



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES

Estudio del crecimiento acoplado en la solidificación de aleaciones ternarias base Zn coladas en moldes metálicos con forma de cuña.

TESIS

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:
MAESTRO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES

PRESENTA

IQM LUIS ANGEL DOMÍNGUEZ CONTRERAS

TUTOR PRINCIPAL

DRA. ANA LAURA RAMÍREZ LEDESMA
FACULTAD DE QUÍMICA

MIEMBROS DEL COMITÉ TUTOR

DR. JULIO ALBERTO JUÁREZ ISLAS
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES

DR. MARCO ANTONIO ÁLVAREZ PÉREZ
FACULTAD DE ODONTOLOGÍA



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

JURADO ASIGNADO

PRESIDENTE: Dr. Jesús Ángel Arenas Alatorre

PRIMER VOCAL: Dra. Ana Laura Ramírez Ledesma

SEGUNDO VOCAL: Dr. Miguel Ángel Hernández Gallegos

TERCER VOCAL: Dr. Ramiro Pérez Campos

SECRETARIO: Dr. Omar Novelo Peralta

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

Departamento de Ingeniería Metalúrgica, edificio D de la Facultad de Química, Circuito de Investigación Científica s/n, Ciudad Universitaria, Coyoacán, C.P. 04510, Ciudad de México, México.

Tutor principal:

Miembro de comité:

Dra. Ana Laura Ramírez Ledesma

Dr. Julio Alberto Juárez Islas

Miembro de comité:

Dr. Marco Antonio Álvarez Pérez

Sustentante:

IQM. Luis Ángel Domínguez Contreras

AGRADECIMIENTOS

En primer lugar, agradezco a la Universidad Nacional Autónoma de México, por brindarme los medios para formarme social, cultural y profesionalmente, de igual manera a CONACYT por la beca otorgada, asimismo al Departamento de Ingeniería Metalúrgica de Facultad de Química y al Instituto de Investigaciones en Materiales de la UNAM, donde se desarrolló el proyecto de investigación. Este proyecto (TA100222) fue financiado por el Programa de Apoyo a Proyectos de Investigación e Innovación Tecnológica (PAPIIT).

Agradezco con profundo respeto a mis asesores, la Dra. Ana Laura Ramírez Ledesma y el Dr. Julio Alberto Juárez Islas, por sus valiosas enseñanzas y darme la oportunidad de formar parte de su grupo de trabajo, también al Dr. Marco Antonio Álvarez Pérez, por ser miembro de mi comité tutor, excelente tutoría en todas y cada una de las etapas de este proyecto de investigación.

A los miembros del jurado: al Dr. Jesús Ángel Arenas Alatorre, a la Dra. Ana Laura Ramírez Ledesma, al Dr. Miguel Ángel Hernández Gallegos, al Dr. Ramiro Pérez Campos y al Dr. Omar Novelo Peralta por todas sus observaciones y valiosas aportaciones al escrito de esta tesis.

Al personal técnico: el M. en C. Eliezer Hernández Mecinas del laboratorio de ensayos mecánicos; a la M. en C. Adriana Tejeda Cruz del laboratorio de difracción de rayos X; al Fis. Josué Esau Romero Ibarra, al Dr. Omar Novelo Peralta, a la Dra. Lourdes Soledad Bazán Díaz y al Fis. Carlos Flores Morales de microscopía electrónica del Instituto de Investigaciones en Materiales. También a la Dra. Guillermina González Mancera del laboratorio de microscopía electrónica de barrido; al Dr. Ciro Eliseo Márquez Herrera del laboratorio de espectrometría de absorción atómica; al M. en C. Agustín Gerardo Ruiz Tamayo y al Dr. Adrián Manuel Amaro Villeda del laboratorio de fundición del Departamento de Ingeniería Metalúrgica de la Facultad de Química.

A mis compañeros y equipo de trabajo “Vanguard Metals Development” del Instituto de Investigaciones en Materiales: Juan Carlos Luna Manuel, Esteban Aburto Perdomo, Helios Miranda López, Gerardo Adrián Cruz Herrera, Pedro Brayan Hernández García, José Sebastián Flores Espín, Alfonso Acosta Vargas, Daniel Ruíz Rodríguez y José Armando Díaz Guzmán por todo su apoyo brindado en la parte experimental del estudio.

Además, especial agradecimiento a los colaboradores de este proyecto de investigación: al Dr. Diego Mantovani y al Dr. Carlo Paternoster de la Universidad de Laval en Canadá, al Dr. Marco Antonio Álvarez Pérez del Posgrado de Odontología en la UNAM y el Dr. Julio Juárez Islas del Instituto de Investigaciones en Materiales también en la UNAM.

A mis padres Claudia Contreras León y Rocendo Domínguez Román, a mi hermano Jahir Alejandro Domínguez Contreras y mi familia por todo su apoyo, motivarme siempre a seguir mis estudios, y alcanzar esta meta en mi vida.

Índice

Siglas y abreviaturas	12
1. Introducción	13
Justificación	13
Resumen	14
Hipótesis	15
Objetivos.....	15
Objetivo general.....	15
Objetivos específicos	15
2. Marco teórico	16
2.1. Importancia de la solidificación.....	16
2.2. Sistemas peritéticos.....	16
2.2.1. Equilibrio peritético y definiciones	17
2.2.2. Crecimiento peritético.....	18
2.2.3. Microestructura peritética típica	19
2.3. Crecimiento acoplado	20
2.3.1. Crecimiento competitivo de dendritas y eutéticos.....	22
2.3.2. Inestabilidad en una fase.....	22
2.3.3. Inestabilidad en ambas fases.....	23
2.4. Aleaciones base Zn.	25
2.5. Aleación Zn – Ag.....	26
2.6. Sistemas peritéticos fuera del equilibrio	31
2.7. Constantes físicas para la aleación Zn-10.0Ag-1.0Mg.....	36
3. Desarrollo Experimental	37
3.1. Fusión de la aleación.....	37
3.2. Caracterización de la aleación	41
3.2.1. Identificación de las fases mediante la técnica de XRD.....	41
3.2.2. Caracterización microestructural.....	42
3.2.3. Medición cuantitativa	45
4. Análisis y discusión de resultados.....	47
4.1. Identificación de las composiciones reales de las aleaciones.....	47

4.2.	Velocidad de enfriamiento en los lingotes en forma de “V”	48
4.3.	Difracción de rayos X (XRD).....	49
4.4.	Caracterización microestructural e identificación de las fases	53
4.4.1.	Identificación de fases mediante SEM acoplado a un detector EDS.....	53
4.4.2.	Identificación de fases en la estructura del tipo eutéctico	57
4.4.3.	Estudio de la microestructura en secciones longitudinales de las cuñas	58
4.4.4.	Estudio cuantitativo de las fases en % área	66
4.4.5.	Medición del espaciamiento interlaminar de la ETE.....	72
4.5.	Mecanismo propuesto para la formación de la ETE.....	78
4.6.	Proceso de nucleación propuesto para las dendritas de la fase ϵ -AgZn ₃	80
4.7.	Validación de un modelo matemático de crecimiento competitivo.....	82
5.	Conclusiones	88
6.	Referencias	90

Índice de figuras

Figura 1. Diagrama de fases Zn-Ag, adaptado de [6].	17
Figura 2. Diagramas de fases esquemáticos que muestran las composiciones del líquido CL , de la fase primaria $C\alpha$ y de la composición peritética CP , los cuales poseen: a) $k < 1$ y b) $k > 1$ [7].	18
Figura 3. Tipos de sistemas peritéticos: a) diagrama de fases donde el peritético β es una solución sólida y b) diagrama de fases donde el peritético β es un compuesto intermetálico.	19
Figura 4. Crecimiento peritético y reacción peritética, adaptado de [3].	19
Figura 5. Microestructura de la aleación Zn-5.0% en peso de Ag: a) en condición de colada y b) muestras extruidas a 250°C y previamente recocidas a 410°C, indicando los tres puntos donde se realizaron análisis EDS, confirmando partículas de ϵ -AgZn ₃ [2].	20
Figura 6. a) Diagrama de fase eutéctico y b) estructura regular eutéctico [3].	21
Figura 7. Inestabilidad de la interfase eutéctica: a) en una fase y b) en las dos fases [3].	22
Figura 8. Zona acoplada simétrica cercana a la composición eutéctica	23
Figura 9. Origen de las zonas acopladas sesgadas [3].	24
Figura 10. Temperatura en la interfase de un cristal con crecimiento direccional. Las zonas grises corresponden a velocidades de crecimiento muy altas (por encima de la velocidad de estabilidad absoluta Va) o muy bajas (por debajo de la velocidad de subenfriamiento constitucional Vsc), donde el desarrollo de un frente planar es estable.	25
Figura 11. Microestructura de una aleación hipoperitética Zn-3.2% en peso de Ag a una velocidad de enfriamiento de 0.9 °C/s [14].	27
Figura 12. Micrografías obtenidas por electrones retrodispersados (BSE) de la aleación Zn – 4.5%Ag en peso: a) micrografía óptica, b) micrografía BSE típica mostrando la fase properitética ϵ -AgZn ₃ dentro de los granos de η -Zn, c) y d) Mapeo por microanálisis EDS de distribución de elementos Ag y Zn respectivamente y e) superposición de rayos X para Ag y Zn [15].	28
Figura 13 Microestructuras en condición de colada de las muestras: a) Zn; b) Zn – 2.5Ag; c) Zn-5.0Ag y d) Zn – 7.0Ag (en porcentaje en peso) [2].	29
Figura 14. Microestructuras en condición de colada para las muestras: a) Zn – 5.0Ag; b) Zn – 7.0Ag (% en peso) [2].	30

Figura 15. Micrografías ópticas de una aleación Zn-10.0Ag (% en peso) que muestra una microestructura que consta de una bifase tipo placa ϵ -AgZn ₃ + η -Zn con dendritas de la fase primaria ϵ -AgZn ₃ : a) sección longitudinal y b) sección transversal [13].	31
Figura 16. Diagrama de fases peritético de equilibrio Zn-Ag y su conversión en un diagrama metaestable eutéctico [16].	32
Figura 17. Microestructura observada mediante SEM: a) de una aleación Zn-10% en peso de Ag obtenida por “melt-spinning”, mostrando una estructura lamelar bifásica embebida en una matriz lamelar degenerada y b) una aleación Zn-5.0% en peso de Ag colada en un molde de cuña, que presenta una estructura totalmente bifásica de “tipo placa” o regular (η + ϵ) con algunas dendritas de la fase primaria ϵ [16].	33
Figura 18. Micrografías en la sección longitudinal de las cuñas de aleación Zn-5.0% en peso de Ag: a) completamente bifásica de “tipo placa” o regular (η + ϵ) con algunas dendritas de la fase primaria ϵ -AgZn ₃ a un espesor de 0.22 mm, b) dendritas celulares de la fase η con dendritas primarias de la fase ϵ a un espesor de 1.4 mm y c) dendritas primarias de ϵ rodeada de fase peritética η a un espesor de 1.8 mm [17].	34
Figura 19. Mapa de selección de microestructura y fases para la solidificación de aleaciones peritéticas Zn-Ag ricas en Zn, con “laser remelting”, “melt-spinning” y método de Bridgman, adaptado de [13].	35
Figura 20. Composiciones de las aleaciones estudiadas, indicada en: a) un diagrama de fases Zn-Ag completo y b) una amplificación al mismo diagrama con las fases de interés.	38
Figura 21. Horno de inducción con cámara de vacío del Instituto de Investigaciones en Materiales.	39
Figura 22. Preparación del molde de cuña: a) arreglo de las placas de cobre con dimensiones de 2cm de espesor, 10cm de altura y 5cm de ancho, colocadas con un ángulo de apertura de 7° para formar cuñas de 7cm de altura, 5cm de ancho y 15mm en la sección superior b) aislamiento de las paredes con fibra de vidrio, c) colocación del alimentador.	40
Figura 23. Proceso de fusión	40
Figura 24. Difractómetro Siemens D-5000 del Instituto de Investigaciones en Materiales de la UNAM.	41
Figura 25. a) Corte longitudinal realizado a las cuñas, b) corte de las muestras a estudiar por XRD.	42

Figura 26. a) Esquema del corte longitudinal en las cuñas, b) Diagrama de las zonas analizadas en las cuñas por SEM.....	43
Figura 27. Lingotes en forma de cuña donde se observa el acabado espejo obtenido con la preparación metalográfica.	44
Figura 28. Microscopios Electrónicos de Barrido: a) JSM JEOL 7600F y b) JEOL 6000 Plus acoplado a un sistema EDS.....	44
Figura 29. Crecimiento acoplado de las fases η y ϵ , desarrollando una estructura de tipo eutéctico, indicando el parámetro de espaciamiento interlaminar λp (adaptado de [3])......	46
Figura 30. Curvas de enfriamiento representativas para el arreglo de colada mostrado en la sección 3.1 del Capítulo III. Desarrollo experimental, correspondientes para las tres secciones (punta, media y superior) del molde de cobre en forma de cuña.	48
Figura 31. Patrones de XRD correspondientes a la aleación Zn-4.2Ag-0.3Mg (hipoperitética) para las zonas de la cuña identificadas como superior, medio y punta.....	49
Figura 32. Patrones de XRD correspondientes a la aleación Zn-8.4Ag-0.6Mg (perperitética) para las zonas de la cuña identificadas como superior, medio y punta.....	50
Figura 33. Patrones de XRD correspondientes a la aleación Zn-10.0Ag-1.0Mg (hiperperitética) para las zonas de la cuña identificadas como superior, medio y punta....	51
Figura 34. Microestructura de la aleación hipoperitética (Zn-4.2Ag-0.3Mg) en: a) zona 3 (superior) y b) microanálisis en los tres puntos señalados c) zona 1 (inferior) y d) microanálisis en los tres puntos señalados.	53
Figura 35. Microestructura de la aleación peritética (Zn-8.4Ag-0.6Mg) en: a) zona 3 (superior) y b) microanálisis en los tres puntos señalados c) zona 1 (inferior) y d) microanálisis en los tres puntos señalados	54
Figura 36. Microestructura de la aleación hiperperitética (Zn-10.0Ag-1.0Mg) en: a) zona 3 (superior) y b) microanálisis en los tres puntos señalados c) zona 1 (inferior) y d) microanálisis en los tres puntos señalados	55
Figura 37. Aleación hipoperitética (Zn-4.2Ag-0.3Mg): a) Micrografía donde se observa la estructura del tipo eutéctico y b) microanálisis en los puntos señalados.....	57
Figura 38. Microestructuras observadas en el lingote en forma de cuña para la aleación hipoperitética (Zn-4.2Ag-0.3Mg) para las distintas zonas estudiadas según el diagrama de	

la Figura 26: a) y b) zona 1, c) y d) zona 2, e) y f) zona 3 a 5000 y 15000 aumentos respectivamente.	59
Figura 39. Microestructuras observadas en el lingote en forma de cuña para la aleación peritética (Zn-8.4Ag-0.6Mg) para las distintas zonas estudiadas según el diagrama de la Figura 26: a) y b) zona 1, c) y d) zona 2, e) y f) zona 3 a 5000 y 15000 aumentos respectivamente.	61
Figura 40. Microestructuras observadas en el lingote en forma de cuña para la aleación hiperperitética (Zn-10.0Ag-1.0Mg) para las distintas zonas estudiadas según el diagrama de la Figura 26: a) y b) zona 1, c) y d) zona 2, e) y f) zona 3 a 5000 y 15000 aumentos respectivamente.	63
Figura 41. Micrografías de la Zona 1 antes y después del procesamiento con el programa Image-Pro Plus 6.0 de las aleaciones: a) y b) hipoperitética, c) y d) peritética, e) y f) hiperperitética	67
Figura 42. Micrografías de la Zona 2 antes y después del procesamiento con el programa Image-Pro Plus 6.0 de las aleaciones: a) y b) hipoperitética, c) y d) peritética, e) y f) hiperperitética	68
Figura 43. Micrografías de la Zona 3 antes y después del procesamiento con el programa Image-Pro Plus 6.0 de las aleaciones: a) y b) hipoperitética, c) y d) peritética, e) y f) hiperperitética	69
Figura 44. Mediciones del espaciamiento interlaminar de la estructura de tipo eutético en zona 1: a) zona 1 (punta), b) zona 2 (media) y c) zona 3 (superior) para la composición hipoperitética.	73
Figura 45. Mediciones del espaciamiento interlaminar de la estructura de tipo eutético en zona 1: a) zona 1 (punta), b) zona 2 (media) y c) zona 3 (superior) para la composición peritética.....	74
Figura 46. Mediciones del espesor de la fase ϵ -AgZn ₃ rica en Mg para la composición hiperperitética en la: a) zona 1(punta), b) zona 2 (media), c) zona 3 (superior).....	76
Figura 47. Acercamientos a distintas zonas de la aleación hiperperitética de la microestructura presentada en la Figura 36.....	78

Figura 48. Mecanismo del desarrollo del crecimiento acoplado para el sistema hiperperitético: a) Nucleación de la fase ϵ -AgZn ₃ que es rica en Mg, b) crecimiento de los núcleos, c) crecimiento de las láminas de las fases ϵ -AgZn ₃ y η -Zn.....	79
Figura 49. Mecanismo del desarrollo del crecimiento acoplado para el sistema hipoperitético: a) Nucleación de la fase ϵ -AgZn ₃ que es rica en Mg, b) crecimiento de los núcleos, c) crecimiento de las láminas de las fases ϵ -AgZn ₃ y η -Zn.....	79
Figura 50. Curva de enfriamiento de la aleación Zn-10.0Ag-1.0Mg y el proceso de nucleación planteado.	80
Figura 51. Etapas de nucleación y crecimiento dendrítico propuestas.....	81
Figura 52. Crecimiento competitivo para las fases ϵ -AgZn ₃ + η -Zn, entre los límites de V_{sc} y V_a	84
Figura 53. Evolución microestructural para la aleación Zn-10.0Ag-1.0Mg (% en peso) en función de la velocidad de crecimiento y subenfriamiento correspondiente: a) $V=0.021\text{mm/s}$ y un $\Delta T=0.59^\circ\text{C}$, b) $V=0.09\text{mm/s}$ y $\Delta T=12^\circ\text{C}$, c) $V=0.78\text{mm/s}$ y $\Delta T=17.6^\circ\text{C}$, d) $V=3.9\text{mm/s}$ y $\Delta T=22.8^\circ\text{C}$ y e) $V=10\text{mm/s}$ y $\Delta T=41.2^\circ\text{C}$	87

Índice de tablas

Tabla 1. Parámetros físicos para las aleaciones Zn-Ag ricas en Zn que involucran la reacción $L + \varepsilon \rightarrow \eta$, datos obtenidos de [17].....	36
Tabla 2. Composición (% en peso) de los lingotes de cuña de las aleaciones bajo estudio.	47
Tabla 3. Resultados obtenidos con el programa Image-Pro Plus 6.0 en la cuantificación de las fases presentes en % de área para la aleación hipoperitética y peritética.....	70
Tabla 4. Resultados obtenidos con el programa Image-Pro Plus 6.0 en la cuantificación de las fases presentes en % de área para la aleación hiperperitética	70
Tabla 5. Mediciones del espaciamiento interlaminar de la estructura de tipo eutéctico en las distintas zonas estudiadas de la cuña hipoperitética determinadas en la Figura 44.....	72
Tabla 6. Mediciones del espaciamiento interlaminar de la estructura de tipo eutéctico en las distintas zonas estudiadas de la cuña peritética, determinadas en la Figura 45.....	72
Tabla 7. Mediciones del espesor de la fase ε -AgZn ₃ rica en Mg en las distintas zonas estudiadas para la composición hiperperitética, determinadas en la Figura 46.	75
Tabla 8. Mediciones del espaciamiento interlaminar y espesor de la fase ε -AgZn ₃ rica en Mg, en las distintas zonas estudiadas.	75

Siglas y abreviaturas

DAS	Espaciamiento entre brazos dendríticos, de sus siglas en ingles “Dendrite Arm Spacing”
ECV	Enfermedades cardiovasculares
EDS	Espectroscopía de rayos X de energía dispersiva, de sus siglas en ingles “Energy dispersive X – ray spectroscopy”
ETE	Estructura de tipo eutéctico
HCP	Estructura hexagonal compacta, de sus siglas en inglés “Hexagonal close packed”
SEM	Microscopia electrónica de barrido, de sus siglas en inglés “Scanning Electron Microscopy”
V_a	Velocidad de estabilidad absoluta
V_{sc}	Velocidad de subenfriamiento constitucional
XRD	Difracción de rayos X, de sus siglas en inglés “X-ray Diffraction”

1. Introducción

Justificación

Diversos materiales metálicos de interés industrial, tales como aceros al carbono, aceros inoxidable al Cr-Ni, aleaciones base Ti, aleaciones base Cu, materiales magnéticos permanentes de tierras raras y superconductores de Tc involucran reacciones peritéticas [1], incluso en aleaciones base Zn con potencial aplicación biomédica [2] tales como los sistemas Zn-Ag y Zn-Cu. En las últimas dos décadas se han realizado avances importantes en la comprensión fundamental de las microestructuras de solidificación, entre ellas se encuentran las aleaciones peritéticas, de las cuales se han investigado sus fases y microestructuras desde un punto de vista teórico – experimental, enfocados en la solidificación en condiciones de equilibrio o cercanas al equilibrio, en la nucleación peritética, reacción peritética y transformación peritética. Sin embargo, a pesar de los estudios mencionados, se requiere de una investigación más profunda, pues la comprensión de los comportamientos de la solidificación fuera del equilibrio de las aleaciones peritéticas es aún limitada debido a su complejidad. La microestructura típica de la solidificación peritética, consta de una fase primaria rodeada de una fase peritética formada mediante la reacción peritética, no obstante, se han observado morfologías como estructuras del tipo eutéctico y crecimiento acoplado de la fase primaria y de la fase peritética, de las cuales, sus morfologías son dependientes de las condiciones de crecimiento y composición de las aleaciones.

