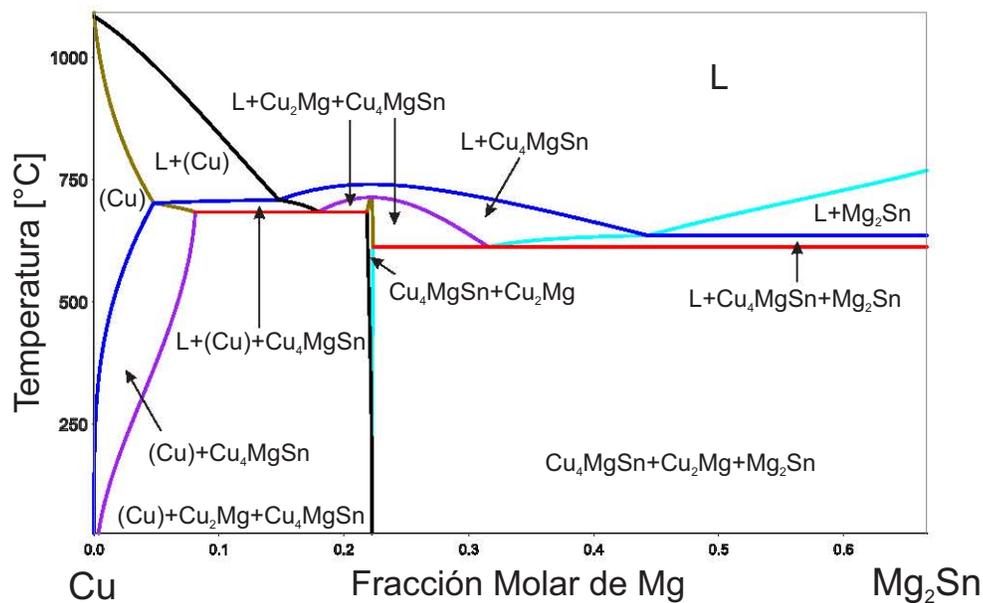


Figura 4.23: Sección vertical en equilibrio del sistema cuasibinario Cu-Mg<sub>2</sub>Sn.

Para la aleación Cu-5Mg-1Sn (figura 4.28) se observa un desgaste adhesivo, caracterizado por las grietas presentes en la dirección tangencial. La sección transversal de la huella de desgaste se muestra en la figura 4.29. La tribocapa generada en la superficie presenta una intensa mezcla mecánica que resulta en un tono de gris homogéneo, lo que sugiere que la composición es uniforme. También se observa una zona de deformación plástica subsuperficial generada durante el ensayo.

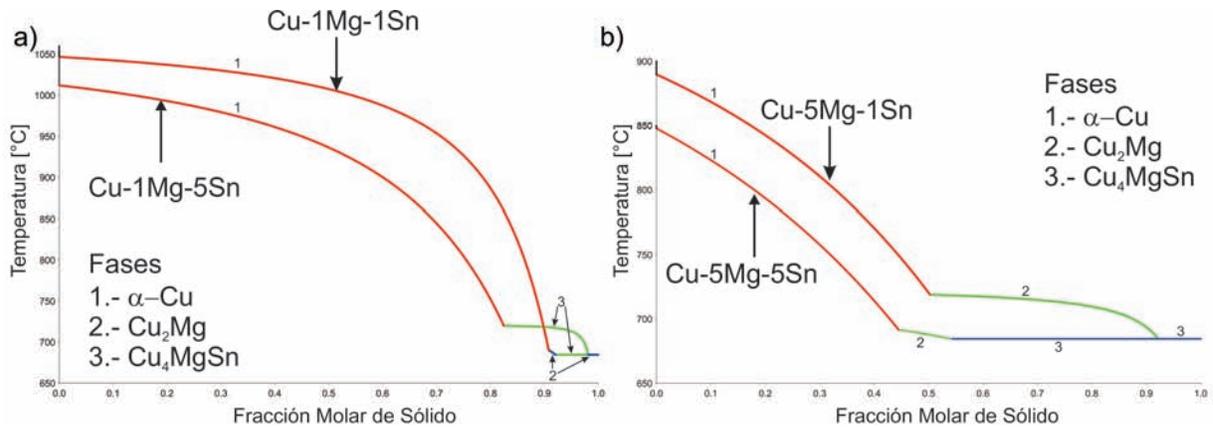


Figura 4.24: Cálculo de la solidificación fuera de equilibrio (módulo Scheil-Gulliver) para las cuatro composiciones estudiadas. a) Composiciones Cu-1Mg-1Sn y Cu-1Mg-5Sn, b) Composiciones Cu-5Mg-1Sn y Cu-5Mg-5Sn.

Tabla 4.4: Rugosidad máxima ( $R_{max}$ ), rugosidad media cuadrática ( $R_{RMS}$ ) y pérdida de masa en porcentaje ( $\Delta m$  %) después de los ensayos de desgaste.

| Composición | $R_{max}$ [ $\mu m$ ] | $R_{RMS}$ [ $\mu m$ ] | $\Delta m$ [%]         |
|-------------|-----------------------|-----------------------|------------------------|
| Cu-1Mg-1Sn  | 10.3                  | 1.8                   | $7.15 \times 10^{-3}$  |
| Cu-1Mg-5Sn  | 14.8                  | 3.5                   | $18.00 \times 10^{-3}$ |
| Cu-5Mg-1Sn  | 6.3                   | 1.7                   | $39.70 \times 10^{-3}$ |
| Cu-5Mg-5Sn  | 7.4                   | 1.6                   | $5.20 \times 10^{-3}$  |

Estos resultados parecen indicar que tanto la dureza como la compatibilidad tribológica en contacto con acero mejoran con la adición de Mg. Si bien el tribómetro coaxial utilizado no permite realizar mediciones cuantitativas confiables de los coeficientes de fricción, la generación de tribocapas permite caracterizar el comportamiento de manera cualitativa. Lo que se observa de manera experimental es que, al aumentar la cantidad de Mg en la aleación, el desgaste generado por el perno sobre la muestra es menor.

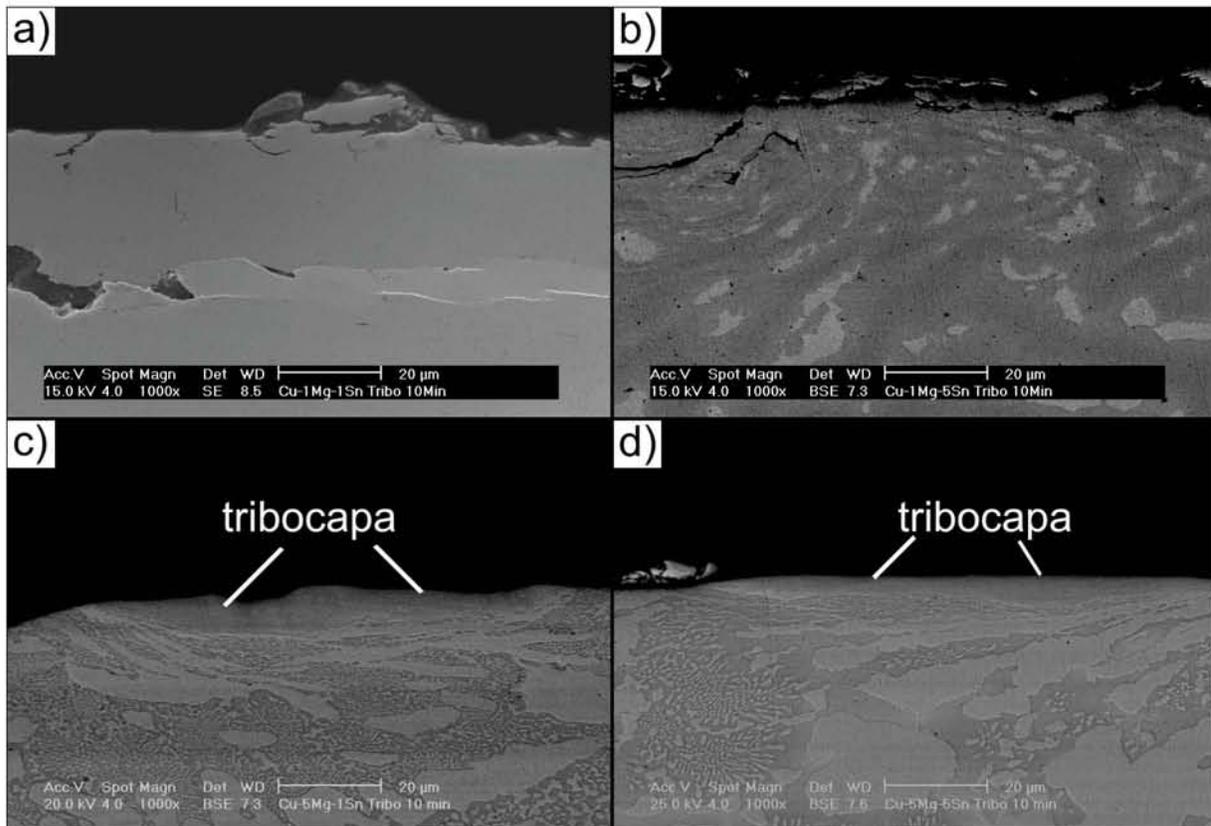


Figura 4.25: Secciones transversales de las huellas generadas por los ensayos de desgaste. a) Cu-1Mg-1Sn: Partículas subsuperficiales generadas por el desgaste abrasivo. b) Cu-1Mg-5Sn: Patrones de flujo asociados a la deformación plástica. c) Cu-5Mg-1Sn: Formación de una tribocapa y deformación plástica subsuperficial con microgrietas en la fase  $\text{Cu}_2\text{Mg}$ . d) Cu-5Mg-5Sn: Formación de una tribocapa con composición homogénea y deformación plástica subsuperficial. En c) y d) la microestructura eutéctica cerca de la superficie se pierde en la tribocapa debido a la elevada mezcla mecánica.

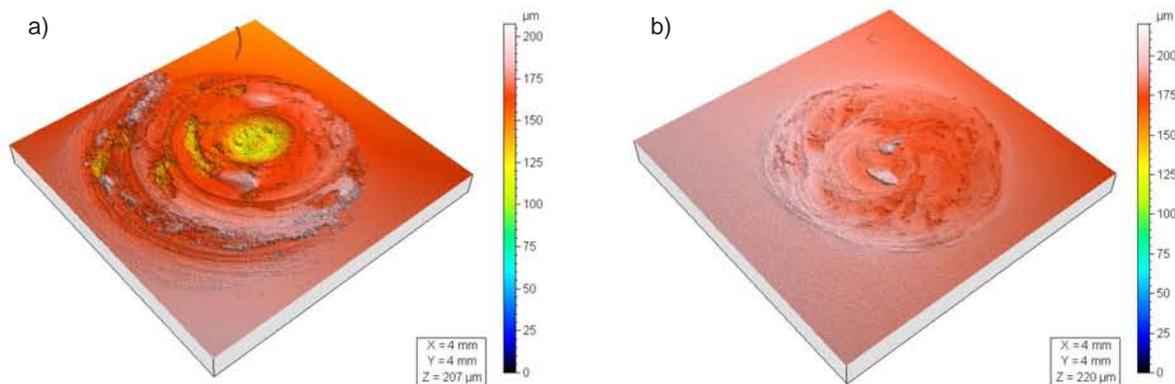


Figura 4.26: Perfil de las huella del ensayo de desgaste: a) aleación Cu-1Mg-1Sn, b) aleación Cu-1Mg-5Sn.

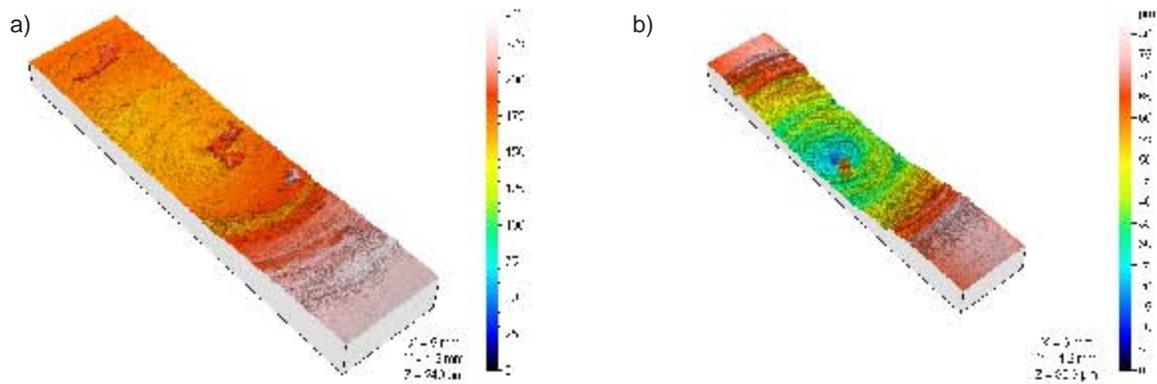


Figura 4.27: Perfil de las huella del ensayo de desgaste: a) aleación Cu-5Mg-1Sn, b) aleación Cu-5Mg-5Sn.