Este estudio resulta de suma importancia, puesto que al controlar la fusión y solidificación de una aleación se pueden mejorar sus propiedades mecánicas y de corrosión, ambas determinantes para cumplir los requerimientos necesarios para la aplicación de las aleaciones base Zn como materiales en implantes biomédicos bioabsorbibles, tales como los andamios coronarios también llamados “stents”, empleados para tratar valvulopatías. La implantación de este dispositivo reestablece el flujo normal de sangre del paciente, brindando soporte mecánico a la arteria durante el periodo de sanación, para posteriormente degradarse de manera uniforme y de manera inofensiva dentro del cuerpo, eliminando así la necesidad de llevar a cabo una segunda intervención quirúrgica para retirar el “stent” como sucede con los “stents” fabricados con las conocidas “aleaciones permanentes”, los sistemas Co-Cr.

Resumen

En el presente proyecto de investigación se fabricaron tres aleaciones ternarias base Zn, hipoperitética (Zn-4.2Ag-0.3Mg % en peso), peritética (Zn-8.4Ag-0.6Mg % en peso) e hiperperitética (Zn-10.0Ag-1.0Mg % en peso), empleando un horno de inducción con cámara de vacío. Las aleaciones fueron coladas en un molde de cobre en forma de “V” (cuña), para establecer un intervalo de velocidades de enfriamiento durante su solidificación, de modo que, una gama de microestructuras enfriadas lenta y más rápidamente pudieran obtenerse en un solo lingote de aleación. Enseguida se describen de forma breve las etapas principales de las que consta este trabajo de investigación.

En primer lugar, con el fin de estudiar el efecto de la velocidad de enfriamiento sobre la microestructura se estudiaron distintas secciones longitudinales de los lingotes en forma de cuña, utilizando técnicas primeramente de microscopía electrónica de barrido para identificar las distintas morfologías en la microestructura y de difracción de rayos X, para la identificación de fases y su cristalografía, logrando identificar las fases: η -Zn, ε -AgZn₃ y AgZn. Además, en la inspección mediante SEM, fue posible identificar una estructura del tipo eutéctico, que ha sido reportada previamente en la literatura, en sistemas Zn-Ag, pero únicamente a elevadas velocidades de enfriamiento, mediante “melt-spinning”. Y se observó que un aumento en la velocidad de enfriamiento provoca un estrechamiento de la distancia interlaminar en la estructura del tipo eutéctico y una modificación en el porcentaje de área que ocupan de las fases. Por otro lado, para determinar el efecto de los elementos aleantes, se estudiaron los cambios microestructurales en las mismas secciones para las tres composiciones planteadas (Zn-4.2Ag-0.3Mg, Zn-8.4Ag-0.6Mg y Zn-10.0Ag-1.0Mg en % en peso), y verse que, el incremento del porcentaje de los elementos aleantes (Ag y Mg) ocasiona un ensanchamiento del espaciamiento interlaminar y un claro aumento del porcentaje de la fases ε -AgZn₃.

Empleando los resultados experimentales y constantes físicas reportadas en la literatura, fue posible validar un modelo matemático de crecimiento competitivo para predecir las fases predominantes durante la solidificación en función de la velocidad de crecimiento.

Hipótesis

La solidificación de las aleaciones ternarias base Zn en moldes de cuña promoverán una gama de microestructuras y un crecimiento acoplado de sus fases durante la solidificación, debido a los gradientes en la velocidad de enfriamiento generadas por el cambio en las dimensiones del molde.

Objetivos

Objetivo general

Estudiar la microestructura de las fases formadas durante la solidificación de las aleaciones: hipoperitética (Zn-4.2Ag-0.3Mg en % en peso), peritética (Zn-8.4Ag-0.6Mg en % en peso) e hiperperitética (Zn-10.0Ag-1.0Mg en % en peso) en moldes metálicos en forma de cuña y compararlas con un modelo matemático de crecimiento competitivo para predecir las fases predominantes durante la solidificación.

Objetivos específicos

- Identificar las fases presentes en las aleaciones ternarias bajo estudio mediante microanálisis EDS y difracción de rayos X.
- Describir en detalle la microestructura de las aleaciones hipoperitética (Zn-4.2Ag-0.3Mg), peritética (Zn-8.4Ag-0.6Mg) e hiperperitética (Zn-10.0Ag-1.0Mg) bajo las distintas condiciones de solidificación.
- Validar un modelo matemático que permita predecir las microestructuras resultantes durante la solidificación de la aleación Zn-10.0Ag-1.0Mg en función la velocidad de crecimiento.

2. Marco teórico

2.1. Importancia de la solidificación

La solidificación es una transformación de fase mediante la cual un material metálico en estado líquido pasa al estado sólido. Es un fenómeno que juega un papel determinante en una amplia cantidad de procesos ingenieriles, pues forma las bases para modificar la microestructura y en consecuencia una mejora en la calidad de los productos de colada. Por lo tanto, un buen control del proceso de la solidificación es de suma importancia [3]. Comúnmente un metal es fundido para posteriormente ser colado en moldes de arena o moldes metálicos para obtener lingotes en forma de placa, barras, o bien en colada a presión para piezas terminadas.

2.2. Sistemas peritéticos

Los diagramas de fases peritéticos se encuentran con frecuencia en materiales de interés industrial, por ejemplo, aceros al carbono o aceros inoxidables al Cr-Ni que son producidos en rangos de composición en los que se produce el peritético, también aleaciones de Cu (bronces y latón) muestran dichos diagramas de fase, al igual que algunos materiales magnéticos permanentes de tierras raras y superconductores de Tc [1], incluso en los últimos años, aleaciones base Zn, como el sistema Zn-Ag han sido investigadas por su potencial aplicación en implantes biomédicos absorbibles [3,4].

Los sistemas peritéticos son comúnmente aleaciones cuyos componentes poseen una gran diferencia entre sus puntos de fusión, tal como el sistema Zn-Ag, que exhibe un diagrama de fases peritético debido a que el Zn puro posee una temperatura de fusión de 419.5°C, mientras que el elemento Ag puro tiene una temperatura de fusión de 961.8°C. Como se puede observar en el diagrama de fases presentado en la Figura 1 de dicho sistema, el elemento Ag tiene una considerable solubilidad en Zn, considerada una ventaja, pues permitiría modificar las propiedades mecánicas en un amplio rango, ajustando el contenido de Ag en la solución sólida [5].

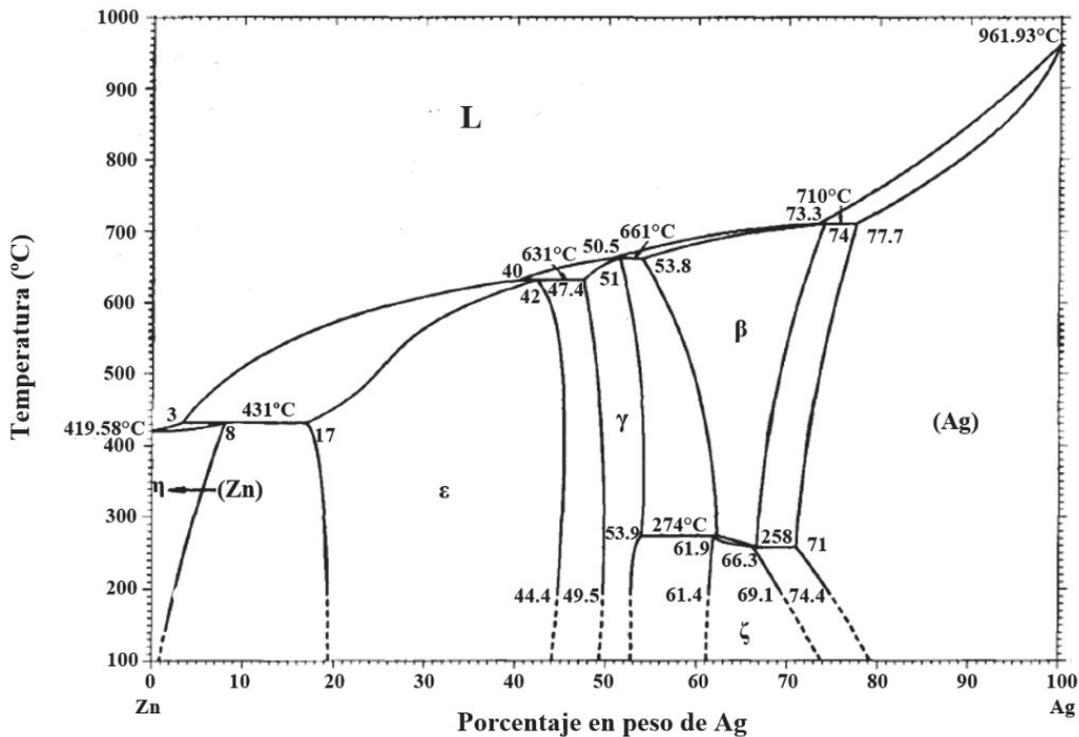


Figura 1. Diagrama de fases Zn-Ag, adaptado de [6].

2.2.1. Equilibrio peritético y definiciones

La reacción peritética involucra una primera fase sólida que reacciona con una fase líquida en enfriamiento para producir una segunda solución sólida [3] lo anterior es representado con la reacción peritética: $\epsilon + L \rightarrow \eta$. El término “composición peritética” es usado para referirse a la composición C_p en la cual las fases ϵ y L pueden reemplazarse completamente por la fase η al enfriarse. Por otro lado, la composición del líquido C_L es denominada liquido peritético, pero también es conocido como “límite peritético” debido a que la reacción peritética ocurre para todas las composiciones que se encuentren entre el rango de C_ϵ (solubilidad máxima del soluto) a C_L por ello se les conoce como sistemas peritéticos. Dichos sistemas peritéticos se clasifican en hipoperitéticos, aleaciones peritéticas y no peritéticos, en función del coeficiente de partición, el cual está dado por: $k = \frac{C_s}{C_L}$, en este caso la composición del sólido C_s esta dado por C_ϵ , entonces, cuando $C_L > C_\epsilon$ el coeficiente de partición será $k < 1$, en el caso contrario, si $C_L < C_\epsilon$ el valor obtenido será $k > 1$, es decir, que depende del tipo de diagrama de fase que presente el sistema peritético, como se ejemplifica en la Figura 2.

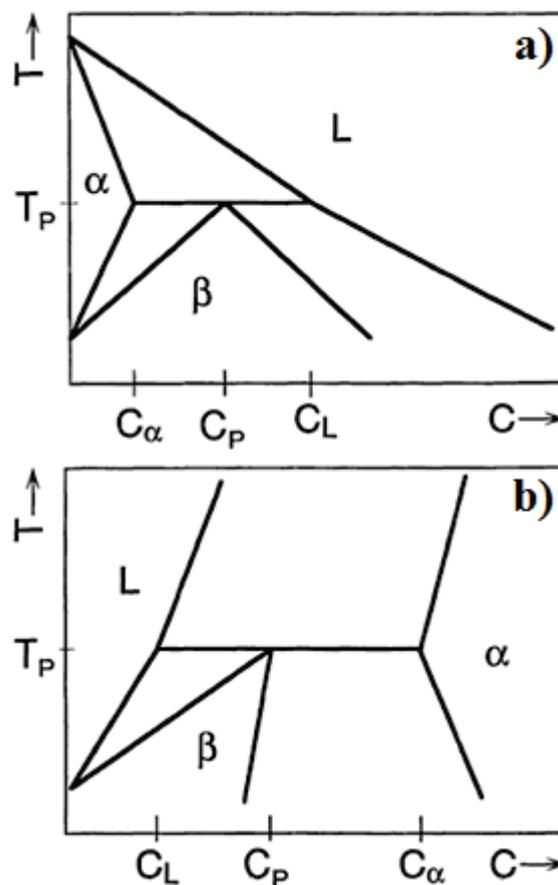


Figura 2. Diagramas de fases esquemáticos que muestran las composiciones del líquido C_L , de la fase primaria C_α y de la composición peritética C_P , los cuales poseen: a) $k < 1$ y b) $k > 1$ [7].

2.2.2. Crecimiento peritético

Durante el enfriamiento, primero solidifica la fase conocida como “properitética” o “primaria” (ϵ), posteriormente, a la temperatura peritética esta fase reacciona con la fase líquida (L) para formar la fase peritética (η) [8]. Las fases peritéticas resultantes suelen ser compuestos intermetálicos, pero también pueden ser soluciones sólidas, como puede verse en la Figura 3. Dichas fases peritéticas han sido de interés debido a la capacidad que poseen de retener alta resistencia a relativamente altas temperaturas y algunas con una ductilidad considerable [7]. Por ello, las aleaciones peritéticas son materiales de interés estructural, electromagnético, químico y metalúrgico [8].

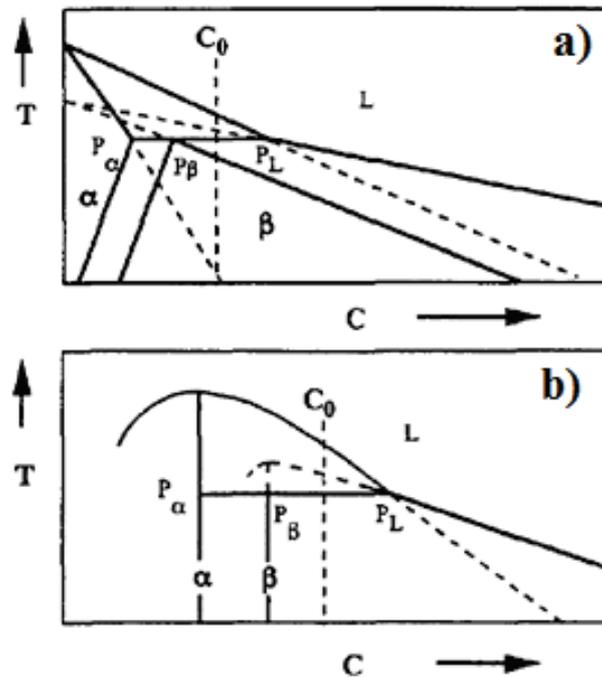


Figura 3. Tipos de sistemas peritéticos: a) diagrama de fases donde el peritético β es una solución sólida y b) diagrama de fases donde el peritético β es un compuesto intermetálico.

2.2.3. Microestructura peritética típica

Para ilustrar el crecimiento peritético se presenta la Figura 4, simplificando el sistema en dos dimensiones, donde dendritas columnares están creciendo en dirección del frente de solidificación, la fase peritética η rodea a la fase primaria ε , por ello el crecimiento de η está controlado por difusión en estado sólido a través de la fase η [8].

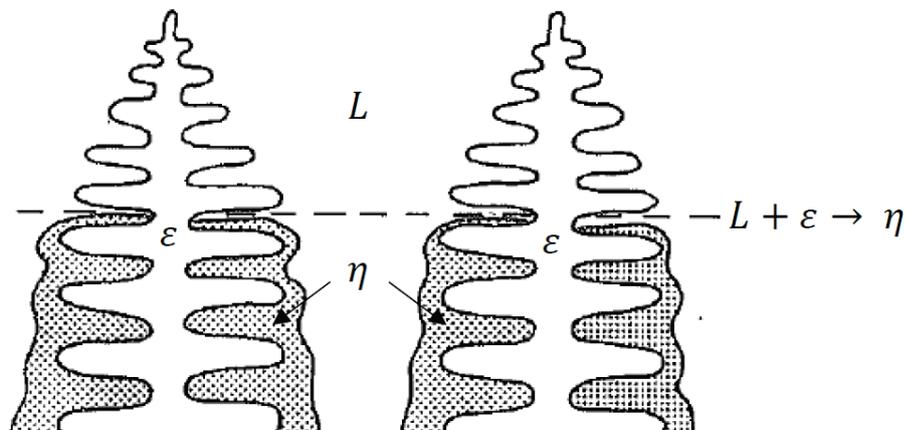


Figura 4. Crecimiento peritético y reacción peritética, adaptado de [3].

En años recientes, la reacción peritética ha estado bajo estudio para adquirir un mejor entendimiento de este tipo de transformación. En aleaciones Zn-Ag en un rango de 2.5 a 7.0% en peso de Ag se ha observado que la microestructura consiste en una solución sólida primaria η -Zn junto con dendritas de la fase ε -AgZn₃. Sin embargo, se ha reportado [2] que posterior a un tratamiento termomecánico como lo es la extrusión en caliente, las dendritas de ε -AgZn₃ cambian a precipitados finos ($\sim 0.5 - 2\mu\text{m}$) distribuidos en los límites de grano, tal como se muestra en la Figura 5.

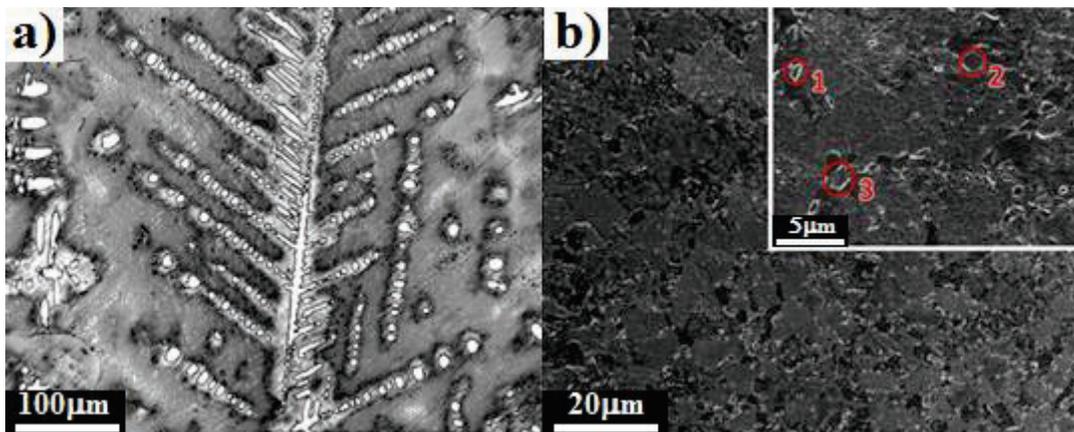


Figura 5. Microestructura de la aleación Zn-5.0% en peso de Ag: a) en condición de colada y b) muestras extruidas a 250°C y previamente recocidas a 410°C, indicando los tres puntos donde se realizaron análisis EDS, confirmando partículas de ε -AgZn₃ [2].

2.3. Crecimiento acoplado

El crecimiento acoplado se presenta mayormente en sistemas que presentan un eutéctico en su diagrama de fases, sin embargo, resulta relevante estudiar este tipo de crecimiento, pues existen trabajos teóricos que ya habían predicho un crecimiento acoplado en sistemas peritéticos, siendo en 1996 confirmado por primera vez. Dicho crecimiento se observó en aluminuros de titanio (TiAl₃) como capas alternadas de la fase properitética ε y la fase peritética η , perpendicular a la dirección de crecimiento durante su solidificación [8].

Para visualizar el comportamiento más simple del crecimiento acoplado, es decir, de un eutéctico lamelar compuesto de dos fases que tiene lugar durante un crecimiento regular, se asume un tratamiento en dos dimensiones. En la Figura 6, se considera una aleación con composición eutéctica que está solidificando en un crisol que es desplazado verticalmente

hacia abajo a una velocidad V' , que debe ser igual a la velocidad de crecimiento del sólido para alcanzar el estado estable. Láminas de α y β crecen una a lado de la otra en dirección y de forma perpendicular a la interfase S/L y para que ocurra tal avance del frente de solidificación es necesario un subenfriamiento $\Delta T = T_e - T$. La forma de las uniones donde las tres fases (α , β y líquida) es determinada por la condición mecánica de equilibrio. Debido a la simetría de las estructuras regulares, solo necesita considerarse un pequeño elemento de volumen ($\lambda/2$). En el punto eutéctico la composición del sólido es igual a la composición del líquido, esto significa que el crecimiento es de carácter de transporte de masa difusivo. Durante el crecimiento, las fases sólidas rechazan el soluto en el líquido, la fase α rechazará átomos de B en el líquido, mientras que la fase β rechazará átomos de A [3].

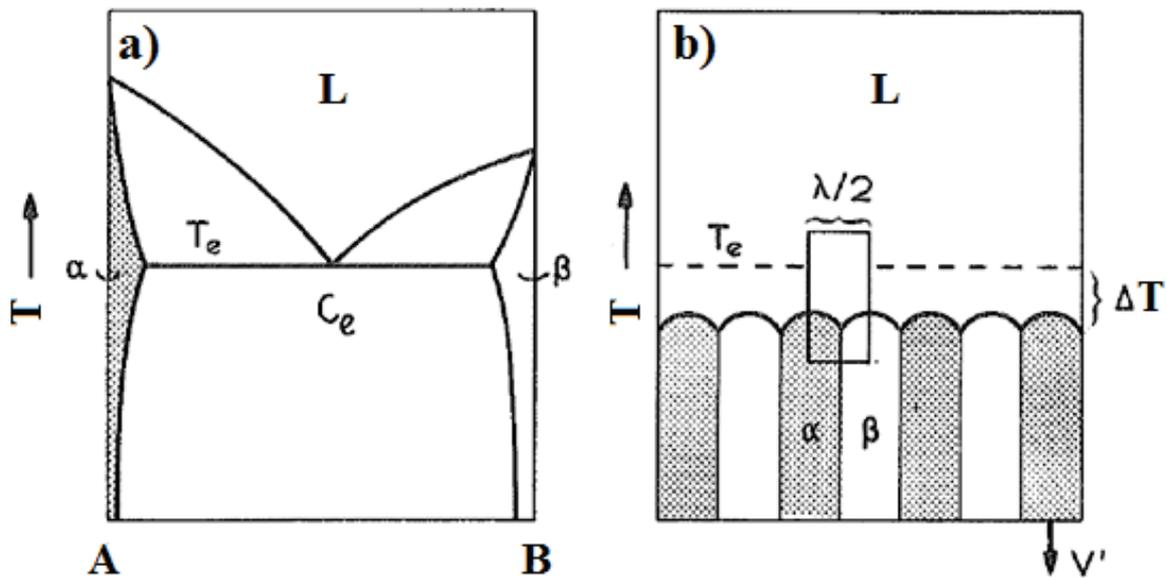


Figura 6. a) Diagrama de fase eutéctico y b) estructura regular eutéctico [3].

2.3.1. Crecimiento competitivo de dendritas y eutécticos

Es importante mencionar que, durante el crecimiento acoplado pueden desarrollarse dos tipos de inestabilidad en la interfase eutéctica, las cuales se ilustran en la Figura 7, y se abordarán a continuación.

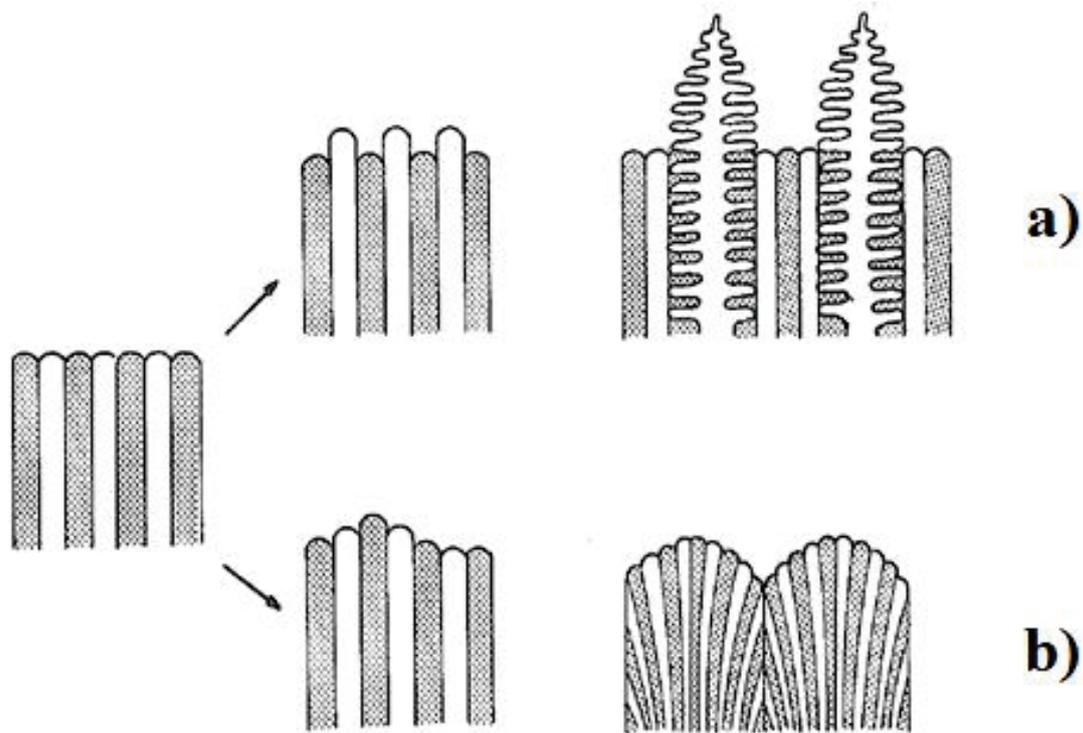


Figura 7. Inestabilidad de la interfase eutéctica: a) en una fase y b) en las dos fases [3].

2.3.2. Inestabilidad en una fase

Consiste en la formación de dendritas de una de las fases, además de eutécticos interdendrítico (Figura 7a). Ocurre principalmente en la interfase de sistemas binarios, por ejemplo, en aleaciones de composición no eutéctica, el estado líquido siempre está por encima de la temperatura eutéctica T_e (Figura 8), es decir, la fase primaria estará más subenfriada y tenderá a crecer más rápidamente que la fase eutéctica, esto puede afectar considerablemente las propiedades de estas aleaciones coladas.

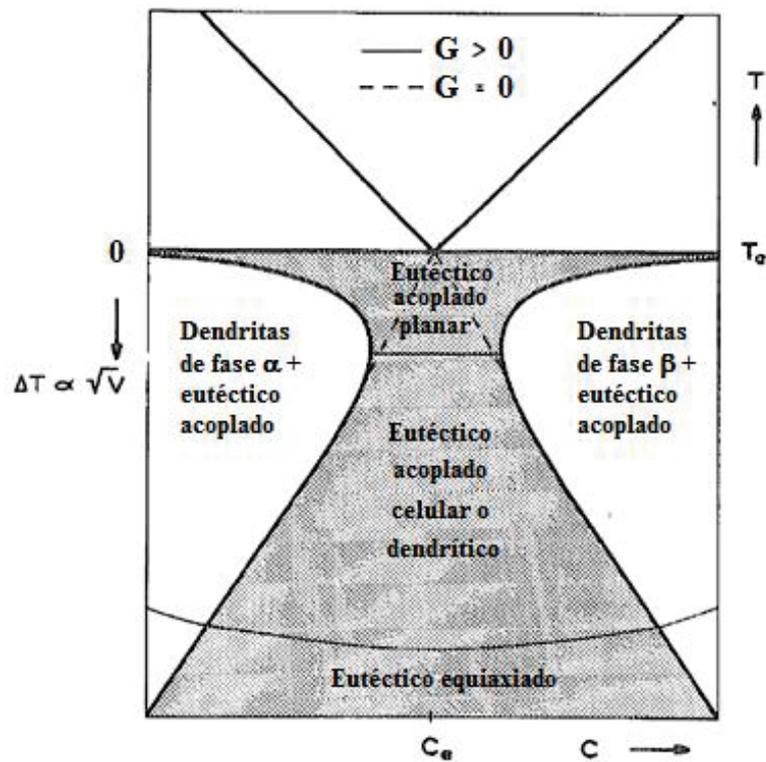


Figura 8. Zona acoplada simétrica cercana a la composición eutéctica, sombreada en gris. Los subenfriamientos que conducen a un crecimiento completamente eutéctico a determinadas composiciones delimitan lo que se conoce como la zona acoplada. Dicha zona es donde el eutéctico crece con mayor rapidez (o a menores subenfriamientos) que las dendritas de la fase α o β , desarrollando distintas morfologías, con subenfriamientos bajos, se forma un eutéctico acoplado planar, si el subenfriamiento es mayor se presenta un eutéctico celular o dendrítico y cuando el subenfriamiento es alto, el eutéctico es equiaxiado. Fuera de la zona acoplada se observarían estructuras como la indicada en la Figura 7a.

2.3.3. Inestabilidad en ambas fases

Un tercer elemento (visto también como impureza) puede desestabilizar la morfología en conjunto porque se establece una capa límite de difusión de largo alcance antes de la interfaz compuesta S/L, puede decirse que, la inestabilidad se debe a la distribución similar del tercer elemento entre las dos fases sólidas. Esto puede llevar a la aparición de celdas eutécticas bifásicas o dendritas eutécticas (Figura 7b) análogamente a una morfología inestable de una interfase planar monofásica [3].

Las inestabilidades pueden ser cuantitativamente explicadas en la Figura 9, donde el subenfriamiento ΔT de la interfase eutéctica como función de V (avance de la interfase) es descrita por la ecuación:

$$\frac{\Delta T}{V^{1/2}} = 2(K_r K_c)^{1/2}$$

Mientras que el subenfriamiento de la punta de las dendritas obedece una relación análoga cuando el gradiente de temperatura es cero. Cuando el crecimiento ocurre en un gradiente de temperatura positivo, la curva de temperatura-velocidad exhibe un máximo (Figura 10) y la curva eutéctica que usualmente no está afectada por G puede ser cortada a bajas y altas velocidades de crecimiento. Cuando la curva de las dendritas está por debajo de la curva eutéctica, solo se observará eutéctico mientras que, si la curva de las dendritas es mayor, se observaran tanto dendritas como eutéctico.

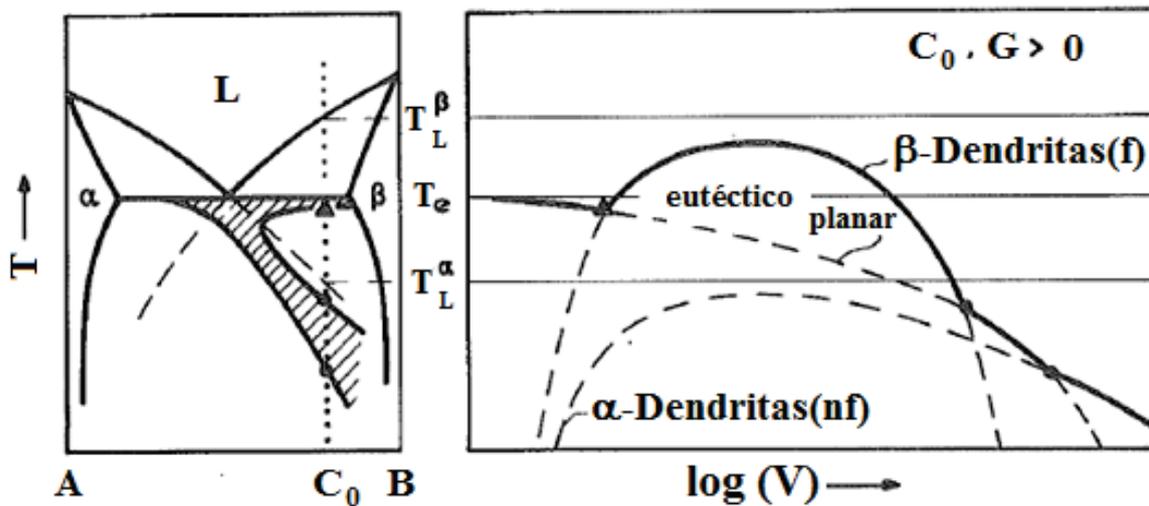


Figura 9. Origen de las zonas acopladas sesgadas [3].

Cuando la zona acoplada no es simétrica, se le conoce como zona acoplada sesgada, el principal efecto de estas zonas es que con grandes gradientes de temperatura no se obtendrán estructuras completamente eutécticas, sino una mezcla de eutéctico con dendritas de alguna de las fases.

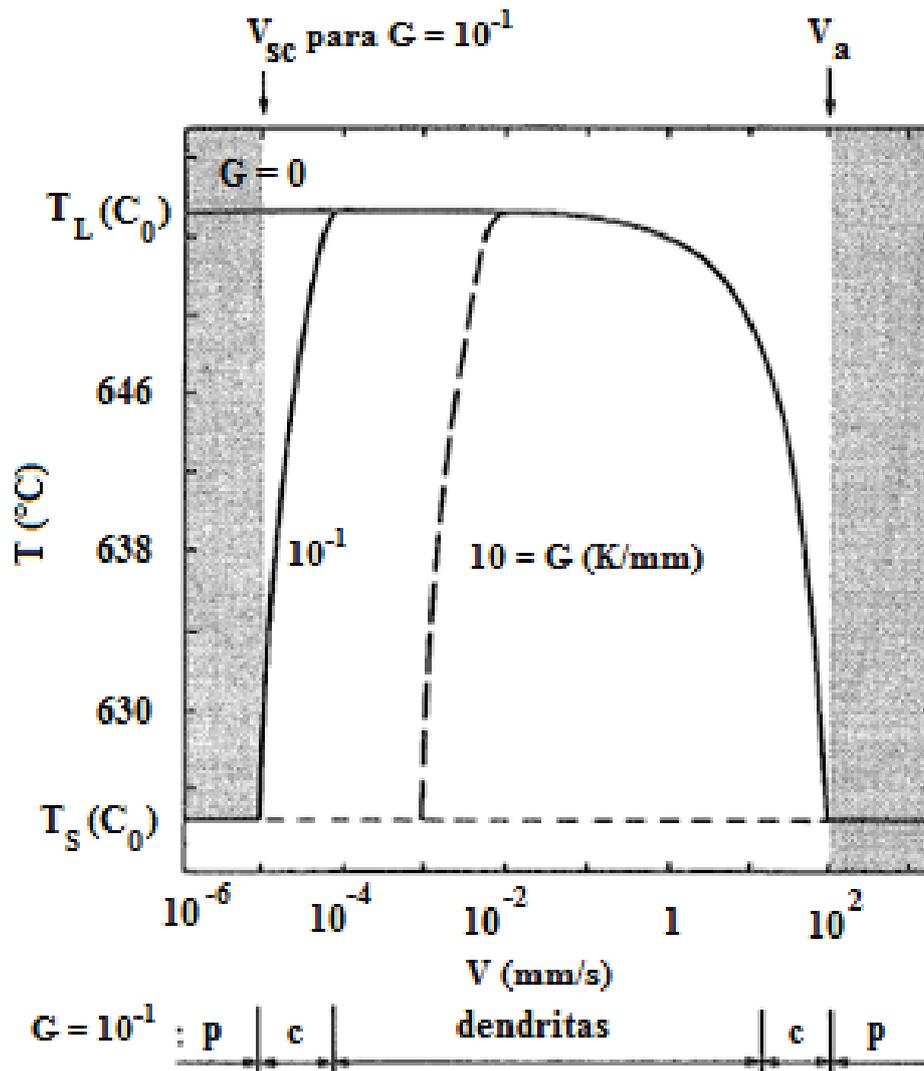


Figura 10. Temperatura en la interfase de un cristal con crecimiento direccional. Las zonas grises corresponden a velocidades de crecimiento muy altas (por encima de la velocidad de estabilidad absoluta V_a) o muy bajas (por debajo de la velocidad de subenfriamiento constitucional V_{sc}), donde el desarrollo de un frente planar es estable.

2.4. Aleaciones base Zn.

Las aleaciones base Zn son empleadas en la fabricación de componentes de la industria eléctrica y electrónica, como por ejemplo en conectores, antenas de telefonía móvil, núcleos de transformadores, disipadores de calor, mecanismos de obturación en cámaras, en blindaje electromagnético [9] y recientemente en el desarrollo de materiales biomédicos absorbibles [2,4].

A pesar de la importancia de las aleaciones base Zn, los estudios sobre su microestructura de solidificación y fases presentes son escasos. Ma et al. [10] llevaron a cabo estudios sobre el crecimiento en estado estacionario de aleaciones Zn-Cu ricas en Zn para un rango de composiciones de entre 1.53 y 7.37% en peso de Cu. Informaron sobre microestructuras celulares bifásicas regulares y en forma de placa en composiciones cerca del punto peritético. Brito y et al. [11], llevaron a cabo experimentos de solidificación transitoria en aleaciones de Zn – 1.0% en peso de Cu (monofásico) y Zn – 2.2% en peso de Cu (hipoperitético).

2.5. Aleación Zn – Ag.

Las aleaciones Zn-Ag se han elegido porque exhiben una serie de reacciones peritéticas “en cascada”, porque no presentan transformaciones de estado sólido adicionales posterior a la solidificación, excluyendo la interferencia de otras reacciones. El primer estudio sobre la solidificación de las aleaciones peritéticas fue realizado por Uhlmann y Chadwick [12], donde se investigaron aleaciones peritéticas de Zn-Ag ricas en Zn y se señaló que la microestructura característica estaba formada por dendritas de una fase primaria (ϵ) incrustadas en una matriz de fase peritética (η). Xu et al. [13] llevaron a cabo experimentos de solidificación rápida para investigar el patrón microestructural de aleaciones peritéticas de Zn-Ag ricas en Zn que contienen hasta 9,0 at.% Ag. Ambos grupos de investigadores autores realizaron un crecimiento Bridgman en estado estacionario en las mismas aleaciones. Informaron que en lugar de una microestructura típica formada por dendritas de la fase primaria ϵ rodeadas por la fase peritética η , se observó una microestructura en forma de placa de dos fases, con o sin dendritas de la fase primaria ϵ , para velocidades de crecimiento superiores a un valor crítico. En un estudio realizado en 2014 [14], sobre solidificación transitoria de dos aleaciones base Zn, con contenido de 3.2 y 8.0% en peso de Ag, observó únicamente dendritas equiaxiadas de la fase primaria ϵ -AgZn₃ en una matriz de la fase peritética η -Zn resultante (Figura 11).

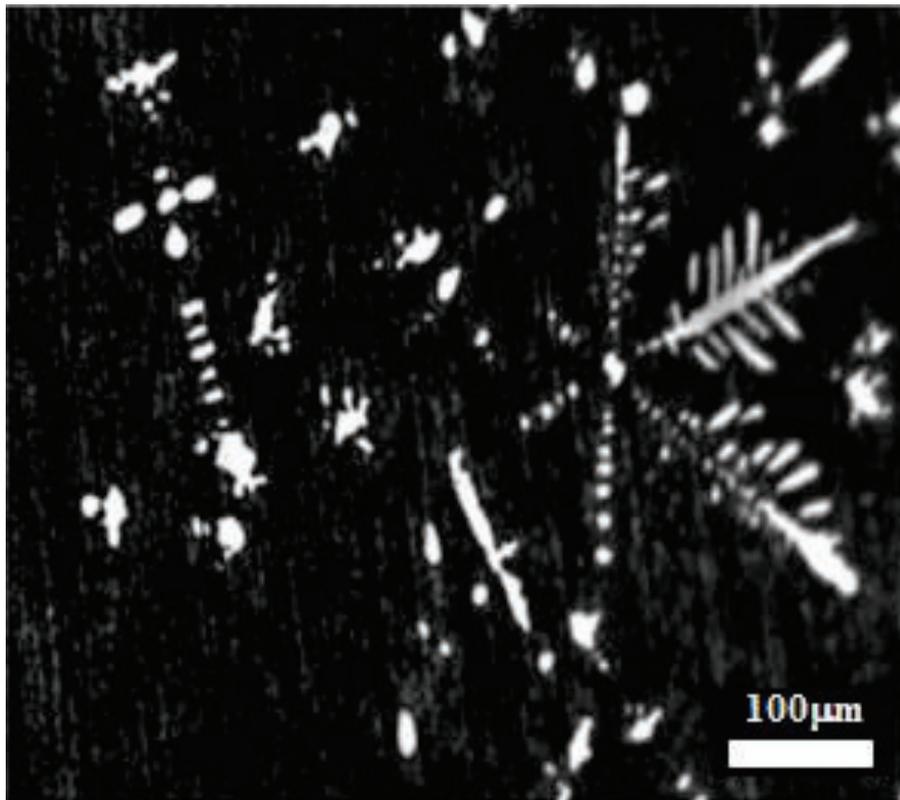


Figura 11. Microestructura de una aleación hipoperitética Zn-3.2% en peso de Ag a una velocidad de enfriamiento de 0.9 °C/s [14].

El mismo año, Liu et al. [15] reportó una investigación del sistema Zn-Ag donde informó que la Ag actúa como inoculante en Zn, pues el tamaño de grano de las aleaciones Zn – Ag en condición de colada fue reducido significativamente a medida que se aumenta el contenido de Ag, obteniendo el mayor efecto al 4.5% en peso de Ag, con granos equiaxiales de $\sim 100\mu\text{m}$, sin realizar algún procesamiento termomecánico, concluyen que un aumento en contenido de Ag incrementa la resistencia a la tensión, debido al refinamiento del grano y una mayor fracción en área de $\epsilon\text{-AgZn}_3$ implicando una caída en la ductilidad, la microestructura de la aleación Zn – 4.5Ag se presenta en la Figura 12.