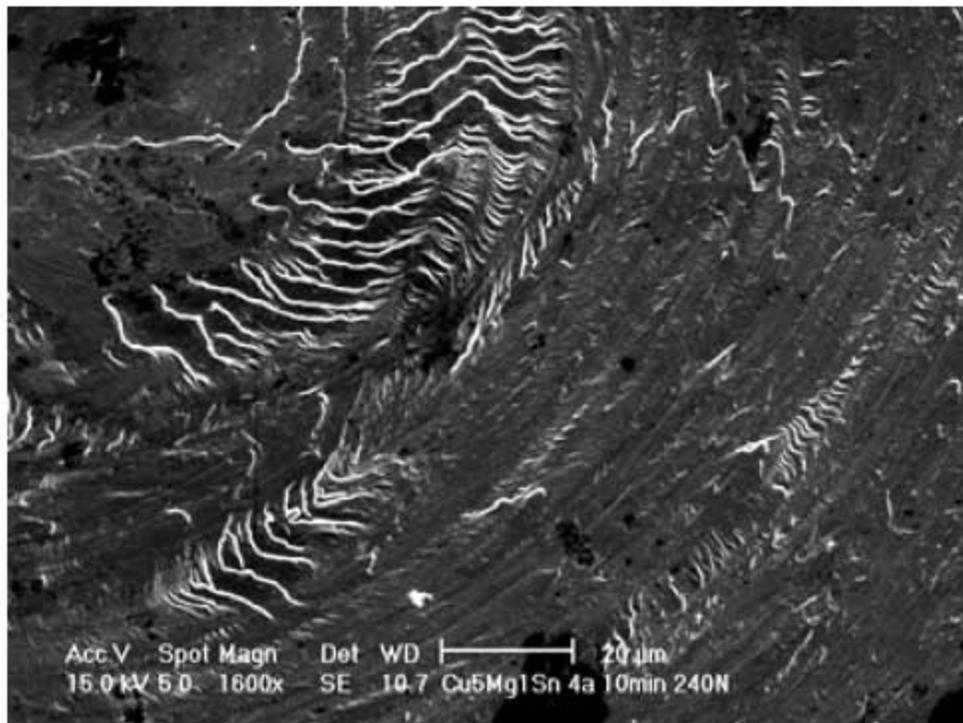


Figura 4.28: Micografía de la huella del ensayo de desgaste para la aleación Cu-5Mg-1Sn. Las grietas observadas son características de un desgaste adhesivo.

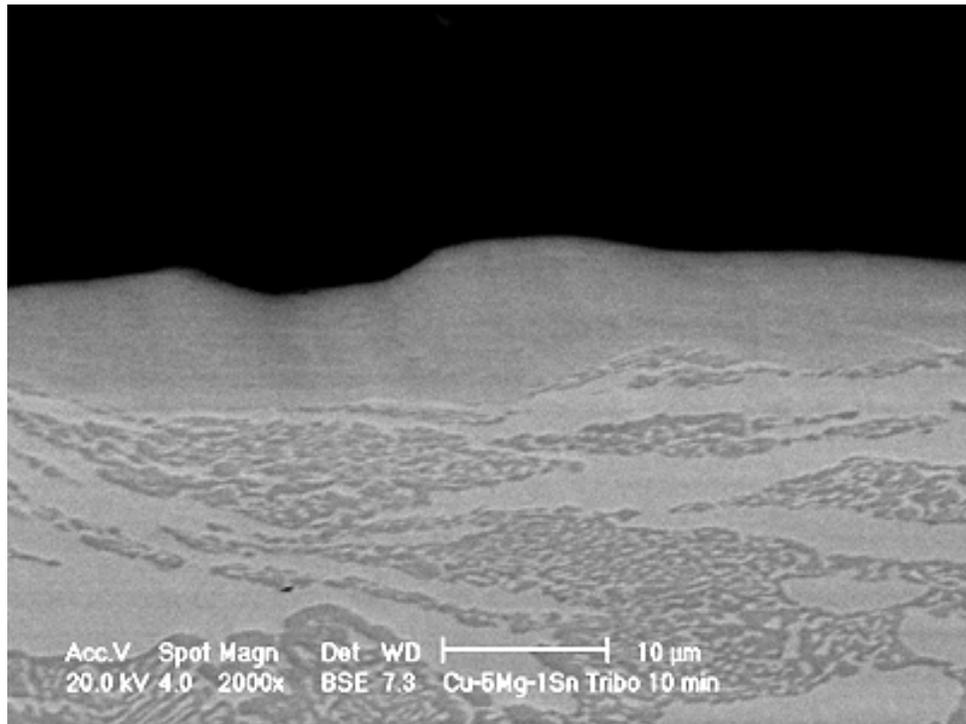


Figura 4.29: Sección transversal de la huella mostrada en la figura 4.28. En la parte superior se observa la formación de una tribocapa con composición homogénea. También se observa la deformación plástica subsuperficial generada por el ensayo de desgaste.

## Capítulo 5

---

### Discusión

---

Partiendo de una serie de observaciones con respecto a las necesidades de desarrollar nuevas aleaciones tribológicas que puedan ser utilizadas en cojinetes de deslizamiento [2], se seleccionó al Mg como elemento de aleación que a la vez de ser tribológicamente compatible con el Fe, presenta características metalúrgicas interesantes. Desde el punto de vista del subsistema binario Cu-Mg, la formación del compuesto intermetálico  $\text{Cu}_2\text{Mg}$  resulta en microestructuras de dos fases, una ductil ( $\alpha\text{-Cu}$ ) y esta fase de Laves que, debido a sus características químicas y cristalográficas, es dura y frágil.

Los resultados presentados en este trabajo indican que se pueden fabricar y procesar aleaciones Cu-Mg-Sn mediante técnicas muy similares a las que se utilizan para las aleaciones Al-Sn. Esto quiere decir que se podrían tener técnicas (e infraestructuras) parecidas para procesar dos aleaciones tribológicas distintas y obtener las propiedades óptimas para las aplicaciones en las que se pretenden utilizar. No se debe perder de vista que lo que se busca obtener es una aleación que tenga mejores propiedades (principalmente se busca maximizar la tenacidad y la compatibilidad tribológica) y que al mismo tiempo, el impacto ambiental que se genere al producirla, utilizarla e incluso reciclarla, sea menor. En este sentido se tiene una funcionalidad múltiple en estas aleaciones, lo cual justifica su estudio.

Se podría pensar en utilizar aleaciones maestras para la fundición de las aleaciones ternarias propuestas. También se podría pensar en otras técnicas de fundición u otros métodos para obtenerlas. Sin embargo, con los experimentos preliminares realizados para este trabajo se determinó que el uso de aleaciones maestras no es adecuado. La composición eutéctica del sistema binario Cu-Mg se encuentra a una composición aproximada de 9%Mg en peso y a una temperatura de  $726^\circ\text{C}$ . Arriba de esta temperatura se tiene una fase líquida y, en presencia de oxígeno, el Mg se oxida por completo, lo que significa que es más complicado fabricar una aleación maestra. Los otros métodos que se probaron (como encapsular el Mg en recipientes de Cu cerrados) no resultaron satisfactorios. Es por esto que el desarrollo de la técnica de fundición propuesta es importante para poder continuar con el estudio de estas aleaciones.

## 5.1. Proceso de Fundición

Resulta indispensable utilizar un crisol de grafito. Las herramientas utilizadas deben estar limpias, secas y precalentadas. Recubrir con grafito todas las herramientas protege contra la contaminación del baño y reduce la oxidación del Mg. Esto ayuda a controlar la composición de dos maneras. La primera es evitando que elementos como Si y Fe presentes en las herramientas se disuelvan en el líquido. La segunda es mediante el control óptimo de la cantidad de Mg que se oxida. Durante el proceso es normal que haya una pérdida de magnesio debido a la oxidación, por lo que el control de la composición es complicado. Después de analizar las composiciones de los primeros lingotes se determinó que la cantidad de magnesio requerida para obtener las composiciones deseadas es de un 20 % adicional para aquellas con 1 % de Mg y de un 30 % adicional para las de 5 % de Mg. En algunos lingotes aparecen impurezas como Fe, Al y V. Esto se debe a que el Sn utilizado para la fundición era de pureza industrial. También se observa una pequeña cantidad de Pb en todas las aleaciones, lo cual ayuda a mejorar la maquinabilidad de los lingotes [80].

Es importante mencionar que el volumen de líquido dentro del crisol debe ser lo suficientemente alto para que cuando se introduzca el Mg, éste quede completamente cubierto por el baño líquido. Es decir, la relación de aspecto del crisol y el volumen de la carga de fundición deben ser tales que permitan que el Mg quede sumergido completamente. De no ser así, parte del material queda en la superficie y se inicia la reacción de oxidación. El empujar al Mg con un pistón tiene ventajas particulares. Una de ellas es que, al introducirlo en el tubo, el aire en el interior del tubo es desplazado hacia afuera. Una vez que el Mg cae en el baño, parte de este se oxida y se genera una zona donde la cantidad de oxígeno es baja. Además, el Mg que queda cubierto por el líquido comienza a fundirse y mezclarse en la fase líquida, evitando la oxidación.

Durante el proceso de desgasificación, el  $\text{CaCO}_3$  a una temperatura de  $825^\circ\text{C}$  se descompone en  $\text{CaO} + \text{CO}_2$ . La pastilla desgasificadora utilizada funciona como desoxidante y como escoriador al mismo tiempo. Además, el grafito de la barra también reacciona con el oxígeno disuelto en el baño líquido para formar  $\text{CO}_2$ . Con esto, los gases (hidrógeno y oxígeno) disueltos en el líquido son arrastrados a la superficie. Esto garantiza que estén en una baja cantidad justo antes de realizar el vaciado. Si el proceso de vaciado es demasiado rápido, se puede generar un flujo turbulento y mezclado de aire con el líquido, lo que genera poros en el lingote.

El Mg se utiliza como elemento aleante y se debe añadir al baño líquido de bronce justo antes de realizar el vaciado. Una buena protección del baño mediante una pequeña cantidad de polvo de grafito es fundamental. Manteniendo el Mg hasta el fondo del crisol se puede evitar que este flote hasta la superficie y se oxide por completo. Además de esto, si después de la desgasificación llegase a quedar alguna pequeña cantidad de oxígeno disuelto en el líquido, parte del Mg reaccionará, formando  $\text{MgO}$ . Esto quiere decir que el Mg también cumple la función de desoxidante. Por lo tanto, la adición de Mg al baño líquido de bronce debe realizarse después de la desgasificación. Esto reduce las pérdidas y garantiza una composición final más precisa.

## 5.2. Solidificación

Los resultados experimentales obtenidos en las fundiciones de Cu-Mg-Sn muestran una gran complejidad, debido a que no se alcanza el equilibrio termodinámico durante la solidificación. La velocidad de enfriamiento alcanzada experimentalmente es suficientemente grande como para que el proceso se encuentre fuera de equilibrio termodinámico. En este caso, las cuatro diferentes composiciones tienen rangos de solidificación y temperaturas de fusión distintas. Además, la diferencia de las masas atómicas entre los elementos de la aleación hacen que el porcentaje en peso sea muy distinto al porcentaje atómico. Desde el punto de vista tecnológico es más fácil manejar porcentajes en masa. Sin embargo, desde el punto de vista científico, utilizar porcentajes atómicos es más adecuado. Además, los diagramas de fases reportados están en porcentaje atómico. A pesar de que esto parece irrelevante, en la etapa de investigación respecto a un sistema ternario poco conocido, utilizar porcentajes atómicos resulta más sencillo, especialmente cuando se consideran compuestos estequiométricos.

Las dos fases ternarias reportadas en el sistema Cu-Mg-Sn son  $\text{Cu}_4\text{MgSn}$  y  $\text{CuMgSn}$ . La presencia de la primera en una de las aleaciones fue demostrada mediante difracción de rayos X. La segunda es muy poco probable que se forme, incluso con una muy elevada segregación, para las composiciones estudiadas. Esto se puede ver en las figuras 2.10 y 2.15. El punto eutéctico  $e_1$  en la figura 2.10 y el punto C en la figura 2.15 predicen que la segregación irá en esa dirección. Es decir, para las cuatro composiciones estudiadas, la reacción eutéctica  $L \rightarrow (\text{Cu}) + \text{Cu}_2\text{Mg} + \text{Cu}_4\text{MgSn}$  determina la dirección de la segregación. Es por esto que, a pesar de que la aleación Cu-1Mg-1Sn debería ser una aleación monofásica, lo que se observa es la presencia de dos fases: (Cu) y, en una muy pequeña cantidad que se podría considerar como un eutéctico residual debido a la falta de equilibrio termodinámico,  $\text{Cu}_2\text{Mg}$ .

Además de esto, conforme la temperatura baja, las solubilidades de Mg y Sn en (Cu) disminuyen. En la figura 2.9 se ve que a  $400^\circ\text{C}$ , las dos composiciones con bajo contenido de Mg están dentro de la región de una sola fase. Sin embargo, al bajar la temperatura, la superficie de solvus se acerca cada vez más hacia el Cu puro. Esto también quiere decir que, para la composición Cu-1Mg-5Sn (que tiene relación atómica cercana a 1:1 de Mg:Sn) la superficie de solvus cruzará este punto en la composición antes que el punto de composición de la aleación Cu-1Mg-1Sn. Esto concuerda con los resultados tanto de difracción de rayos X como con las microestructuras observadas. En la figura 5.1 se muestra la proyección de la línea de solvus para la fase (Cu) calculada a partir de los diagramas de fases binarios. Conforme disminuye la temperatura, la solubilidad de Sn y de Mg en la fase (Cu) va disminuyendo. Sin embargo, ésta tiene una variación mayor para el caso de Sn [22, 23].

Cuando la aleación solidifica a velocidades de enfriamiento altas, por lo general se presenta microsegregación. El centro de las dendritas queda con mayor cantidad de solvente (Cu) y la parte externa de la dendrita con mayor cantidad de solutos (Mg y Sn). Esto se modeló mediante la ecuación de Scheil, que predice la formación de una microestructura eutéctica al final de la solidificación debido al gradiente de composición. Las dendritas de cobre con Mg y Sn en solución sólida observadas en las microestructuras, por lo tanto, no son homogéneas [110, 143]. Esto no debe influir demasiado en las propiedades tribológicas,

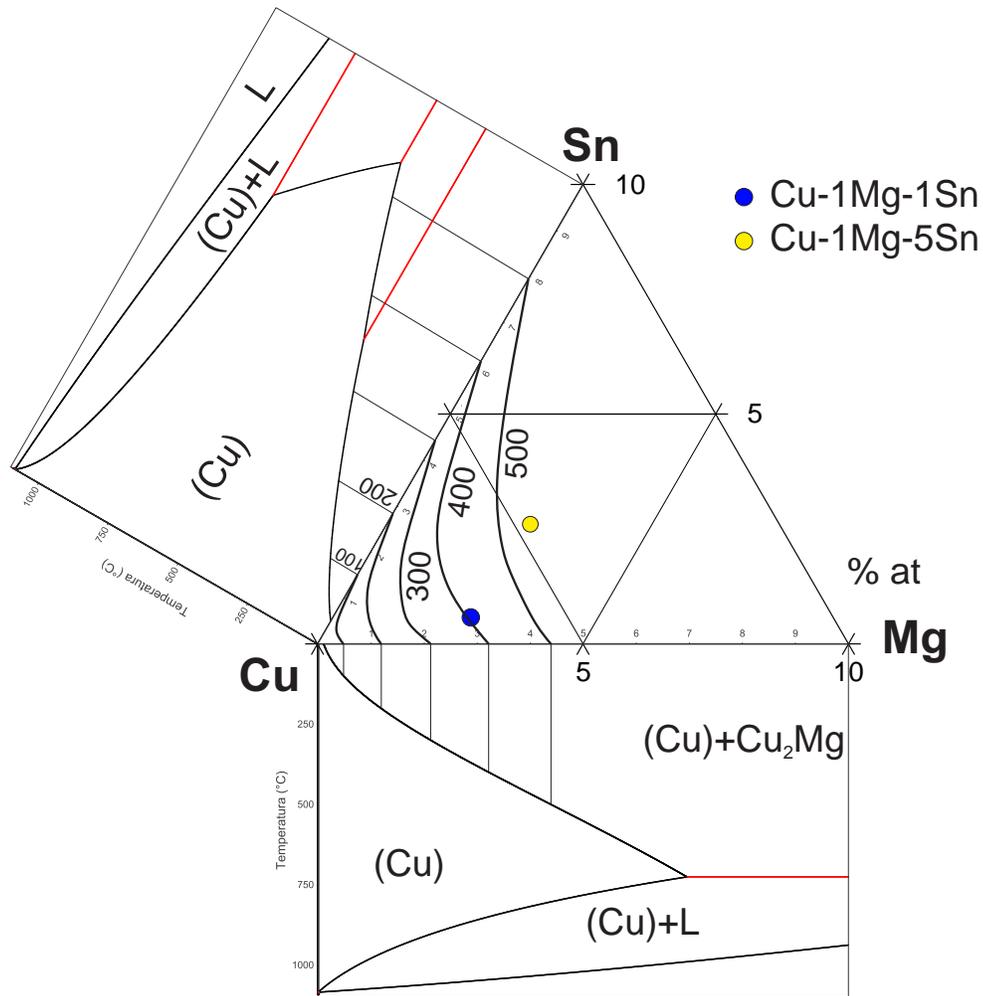


Figura 5.1: Proyección de la superficie de solvus para la fase (Cu), calculada en la esquina rica en Cu del diagrama ternario Cu-Mg-Sn.

donde debido al desgaste comunmente se generan microestructuras fuera de equilibrio [52]. No obstante, se debe tomar en cuenta que, tanto para facilitar el análisis de las fases obtenidas como para iniciar con las mismas condiciones (homogéneas) y así reducir las variables que son más difíciles de controlar, sería recomendable estudiar a mayor detalle los tratamientos térmicos de homogeneizado antes del proceso de laminado.

Se sabe que a menor tamaño de grano, la resistencia mecánica de un material aumenta, por lo que obtener un tamaño de grano más fino en el material sería recomendable. Para este trabajo no se ha utilizado ningún tipo de inoculante ni altas velocidades de enfriamiento. Para aleaciones Cu-Be que contienen de 1.6 a 2% en peso de berilio, se utiliza hasta un 0.25% en peso de cobalto para promover el refinamiento de grano en el material de fundición [80]. Esto también ayuda a reducir el crecimiento de grano durante los tratamientos térmicos. Para las aleaciones Cu-Mg-Sn, las partículas de las fases  $\text{Cu}_2\text{Mg}$  y  $\text{Cu}_4\text{MgSn}$  deben tener una función similar e inhibir el crecimiento de grano durante los tratamientos térmicos.

Dependiendo de la velocidad de enfriamiento, en el sistema binario Cu-Sn (figura 2.7) se pueden retener las fases  $\delta$ ,  $\gamma$  o  $\beta$ . La fase de equilibrio  $\varepsilon$  generalmente no dispone de la fuerza impulsora suficiente para nuclear. Para el sistema binario Cu-Mg se tiene, bajo condiciones de enfriamiento extremadamente rápido, una fase amorfa con composición cercana al eutéctico Mg+CuMg<sub>2</sub> (hasta 85 % atómico de Mg). Esto sugiere que el sistema Cu-Mg debe ser revaluado para incluir esta fase amorfa [146]. En el caso del sistema ternario, no se dispone de información con respecto a las fases que se forman fuera de equilibrio. Sin embargo, las fases obtenidas para las composiciones estudiadas en este trabajo son suficientemente estables como para no sufrir transformaciones durante los tratamientos térmicos a 600°C y 24 horas.

El uso de lingoteras instrumentadas permite documentar en detalle la historia del enfriamiento y asociarla con las microestructuras observadas [110]. Sin embargo, la medición de temperatura, adquisición de datos y el material que se consume, por ejemplo, debido a que los termopares quedan injertados en el lingote, resultan en complicaciones y desventajas. Además, existen algunas otras complicaciones para poder filtrar de manera adecuada los datos obtenidos y así facilitar la interpretación. Por lo tanto, a pesar de que en algunos experimentos se utilizaron lingoteras instrumentadas, para los lingotes que fueron laminados en frío no se midieron temperaturas durante el enfriamiento. Sin embargo, las microestructuras fueron consistentes y reproducibles [110], lo que sugiere que las variaciones respecto al enfriamiento son despreciables. Esto quiere decir que los datos obtenidos con respecto a las curvas de enfriamiento son confiables.

### 5.3. Microestructuras de Fundición

Se produjeron 4 aleaciones con las composiciones descritas en la tabla 3.1. Podría considerarse que la referencia es la aleación Cu-1Mg-1Sn, donde la cantidad de la fase (Cu) es cercana al 100 %. Se puede comparar esta composición contra las otras para ver los efectos de los elementos aleantes. En la figura 4.3 se tienen algunas de las zonas más representativas de las muestras metalográficas. Todas estas microestructuras son dendríticas (de la fase  $\alpha$ -Cu) y regiones interdendríticas con diferentes fases.

En las micrografías se observa muy claramente el efecto de la segregación en las dendritas, resultando en un núcleo dendrítico consistiendo principalmente de cobre, el cual gradualmente se enriquece en Sn. Para las composiciones con 1 % Mg las regiones interdendríticas presentan una microestructura muy fina, similar a una reacción eutectoide. Los resultados de difracción de rayos-X indican que están presentes únicamente las fases (Cu), Cu<sub>2</sub>Mg y Cu<sub>4</sub>MgSn. La última está en una pequeña cantidad, lo cual hace imposible un análisis de composición puntual por EDS confiable. Por esto, utilizar otras técnicas de caracterización como microscopía electrónica de transmisión (TEM) sería recomendable.

Para las aleaciones con 5 % Mg se observa una microsegregación interdendrítica fuerte. La concentración de los elementos aleantes aumenta del centro hacia la parte exterior de las dendritas, resultando en regiones interdendríticas con microestructuras eutécticas y gradientes de composición. Las regiones interdendríticas

de las microestructuras con composición Cu-5Mg-5Sn presentan zonas oscuras y claras. Es probable que esto se deba a la solubilidad de Sn en la fase Cu<sub>2</sub>Mg.

La microestructura de fundición para la composición Cu-1%Mg-5%Sn a bajos aumentos (figura 4.17-a), confirma nuevamente la fuerte microsegregación en el material. En la figura 4.3-b, se observa aproximadamente un 8.6% volumétrico de material interdendrítico, el cual, a mayores aumentos (figura 4.4-a), parece consistir de un borde de reacción peritético y una microestructura interior eutectoide. La composición nominal de las zonas interdendríticas corresponde a una composición aproximada Cu<sub>8</sub>MgSn, las dos fases individuales son demasiado finas para poder hacer un análisis puntual por EDS, debido al volumen de interacción del haz de electrones. Considerando que la microestructura eutectoide observada consiste de  $\alpha$ -Cu y una fase intermetálica en partes aproximadamente iguales, se puede considerar que esta fase corresponde a la fase Cu<sub>4</sub>MgSn.

La morfología fina y el borde de reacción hacen poco probable que se trate de un eutéctico formado directamente del líquido [110]. Sin embargo, la microestructura muy fina, regular, en forma de varilla podría interpretarse como una descomposición eutectoide de la fase beta que se encuentra en el diagrama binario Cu-Sn. Según los cálculos termodinámicos para el diagrama pseudobinario con relación en peso Mg:Sn de 0.2 (figura 4.21), a bajas temperaturas (aproximadamente 100 °C) la aleación Cu-1Mg-5Sn entra en la región de 3 fases (Cu)+Cu<sub>4</sub>MgSn+Cu<sub>3</sub>Sn. Esto quiere decir que existe la posibilidad de que esta fase muy fina sea en realidad la fase Cu<sub>3</sub>Sn ( $\epsilon$  en el subsistema Cu-Sn). Por lo tanto, a pesar de que no se detectó esta fase mediante difracción de rayos X, esto puede deberse a que la fase se encuentra en una fracción muy pequeña que queda por debajo del umbral de detección de esta técnica.