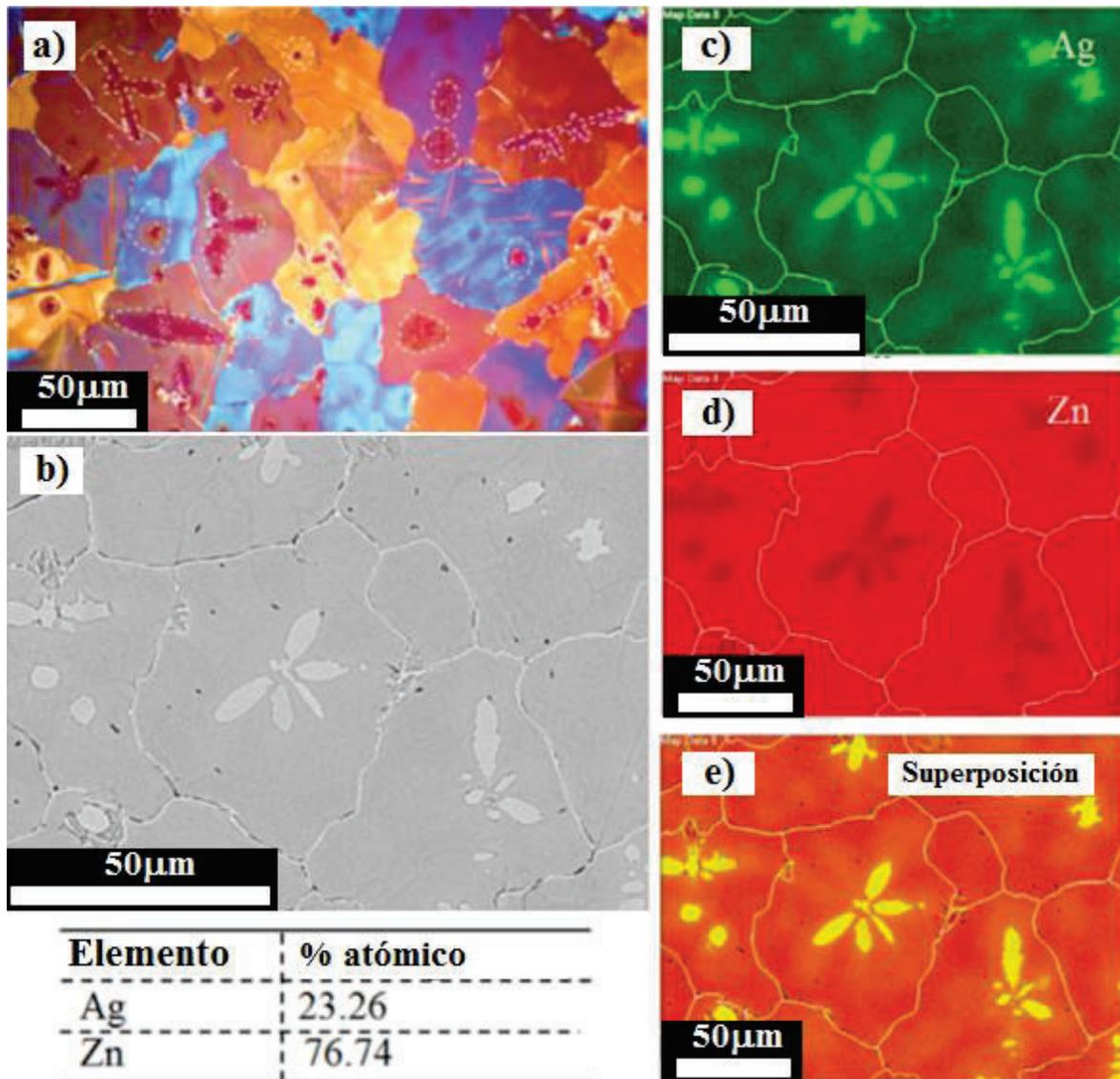


Figura 12. Micrografías obtenidas por electrones retrodispersados (BSE) de la aleación Zn – 4.5%Ag en peso: a) micrografía óptica, b) micrografía BSE típica mostrando la fase properitectica ϵ -AgZn₃ dentro de los granos de η -Zn, c) y d) Mapeo por microanálisis EDS de distribución de elementos Ag y Zn respectivamente y e) superposición de rayos X para Ag y Zn [15].

De manera similar, se realizó una investigación de la aleación Zn – Ag destinada a aplicaciones biomédicas, por Sikora – Jasinska et al. [2] quienes fabricaron aleaciones con contenidos 2.5, 5.0 y 7.0% en peso de Ag. Las microestructuras reportadas en condición de colada se muestran en la Figura 13, el Zn puro presenta una estructura de grano muy grueso $\sim 1\text{mm}$, con 2.5% en peso de Ag se presenta una estructura dendrítica notablemente refinada, con contenidos de mayores a 2.5% la microestructura consiste en solución sólida η – Zn y dendritas de $\epsilon\text{-AgZn}_3$ que incrementan su fracción en volumen con el aumento del contenido de Ag.

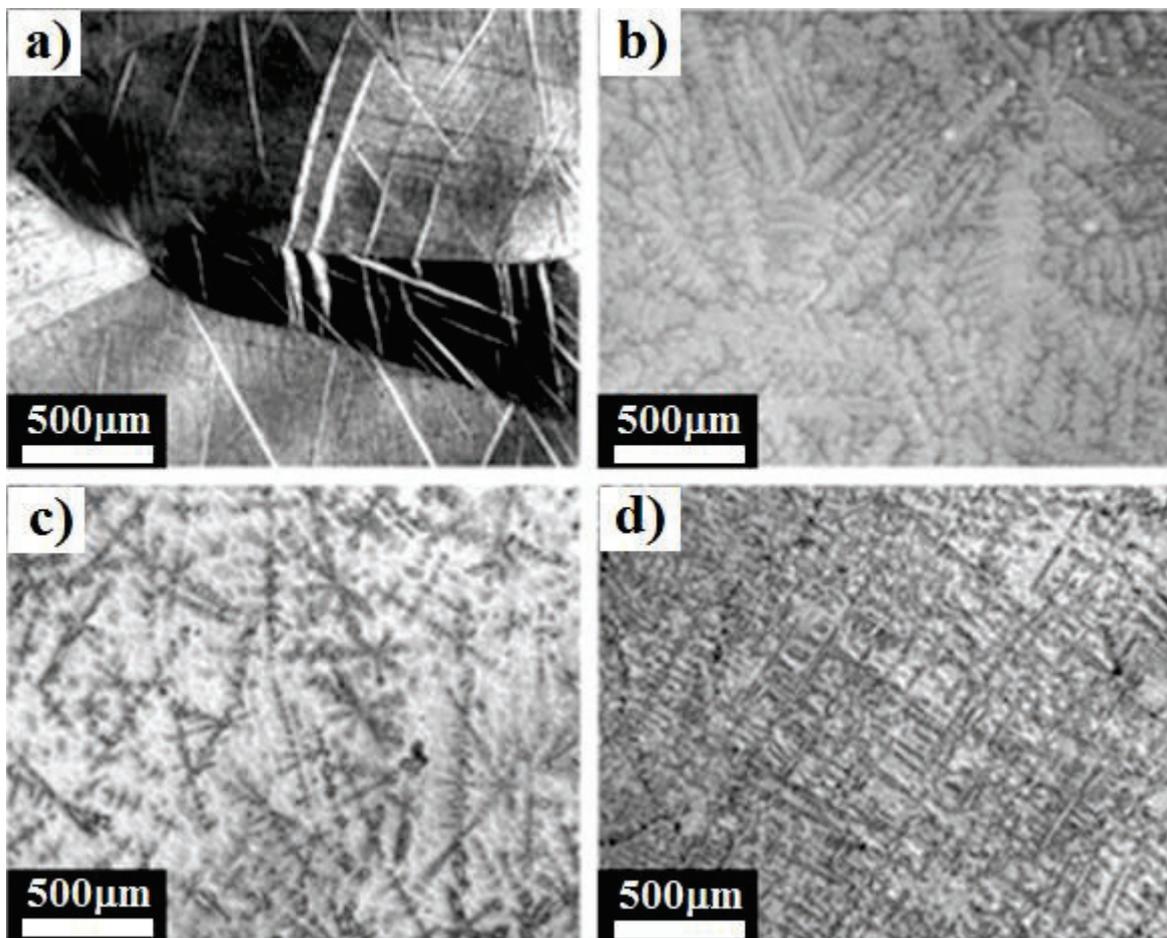


Figura 13 Microestructuras en condición de colada de las muestras: a) Zn; b) Zn – 2.5Ag; c) Zn-5.0Ag y d) Zn – 7.0Ag (en porcentaje en peso) [2].

La Figura 14 muestra a una mayor magnificación las microestructuras reportadas en condición de colada con 5.0 y 7.0% en peso de Ag. El ataque químico definió un área sombreada que rodea los brazos dendríticos de ϵ -AgZn₃, los autores indicaron que dicha zona se trate posiblemente de una solución sólida de Zn enriquecida con plata, implicando que la plata no se distribuyó completamente a través de la matriz (η) durante el enfriamiento desde la temperatura de fusión [2].

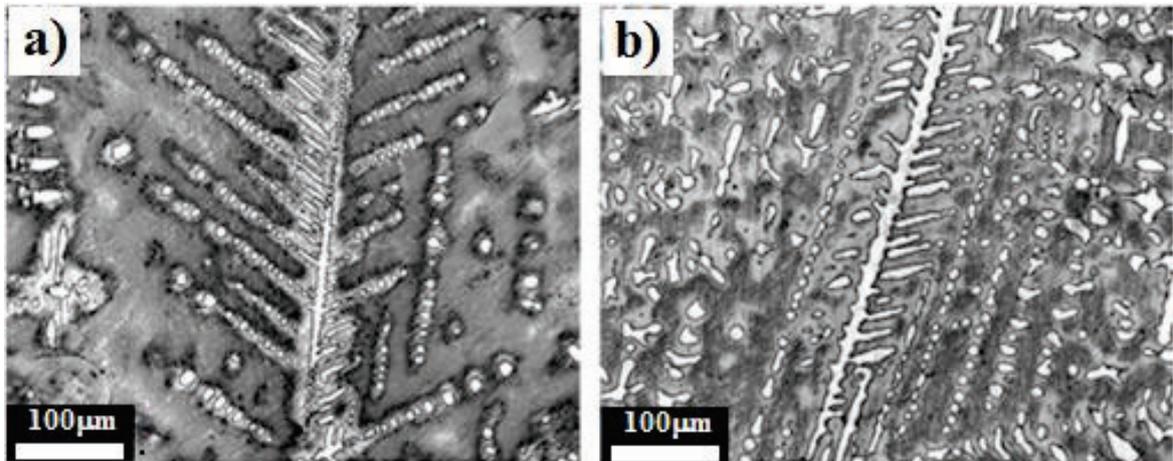


Figura 14. Microestructuras en condición de colada para las muestras: a) Zn – 5.0Ag; b) Zn – 7.0Ag (% en peso) [2].

2.6. Sistemas peritéticos fuera del equilibrio

Como se ha visto, las fases y microestructuras están influenciadas por condiciones de crecimiento, como la velocidad de avance de la interfaz “V”, el gradiente de temperatura “G” y la composición de la aleación [1]. Por ejemplo, para el caso de procesos de solidificación fuera del equilibrio, otros fenómenos pueden ocurrir, tales como: extensión de la solubilidad en sólido, solidificación libre de segregación, crecimiento planar, celular y dendrítico, así como un crecimiento competitivo de las fases y la formación de estructuras del tipo eutéctico (ETE) [13]. Estas últimas se observaron en una aleación binaria Zn-10.0Ag (en % en peso) después de ser procesada bajo la técnica de “laser remelting” [13] con una velocidad de crecimiento de 12mm/s, generando una microestructura que consta de lo que llaman una “bifase tipo placa ϵ -AgZn₃ + η -Zn” con dendritas primarias de ϵ -AgZn₃, tal como se observa en la Figura 15, en lugar de la microestructura típica de dendritas primarias de ϵ -AgZn₃ en una matriz de η -Zn. A lo que Xu. et al. llaman “bifase tipo placa ϵ -AgZn₃ + η -Zn” se le llamara como “estructura del tipo eutéctico” (ETE) a lo largo de esta tesis.

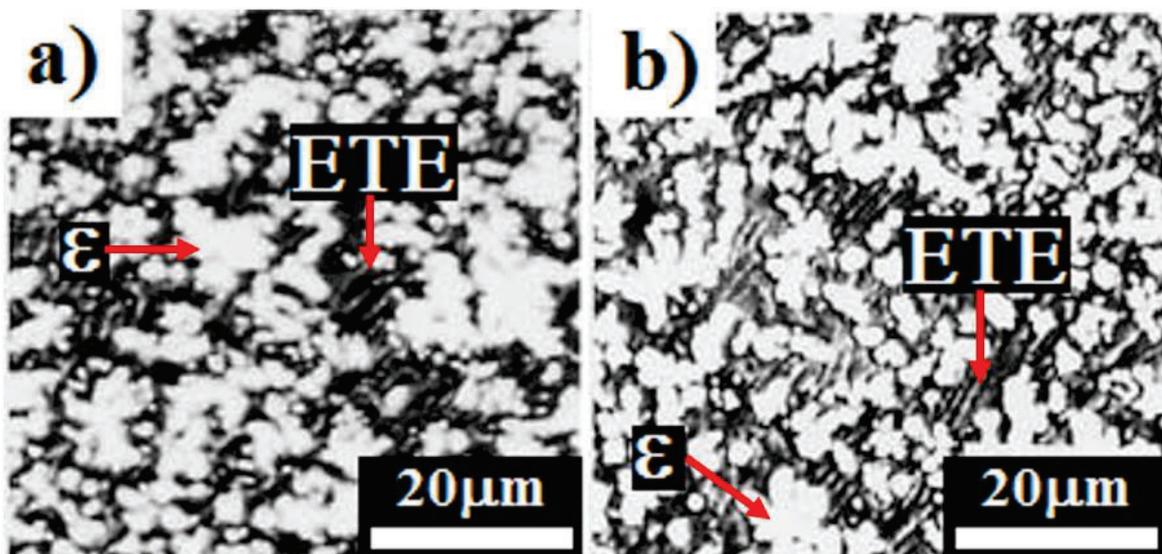


Figura 15. Micrografías ópticas de una aleación Zn-10.0Ag (% en peso) que muestra una microestructura que consta de una bifase tipo placa ϵ -AgZn₃ + η -Zn con dendritas de la fase primaria ϵ -AgZn₃: a) sección longitudinal y b) sección transversal [13].

Una razón para la formación de la ETE en el sistema Zn-Ag se adjudica a la probable conversión de la reacción peritética de equilibrio en una reacción eutéctica metaestable bajo condiciones de solidificación rápida [16]. Lo anterior puede observarse en el diagrama de fases en la Figura 16, las líneas punteadas muestran la posible conversión en una reacción eutéctica metaestable, donde la línea liquidus de ϵ se desplaza hacia la derecha y hacia abajo, mientras que la pendiente de liquidus η es aproximadamente horizontal.

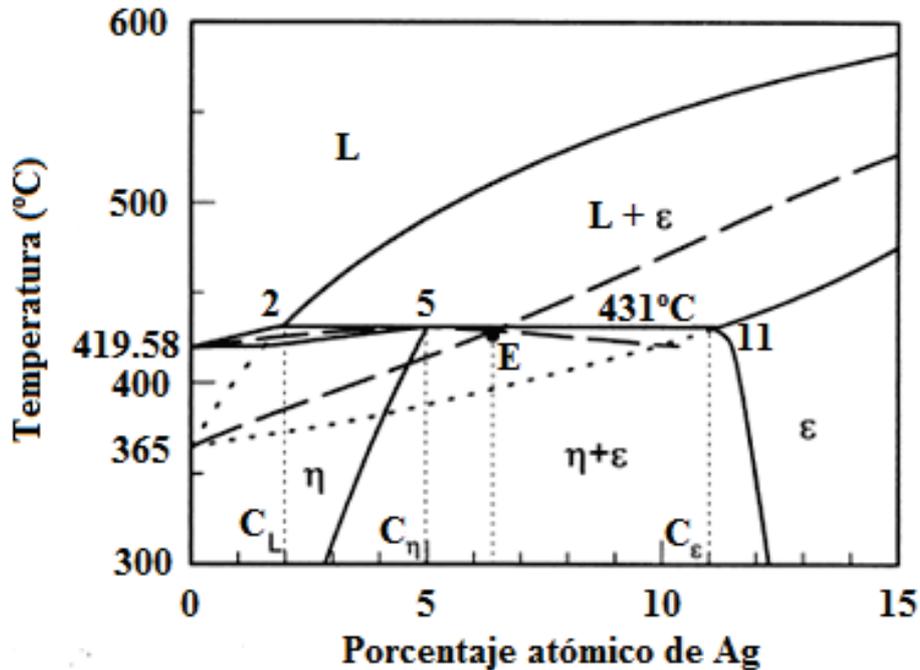


Figura 16. Diagrama de fases peritético de equilibrio Zn-Ag y su conversión en un diagrama metaestable eutéctico [16].

En la comparación de aleaciones Zn-Ag obtenidas mediante experimentos de solidificación rápida, como “laser remelting”, “melt-spinning” y colada en molde de cuña [13], se ha observado una dependencia de la velocidad de crecimiento sobre las transiciones microestructurales:

Estructura con dendritas primarias de la fase ϵ en una matriz de peritética η \rightarrow estructura bifásica en forma de placa ($\epsilon+\eta$) con dendritas de ϵ \rightarrow estructura ($\epsilon+\eta$) en forma de placa completamente bifásica.

En la Figura 17 se muestran algunas de las microestructuras obtenidas a través de las técnicas de “melt-spinning” y colada en molde de cuña donde también se aprecian estructuras del tipo eutéctico, que los autores llaman “estructura lamelar bifásica” o también “estructura bifásica de tipo placa o regular”.

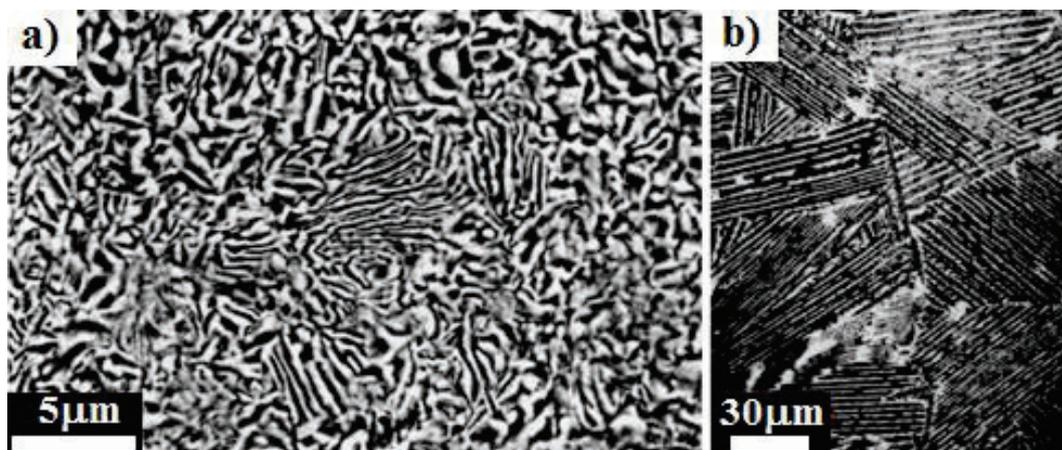


Figura 17. Microestructura observada mediante SEM: a) de una aleación Zn-10% en peso de Ag obtenida por “melt-spinning”, mostrando una estructura lamelar bifásica embebida en una matriz lamelar degenerada y b) una aleación Zn-5.0% en peso de Ag colada en un molde de cuña, que presenta una estructura totalmente bifásica de “tipo placa” o regular ($\eta + \epsilon$) con algunas dendritas de la fase primaria ϵ [16].

En un estudio más profundo de la fusión, colada y solidificación de aleaciones del sistema Zn-Ag con contenidos en peso de Ag del 0.99 al 14.03% en moldes de cuña [17], observaron toda una gama de microestructuras dependientes del porcentaje de Ag y de la velocidad de enfriamiento. Algunos de los resultados experimentales de la aleación Zn-5.0% en peso de Ag, se muestran en la Figura 18.