## 5.4. Cálculos Termodinámicos y Diagramas de Fases

Para evaluar el diagrama de fases ternario es necesario contar con los datos termodinámicos de todas las fases en equilibrio. Para los subsistemas binarios, todas las fases reportadas en la literatura se encuentran en la base de datos SSOL5. Con respecto al sistema ternario, se puede formar la fase ternaria Cu<sub>4</sub>MgSn en el rango de composiciones estudiado. Esta fase, al igual que la fase binaria Cu<sub>2</sub>Mg, también es una fase de Laves y presenta características muy similares. Ambos compuestos tienen estructuras cristalinas FCC y, como se mostró en la figura 2.11, en la fase ternaria los 4 átomos de Sn sustituyen a los 4 átomos de Mg que se encuentran en los espacios intersticiales tetraédricos en la fase Cu<sub>2</sub>Mg. Los radios atómicos calculados de Mg y de Sn son ambos 145 pm. Las valencias de ambos elementos son iguales (2+) y las electronegatividades son similares (1.96 para Sn y 1.31 para Mg). Esto quiere decir que, según las reglas de Hume-Rothery, es muy probable que entre estos dos componentes (diagrama de fases cuasibinario Cu<sub>2</sub>Mg-Cu<sub>4</sub>MgSn) presente solubilidad sólida completa.

Se realizaron simulaciones mediante paquetería numérica comercial (Thermo-calc<sup>®</sup>) para modelar la solidificación en equilibrio y fuera de equilibrio y comparar los resultados del modelado con las microestructuras observadas. Sin embargo, como el sistema ternario Cu-Mg-Sn no ha sido evaluado de manera

crítica, las bases de datos disponibles hasta este momento son incompletas, lo que genera algunos errores en los cálculos termodinámicos. Por lo tanto, si se pretende continuar estudiando estas aleaciones, en algún momento será necesario evaluar críticamente este sistema.

No obstante, con los datos termodinámicos que reportaron Miettinen y Vassilev [132], se logró incluir la fase ternaria  $\text{Cu}_4\text{MgSn}$  en los cálculos termodinámicos realizados. En el apéndice C se muestra el código fuente para agregar las dos fases ternarias en los cálculos utilizando Thermo-calc<sup>®</sup>. Sin embargo, se debe tomar en cuenta que ellos consideraron esta fase como estequiométrica.

Este trabajo demuestra la existencia de la fase ternaria  $\text{Cu}_4\text{MgSn}$  mediante difracción de rayos-X para un lingote con solidificación fuera de equilibrio y composición Cu-1Mg-5Sn. Las condiciones para la existencia de esta fase es una relación atómica de Cu:Mg:Sn igual a 4:1:1, es decir, una relación atómica de Mg:Sn de 1:1. Esto quiere decir que ésta fase se encuentra sobre el diagrama pseudobinario Cu-MgSn (figura 2.14 como la fase  $\tau_2$  y figura 2.16 como la fase  $T_1$ ).

Por lo anterior se debe tomar en cuenta el diagrama pseudobinario Cu-MgSn calculado en este trabajo, con relación de Mg:Sn igual a 1 en peso, el cual se muestra en la figura 4.20. Para las composiciones Cu-1Mg-1Sn y Cu-5Mg-5Sn, en equilibrio y a bajas temperaturas, los cálculos predicen que se deberían tener las tres fases:  $\alpha$ -Cu,  $\text{Cu}_2\text{Mg}$  y  $\text{Cu}_4\text{MgSn}$ . Esto no es lo que se observó experimentalmente.

Los diagramas de fases reportados en la literatura y las observaciones mencionadas en este trabajo sugieren que la fase ternaria presenta un amplio rango de composición. Según las figuras 2.9 y 2.14, esta fase ternaria tiene un rango de composición considerable, lo cual resulta evidente cuando se comparan las figuras 2.14 y 2.16. Esto presenta una oportunidad para investigación, ya que determinar el rango de composición de esta fase sería muy valioso para la evaluación crítica del sistema.

## 5.5. Propiedades Mecánicas y Efecto del Mg

Las aleaciones estudiadas en este trabajo presentan más de una fase. Esto quiere decir que la contribución al endurecimiento de la aleación está dada de varias maneras. Por un lado se tiene la contribución al endurecimiento por solución sólida de Mg y Sn en la fase (Cu). Tomando como referencia la aleación Cu-1Mg-1Sn, cuando se tiene un 5% de Mg (Cu-5Mg-1Sn) la dureza aumenta en mayor cantidad que cuando se tiene un 5% de Sn (Cu-1Mg-5Sn). Esto se debe principalmente a la baja solubilidad de Mg en Cu, lo cual resulta en una mayor cantidad de la fase  $\text{Cu}_2\text{Mg}$ . Por esto se puede considerar una contribución por las partículas de la fase  $\text{Cu}_2\text{Mg}$  que se encuentran en una microestructura eutéctica de  $\text{Cu} + \text{Cu}_2\text{Mg}$ . Para tener un mejor endurecimiento por partículas se debería modificar la microestructura eutéctica mediante un tratamiento térmico de homogeneizado. Se recomienda, entonces, una posible modificación a la microestructura de fundición antes de realizar una deformación en frío, tomando en cuenta que no necesariamente tendrá un beneficio en las propiedades tribológicas, por lo que se debe tener cuidado de no realizar procesos innecesarios sin una justificación científica rigurosa.

La baja ductilidad de las composiciones con 5% de Mg es una limitante para el proceso de deformación en frío. Si el estado de esfuerzos al que estará sometido el material es únicamente de compresión, el desgaste en la aleación será menor que para las composiciones con 1%Mg. De cualquier forma, realizando algunas pequeñas modificaciones, como la adición de fases blandas [147], o tratamientos térmicos [25, 31, 148] se puede aumentar la ductilidad. Tampoco se puede descartar la posibilidad de realizar recocidos intermedios durante la deformación plástica.

La curva esfuerzo-deformación en aleaciones bifásicas puede mostrar diferencias significativas respecto a los modelos conocidos para materiales monofásicos y representan un área de investigación dentro de la temática de los compuestos “in situ” [26–29, 52, 149–155]. Durante el laminado en frío, si la segunda fase es frágil, ésta se rompe y se redistribuye. La presencia de partículas duras provoca una deformación heterogénea en su entorno, por lo que induce una red de dislocaciones que resulta en un endurecimiento mayor. Esto puede explicar la gran contribución de dureza al agregar una mayor cantidad de Mg. Sin embargo, si la segunda fase es contigua en la microestructura, las grietas se propagan y el material falla.

Por otro lado, en las regiones interdendríticas se tiene también la fase (Cu) como parte de una microestructura eutéctica, por lo que una segunda fase dúctil se deforma junto con la matriz. Los límites de fase forman obstáculos para las dislocaciones más fuertes que los límites de grano, pero también permiten la eliminación de dislocaciones para respetar la compatibilidad de deformación entre las dos fases. Normalmente, el efecto de los obstáculos predomina. En vista de que la distancia entre éstos disminuye exponencialmente con la deformación, se provoca un endurecimiento elevado comparado con materiales monofásicos. Para analizar este fenómeno a mayor detalle, es necesario reconstruir las curvas de endurecimiento por trabajo en frío de las aleaciones dúctiles mediante ensayos de tracción a diferentes niveles de deformación en frío. Con esto se podrá expandir el estudio del endurecimiento por trabajo en frío en materiales polifásicos, considerando tanto materiales en los cuales la segunda fase es dúctil, como aquellos en los que la segunda fase es frágil (como  $\text{Cu}_2\text{Mg}$  y  $\text{Cu}_4\text{MgSn}$ ) y una combinación de ambos.

La ductilidad que adquieren después de los procesos de deformación y tratamientos térmicos algunos materiales se debe al buen endurecimiento por trabajo en frío que presentan [156]. El endurecimiento observado durante los ensayos de tracción para estas aleaciones es grande. Esto quiere decir que la resistencia que se puede alcanzar después de un proceso de laminado en frío podría superar muchas de las aleaciones de cobre utilizadas hasta este momento. Es por ello que se requiere investigar de manera más profunda el comportamiento mecánico de las aleaciones Cu-Mg-Sn trabajadas en frío.

## 5.6. Laminado

Para las composiciones con bajo contenido de Mg, al aplicar pasos de reducción pequeños (10%), se logra modificar la estructura de fundición de manera suficiente para permitir deformaciones logarítmicas equivalentes de 3, sin recocidos intermedios. Esto ya se ha logrado para aleaciones basadas en el sistema Al-Sn-Si [39] que, debido a la presencia de fases frágiles, son difíciles de laminar en frío. La composición de

la aleación y morfología de la fase  $\text{Cu}_2\text{Mg}$  juegan un papel importante en la deformabilidad del material. A pesar de que aun se tienen algunos problemas con pequeñas porosidades y microrrechupes, estos defectos se corrigen durante el laminado en frío.

El análisis de falla realizado para aquellas composiciones con 5 % de Mg revela que la microestructura juega un papel determinante en la capacidad para trabajar en frío al material. Las regiones interdendríticas conectadas resultan en una fácil propagación de las grietas, resultando en la falla después de deformaciones en frío muy pequeñas. Por lo tanto, el contenido de Mg es determinante para la deformabilidad de estas aleaciones. La fracción de volumen y la morfología de los compuestos intermetálicos  $\text{Cu}_2\text{Mg}$  y  $\text{Cu}_4\text{MgSn}$  debe ser controlada para que el resultado sea un material que tenga la suficiente ductilidad para iniciar el proceso de laminado, pero que el efecto de endurecimiento que generen sea grande. Esto se puede lograr teniendo partículas pequeñas de la fase dura en una matriz dúctil [42, 77, 128]. La cantidad de Mg debe ser tal que se tenga la mayor cantidad de la fase  $\text{Cu}_2\text{Mg}$  sin que sea contigua en la microestructura si lo que se requiere es laminar en frío estas aleaciones en su estado de colada.

## 5.7. Tratamiento Térmico de Homogeneizado

Las aleaciones Cu-Mg-Sn estudiadas son lo suficientemente estables (termodinámicamente) como para ser utilizadas en procesos y aplicaciones tribológicas industriales en su estado de colada. Después del homogeneizado a 600 °C, no se observa ninguna transformación de fase. Arriba de esta temperatura es probable que se empiece a oxidar la muestra debido a que probablemente parte del material se transforma en fase líquida. Es por esto que los tratamientos térmicos se realizaron a esta temperatura.

Este tratamiento térmico puede ayudar a mejorar la ductilidad y la resistencia de aleaciones de Cu en su estado de colada mediante la reducción de los gradientes de composición generados por la solidificación fuera de equilibrio [80]. Por esto, el homogeneizado se vuelve más importante en aquellas aleaciones que presentan un gran rango de solidificación. A pesar de que se tienen dendritas con núcleos de diferente composición en fundiciones de latón, bronce y aleaciones Cu-Be, el procesamiento mecánico posterior ayuda a igualar la composición y reducir estos gradientes de composición mediante activación mecánica. Además, después del laminado en frío es necesario aplicar un tratamiento térmico de recocido para recuperar la ductilidad, lo que resulta en una contribución térmica para igualar la composición en el material deformado. Por último, el proceso de desgaste también ayuda a igualar la composición en la zona de contacto mediante una eficiente mezcla mecánica, por lo que realizar tratamientos térmicos de homogeneizado puede resultar innecesario.

## 5.8. Ensayos de Desgaste

Los resultados obtenidos en los ensayos de desgaste son en su mayor parte cualitativos. Por la observación (macro y microscópica) de las muestras y en comparación con aleaciones tribológicas comerciales, el comportamiento tribológico de las cuatro aleaciones estudiadas resulta satisfactorio. Es decir, el desgaste

que se observó en las muestras (para condiciones equivalentes) resultó ser menor que para lo que se ha observado en otros materiales como Al, Al-Sn, Al-Sn-Si, Cu-Pb y Fe [5, 6].

Con los resultados obtenidos se puede asegurar que estas aleaciones tienen un comportamiento tribológico en contacto con acero aceptable. Además de esto, los ensayos tribológicos se realizaron únicamente para el material en estado de colada. Seguramente, después de aplicar el proceso de laminado en frío y un tratamiento térmico de recocido posterior, el material tendrá un menor desgaste. Esto se ha visto en las aleaciones Al-Sn [2, 5-7], donde debido al refinamiento de grano obtenido después del proceso de deformación y una recristalización completa debida al tratamiento de recocido, el desgaste observado disminuye considerablemente.