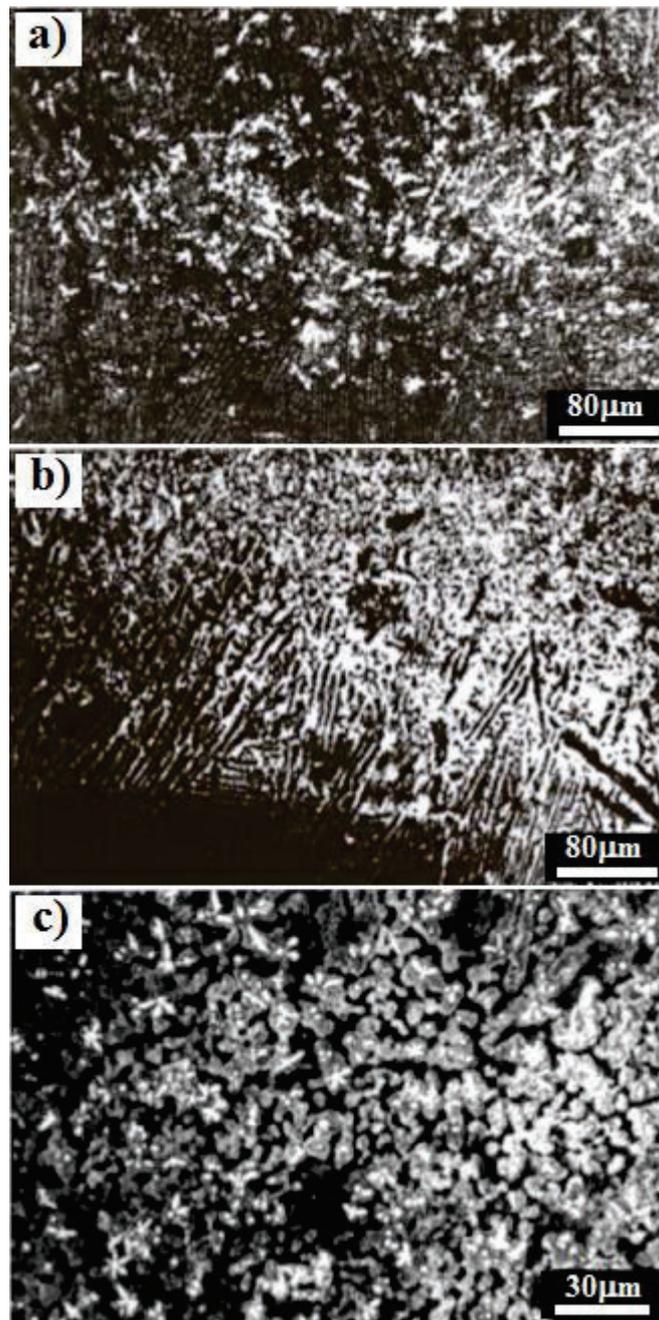


Figura 18. Micrografías en la sección longitudinal de las cuñas de aleación Zn-5.0% en peso de Ag: a) completamente bifásica de “tipo placa” o regular ($\eta + \epsilon$) con algunas dendritas de la fase primaria ϵ -AgZn₃ a un espesor de 0.22 mm, b) dendritas celulares de la fase η con dendritas primarias de la fase ϵ a un espesor de 1.4 mm y c) dendritas primarias de ϵ de rodeada de fase peritética η a un espesor de 1.8 mm [17].

Debido al rango de microestructuras reportadas para aleaciones Zn-Ag obtenidas con diversas técnicas, se determinó un diagrama de selección de microestructura de solidificación a través de una amplia gama de velocidades de crecimiento y composiciones de aleación, presentado en la Figura 19, misma con la que se realizarán comparaciones de acuerdo con los resultados de esta investigación.

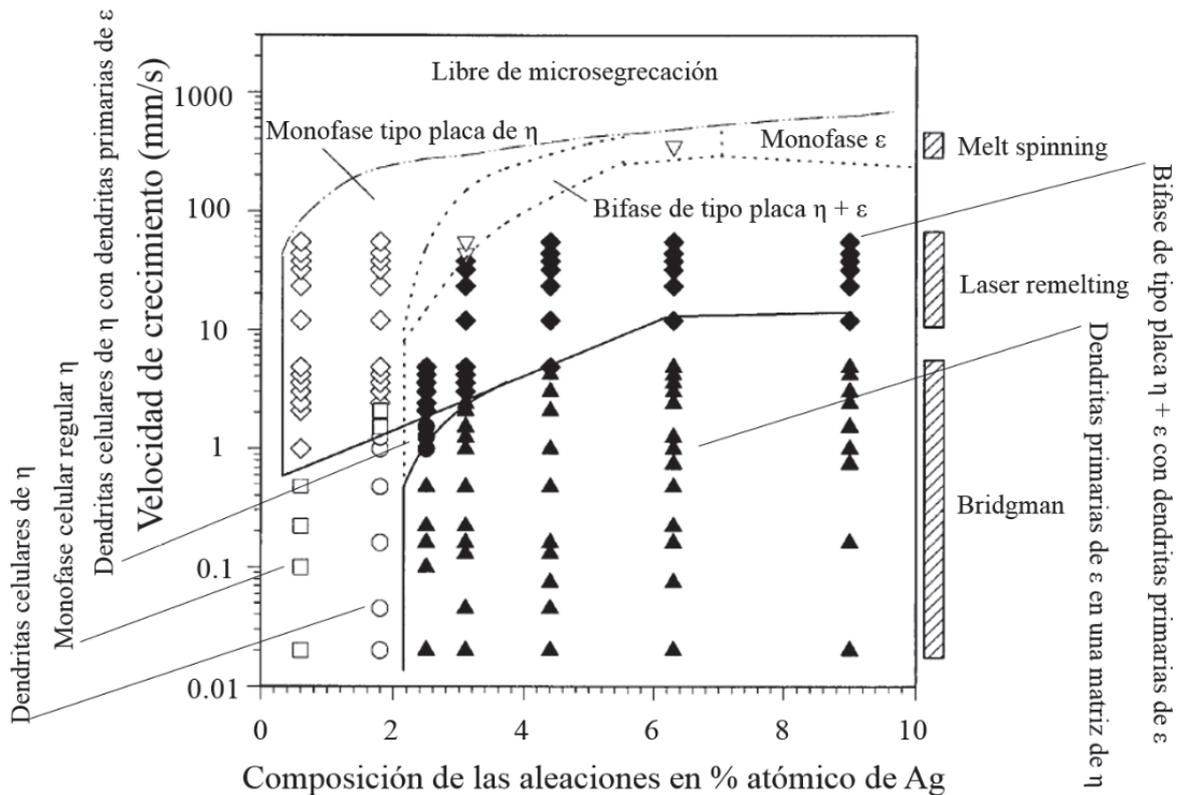


Figura 19. Mapa de selección de microestructura y fases para la solidificación de aleaciones peritéticas Zn-Ag ricas en Zn, con “laser remelting”, “melt-spinning” y método de Bridgman, adaptado de [13].

También, para aleaciones hiperperitéticas del sistema Zn-Ag se ha sugerido que el crecimiento acoplado tiene lugar en determinadas condiciones de solidificación [16] tales como las que se establecen.

2.7. Constantes físicas para la aleación Zn-10.0Ag-1.0Mg.

En este contexto, y de acuerdo con lo abordado en la sección 2.3.1, es importante conocer los parámetros de velocidad estabilidad absoluta (V_a) y velocidad de subenfriamiento constitucional (V_{sc}) de un sistema, pues permite saber en qué intervalo de velocidad se puede presentar un crecimiento dendrítico y bajo cuales se espera un crecimiento de frente planar. En la Tabla 1 se presentan las constantes físicas necesarias para determinar V_a y V_{sc} del sistema de aleación ternario Zn-10.0Ag-1.0Mg % en peso (Zn-6.3Ag % atómico) y también para desarrollar el modelo matemático.

Tabla 1. Parámetros físicos para las aleaciones Zn-Ag ricas en Zn que involucran la reacción $L + \varepsilon \rightarrow \eta$, datos obtenidos de [17].

Parámetro	Símbolo	Valor	Unidad	Referencia
Temperatura liquidus	T_L	505.0	°C	[6]
Temperatura de crecimiento dendrítico	$T_{G,\varepsilon}$	494.0	°C	Presente estudio
Temperatura de crecimiento peritético	$T_{G,\eta}$	429.5	°C	Presente estudio
Coefficiente de difusión de Ag en el líquido	D_L	2.31×10^{-3} (723K)	mm ² /s	[18]
Coefficiente de Gibbs-Thomson	Γ	1.1×10^{-4}	°C mm	[19]
Pendiente liquidus de la fase ε	$m_{\varepsilon L}$	10.8	°C/% wt.Ag	[16]
Coefficiente de distribución de equilibrio de la fase ε	$k_{\varepsilon\varepsilon}$	5.67	-	[16]
Gradiente de temperatura	G	10	°C/mm	Presente estudio

3. Desarrollo Experimental

El desarrollo experimental de esta investigación se divide en dos secciones, la primera corresponde a la fusión y colada en moldes metálicos en forma de cuña de las tres aleaciones base Zn. La segunda parte es la correspondiente a la caracterización de las aleaciones, describiendo en detalle la preparación de las muestras para las distintas técnicas de análisis para la identificación de fases y microestructuras bajo las distintas condiciones. En el presente estudio, las composiciones de las aleaciones ternarias fueron elegidas de acuerdo con investigaciones previas en aleaciones Zn-Ag-Mg [4,18], donde se ha reportado un comportamiento mecánico excepcional, seleccionando estratégicamente tres composiciones (% en peso): hipoperitética (Zn-4.2Ag-0.3Mg), peritética (Zn-8.4Ag-0.6Mg) e hiperperitética (Zn-10.0Ag-1.0Mg).

3.1. Fusión de la aleación

Las composiciones de las aleaciones estudiadas en este proyecto están indicadas en el diagrama de fases binario Zn-Ag en la Figura 20, a manera de simplificación, puesto que el sistema ternario Zn – Ag – Mg aún no se encuentra reportado en la literatura. Puede verse que para el sistema Zn-Ag, la reacción peritética ($\epsilon + L \rightarrow \eta$) ocurre a 431°C, así como la temperatura de fusión de los elementos puros: Zn (419.5°C) y Ag (961.9°C). Para el tercer elemento de aleación, el Mg posee un punto de fusión de 650°C.

Las aleaciones fueron fabricadas a partir de Zn (99.99%), Ag (99.99%) y Mg (99.99%) puros. Para la preparación de la carga, los metales fueron cortados de sus lingotes y desbastados con papel lija grado 100 para retirar rebabas, viruta, etc., excepto la Ag, que se comercializa en balines. Posteriormente se les realizó una limpieza con agua, jabón y finalmente con etanol, para evitar impurezas externas como aceites o grasas. Se pesaron las cargas requeridas de los metales para cada composición de las aleaciones, ajustado para la capacidad de 700g del crisol de alúmina empleado para la fusión. Previo a la fusión de la aleación, se realizaron tres vacíos de 20 minutos y prevenir así, la oxidación de los metales y llegar a una presión dentro del horno de 1 Torr (1.3×10^{-3} atm).

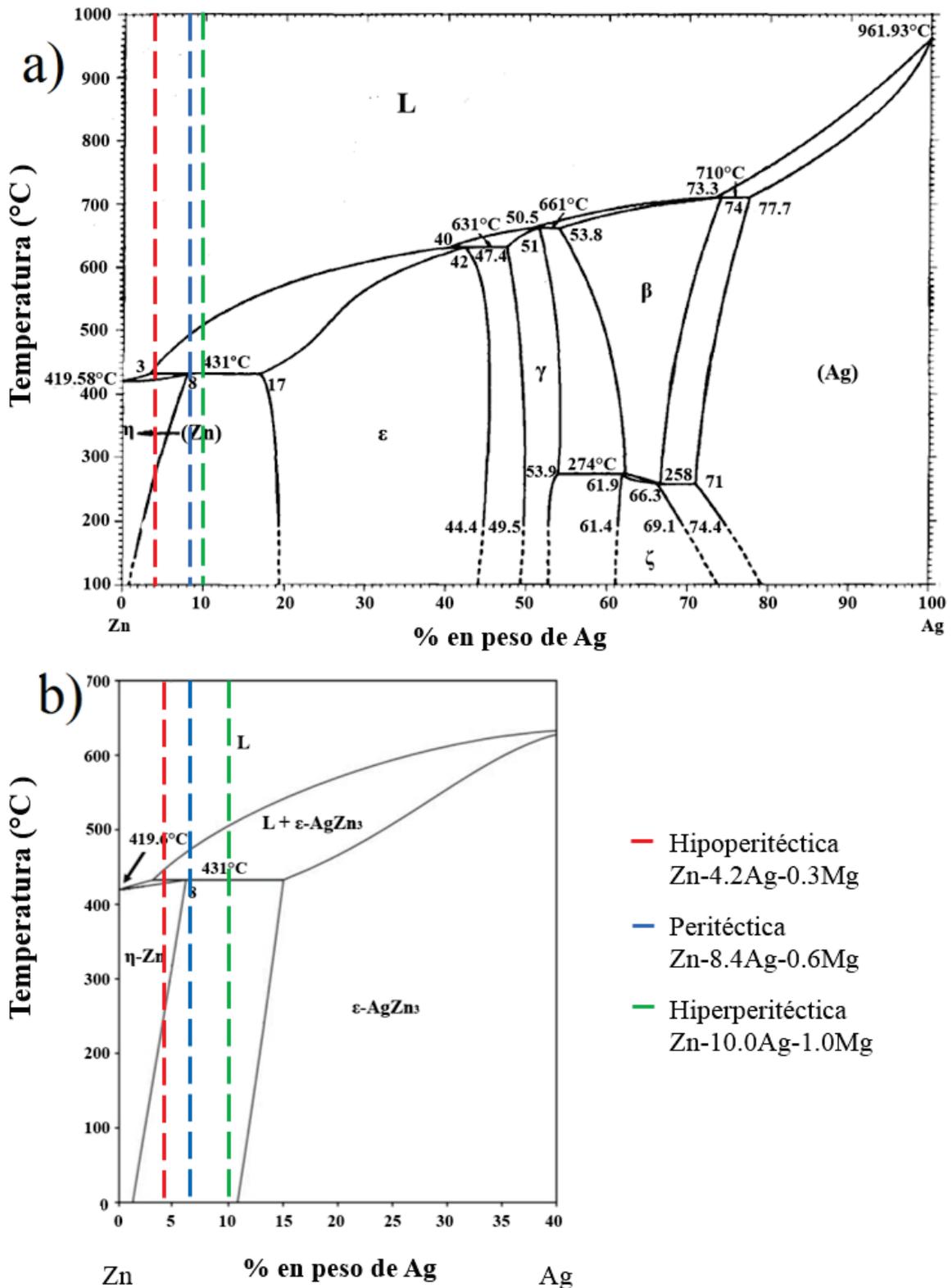


Figura 20. Composiciones de las aleaciones estudiadas, indicada en: a) un diagrama de fases Zn-Ag completo y b) una ampliación al mismo diagrama con las fases de interés.

Los metales se colocaron en el crisol de alúmina para evitar la contaminación de la aleación durante el proceso de fusión, a su vez, el crisol de alúmina se colocó dentro de un inductor cilíndrico de grafito para potenciar y facilitar la fusión de los metales. Para la fusión, se empleó un horno de inducción con cámara de vacío mostrado en la Figura 21, bajo una atmosfera de gas argón (Ar), realizando tres purgas para generar una atmosfera inerte. Durante la fusión de los componentes, la temperatura se incrementó hasta alcanzar los 1000°C, esto para alcanzar el punto de fusión más alto de los metales empleados, es decir el de Ag, con 961.93°C y de esta manera asegurar la fusión de los tres elementos presentes. La aleación en estado líquido fue colada en un molde de cobre en forma de “cuña” o “V”, cubriendo los costados del molde con fibra de vidrio (aislante térmico) para establecer una extracción de calor unidireccional. El procedimiento de la preparación del molde cuña se ilustra en la Figura 22. Previo a la colada, en el molde de cuña se colocaron tres termopares cromel/alumel centrados y distribuidos transversalmente, a distancias de 1.2, 3.5 y 6.3cm desde la punta de la cuña hasta la superficie exterior, los cuales estaban conectados a un adquisidor de datos Logibus, el proceso de fusión se presenta en la Figura 23. Para estudiar las etapas de nucleación y crecimiento de las fases, se monitoreó la curva de enfriamiento de la solidificación de la aleación Zn-10.0Ag-1.0Mg en un molde de acero de sección cuadrada para obtener una placa de 10x10x1cm obtenida con un termopar cromel/alumel. Para el estudio del crecimiento competitivo se realizó un estudio en cinco zonas de la sección longitudinal de la cuña hiperperitética Zn-10.0Ag-1.0Mg, colocando un termopar en cada sección para conocer la velocidad de crecimiento.



Figura 21. Horno de inducción con cámara de vacío del Instituto de Investigaciones en Materiales.

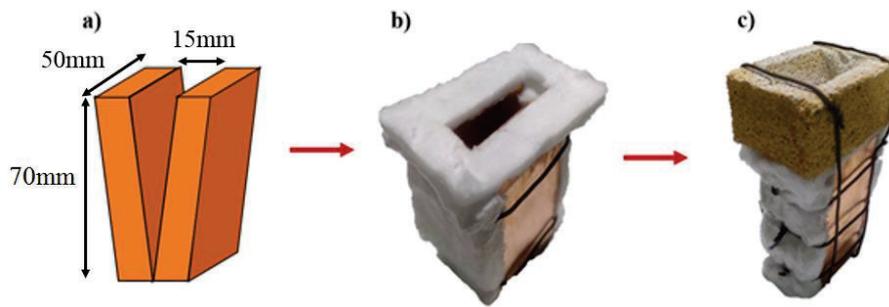


Figura 22. Preparación del molde de cuña: a) arreglo de las placas de cobre con dimensiones de 2cm de espesor, 10cm de altura y 5cm de ancho, colocadas con un ángulo de apertura de 7° para formar cuñas de 7cm de altura, 5cm de ancho y 15mm en la sección superior b) aislamiento de las paredes con fibra de vidrio, c) colocación del alimentador.

La colada de la aleación en moldes de cuña se realizó con el objetivo de obtener un intervalo de velocidades de enfriamiento durante la solidificación, de modo que, la gamma de microestructuras enfriadas lenta y rápidamente se pueda obtener en un solo lingote, cuyas velocidades de enfriamiento se determinaron con los datos de tiempo y temperatura registrados por los termopares, los cuales se presentarán en el Capítulo IV.



Figura 23. Proceso de fusión

3.2. Caracterización de la aleación

3.2.1. Identificación de las fases mediante la técnica de XRD

Para identificar las fases presentes en las cuñas de las aleaciones Zn-4.2Ag-0.3Mg, Zn-8.4Ag-0.6Mg y Zn-10.0Ag-1.0Mg fue utilizado un difractómetro Siemens D-5000, el cual se muestra en la Figura 24.



Figura 24. Difractómetro Siemens D-5000 del Instituto de Investigaciones en Materiales de la UNAM.

Un primer longitudinal (Figura 25a) se realizó a las cuñas, posteriormente, muestras de cada lingote fueron cortadas como se observa en la Figura 25b, con el objetivo de detectar las fases presentes en tres zonas de la cuña: punta, centro y superior. A cada muestra se le aplicó un desbaste grueso con papel lija grado 200, por ambas caras del corte longitudinal hasta obtener una muestra con superficies parejas, para poder ser irradiados con una fuente de $K\alpha$ - Cu (1.5418 \AA) y un ángulo de escaneo 2θ de 6° a 120° a una velocidad de escaneo de $0.1^\circ/\text{min}$.

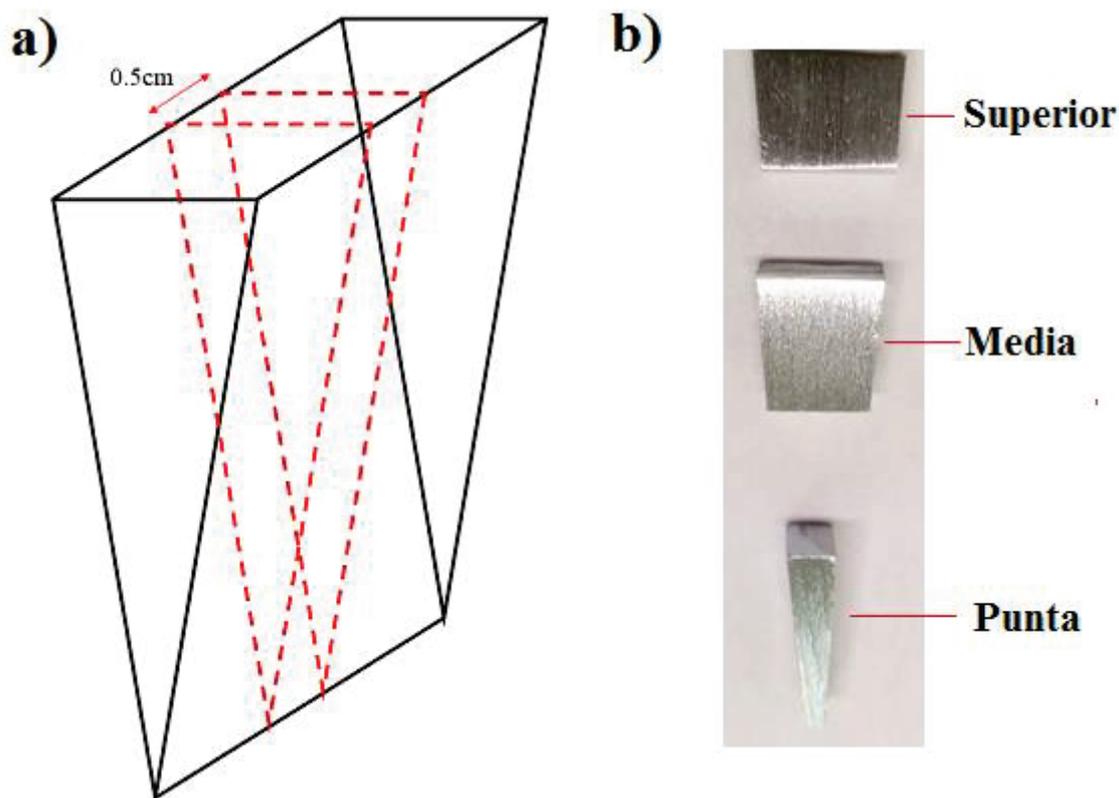


Figura 25. a) Corte longitudinal realizado a las cuñas, b) corte de las muestras a estudiar por XRD.

3.2.2. Caracterización microestructural

Para realizar la caracterización de los lingotes en forma de cuña obtenidos de las aleaciones Zn-4.2Ag-0.3Mg, Zn-8.4Ag-0.6Mg y Zn-10.0Ag-1.0Mg (% en peso) se realizaron cortes longitudinales en el plano normal a las caras divergentes de las cuña, como se ilustra en la Figura 26a. Los cortes se realizaron en el Instituto de Investigaciones en Materiales de la UNAM, en el taller de máquinas, empleando discos de corte abrasivos (A/S de caucho enlazado de 14"x0.062" x 1.25"/32mm) utilizando un sistema de enfriamiento con recirculación de agua. Se estudiaron las microestructuras mediante SEM zonas del centro de la cuña, a diferentes distancias de la punta de la cuña, los parámetros de dichas zonas se indican con el diagrama de la Figura 26b.

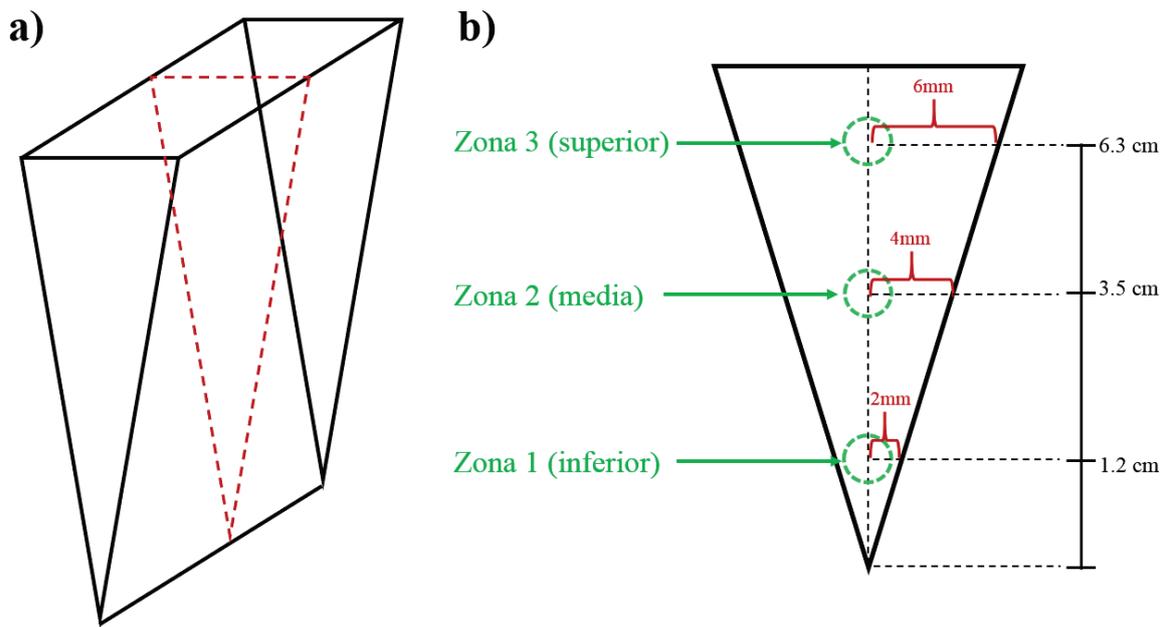


Figura 26. a) Esquema del corte longitudinal en las cuñas, b) Diagrama de las zonas analizadas en las cuñas por SEM.

Para lograr observar la microestructura de la aleación mediante la técnica de SEM se realizó una adecuada preparación de la superficie por analizar. La preparación metalográfica realizada consto del procedimiento descrito a continuación:

- I. Desbaste grueso a fino, pasando por papel lija de grado 80 hasta 1200.
- II. Pulido de la superficie en un paño ultrafino, empleando una suspensión de alúmina (0.3 micras) hasta obtener un acabado espejo, como se muestra en la Figura 27.
- III. Limpiar la superficie cuidadosamente en agua con jabón líquido.
- IV. Lavar la muestra con acetona, empleando un baño ultrasónico durante 20 minutos para eliminar residuos de alúmina.



Figura 27. Lingotes en forma de cuña donde se observa el acabado espejo obtenido con la preparación metalográfica.

Para revelar la microestructura se realizó un ataque químico con una solución 60vol.%HNO₃ + 40vol.% de alcohol etílico, exponiendo cada muestra por inmersión de 2 a 5 segundos, hasta observar que la superficie en acabado espejo se opaque. Las microestructuras obtenidas en las fusiones fueron observadas y caracterizadas mediante la técnica de SEM, con el microscopio JSM JEOL 7600F (Figura 28a), donde las fotos fueron tomadas mediante el detector de electrones retrodispersados, debido al mejor contraste que esta técnica brinda en las micrografías y de esta manera hacer práctica la identificación visual de las fases. La identificación formal de las fases se realizó en el microscopio JEOL 6000 Plus que cuenta con un sistema EDS acoplado (Figura 28b).

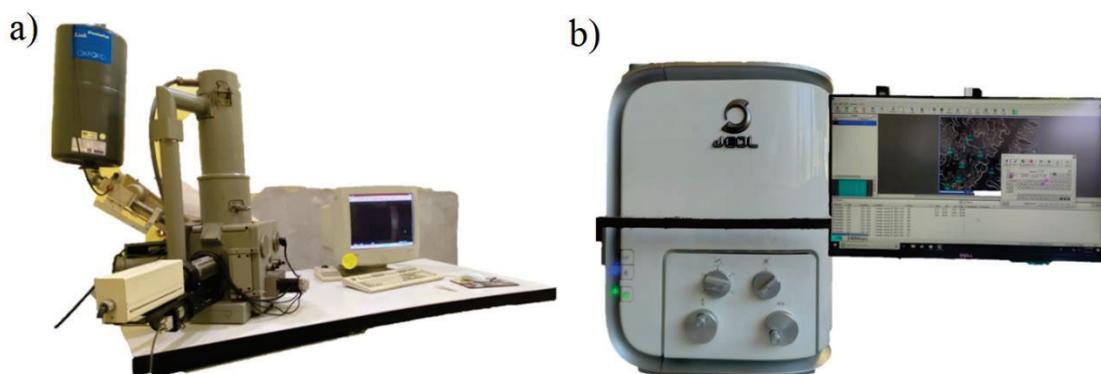


Figura 28. Microscopios Electrónicos de Barrido: a) JSM JEOL 7600F y b) JEOL 6000 Plus acoplado a un sistema EDS.

3.2.3. Medición cuantitativa

Se empleó un analizador de imágenes con el programa Image-Pro Plus 6.0 para medir las escalas de longitud características que se obtienen en las micrografías y determinar los parámetros de interés:

I. Porcentaje en área de las fases

Empleando el programa Image-Pro Plus 6.0 se analizaron las micrografías obtenidas mediante SEM en las cuatro distintas zonas estudiadas de las cuñas, para cada aleación. Se cuantificaron las fases presentes realizando un proceso “Color channel” empleando un modelo “RGB” con la imagen generada con el canal “Green”, estableciendo tres clases: “red”, “blue” y “green”. De tal manera, mediante la función “Ranges statistics” se obtuvo el % de área que ocupan las fases en cada micrografía en función de la superficie que está ocupada por cada color.

II. Espaciamiento interlaminar de la estructura de tipo eutéctico (ETE)

Se determinó el espaciamiento interlaminar (λ_p) de la estructura del tipo eutéctico (bifásica tipo placa $\eta + \varepsilon$) formada por el crecimiento acoplado, realizando diez mediciones por zona de las cuñas. Para ello, previamente se calibró el programa Image-Pro Plus 6.0 estableciendo una escala según la magnificación a la que se tomaron las micrografías, tomando las de mayores aumentos en donde las dos fases por las que se conforma la ETE se observen con claridad. Los valores de λ_p fueron obtenidos de las micrografías tomadas en la sección longitudinal de las cuñas en las 4 distintas zonas. En la Figura 29 se presenta un diagrama que ilustra el parámetro λ_p , el cual es la distancia del centro de una laminilla de la fase η al centro de la siguiente laminilla de la fase η .

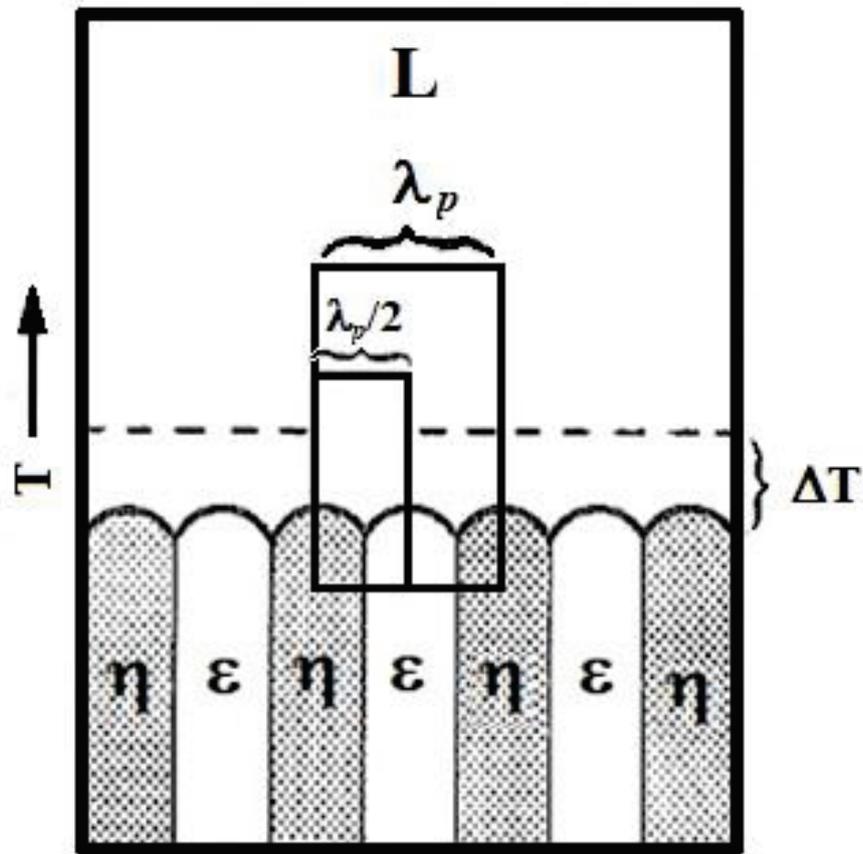


Figura 29. Crecimiento acoplado de las fases η y ε , desarrollando una estructura de tipo eutéctico, indicando el parámetro de espaciado interlaminar λ_p (adaptado de [3]).

4. Análisis y discusión de resultados

4.1. Identificación de las composiciones reales de las aleaciones

Para conocer la composición real de las aleaciones propuestas en esta investigación, se realizaron tres lecturas de análisis de área a 500X, en cada sección donde también se analizaron las cuñas mediante XRD, indicadas en la Figura 25. Dichas lecturas se llevaron a cabo con el sistema acoplado EDS del microscopio electrónico de barrido, los resultados se muestran en la Tabla 2.

Tabla 2. Composición (% en peso) de los lingotes de cuña de las aleaciones bajo estudio

Aleación	Composición	Zn (% en peso)	Ag (% en peso)	Mg (% en peso)
Hipoperitética	Nominal	95.5	4.2	0.3
	Real	94.73±0.13	4.97±0.10	0.3±0.03
Peritética	Nominal	91.0	8.4	0.6
	Real	91.46±0.80	8.03±0.71	0.68±0.48
Hiperperitética	Nominal	89.0	10.0	1.0
	Real	87.87±0.77	10.85±0.91	1.29±0.77

Para la aleación hipoperitética se obtuvo una composición del 4.97% en peso de Ag, y según el diagrama de fases binario de la Figura 16, está por encima de la composición nominal (4.2%) pero se mantiene por debajo del punto peritético (en 8% en peso de Ag) y por encima de la composición del límite peritético C_L (3% en peso de Ag) así que se sigue cumpliendo con una composición hipoperitética. Mientras que la cuña peritética exhibió una composición del 8.03% en peso de Ag, que está ligeramente por debajo de la composición nominal (8.4%), pero cae aproximadamente en composición peritética C_P (8.0% en peso de Ag) lo cual favorece este estudio, pues de presentarse una composición por encima o por debajo de este punto ya no se consideraría una aleación con la composición peritética sino hiperperitética o hipoperitética respectivamente. Por otro lado, el sistema de aleación hiperperitético, mostró una composición de 10.85% en peso de Ag, por encima de la composición planteada (10.0%) pero se encuentra por arriba del punto peritético C_P (8.0% en peso de Ag) y por debajo del punto de solubilidad máxima C_E (17% en peso de Ag) entrando en la clasificación de aleación hiperperitética.

4.2. Velocidad de enfriamiento en los lingotes en forma de “V”

La Figura 30 muestra los perfiles de temperatura en tres posiciones del molde de cobre en forma de cuña “V” en el intervalo de temperatura de 800 a 300°C (1073.15 a 573.15K). Dichas velocidades de enfriamiento están relacionadas con las zonas donde se estudiaron las microestructuras en la sección 4.4.3 Las velocidades de enfriamiento alcanzadas con el arreglo de colada son: 415 K/s a los 1.2mm de la punta del lingote (curva 1); 250 K/s a los 3.5mm en el centro del lingote (curva 2) y; 40K/s a los 6.3mm en la parte superior del lingote (curva 3).

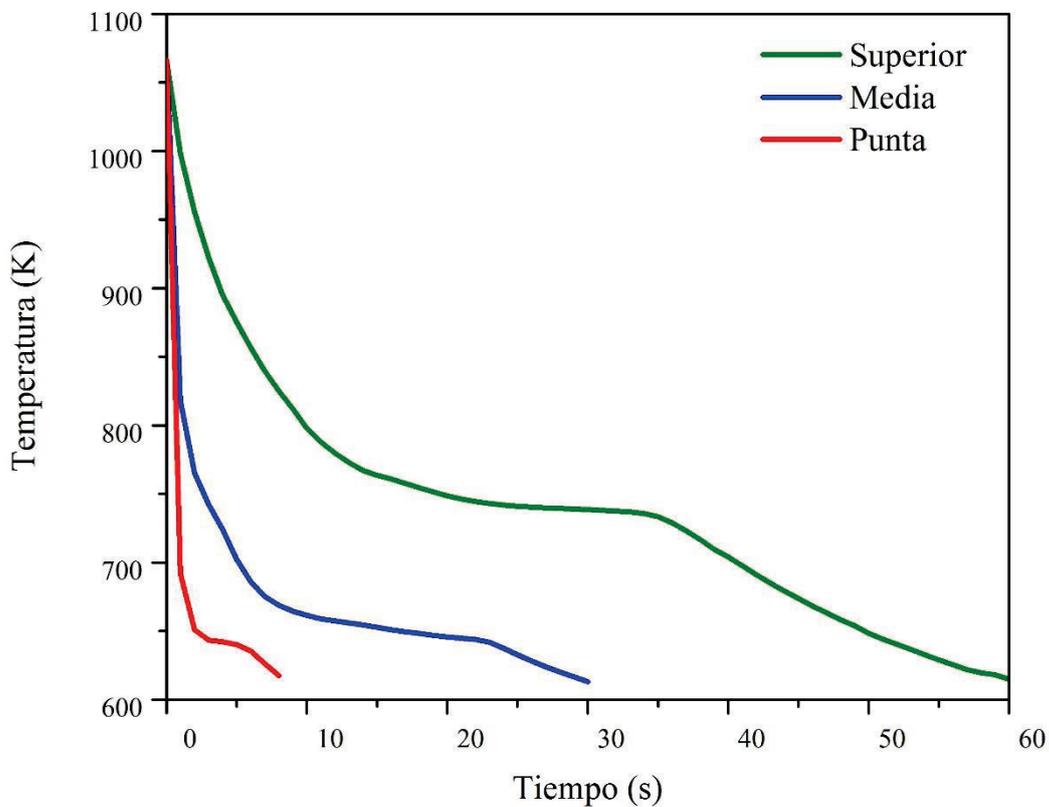


Figura 30. Curvas de enfriamiento representativas para el arreglo de colada mostrado en la sección 3.1 del Capítulo III. Desarrollo experimental, correspondientes para las tres secciones (punta, media y superior) del molde de cobre en forma de cuña.

4.3. Difracción de rayos X (XRD)

Los patrones de XRD para las aleaciones: hipoperitética (Zn-4.2Ag-0.3Mg), peritética (Zn-8.4Ag-0.6Mg) e hiperperitética (Zn-10.0Ag-1.0Mg) se presentan respectivamente en las Figuras 31-33. Indexando los difractogramas, se confirmó la presencia de la fase η -Zn, ε -AgZn₃ y AgZn. Sin embargo, en los tres difractogramas, para las tres zonas, superior, medio y punta, puede verse que hay picos los cuales no lograron indexarse, es decir, no corresponden a ninguna de las fases mencionadas y se tratan de fases diferentes no encontradas en la base de datos. Las tres fases identificadas poseen una estructura cristalina HCP, es decir, poseen dos átomos en cada celda unitaria. Los parámetros de red para la fase ε -AgZn₃ son $a = 2.7808\text{\AA}$ y $c = 5.7209\text{\AA}$ con un grupo espacial $P6_3/mmc$, mientras que de la fase AgZn son $a = 7.6062\text{\AA}$ y $c = 4.6811\text{\AA}$ con un grupo espacial $P\bar{3}$ y la fase η -Zn posee parámetros de $a = 2.6608\text{\AA}$ y $c = 4.762\text{\AA}$, también con un grupo espacial $P6_3/mmc$.

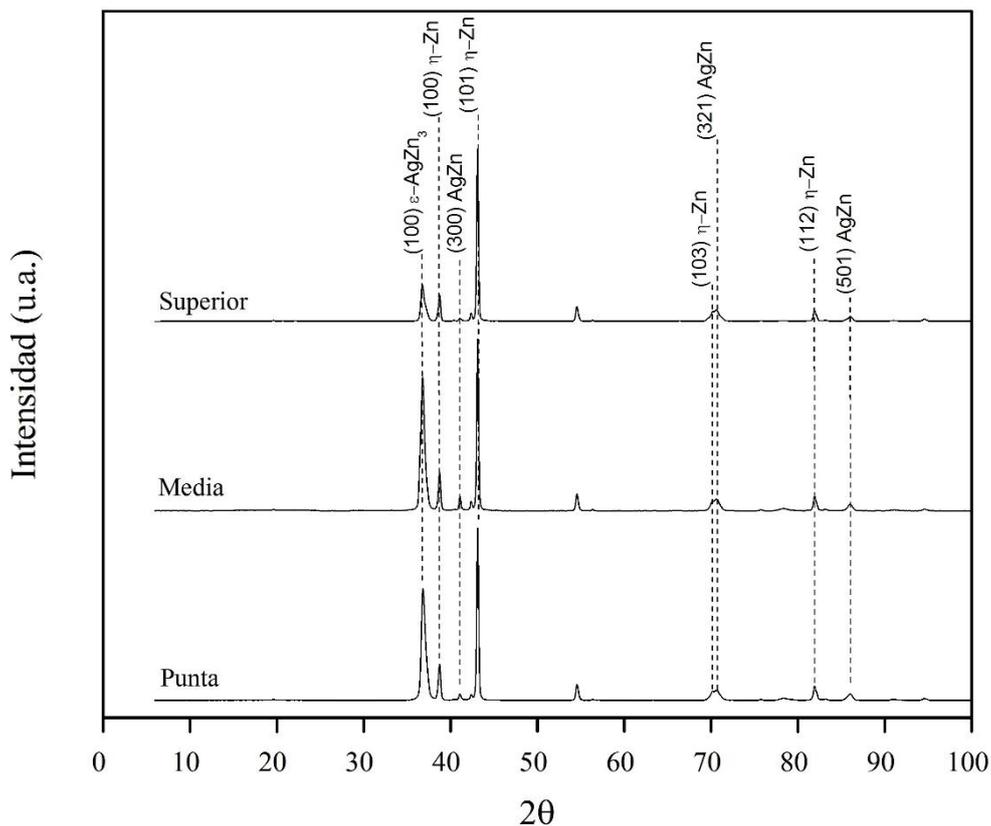


Figura 31. Patrones de XRD correspondientes a la aleación Zn-4.2Ag-0.3Mg (hipoperitética) para las zonas de la cuña identificadas como superior, medio y punta en la Figura 25.

En el difractograma de la aleación hipoperitética (Figura 31), en las tres zonas estudiadas (superior, medio, punta) se observa la siguiente tendencia: Para la fase η -Zn se pueden observar tres picos, el de mayor intensidad es el correspondiente a la familia de planos (101), el segundo y con menor intensidad es el pico (100), el tercero y de la menor intensidad es el que corresponde a (112). De manera similar, para la fase AgZn, se presentaron tres picos, uno de mayor intensidad correspondiendo a la familia de planos (321), con menor intensidad se observó el pico (501) y un tercer pico, el de menor intensidad corresponde al (300). Mientras que, para la fase ε -AgZn₃ se identificó sólo un pico, el de la familia de planos (100) siendo el segundo de mayor intensidad en todo el difractograma. Para esta aleación hipopertéctica, es importante destacar el incremento en la intensidad del pico (100) de la fase ε -AgZn₃, en las zonas medio y punta, respecto a la zona superior. Puesto que la intensidad de los picos se relaciona directamente con la abundancia relativa de la fase respecto a las demás, un aumento en la intensidad del pico implica un incremento de la fracción de la fase ε -AgZn₃, que podrá corroborarse en la sección de la caracterización microestructural.