## Capítulo 6

---

# Conclusiones

---

Este trabajo de investigación es una parte importante en el desarrollo de nuevas aleaciones tribológicas. Desde el punto de vista de innovación tecnológica en la industria metal mecánica convencional, lo cual representa gran parte de la industria automotriz mexicana, se desarrolló la técnica de fundición y se demostró que las composiciones se pueden controlar con una precisión adecuada. También se demostró que algunas de estas aleaciones se pueden deformar en frío sin tratamientos térmicos de homogeneizado y que el endurecimiento por trabajo en frío resulta en resistencias mecánicas superiores a las que se obtienen en las aleaciones Cu-Pb y Cu-Be [80].

Particularmente este trabajo permitió llegar a las siguientes conclusiones:

- Se desarrolló un proceso de fundición para la obtención de planchones delgados de aleaciones Cu-Mg-Sn a partir de una técnica convencional, con el cuál se obtienen composiciones controladas y una buena repetibilidad en las microestructuras resultantes.
- Se determinó que el uso de grafito en polvo para cubrir el Mg y el baño líquido son altamente efectivos para evitar la oxidación del Mg y poder controlar la composición.
- Se analizaron las microestructuras obtenidas y se determinó que son dendríticas, típicas de fundiciones de Cu. Las dendritas son de la fase  $\alpha$ -Cu y en las regiones interdendríticas el compuesto intermetálico  $\text{Cu}_2\text{Mg}$ .
- Se detectó la presencia de la fase ternaria  $\text{Cu}_4\text{MgSn}$  únicamente para la composición Cu-1Mg-5Sn utilizando técnicas de difracción de rayos-X.
- Se comprobó mediante tratamientos térmicos de homogeneizado a  $600^\circ\text{C}$  y en atmósfera oxidante que la estructura de fundición se puede modificar sin que haya pérdidas excesivas de Mg por oxidación.
- Se determinó que la contribución al endurecimiento de la aleación es prácticamente 4 veces mayor para el caso de Mg que para el Sn.

- Las aleaciones con bajo contenido (1% en peso) de Mg se laminaron en frío en su estado de colada hasta deformaciones equivalentes de 3. Las aleaciones con alto contenido (5% en peso) de Mg fallaron durante el laminado en frío debido a regiones contiguas de la fase frágil  $\text{Cu}_2\text{Mg}$ . La morfología y distribución de esta fase son determinantes en la ductilidad de estas aleaciones. Por lo tanto, se determinó que la distribución y la cantidad de la fase  $\text{Cu}_2\text{Mg}$  es responsable de la falla debido a la propagación de las grietas a través de las regiones interdendríticas.
- Se realizaron los cálculos termodinámicos para obtener diferentes secciones del diagrama de fases ternario. Se consideró la fase ternaria  $\text{Cu}_4\text{MgSn}$  como estequiométrica y se agregó de manera satisfactoria a los cálculos.
- Se comprobó que el Mg ayuda a mejorar las propiedades tribológicas de la aleación, disminuye el desgaste y ayuda a la formación de una tribocapa en la zona de contacto.
- Se determinó de manera cualitativa que la compatibilidad tribológica de estas aleaciones en su estado de colada y en contacto con acero es suficiente para aplicaciones tribológicas en donde el material esté sometido a esfuerzos de compresión.

El continuar estudiando este sistema servirá para poder caracterizar las fases ternarias que se forman y, en un futuro, tener un diagrama de fases ternario más preciso y completo. Es necesario investigar el efecto del proceso de laminado y recocido para obtener las propiedades requeridas para las aplicaciones tribológicas deseadas en los cojinetes de deslizamiento. Este trabajo demuestra que estas aleaciones se pueden fabricar mediante procesos de fundición convencionales, lo cual permite producir material en grandes cantidades, y que se puede utilizar como material funcional para aplicaciones tribológicas.

## Capítulo 7

---

# Comentarios Finales y Sugerencias para trabajo futuro

---

Principalmente se generaron los conocimientos detallados con respecto al proceso de fundición y la solidificación de una serie de aleaciones sobre las cuales existe poca información en la literatura científica abierta. Se estudió la metalurgia física de 4 composiciones del sistema ternario Cu-Mg-Sn. También se demostró que las aleaciones con bajo contenido de Mg se pueden trabajar en frío para formar láminas delgadas. Por último, se verificó de manera cualitativa que el comportamiento tribológico de estas aleaciones es similar al de las aleaciones utilizadas comercialmente, por lo que parecen prometedoras para eventualmente ser utilizadas de manera industrial.

La solidificación fuera de equilibrio y la falta de disponibilidad del diagrama ternario completo implica que los diagramas de fases presentes en la literatura no son suficientes para un análisis completo de las aleaciones estudiadas en este proyecto. Por lo tanto, es necesario realizar el análisis de las curvas de enfriamiento, calorimetría diferencial de barrido y simulaciones teóricas de la solidificación, tomando en cuenta que las bases de datos para estas aleaciones no están del todo completas.

Este trabajo es solo una parte inicial del proyecto, el cual a largo plazo contribuirá a través del desarrollo de aleaciones con mejores propiedades mecánicas y tribológicas. Esto permitirá eliminar el plomo en algunos componentes de motores de combustión interna, disminuyendo también las pérdidas por fricción en el mismo, reduciendo el peso y aumentando la eficiencia en el consumo de combustible [2].

Las pruebas realizadas indican que la técnica de fundición convencional es factible para producir estas aleaciones. El material se puede producir con composiciones precisas y manteniendo la cantidad de impurezas relativamente bajas. Los planchones delgados obtenidos utilizando esta técnica están libres de defectos tecnológicos considerables y se pueden caracterizar utilizando las técnicas descritas. Las composiciones con bajo contenido de Mg (1%) se pueden laminar en frío hasta una deformación equivalente de

von Mises de 3 sin ningún problema. Sin embargo, para las composiciones con 5% de Mg y en el estado microestructural de colada, el laminado en frío no es posible. Por lo tanto, se deben ir complementando los resultados de este trabajo, para lo cual la descripción de la técnica de fundición será extremadamente útil. Como una parte inicial de un proyecto de investigación de un sistema ternario poco conocido, se tienen resultados confiables, reproducibles y satisfactorios. Con esto se puede pensar en seguir adelante con la investigación de estas aleaciones que parecen presentar propiedades mecánicas y tribológicas muy interesantes.

Una de las principales cuestiones que hay que determinar es el contenido de Mg adecuado para que el material permita ser deformado en frío en su estado de colada. Para esto se debe considerar el análisis de falla presentado en la sección 4.5.1. Se debe tener una cantidad y morfología de los compuestos intermetálicos  $\text{Cu}_2\text{Mg}$  y  $\text{Cu}_4\text{MgSn}$  de tal manera que no sea contigua, para que la aleación presente un mayor endurecimiento por partículas, que las grietas no se propaguen y que por ende sea posible de laminar en frío.

Variando las composiciones se puede determinar el límite superior de Mg y de Sn para poder realizar el proceso de deformación en frío y obtener láminas delgadas. También se podrían investigar otras variables como el uso de inoculantes para refinar el tamaño de grano, el uso de otros elementos aleantes para aumentar la ductilidad y modificar la velocidad de enfriamiento para reducir el tamaño de grano. Para la primera, se podría utilizar Co como refinador de grano. Para la segunda se podrían utilizar elementos como Be, el cual forma fases metaestables con el Cu que pueden ser dúctiles [80]. También se podría realizar un estudio cinético de la solidificación y de los tratamientos térmicos para controlar la cantidad y morfología de las fases presentes.

El homogeneizado a  $600^\circ\text{C}$  sería recomendable para modificar la estructura dendrítica de colada. Los tratamientos térmicos de recocido después del laminado en frío o en pasos intermedios, se deberían realizar a temperaturas menores. También se podría pensar en tratamientos térmicos de envejecimiento a bajas temperaturas. Además de esto, se podría realizar un estudio más profundo del sistema ternario, enfocándose en la evaluación crítica del sistema y la construcción del diagrama de fases ternario.

Para algunas aplicaciones tribológicas, no es necesario llegar a deformaciones tan grandes para obtener valores óptimos de resistencia y ductilidad [31]. Es por esto que un proceso de fundición seguido por laminado en frío y tratamientos térmicos de recocido relativamente breves pueden ser suficientes para obtener las propiedades mecánicas y tribológicas deseadas en los cojinetes de deslizamiento. Por lo tanto, se debe estudiar la relación entre la deformación en frío, temperaturas y tiempos de recocido y la respuesta mecánica y tribológica obtenida. Se podría optimizar la ductilidad y resistencia mediante superficies de respuesta a través de un proceso termomecánico como el que se ha descrito anteriormente [31, 37].

El análisis descrito se podría complementar con otras técnicas. Debido a que se tiene una muy pequeña cantidad de las fases en cuestión, las técnicas utilizadas en este trabajo resultan ser suficientes para la identificación de las fases obtenidas. Sin embargo, se debe considerar que utilizar microscopía electrónica

de transmisión sería de gran ayuda. La técnica de difracción de electrones podría ser suficiente para determinar con facilidad las fases observadas en las microestructuras. Por lo tanto, para trabajos futuros, se recomienda realizar un análisis mediante microscopía electrónica de transmisión, tomando en cuenta la complejidad de la preparación de muestras sobre todo cuando se intenta analizar una fase que se encuentra en pequeñas cantidades.

---

# Bibliografía

---

- [1] William A. Glaeser. *Materials for Tribology*. Elsevier, 1992.
- [2] A.E. Bravo, H.A. Durán, V.H. Jacobo, A. Ortiz, and R. Schouwenaars. Towards new formulations for journal bearing alloys. *Wear*, 302:1528–1535, 2013.
- [3] Modern Tribology Handbook. Volume Two: Materials Coatings and Industrial Applications. Editor B.Bhushan, 2001. ISBN 0-8493-8403-6.
- [4] R. Schouwenaars. Análisis de la deformación plástica durante el desgaste de cojinetes de deslizamiento. *Tesis de Doctorado*, 2004.
- [5] C.G. Figueroa Alcántara. Caracterización de la compatibilidad tribológica en aleaciones dúctiles mediante un ensayo de tribometría coaxial. *Tesis de Maestría*, 2011.
- [6] C. G. Figueroa, I. Ortega, V.H. Jacobo, A. Ortiz, A.E. Bravo, and R. Schouwenaars. Microstructures of tribologically modified surface layers in two-phase alloys. *Materials Science and Engineering*, 63:012018, 2014.
- [7] C.G. Figueroa, V.H. Jacobo, A. Ortiz, and R. Schouwenaars. Critical analysis of a coaxial configuration for the characterization of adhesive wear and its application to Al and Al–Sn alloys. *Tribology Letters*, 59(1), 2015.
- [8] G.W. Stachowiak and A.W. Batchelor. *Engineering Tribology*. Butterworth-Heinemann, 2 edition, 2000.
- [9] American Society of Mechanical Engineers. *Strategy for Energy Conservation Through Tribology*, 2nd edition, 1981.
- [10] K. Miyoshi. Solid lubrication fundamentals and applications, introduction and background, 1998.
- [11] D. Martínez, A.E. Bravo, V.H. Jacobo, A. Ortiz, and R. Schouwenaars. Recrystallisation of cold rolled CuMgSn alloys produced from thin cast slabs. *PRICM: 8 Pacific Rim International Congress on Advanced Materials and Processing (ed F. Marquis)*, pages 2607–2614, 2013.