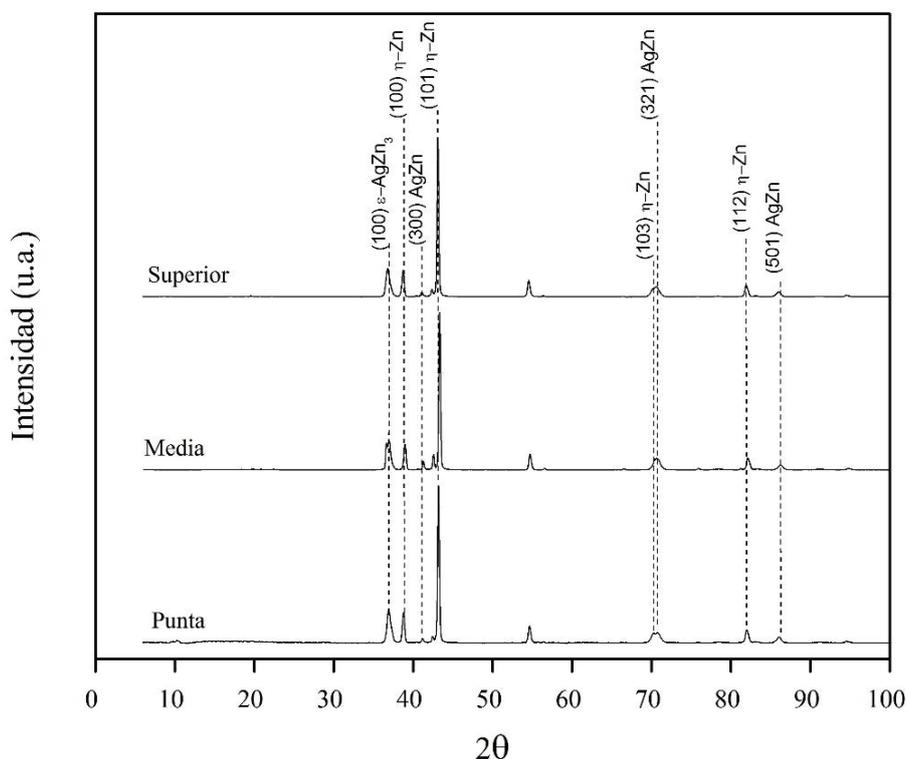


Figura 32. Patrones de XRD correspondientes a la aleación Zn-8.4Ag-0.6Mg (perperitética) para las zonas de la cuña identificadas como superior, medio y punta en la Figura 25.

En el difractograma de la aleación peritética (Figura 32), en las tres zonas estudiadas (superior, medio, punta) se observa una tendencia homologa a la observada para la aleación hipoperitética: Para la fase η -Zn observan tres picos, el de mayor intensidad es el correspondiente a la familia de planos (101), el segundo, con menor intensidad al anterior es el pico (100), el tercero y de la menor intensidad es el que corresponde a (112). De manera similar, para la fase AgZn, se presentaron tres picos de las mismas familias de planos que en la aleación hipoperitética, el de mayor intensidad correspondiendo a la (321), con menor intensidad se observó el (501) y el tercer pico, el de menor intensidad corresponde al (300). Mientras que, para la fase ε -AgZn₃ se identificó también solamente un pico, el de la familia de planos (100) siendo el segundo en intensidad de todo el difractograma.

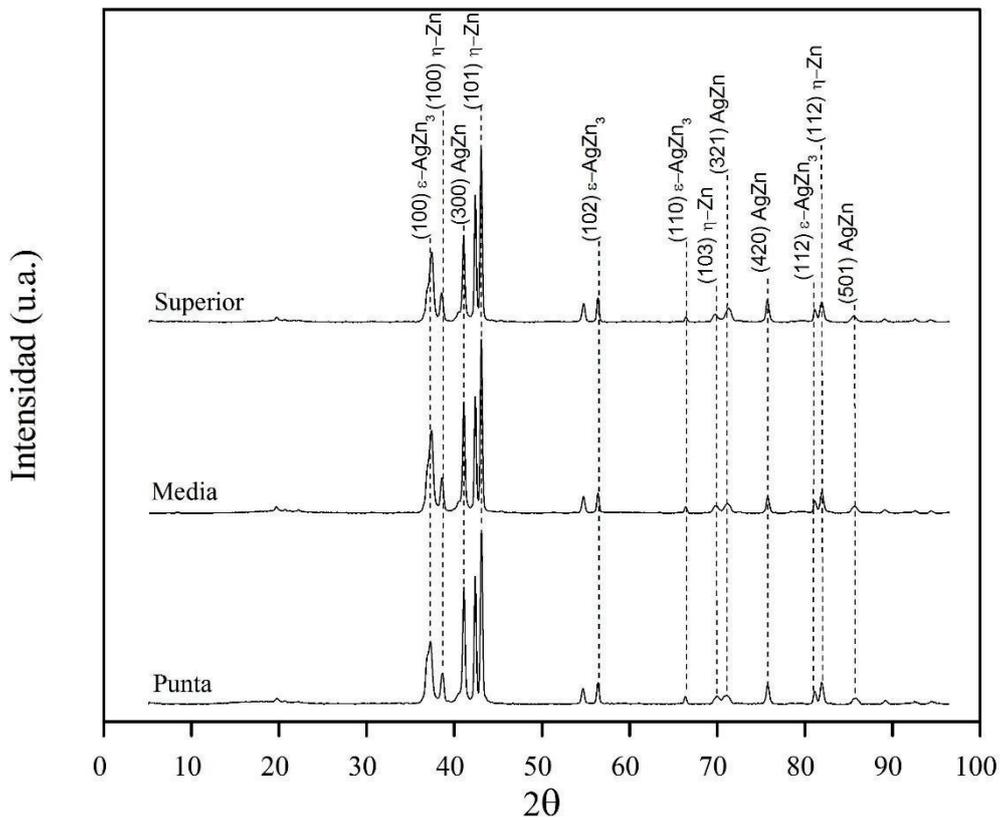


Figura 33. Patrones de XRD correspondientes a la aleación Zn-10.0Ag-1.0Mg (hiperperitética) para las zonas de la cuña identificadas como superior, medio y punta en la Figura 25

El difractograma de la aleación hiperperitética (Figura 33), en las tres zonas estudiadas (superior, medio, punta) exhibió más picos en comparación con las aleaciones hipoperitética y peritética. Para la fase η -Zn mantuvieron los tres picos y su tendencia, (101) el de mayor intensidad, (100) el segundo, con menor intensidad y (112) el tercero y de la menor intensidad. Para la fase AgZn, además de los tres picos (321), (501) y (300) que se presentaron en las aleaciones hipoperitética y peritética, se observó un pico extra, el (420), y en este caso el pico de mayor intensidad fue el (300). Mientras que, para la fase ϵ -AgZn₃, se observaron cuatro picos, tres de ellos correspondientes a las familias de planos (102), (110) y (112). Y, además, el pico (100), identificado previamente también para la aleación hipoperitética y peritética, siendo este el de mayor intensidad de la fase ϵ -AgZn₃ para la aleación hiperperitética. El incremento del número de picos tanto de la fase AgZn como de la fase ϵ -AgZn₃ se relaciona con la abundancia relativa de las fases en la aleación, lo cual se atribuye al aumento del porcentaje en peso de Ag y se podrá confirmar en la sección de caracterización microestructural de las aleaciones, esperando ver un aumento evidente de la fracción de la fase ϵ -AgZn₃. Es importante notar que, pese a que se identificaron los mismos picos de la fase η -Zn, para la aleación hiperperitética, en la Figura 33 es claro que la intensidad de sus picos disminuyó, esto como consecuencia también, del incremento de Ag, pues implica una mayor fracción de la fase primaria ϵ -AgZn₃ y por lo tanto una menor fracción de la fase η -Zn en la aleación. Por lo tanto, de manera contraria a la fase ϵ -AgZn₃, en la microestructura se esperaría una disminución en fracción de la fase η -Zn, respecto a las aleaciones hipoperitética y peritética.

Con los tres difractogramas presentados, fue posible confirmar que en las tres zonas estudiadas para los tres sistemas de aleación estudiados se presentaron las mismas tres fases:

- (1) La fase ϵ -AgZn₃
- (2) La fase η -Zn
- (3) La fase AgZn

Lo anterior es congruente con estudios previos, en donde las fases ϵ -AgZn₃ η -Zn también fueron identificadas mediante XRD, pero en sistemas binarios Zn-Ag [2, 13, 16, 21].

4.4. Caracterización microestructural e identificación de las fases

4.4.1. Identificación de fases mediante SEM acoplado a un detector EDS

En este capítulo, para especificar la morfología y ubicación de las fases, se presentan las microestructuras y correspondientes microanálisis EDS (las Figuras 34-36) realizados, estudiando la zona 1 (punta) y la zona 3 (superior) de los lingotes en forma de cuña, para verificar si las mismas fases se presentan desde la punta de la cuña hasta la parte superior.

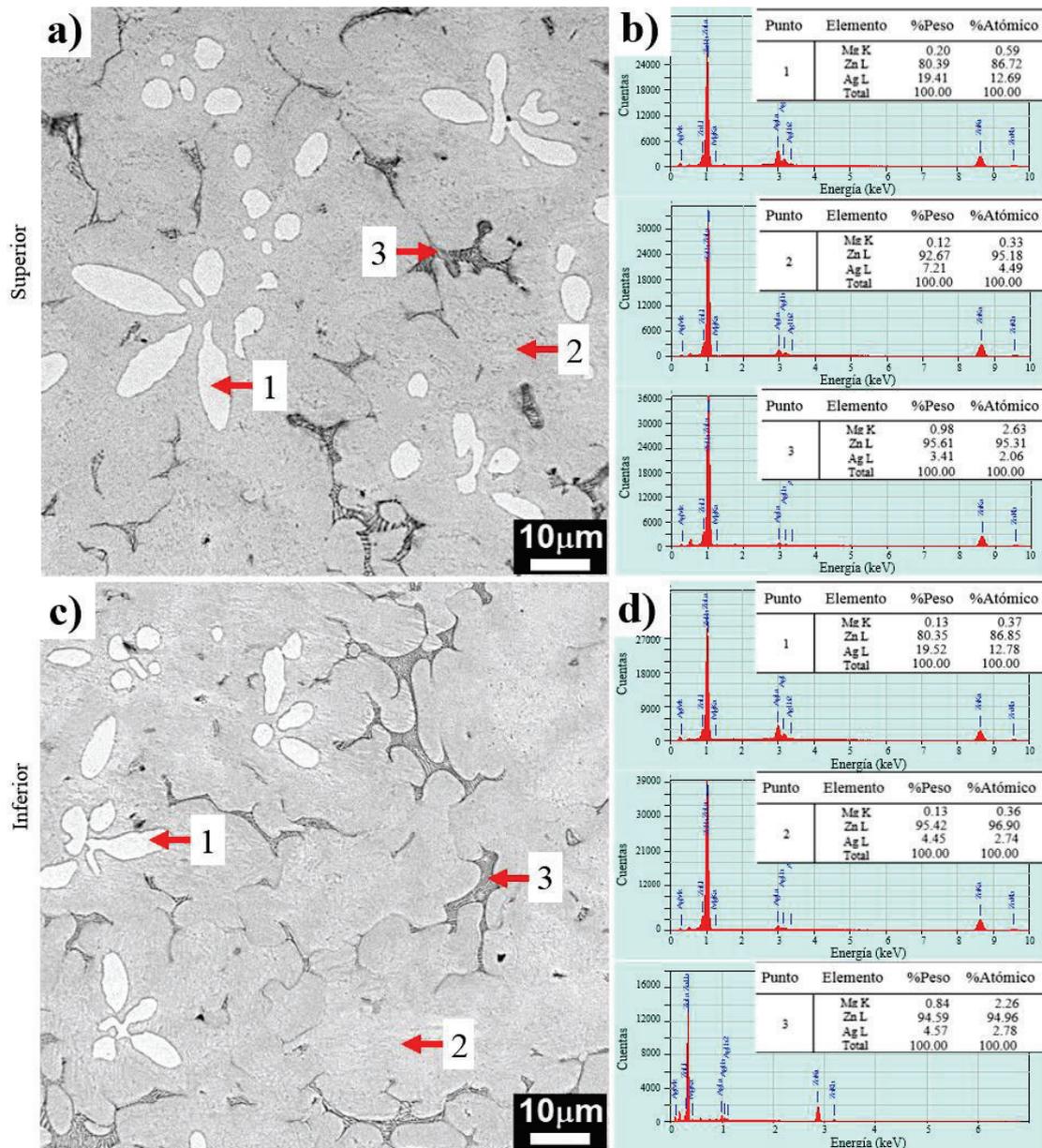


Figura 34. Microestructura de la aleación hipoperitética (Zn-4.2Ag-0.3Mg) en: a) zona 3 (superior) y b) microanálisis en los tres puntos señalados c) zona 1 (inferior) y d) microanálisis en los tres puntos señalados.

Para el sistema hipoperitético, (Figura 34), es posible verificar tanto para la zona inferior (cercana a la punta), como para la zona superior (alejada de la punta), que la microestructura consiste en, según los puntos analizados por microanálisis EDS (flechas en color rojo):

- (1) La fase primaria ϵ -AgZn₃ que forma dendritas equiaxiales, percibiendo un aumento en la fracción
- (2) La fase peritética η -Zn que se encuentra rodeando las dendritas de la fase ϵ -AgZn₃
- (3) Estructuras del tipo eutéctico ricas en Mg en los límites de la fase η -Zn.

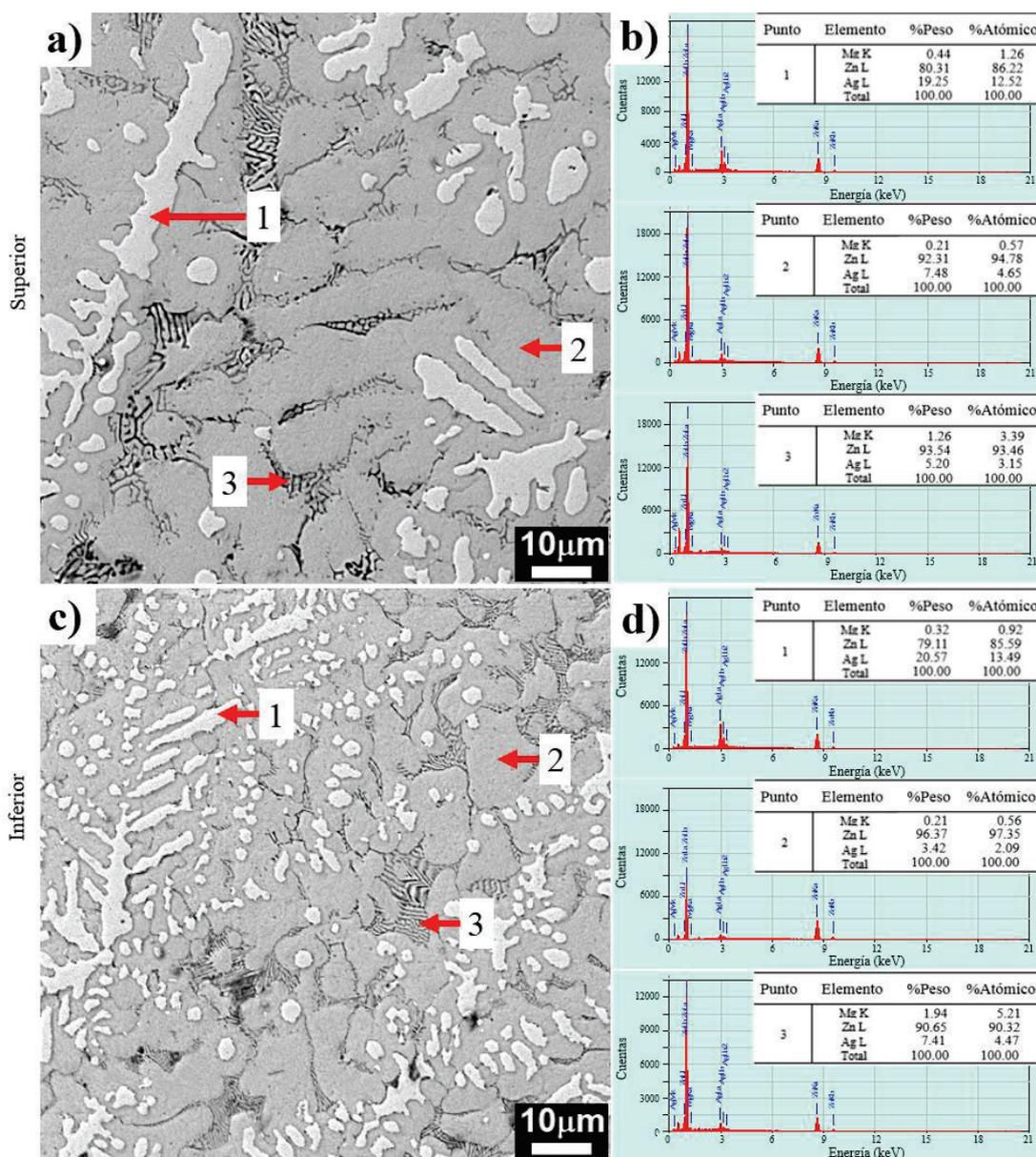


Figura 35. Microestructura de la aleación peritética (Zn-8.4Ag-0.6Mg) en: a) zona 3 (superior) y b) microanálisis en los tres puntos señalados c) zona 1 (inferior) y d) microanálisis en los tres puntos señalados

Prosiguiendo con el sistema peritético (Figura 35), también fue posible confirmar mediante microanálisis EDS (flechas en color rojo), que para la zona inferior (cercana a la punta) y para la zona superior (alejada de la punta) la microestructura consiste en:

- (1) La fase primaria ϵ -AgZn₃ que forma dendritas equiaxiales y columnares, que han aumentado su tamaño respecto a las observadas en la aleación hipoperitética.
- (2) La fase peritética η -Zn que se encuentra rodeando las dendritas de la fase ϵ -AgZn₃
- (3) Estructuras del tipo eutéctico ricas en Mg en los límites de la fase η -Zn, conformadas por láminas que han engrosado su espesor respecto al sistema hipoperitético.