- [12] United States Environmental Protection Agency. Protect your family from lead in your home. EPA747-K-99-001, 2001.
- [13] K.J. Lee J.S. Park, C.W. Park. Implication of peritectic composition in historical high-tin bronze metallurgy. *Materials Characterization*, 2009.
- [14] J. Pelleg and J. Baram. Bronze arrowheads containing magnesium from the 5th-century. *Journal of Metals*, 33(9):A42–A42, 1981.
- [15] J. Pelleg, J. Baram, and E. Oren. An investigation of bronze artifacts from the north sinai coast and the Nile delta region. *Metallography*, 12(4):313–324, 1979.
- [16] J. Pelleg, J. Baram, and E.D. Oren. Analysis of bronze arrowheads of the saite period from the Nile delta region. *Metallography*, 16(1):81–98, 1983.
- [17] L. Fuentes-Pacheco and M. Campos. Lead-free copper-base alloys for friction components: sinterability and recrystallization. *International Journal of Powder Metallurgy*, 48:29–39, 2012.
- [18] ASM Handbook. Volume 18: Friction, lubrication and wear technology. ASM International, 1992.
- [19] E. Rabinowicz. Determination of compatibility through static friction tests. *ASLE Trans*, 1971.
- [20] K. Sakai, K. Zushi, M. Sugita, and H. Ishikawa. Development of lead-free-copper-based alloy for three layers bearings under higher load engines. *SAE Paper*, 2004-01-1600, 2004.
- [21] ASM Handbook. Volume 3: Alloy phase diagrams. ASM International, 1992.
- [22] S. Fürtauer, D. Li, D. Cupid, and H. Flandorfer. The Cu-Sn phase diagram, part I: New experimental results. *Intermetallics*, 34:142–147, 2013.
- [23] D. Li, P. Franke, S. Fürtauer, D. Cupid, and H. Flandorfer. The Cu-Sn phase diagram, part II: New thermodynamic assessment. *Intermetallics*, 34:148–158, 2013.
- [24] R. Schouwenaars, V. H. Jacobo, S. Cerrud, and A. Ortiz. Tribolayer formation as a functionally self-grading process in soft anti-friction alloys. *Materials Science Forum*, 492-493:531–538, 2005.
- [25] J.A. Torres. Optimización del proceso termomecánico de la aleación SAE783 para cojinetes de deslizamiento. *Tesis de Licenciatura*, 2006.
- [26] O. Hernández and G. Gonzalez. Microstructural and mechanical behavior of highly deformed Al-Sn alloys. *Materials Characterization*, 2007.
- [27] O. Hernández. Caracterización microestructural y mecánica de aleaciones aluminio-estaño. *Tesis de Maestría*, 2006.
- [28] K. Xu, A.M. Russell, L.S. Chumbley, and F.C. Laabs. A deformation processed Al-20% Sn in-situ composite. *Scripta Materialia*, 44:935–940, 2001.

- [29] K. Xu and A.M. Russell. Texture–strength relationships in a deformation processed Al–Sn metal–metal composite. *Materials Science and Engineering*, A 373(1):99–106, 2004.
- [30] R. Schouwenaars, V.H. Jacobo, and A. Ortiz. Quantitative comparison of the microstructural quality of two classes of commercial soft triboalloys. *Materials Characterization*, 59(3):312–320, 2008.
- [31] H.A. Durán. Superficie de respuesta para el proceso termomecánico de la aleación SAE783. *Tesis de Maestría*, 2007.
- [32] R. Schouwenaars, H.A. Cortéz, V.H. Jacobo, and A. Ortiz. Polynomial vs. mechanism-based response surface analysis of the thermomechanical treatment of Al–Sn alloys. In *Memorias del congreso ICNPS en Henan, China*, 2007.
- [33] R. Schouwenaars, V.H. Jacobo, and A. Ortiz. Microstructural aspects of wear in soft tribological alloys. *Wear*, 263(1-6):727–735, September 2007.
- [34] R. Schouwenaars, J.A. Torres, V.H. Jacobo, and A. Ortiz. Tailoring the mechanical properties of Al–Sn–alloys for tribological applications. *Materials Science Forum*, 539-543:317–322, 2007.
- [35] R. Schouwenaars, V.H. Jacobo, S.M. Cerrud, and A. Ortiz. Tribolayer formation as a functionally self-grading process in soft anti-friction alloys. *Materials Science Forum*, 492-493:531–538, 2005.
- [36] R. Schouwenaars, V.H. Jacobo, S.M. Cerrud, and A. Ortiz. The obtention of homogeneous microstructures in Al–Sn–based tribological alloys. *Materials Science Forum*, 426-432:387–392, 2003.
- [37] R. Schouwenaars, H.A. Durán, V.H. Jacobo, and A. Ortiz. Polynomial vs. mechanism-based response surface analysis of the thermomechanical treatment of Al–Sn alloys. *Advanced Materials Research*, 89-91, 2010.
- [38] S.M. Cerrud, R. Schouwenaars, E.I. Ramirez, and A. Ortiz. Particle evolution and grain growth during annealing of a complex multiphase Al–Sn triboalloy. *Materials Science Forum*, 467-470:963–968, 2004.
- [39] R. Schouwenaars, S. Cerrud, V.H. Jacobo, and A. Ortiz. Análisis de las causas de fragilidad en lingotes de aleaciones Al-19%Sn-1%Cu y Al-12%Sn-3%Si. *Proc. Noveno Congreso Anual de la Sociedad Mexicana de Ingeniería Mecánica*, 2003. Veracruz, Ver, Mxico.
- [40] A. Bravo, R. Schouwenaars, V.H. Jacobo, and A. Ortiz. Microstructure, properties and annealing behavior of an arprocessed Al-20%Sn alloy. *Advanced Materials Research*, 89-91:59–64, 2010.
- [41] R. Andresen, A. Bravo, M.A. Ramírez, H.A. Durán, A. Ortiz, and R. Schouwenaars. Formación de una capa tribológica en la aleación SAE-783. *Revista de la Sociedad Mexicana de Ingeniería Mecánica*, 3(3):85–90, 2009. Septiembre.
- [42] G. E. Dieter. *Mechanical Metallurgy*. McGraw-Hill, USA, third edition, 1986.

- [43] W.D. Callister Jr. *Fundamentals of Materials Science and Engineering*. John Wiley & Sons, Inc., USA, fifth edition, 2001.
- [44] R. E. Smallman and R.J. Bishop. *Modern Physical Metallurgy and Materials Engineering, Science, process & applications*. Butterworth-Heinemann, sixth edition, 1999.
- [45] W. F. Hosford and R. M. Caddell. *Metal Forming, Mechanics and Metallurgy*. Prentice-Hall, USA, 1983.
- [46] Terence F. J. Quinn. *Physical analysis for tribology*. Cambridge University Press, 1991.
- [47] A. Kapoor, F.J. Franklin, S.K. Wong, and M. Ishida. Surface roughness and plastic flow in rail wheel contact. *Wear*, 2002.
- [48] A. Kapoor and F.J. Franklin. Tribological layers and the wear of ductile materials. *Wear*, 2000.
- [49] G.R. Kingsbury. *Friction and Wear of Sliding Bearing Materials*, volume Metals Handbook 18. ASM International, 10th edition edition, 1992.
- [50] G.C. Pratt. Materials for plain bearings. *International Metallurgical Reviews*, 1973.
- [51] K. Holmes. *Solid Materials in Engine Tribology*. Elsevier Sci. Publ., 1993.
- [52] A.E. Bravo. Caracterización de una aleación Al-Sn producida por colaminado acumulado. *Tesis de Maestría*, 2008.
- [53] R.C. Andresen Eguiluz. Análisis de la tribocapa de la aleación sae 783 ensayada en un tribómetro coaxial. *Tesis de Maestría*, 2010.
- [54] A. Inoue. Amorphous, nanoquasicrystalline and nanocrystalline alloys in Al-based systems. *Progress in Materials Science*, 43:365–520, 1998.
- [55] A. Inoue. Stabilization of metallic supercooled liquid and bulk amorphous alloys. *Acta materialia*, 48(1):279–306, 2000.
- [56] C. A Schuh, T.C. Hufnagel, and U. Ramamurty. Mechanical behavior of amorphous alloys. *Acta Materialia*, 55(12):4067–4109, 2007.
- [57] A. Inoue and W. Zhang. Formation, thermal stability and mechanical properties of Cu-Zr-Al bulk glassy alloys. *Materials transactions-JIM*, 43(11):2921–2925, 2002.
- [58] P.H. Tsai, I.S. Lee, S.R. Jian, and J.S.C. Jang. Mechanical properties and thermal stability of a cu-based bulk metallic glass microalloyed with silicon. *Journal of the Chinese Institute of Engineers*, 34(7):917–923, 2011.
- [59] Z. Bangwei, X. Haowen, and L. Shuzhi. Amorphous forming ability in the ternary Cu-Sn-P system by mechanical alloying. *Journal of Materials Processing Technology*, 89-90:378–384, 1999.

- [60] J.A. Somoza, L.J. Gallego, C. Rey, S. Rozenberg, B. Arcondo, H. Sirkin, R.H. de Tandler, J. A. Kovacs, and J. A. Alonso. An experimental and theoretical study of the glass-forming region of the Mg-Cu-Sn system. *Journal of Materials Science*, 30:40–46, 1995.
- [61] H. Sirkin, N. Mingolo, E. Nassif, and B. Arcondo. Increase of the glass-forming composition range of Mg-based binary alloys by addition of tin. *Journal of non-crystalline solids*, 93(2):323–330, 1987.
- [62] Z. Bian, J. Ahmad, W. Zhang, and A. Inoue. In-situ formed  $(\text{Cu}_{0.6}\text{Zr}_{0.25}\text{Ti}_{0.15})_{93}\text{Nb}_7$  bulk metallic glass composites. *Materials Transactions*, 45(7):2346–2350, 2004.
- [63] J. Das, M.B. Tang, K.B. Kim, R. Theissmann, F. Baier, W.H. Wang, and J. Eckert. “work-hardenable” ductile bulk metallic glass. *Physical review letters*, 94(20):205501, 2005.
- [64] T. Schubert, B. Trindade, T. Weissgärber, and B. Kieback. Interfacial design of Cu-based composites prepared by powder metallurgy for heat sink applications. *Materials Science and Engineering: A*, 475(1):39–44, 2008.
- [65] U.S. Environmental Protection Agency. *Characterization of Cover Gas and Byproduct Emissions from Secondary Magnesium Ingot Casting*.
- [66] G.J. LeBrasse and V. Gallatin. Copper-lead alloy powder, sintering, diffusion bonding to the backing, 1977. US Patent 4,002,472.
- [67] Lamifil. Catenary wires. *07080-09/2008-2*, 2008.
- [68] K.I. Nishikawa, S. Semboshi, and T.J. Konno. Transmission electron microscopy observations on Cu-Mg alloy systems. *Diffusion and Defect Data Pt. B: Solid State Phenomena*, 127:103–108, 2007.
- [69] K. Hiromitsu, K. Kazuma, H. Seigi, and I. Hiroyoshi. 0157167 a1. *U.S. Patent*, 2006.
- [70] J. Saleh. Processing copper-magnesium alloys and improved copper alloy wire. *U.S. Patent*, A1(0238086), 2004.
- [71] Railway applications - fixed installations - electric traction - copper and copper alloy grooved contact wires, 2001.
- [72] J.C. Park, K.H. Han, S.K. Kim, Y.J. Yoon, D.K. Kim, and E.S. Joo. No. ep 0772882. *European Patent*, 1997.
- [73] K. Maki, Y. Ito, H. Matsunaga, and H. Mori. Solid-solution copper alloys with high strength and high electrical conductivity. *Scripta Materialia*, 68:777–780, 2013.
- [74] S. Ganesan and M.G. Pecht. *Lead-free electronics*. John Wiley & Sons, 2006.
- [75] K. Lu. The future of metals. *Science*, 328(5976):319–320, 2010.
- [76] D.C. Montgomery. *Design and Analysis of Experiments*. John Wiley & Sons, 2003.

- [77] D. A. Porter and K. E. Easterling. *Phase Transformations in Metals and Alloys*. CRC Press, 1992.
- [78] N. Saunders and A.P. Miodownik. *CALPHAD (Calculation of Phase Diagrams): A Comprehensive Guide*. Pergamon Materials Series. Elsevier Science, 1998.
- [79] D.R. Gaskell. *Introduction to the Thermodynamics of Materials*. Introduction to the Thermodynamics of Materials. Taylor & Francis, fifth edition edition, 2003.
- [80] J.R. Davis. *ASM Speciality handbook: Copper and Copper alloys*. American Society for Metals, 1995.
- [81] ASM Handbook. Volume 9: Metallography and microstructures. ASM International, 1985.
- [82] K Rhadhakrishna, S Seshan, and MR Seshadri. Dendrite arm spacing in aluminium alloy castings. *AFS Transactions*, 88:695–702, 1980.
- [83] M.S. Kabir, E.A. Ashrafi, T.I. Minhaj, and M.M. Islam. Effect of foundry variables on the casting quality of as-cast lm25 aluminium alloy. *International Journal of Engineering and Advanced Technology (IJEAT)*, 3(6):115120, 2014.
- [84] ASM Handbook. Volume 15: Casting. ASM International, 2008.
- [85] R. Monroe. *Porosity in Castings*. Steel Founders’ Society of America, Crystal Lake, Illinois.
- [86] J.A. Dantzig and M. Rappaz. *Solidification*. Engineering sciences. EFPL Press, 2009.
- [87] H.L. Lukas, S.G. Fries, and B. Sundman. *Computational thermodynamics: the CALPHAD method*. Cambridge University Press, 2007.
- [88] Y.A. Chang, S. Chen, F. Zhang, X. Yan, F. Xie, R. Schmid-Fetzer, and W.A. Oates. Phase diagram calculation: past, present and future. *Progress in Materials Science*, 49(3):313–345, 2004.
- [89] J. A. Dantzig. Pdtool:interactive computation of binary phase diagrams.
- [90] A.M.A. Mohamed, A.M. Samuel, F.H. Samuel, and H.W. Doty. Influence of additives on the microstructure and tensile properties of near-eutectic Al-10.8%Si cast alloy. *Materials and Design*, 2009.
- [91] C.A. Coughanowr, I. Ansara, R. Luoma, M. Hamalainen, and H.L. Lukas. Assessment of the Cu-Mg system. *Zeitschrift für Metallkunde*, 82(7):574–581, 1991.
- [92] H. Feufe and F. Sommer. Thermodynamic investigations of binary liquid and solid Cu-Mg and Mg-Ni alloys and ternary liquid Cu-Mg-Ni alloys. *Journal of Alloys and Compounds*, 224:42–54, 1995.
- [93] P. Liang, H.J. Seifert, H.L. Lukas, G. Ghosh, G. Effenberg, and F. Aldinger. Thermodynamic modelling of the Cu-Mg-Zn ternary system. *Calphad*, 22(4):527–544, 1998.

- [94] S. Gorsse and G.J. Shiflet. A thermodynamic assessment of the Cu-Mg-Ni ternary system. *Calphad*, 1:63–83, 2002.
- [95] R.P. Godbole, S.A. Jha, M. Milanarun, and A.K. Mishra. Thermodynamics of liquid Cu–Mg alloys. *Journal of Alloys and Compounds*, 363:182–188, 2004.
- [96] W. Xiong, Y. Du, W. Zhang, W. Sun, X. Lu, and F. Pan. Thermodynamic reassessment of the Cu–Mg–Ni system with brief comments on the thermodynamic modeling of the sub-systems. *Calphad*, 32(4):675–685, 2008.
- [97] M. Mezbahul-Islam, A.O. Mostafa, and M. Medraj. Essential magnesium alloys binary phase diagrams and their thermochemical data. *Journal of Materials*, 2014, 2014.
- [98] K. Hiromitsu, K. Kazuma, H. Seigi, and I. Hiroyoshi. Copper alloy conductor, and trolley wire and cable using same, and copper alloy conductor fabrication method. *US Patent*, 2006.
- [99] G.A. Stone and S.M. Howard. Boron-copper-magnesium-tin alloy and method for making same, 2000.
- [100] N. Saunders and A.P. Miodownik. The Cu-Sn (Copper-Tin) system. *Bulletin of Alloy Phase Diagrams*, 11(3), 1990.
- [101] T.B Massalski, H. Okamoto, P.R. Subramanian, L. Kacprzak, et al. *Binary alloy phase diagrams*. ASM international, 1990.
- [102] K.W. Moon, W.J. Boettinger, U.R. Kattner, F.S. Biancaniello, and C.A. Handwerker. Experimental and thermodynamic assessment of Sn-Ag-Cu solder alloys. *Journal of electronic materials*, 29(10):1122–1136, 2000.
- [103] C. Schmetterer, H. Flandorfer, C. Luef, A. Kodentsov, and H. Ipser. Cu-Ni-Sn: A key system for lead-free soldering. *Journal of Electronic Materials*, 38(1):10–24, 2009.
- [104] H. Flandorfer, U. Saeed, C. Luef, A. Sabbar, and H. Ipser. Interfaces in lead-free solder alloys: Enthalpy of formation of binary Ag–Sn, Cu–Sn and Ni–Sn intermetallic compounds. *Thermochimica acta*, 459(1):34–39, 2007.
- [105] A. Kroupa, A.T. Dinsdale, A. Watson, J. Vrestal, J. Vízdal, and A. Zemanova. The development of the COST 531 lead-free solders thermodynamic database. *JOM*, 59(7):20–25, 2007.
- [106] H. Okamoto and T.B. Massalski. Guidelines for binary phase diagram assessment. *Journal of phase equilibria*, 14(3):316–335, 1993.
- [107] X.J. Liu, C.P. Wang, I. Ohnuma, R. Kainuma, and K. Ishida. Experimental investigation and thermodynamic calculation of the phase equilibria in the Cu-Sn and Cu-Sn-Mn systems. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 35A:1641–1654, Junio 2004.

- [108] F. Kohler, T. Campanella, S. Nakanishi, and M. Rappaz. Application of single pan thermal analysis to Cu-Sn peritectic alloys. *Acta Materialia*, 56:1519–1528, 2008.
- [109] F. Kohler, L. Germond, J.D. Wagniere, and M. Rappaz. Peritectic solidification of Cu-Sn alloys: Microstructural competition at low speed. *Acta Materialia*, 2009.
- [110] V.H. Jacobo A. Bravo, R. Schouwenaars and A. Ortiz. Non-equilibrium solidification in Cu-Mg-Sn alloys for tribological applications. *Materials Science Forum*, 2010.
- [111] E. Ma, H.W. Sheng, J.H. He, and P.J. Schilling. Solid-state alloying in nanostructured binary systems with positive heat of mixing. *Materials Science and Engineering: A*, 286(1):48–57, 2000.
- [112] F.R. Elsayed, T.T. Sasaki, C.L. Mendis, T. Ohkubo, and K. Hono. Compositional optimization of Mg-Sn-Al alloys for higher age hardening response. *Materials Science and Engineering: A*, 566:22–29, 2013.
- [113] M.A. Gibson, X. Fang, C.J. Bettles, and C.R. Hutchinson. The effect of precipitate state on the creep resistance of Mg-Sn alloys. *Scripta Materialia*, 63(8):899–902, 2010.
- [114] Z. Yang, J.P. Li, J.X. Zhang, G.W. Lorimer, and J. Robson. Review on research and development of magnesium alloys. *Acta Metallurgica Sinica (English Letters)*, 21(5):313–328, 2008.
- [115] F.G. Meng, J. Wang, L.B. Liu, and Z.P. Jin. Thermodynamic modeling of the Mg-Sn-Zn ternary system. *Journal of Alloys and Compounds*, 508(2):570–581, 2010.
- [116] P. Ghosh, M. Mezbahul-Islam, and M. Medraj. Critical assessment and thermodynamic modeling of Mg-Zn, Mg-Sn, Sn-Zn and Mg-Sn-Zn systems. *Calphad*, 36:28–43, 2012.
- [117] L. Rokhlin and E. Lysova. Selected systems from Al-Si-Li to Ni-Si-Ti. *Landolt-Börnstein Group IV Physical Chemistry*, pages 238–247, 2006.
- [118] K. Maki and Y. Ito. Copper alloy with high strength and high electrical conductivity, 2012. US Patent App. 13/522,530.
- [119] E.I. Gladyshevskii, P.I. Kripyakevich, and M.Y. Teslyuk. The crystal structure of the Cu<sub>4</sub>MgSn ternary phase. *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, 85(1):81–84, 1952.
- [120] E.I. Gladyshevskii and P.I. Kripyakovich. Position of the copper and magnesium atoms in the structure of CuMgSn. In *Doklady Akad. Nauk. SSSR*, volume 102, pages 743–746, 1955.
- [121] K. Osamura, S. Takamuku, and Y. Murakami. Structure and behaviour of precipitates in a Cu-Sn-Mg ternary alloy. *Zeitschrift für Metallkunde*, 67(7):467–472, 1976.
- [122] Kozo Osamura and Yotaro Murakami. Crystal structures of CuSnMg and Cu<sub>4</sub>SnMg ternary compounds. *Journal of the Less Common Metals*, 60(2):311–313, 1978.

- [123] GV Raynor. Equilibrium relationships in ternary alloys. *Philosophical Magazine*, 39(290):218–229, 1948.
- [124] Y.A. Chang, J.P. Neumann, A. Mikula, and D. Goldberg. Inca monograph series 6 phase diagrams and thermodynamic properties of ternary copper–metal system. *NSRD, Washington*, 1979.
- [125] E.E. Vicente, S. Bermudez, A. Esteban, R. Tendler, B. Arcondo, and H. Sirkin. Invariant three-and four-phase equilibria in the magnesium-rich corner of the Mg-Cu-Sn ternary system. *Journal of materials science*, 26(5):1327–1332, 1991.
- [126] E.E. Vicente, S. Bermúdez, R.H. de Tendler, B. Arcondo, and H. Sirkin. The  $\text{Cu}_2\text{Mg}$ - $\text{CuMg}_2$ - $\text{Mg}_2\text{Sn}$  ternary eutectic. *Journal of Materials Science Letters*, 15:1690–1696, 1996.
- [127] E.E. Vicente, S. Bermudez, R. Tendler, B. Arcondo, and H. Sirkin. The Mg- $\text{Mg}_2\text{Cu}$ - $\text{Mg}_2\text{Sn}$  ternary eutectic. *Journal of materials science letters*, 11(8):523–524, 1992.
- [128] Physical metallurgy, 1996.
- [129] S. Guo, C. Ng, J. Lu, and C.T. Liu. Effect of valence electron concentration on stability of fcc or bcc phase in high entropy alloys. *Journal of applied physics*, 109(10):103505, 2011.
- [130] A Kellou, T. Grosdidier, C. Coddet, and H. Aourag. Theoretical study of structural, electronic, and thermal properties of  $\text{Cr}_2(\text{Zr}, \text{Nb})$  laves alloys. *Acta materialia*, 53(5):1459–1466, 2005.
- [131] J. Miettinen and G. Vassilev. Thermodynamic description of the Cu-Mg-Sn system at the Cu-Mg side. *Journal*, 2011.
- [132] J. Miettinen and G. Vassilev. Thermodynamic re-optimization of the Cu-Mg-Sn system at the Cu-Mg side. *Journal of Mining and Metallurgy B: Metallurgy*, 48(1):53–62, 2012.
- [133] Modern Tribology Handbook. Volume One: Principles of Tribology. Editor B.Bhushan, 2001. ISBN 0-8493-8403-6.
- [134] H.E. Friedrich and B.L. Mordike, editors. *Magnesium Technology: Metallurgy, Design Data, Applications*. Springer, 2006.
- [135] ASTM Standard E 8M-00. *Standard test methods for tension testing of metallic materials (Metric)*. ASTM International, West Conshohocken, PA.
- [136] R. Schouwenaars, J.A. Torres, V.H. Jacobo, and A. Ortiz. Tailoring the mechanical properties of Al-Sn alloys for tribological applications. *Materials Science Forum*, 539-543:317–322, 2007.
- [137] Thermo-Calc Software. Ssol5 sgte solution database version 5.0.
- [138] V. Stolyarov, L. Sh. Shuster, M. Sh. Migranov, R. Z. Valiev, and Y. T. Zhu. Reduction of friction coefficient of ultrafine-grained CP titanium. *Materials Science and Engineering A*, 371(1-2):313–317, 2004.

- [139] R.C. Andresen. Modelado y Simulación de los procesos de colaminado y laminado en mathematica. *Tesis de Licenciatura*, 2007.
- [140] J.G. Lara Paredes. Rediseño de un tribómetro coaxial. *Tesis de Licenciatura*, 2013.
- [141] M. Rappaz, F. Kohler, J. Vallotton, A.B. Phillion, and M. Stampanoni. Connectivity of phases and growth mechanisms in peritectic alloys solidified at low speed: an X-ray tomography study of Cu-Sn. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 41A:563–567, 2010.
- [142] K. Osamura and Y. Murakami. Crystal structures of CuSnMg and Cu<sub>4</sub>SnMg ternary compounds. *Journal of the Less-Common Metals*, 1978.
- [143] A. E. Bravo Bénard, D. Martínez Hernández, J. G. González Reyes, A. Ortiz Prado, and R. Schouwenars. Synthesis, Characterization and Cold Workability of Cast Copper-Magnesium-Tin Alloys. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 45:555–562, February 2014.
- [144] Volume 4: Heat treating. ASM International, 1991.
- [145] A. Colin. Modelado del efecto de la viscoplasticidad en un ensayo de tribometría coaxial. *Tesis de Licenciatura*, 2013.
- [146] C. Barrico, M. Palumbo, M. Satta, and G. Cacciamani. Thermodynamics of glass formation in Cu-based alloys. *Adv.Mater.Sci.*, 18:30–36, 2008.
- [147] T. Shao, X. Cao, E. Fleury, D.H. Kim, M. Hua, and D. Se. Tribological behavior of plasma sprayed Al-Cu-Fe + Sn quasicrystalline composite coatings. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 334-335:466–470, 2004.
- [148] Y.D. Huang, W.Y. Yang, and Z.Q. Sun. Improvement of room temperature tensile properties for Fe<sub>3</sub>Al-based alloys by thermomechanical and annealing processes. *Materials Science and Engineering*, A 263:75–84, 1999.
- [149] G. Frommeyer and G. Wassermann. Microstructure and anomalous mechanical properties of in-situ produced silver-copper composite wires. *Acta Metallurgica*, 23:1353–1360, 1975.
- [150] L.M. Brown and D.R. Clarke. The work hardening of fibrous composites with particular reference to the copper-tungsten system. *Acta Metallurgica*, 25:563–570, 1977.
- [151] P.D. Funkenbusch and T.H. Courtney. On the strength of heavily cold worked in situ composites. *Acta Metallurgica*, 32:913–922, 1985.
- [152] W.A. Spitzig, A.R. Pelton, and F.C. Laabs. Characterization of the strength and microstructure of heavily cold worked Cu-Nb composites. *Acta Metallurgica*, 35:1427–2442, 1987.
- [153] W.A. Spitzig and P.D. Crotz. A comparison of the strength and microstructure of heavily cold-worked Cu-20%Nb composites formed by different melting procedures. *Scripta metallurgica*, 21:1143–1146, 1987.

- 
- [154] J.D. Verhoeven, L.S. Chumbly, F.C. Laabs, and W.A. Spitzig. Measurement of filament spacing in deformation processed Cu-Nb alloys. *Acta metallurgica et materialia A*, 39:2825–2834, 1991.
- [155] C.L. Trybus and W.A. Spitzig. Characterization of the strength and microstructural evolution of a heavily cold rolled Cu-20% Nb composite. *Acta Metallurgica*, 37:1971–1981, 1989.
- [156] I. Gutierrez-Urrutia, M.A. Muñoz-Morris, and D.G. Morris. The effect of coarse second-phase particles and fine precipitates on microstructure refinement and mechanical properties of severely deformed Al alloy. *Materials Science and Engineering*, A394:399–410, 2005.

# Apéndice A

---

## Lista de Publicaciones

---

1. A. Bravo, R. Schouvenaars, A. Ortiz, Caracterización de una Aleación Al-Sn Producida por Colaminado Acumulado. Memorias del 14 Congreso Internacional Anual De La SOMIM, (2008) pp 692-698.
2. R. Andresen Eguiluz, A. Bravo, M.A. Ramírez, H. Durán, A. Ortiz, R. Schouvenaars, Formación de una capa tribológica en la aleación SAE-783. Memorias del XV Congreso Internacional Anual De La SOMIM, (2009) pp 683-689.
3. Andresen R., Bravo A., Ramírez M.A., Duran, H. Ortiz, A., Schouvenaars R. Formación de una capa tribológica en la aleación SAE 783. Ingeniería mecánica, tecnología y desarrollo. Vol. 3 num. 3, 2009, 85-90.
4. Bravo A., Schouvenaars R., y Ortiz, A.: Desarrollo de las Técnicas de Producción y Estudio de la Solidificación de las Aleaciones Cu-Mg-Sn para Aplicaciones Tribológicas. Ingeniería mecánica, tecnología y desarrollo. Vol. 3 num. 4, 2010, 151-161.
5. A. Bravo, R. Schouvenaars, A. Ortiz, V. H. Jacobo, Microstructure, Properties and Annealing Behavior of an ARB-Processed Al20%Sn Alloy. Advanced Materials Research Vols. 89-91 (2010) pp 59-64.
6. A. Bravo, R. Schouvenaars, V. H. Jacobo, A. Ortiz, Non-Equilibrium Solidification in Cu-Mg-Sn Alloys for Tribological Applications. Materials Science Forum Vols. 654-656 (2010) pp 1393-1396
7. R. Schouvenaars, H.A. Durán, A. Bravo, V.H. Jacobo, A. Ortiz, Probing the Constitutive Behaviour of an Al-Sn-Si Alloy by Tensile Testing and Instrumented Indentation. High Performance Structure and Materials VI (2012) pp 169-181.
8. A.E. Bravo, H.A. Durán, V.H. Jacobo, A. Ortiz, R. Schouvenaars, Towards new formulations for journal bearing alloys. Wear 302 (2013) pp 1528–1535.
9. D. Martínez, A.E. Bravo, V.H. Jacobo, A. Ortiz, R. Schouvenaars, Recrystallisation of Cold Rolled CuMgSn Alloys Produced From Thin Cast Slabs. (2013), PRICM: 8 Pacific Rim International

Congress on Advanced Materials and Processing (2013) John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, NJ, USA. doi: 10.1002/9781118792148.ch323 pp 2607-2614.

10. A. Bravo, D. Martínez, G. González, A. Ortiz, R. Schouvenaars, Synthesis, Characterization and Cold Workability of Cast Copper-Magnesium-Tin Alloys. *Metallurgical and Materials Transactions A* Volume 45A, February (2014) pp 555-562.
11. C.G. Figueroa, I. Ortega, V.H. Jacobo, A. Ortiz, A.E. Bravo, R. Schouvenaars, Microstructures of Tribologically Modified Surface Layers in Two-Phase Alloys. *Materials Science and Engineering* 63 (2014) 012018.

## Apéndice B

---

# Reflexiones teóricas de las fases Cu, Cu<sub>2</sub>Mg y Cu<sub>4</sub>MgSn

---

Tabla B.1: Reflexiones teóricas de las fases Cu, Cu<sub>2</sub>Mg y Cu<sub>4</sub>MgSn para la longitud de onda Cu-K<sub>α</sub> ( $\lambda = 1,540562$ ).

| Cu      |            |                 |                  | Cu <sub>2</sub> Mg |            |                 |                  | Cu <sub>4</sub> MgSn |            |                 |                  |
|---------|------------|-----------------|------------------|--------------------|------------|-----------------|------------------|----------------------|------------|-----------------|------------------|
| (hkl)   | 2θ         | I               | I <sub>rel</sub> | (hkl)              | 2θ         | I               | I <sub>rel</sub> | (hkl)                | 2θ         | I               | I <sub>rel</sub> |
| (1 1 1) | 43.32      | 671847.3        | 1.0000           | (1 1 1)            | 21.86      | 9707092         | 0.7141           | (1 1 1)              | 21.84      | 5262678         | 0.1890           |
| (2 0 0) | 50.45      | 302589          | 0.4504           |                    |            |                 | 0.0000           | (2 0 0)              | 25.27      | 4193573         | 0.1506           |
| (2 2 0) | 74.13      | 147625.5        | 0.2197           | (2 2 0)            | 36.07      | 975956.2        | 0.0718           | (2 2 0)              | 36.04      | 7723583         | 0.2774           |
| (3 1 1) | 89.94      | 155845.7        | 0.2320           | (3 1 1)            | 42.58      | 13592984        | 1.0000           | (3 1 1)              | 42.53      | 27840052        | 1.0000           |
| (2 2 2) | 95.15      | 44926.6         | 0.0669           | (2 2 2)            | 44.57      | 9800206         | 0.7210           | (2 2 2)              | 44.52      | 10959565        | 0.3937           |
| (4 0 0) | 116.94     | 25641.5         | 0.0382           | (4 0 0)            | 51.94      | 2890266         | 0.2126           | (4 0 0)              | 51.88      | 974308.3        | 0.0350           |
|         | <i>max</i> | <i>671847.3</i> |                  | (3 3 1)            | 57         | 1691712         | 0.1245           | (3 3 1)              | 56.94      | 941364.9        | 0.0338           |
|         |            |                 |                  |                    |            |                 | 0.0000           | (4 2 0)              | 58.56      | 1361346         | 0.0489           |
|         |            |                 |                  | (4 2 2)            | 64.86      | 274468.5        | 0.0202           | (4 2 2)              | 64.79      | 2264669         | 0.0813           |
|         |            |                 |                  | (3 3 3)            | 69.34      | 807625.7        | 0.0594           | (3 3 3)              | 69.26      | 1708633         | 0.0614           |
|         |            |                 |                  | (5 1 1)            | 69.34      | 2422504         | 0.1782           | (5 1 1)              | 69.26      | 5125290         | 0.1841           |
|         |            |                 |                  | (4 4 0)            | 76.52      | 2969115         | 0.2184           | (4 4 0)              | 76.43      | 5071239         | 0.1822           |
|         |            |                 |                  | (5 3 1)            | 80.73      | 945089.6        | 0.0695           | (5 3 1)              | 80.63      | 552257.8        | 0.0198           |
|         |            |                 |                  |                    |            |                 | 0.0000           | (6 0 0)              | 82.02      | 111272.7        | 0.0040           |
|         |            |                 |                  |                    |            |                 | 0.0000           | (4 4 2)              | 82.02      | 445080.2        | 0.0160           |
|         |            |                 |                  | (6 2 0)            | 87.63      | 93018           | 0.0068           | (6 2 0)              | 87.52      | 839332.5        | 0.0301           |
|         |            |                 |                  | (5 3 3)            | 91.75      | 940469          | 0.0692           | (5 3 3)              | 91.64      | 2072947         | 0.0745           |
|         |            |                 |                  | (6 2 2)            | 93.13      | 2272559         | 0.1672           | (6 2 2)              | 93.01      | 2604278         | 0.0935           |
|         |            |                 |                  | (4 4 4)            | 98.65      | 442264.3        | 0.0325           | (4 4 4)              | 98.52      | 125257.4        | 0.0045           |
|         |            |                 |                  | (5 5 1)            | 102.85     | 253577          | 0.0187           | (5 5 1)              | 102.7      | 155758.7        | 0.0056           |
|         |            |                 |                  | (7 1 1)            | 102.85     | 253555.5        | 0.0187           | (7 1 1)              | 102.71     | 155724          | 0.0056           |
|         |            |                 |                  |                    |            |                 | 0.0000           | (6 4 0)              | 104.11     | 272341.1        | 0.0098           |
|         |            |                 |                  | (6 4 2)            | 110.01     | 111816.7        | 0.0082           | (6 4 2)              | 109.85     | 1121102         | 0.0403           |
|         |            |                 |                  | (5 5 3)            | 114.46     | 650913.8        | 0.0479           | (5 5 3)              | 114.28     | 1494044         | 0.0537           |
|         |            |                 |                  | (7 3 1)            | 114.46     | 1301768         | 0.0958           | (7 3 1)              | 114.29     | 2988073         | 0.1073           |
|         |            |                 |                  |                    | <i>max</i> | <i>13592984</i> |                  |                      | <i>max</i> | <i>27840052</i> |                  |

## Apéndice C

---

# Archivo fuente para agregar las fases $\text{Cu}_4\text{MgSn}$ y $\text{CuMgSn}$ a los cálculos en Thermo-Calc

---

```
set-echo
```

```
go data
```

```
sw ssol5
```

```
def-sys cu mg sn
```

```
l-sy
```

```
CONSTITUENT
```

```
@@ Para quitar todas las fases que no aparecen en el sistema
```

```
@@ Cu-Mg-Sn y dejar solo aquellas que sí
```

```
rej ph * all
```

```
rest ph liq {fcc_a1 bcc_a2 hcp_a3 bct_a5 cumg2 cusn_gamma_do3}
```

```
rest ph {cu3sn cu6sn5 cu6sn5_P cu10sn3 cu41sn11 mg2sn laves_C14 laves_C15}
```

```
get
```

```
go gibbs
```

```
?
```

```
@@ Para agregar la fase ternaria  $\text{Cu}_4\text{MgSn}$ 
```

```
@@ Por alguna razón, los nombres de los componentes
```

@@ deben estar en MAYUSCULAS!

@@ Los datos termodinámicos son tomados de

ent-ph

CU4MGSN

3

0.666

0.167

0.167

CU

MG

SN

NO

Y

ENT-PAR

G(CU4MGSN,CU:MG:SN;0)

298.15

$0.666*GHSERCU+0.167*GHSERMG+0.167*GHSERSN-19600+5*T;$

6000

N

@@ Y para la fase ternaria CuMgSn

ent-ph

CUMGSN

CUMGSN\_L12

3

0.334

0.333

0.333

CU

MG

SN

NO  
Y

ENT-PAR  
G(CUMGSN,CU:MG:SN;0)  
298.15  
 $0.334*GHSERCU+0.333*GHSERMG+0.333*GHSERSN-26500+10*T;$   
6000  
N

SAVE AMENDED-CUMGSN

SET-INTER

@@ Ahora las base de datos utilizada incluye las fases  
@@ ternarias