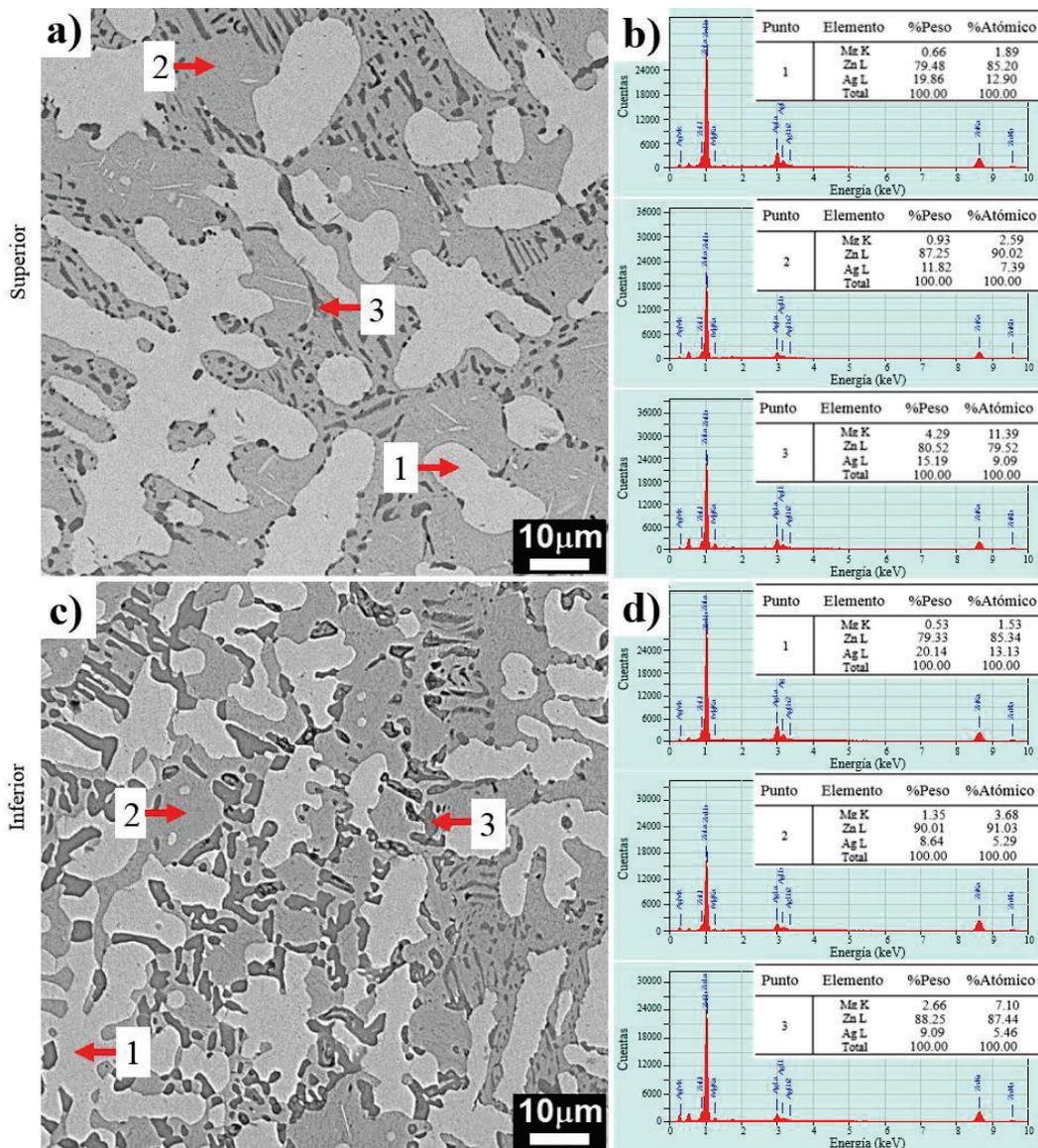
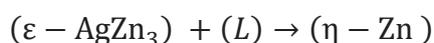


Figura 36. Microestructura de la aleación hiperperitética (Zn-10.0Ag-1.0Mg) en: a) zona 3 (superior) y b) microanálisis en los tres puntos señalados c) zona 1 (inferior) y d) microanálisis en los tres puntos señalados

De manera similar, en el sistema de aleación hiperperitético colado en moldes de cobre en forma de cuña (Figura 36), fue posible confirmar mediante los microanálisis realizados en tres puntos (indicados con la punta de flechas en color rojo) que la microestructura consta de:

- (1) La fase primaria ε -AgZn₃ que forma dendritas equiaxiales y columnares con brazos dendríticos que han engrosado su tamaño respecto a las observadas las aleaciones hipoperitética y peritética, presentando un DAS de 10.5 μ m en la parte inferior y de 36 μ m en la parte superior
- (2) La fase peritética η -Zn que se encuentra rodeando las dendritas de la fase ε -AgZn₃
- (3) Láminas de la fase oscura que conformaba la ETE (serán analizadas en la sección 4.4.2. y medidas en la sección 4.4.5), que se encuentran mezcladas con la fase η -Zn y rodeando también a las dendritas de la fase ε -AgZn₃

De acuerdo con lo observado en las micrografías previas, es claro que la solidificación de las tres aleaciones bajo estudio sigue la reacción peritética:



Esto se confirma con la similitud que posee la microestructura mostrada esquemáticamente en la Figura 4, con las micrografías de las Figuras 34-36, donde se observa la fase primaria ε -AgZn₃ en una tonalidad blanca formando dendritas, mientras que la fase η - Zn se observa en color gris claro, que creció rodeando las dendritas durante la solidificación. Esto se atribuye a que el metal base de la aleación es el Zn y el principal elemento de aleación es la Ag, lo cual provoca una solidificación de manera similar en la forma en la que ocurriría en un sistema binario Zn-Ag. No obstante, en las aleaciones investigadas en este estudio se presentó una tercera estructura, específicamente del tipo eutéctico, denominada así porque consta de una estructura lamelar (láminas alternadas de dos fases) pero no se perciben totalmente regulares como se presentan en sistemas eutécticos. Sin embargo, las microestructuras presentadas en esta sección son un primer indicio de un crecimiento acoplado de sus fases $\varepsilon + \eta$, que ocurre en el límite del crecimiento de la fase peritética η . En la sección 4.4.2 se mostrarán micrografías a mayores aumentos donde se logró observar con mayor detalle la estructura del tipo eutéctico y estudio de las fases que lo conforman.

4.4.2. Identificación de fases en la estructura del tipo eutéctico

Para identificar las dos fases que conforman la estructura del tipo eutéctico se realizaron microanálisis en ambas fases, tal como se indica en la Figura 37, los análisis se realizaron en la aleación hipoperitética donde el crecimiento acoplado pudo capturarse en detalle.

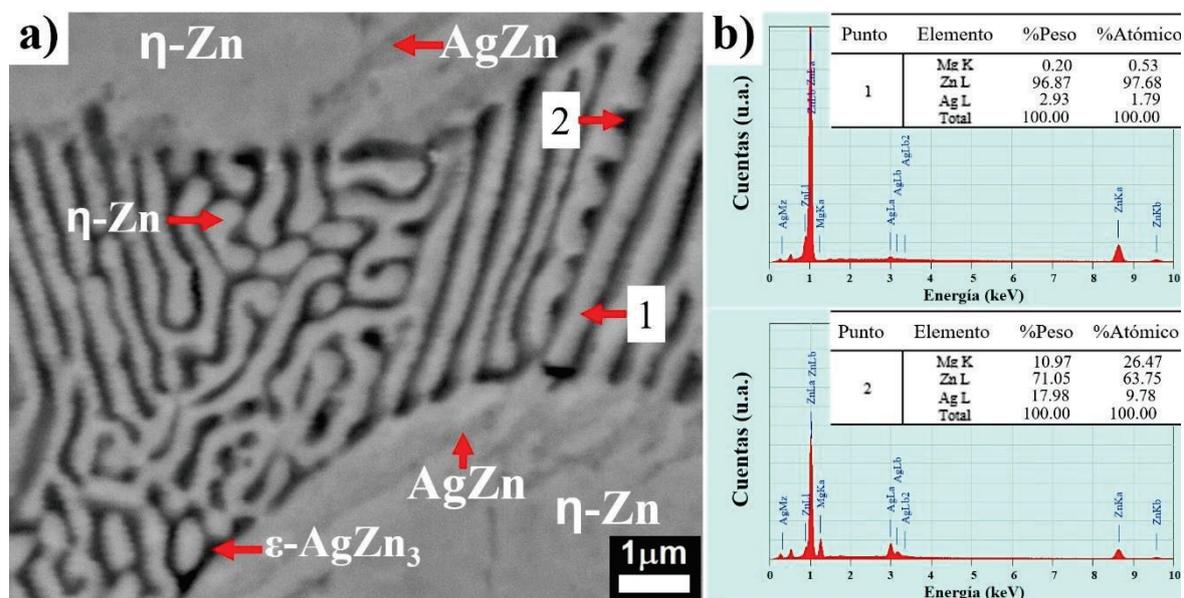


Figura 37. Aleación hipoperitética (Zn-4.2Ag-0.3Mg): a) Micrografía donde se observa la estructura del tipo eutéctico y b) microanálisis en los puntos señalados.

El desarrollo del crecimiento acoplado ocurre, como puede verse en la Figura 37, en el límite del crecimiento de la fase peritética η – Zn, que proviene de la parte superior e inferior en la micrografía. Por la continuidad observada de la fase η – Zn (observada en una tonalidad gris clara) hacia la estructura eutéctica y por el microanálisis realizado en el punto (1) que arrojó con un contenido en peso de Zn del \sim 97% y de Ag del \sim 3% pudo verificarse que, efectivamente la fase gris clara de la estructura del tipo eutéctica es la fase η – Zn. Por otro lado, el microanálisis (2) realizado a la fase oscura, confirma la fase ϵ -AgZn₃ con un contenido \sim 18% en peso de Ag, a su vez, el microanálisis (2) también nos indica que esta fase ϵ -AgZn₃ observada en color negro es rica en Mg (10.97% en peso) cuando se encuentra en estructura del tipo eutéctico, aspecto que se estudiará más adelante, pues es un factor determinante para el desarrollo del crecimiento acoplado de las fases η y ϵ . Otro fenómeno importante para mencionar es la forma en que se presenta la estructura del tipo eutéctico, hay zonas donde la estructura lamelar es regular, es decir en laminas rectas, mientras que en otras

zonas el crecimiento parece ser aleatorio, de manera similar a de la Figura 17. Otro aspecto importante a notar es que la fase η -Zn (visualizada en una tonalidad gris clara) con menores aumentos se percibe como una fase uniforme y continua, sin embargo cuando se observa a mayores aumentos (Figura 37), se logran identificar zonas de un color gris oscuro sobre la fase η -Zn, dando indicios de que dicha fase se trata de la fase AgZn, identificada mediante XRD en las tres aleaciones bajo estudio. Lo anterior permite actualizar que las microestructuras constan de:

- (1) La fase primaria ε -AgZn₃ que forma dendritas (en color blanco)
- (2) Una mezcla de la fase peritética η -Zn (en gris claro) y la fase AgZn (en gris oscuro) que rodea las dendritas de la fase ε -AgZn₃
- (3) Estructuras del tipo eutéctico, conformadas por láminas alternadas de la fase η -Zn (gris claro) y de la fase ε -AgZn₃ ricas en Mg (color negro)

4.4.3. Estudio de la microestructura en secciones longitudinales de las cuñas

Una vez corroboradas las composiciones reales de las aleaciones, así como la identificación y cuantificación de las fases que conforman sus microestructuras, y además la composición de la estructura del tipo eutéctico en las secciones 4.1, 4.4.1 y 4.4.2, en el presente capítulo, con el fin de estudiar la evolución de la microestructura a lo largo de las cuñas de los tres sistemas de aleación, se compararon las microestructuras de las tres zonas (superior, media y punta) a lo largo de la sección longitudinal de la cuña, a distancias donde se colocaron los termopares 1.2, 3.5 y 6.3cm de la punta cuña, siendo estas las zonas 1, 2 y 3 respectivamente. Para ello se tomaron micrografías a dos aumentos para cada zona, a 5,000X y también a 15,000X, esta última enfocando la zona de interés donde ocurre el crecimiento acoplado y se desarrolla la estructura del tipo eutéctico. Las micrografías de las aleaciones se presentan en las Figuras 38-40

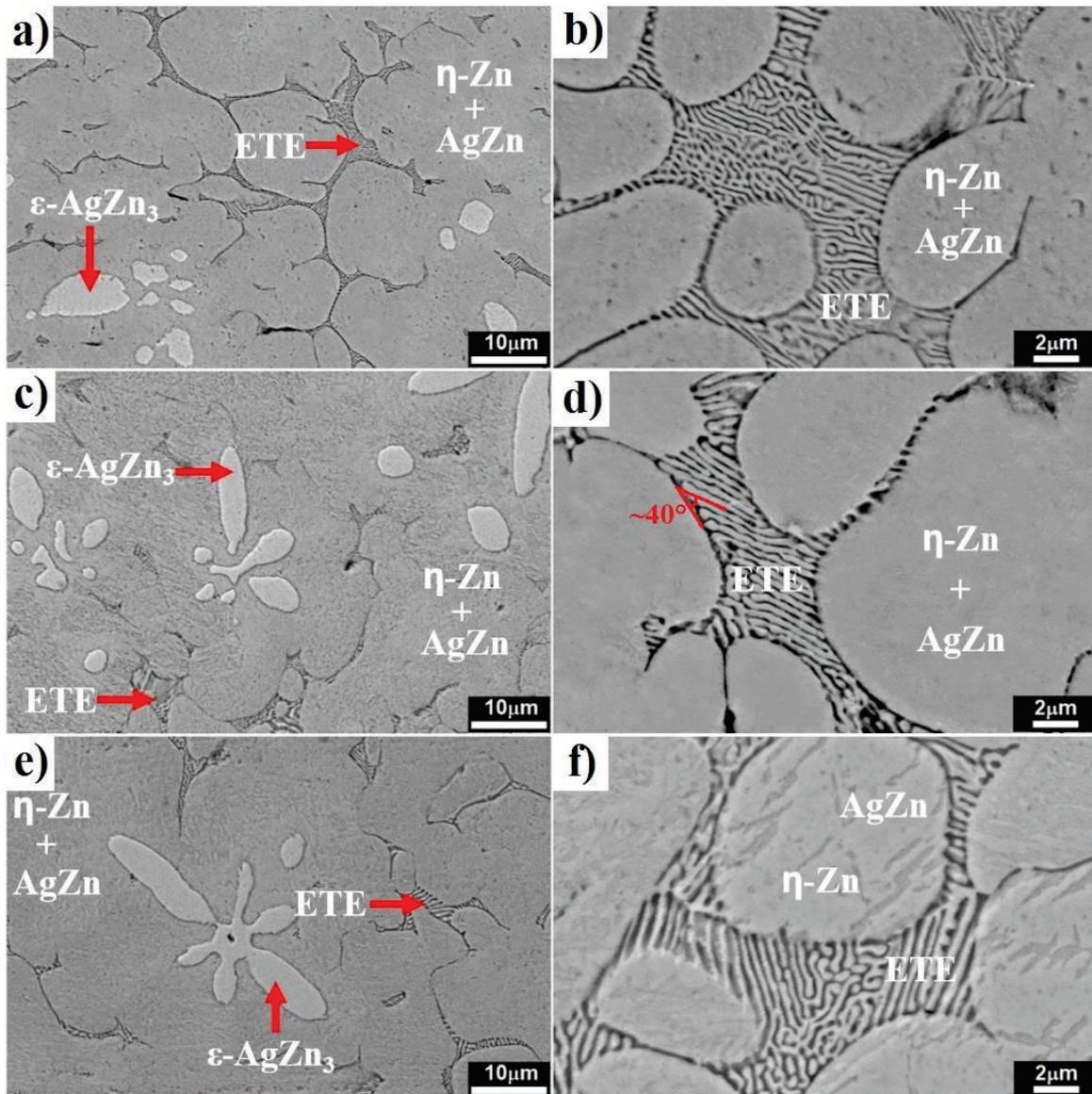


Figura 38. Microestructuras observadas en el lingote en forma de cuña para la aleación hipoperitética (Zn-4.2Ag-0.3Mg) para las distintas zonas estudiadas según el diagrama de la Figura 26: a) y b) zona 1, c) y d) zona 2, e) y f) zona 3 a 5000 y 15000 aumentos respectivamente.

Como puede observarse en la Figura 38, para la aleación hipoperitética es posible confirmar que la microestructura descrita en la sección previa se mantiene a lo largo de las tres zonas estudiadas de la cuña, dendritas equiaxiadas de la fase $\epsilon\text{-AgZn}_3$ visualizada en un tono blanco, la mezcla de las fases $\eta\text{-Zn}$ y AgZn que se percibe en un color grisáceo, y estructuras del tipo eutéctico (ETE) que crecen en el límite de la mezcla de fases $\eta\text{-Zn}$ y AgZn .

En torno a la fase ε -AgZn₃, en la zona 1 (Figura 38a), que es la más cercana a la punta, se observa la menor fracción en área de dicha fase, que se visualiza en una tonalidad blanca, esta fase evoluciona hacia la parte superior, formando dendritas equiaxiadas, en forma de “copo de nieve” con seis brazos dendríticos, y se percibe un aumento en la fracción de ε -AgZn₃ al pasar de la zona 1 a la zona 2 (Figura 38c,) y a la zona 3 (Figura 38e). Respecto a la mezcla de fases η -Zn y AgZn en color gris, en las tres zonas rodea la fase ε -AgZn₃.

Con una mayor magnificación (Figura 38b, d, y f), es posible apreciar de mejor manera las estructuras del tipo eutéctico, de las cuales es sabido que se forman por el crecimiento acoplado de dos fases [22, 23] en el caso de las aleaciones ternarias estudiadas, de las fases $\eta + \varepsilon$. Las zonas en donde se encuentran las estructuras del tipo eutéctico, para la composición hipoeutéctica son estrechas, en el límite de la mezcla de fases η -Zn y AgZn y anchas cuando se encuentran en zonas donde el crecimiento de la mezcla de fases η -Zn y AgZn converge hacia un mismo punto (ej. Figura 38b). El crecimiento acoplado en esta aleación hipoperitética se desarrolla de una manera en particular, las fases $\eta + \varepsilon$ parecen crecer desde el límite de la mezcla de fases η -Zn y AgZn, no de forma perpendicular este límite, sino con un determinado ángulo de aproximadamente $\sim 40^\circ$, en algunas zonas el crecimiento acoplado ocurre de forma regular como se observa principalmente en la Figura 38d, es decir, la fase η y ε crecen una a lado de la otra tal y como lo hacen los sistemas eutécticos, ilustrado esquemáticamente en la Figura 29, desarrollando laminas alternadas y rectas de ambas fases. Sin embargo, este comportamiento no ocurre en todos los casos, según lo observado, el crecimiento acoplado es regular cuando el crecimiento de las fases η y ε coincide con el ángulo de crecimiento de las fases en la dirección perpendicular. Cuando lo anterior no ocurre, el crecimiento acoplado parece “intersectarse” y formando patrones de “red” como el observado en Figura 38b, o patrones aleatorios como los exhibidos en la Figura 38f. Además, las láminas de estas estructuras parecen ensancharse al pasar de la zona 1 (Figura 38b) a la zona 2 (Figura 38d), y a la zona 3 (Figura 38f), este fenómeno así como el aumento de las fracciones de la fase ε -AgZn₃ al alejarse de la punta de lingote de cuña será cuantificado y analizado en la sección 4.4.4.

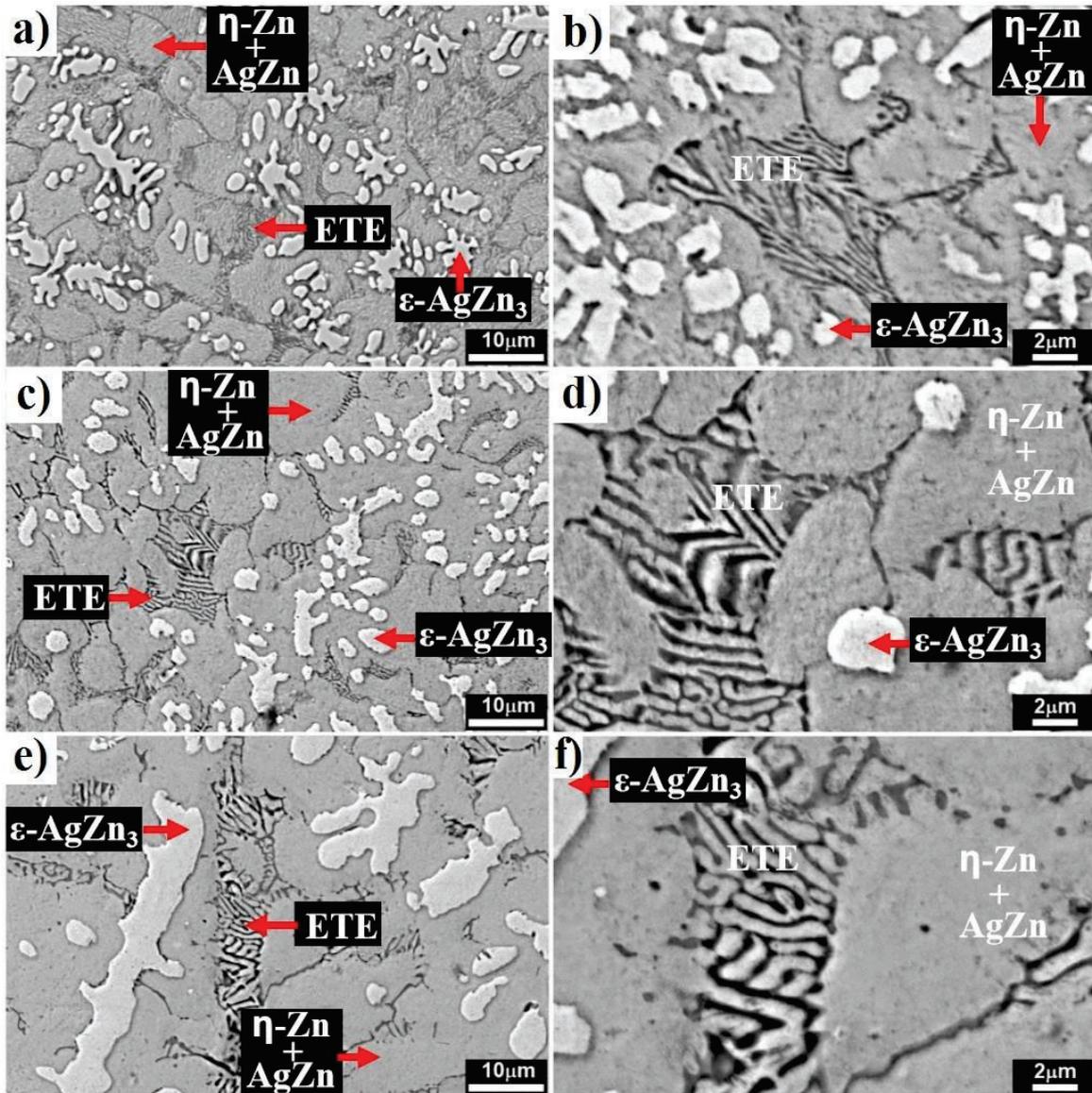


Figura 39. Microestructuras observadas en el lingote en forma de cuña para la aleación peritética (Zn-8.4Ag-0.6Mg) para las distintas zonas estudiadas según el diagrama de la Figura 26: a) y b) zona 1, c) y d) zona 2, e) y f) zona 3 a 5000 y 15000 aumentos respectivamente.

Las micrografías de la Figura 39, correspondientes al sistema peritético permiten confirmar que su microestructura se conforma por los mismos componentes de la aleación hipoperitética y de manera similar, se mantiene a lo largo de las tres zonas de la cuña peritética; la fase ϵ -AgZn₃ visualizada en un tono blanco, la mezcla de las fases η -Zn y AgZn que se percibe en un color gris y estructuras del tipo eutético (ETE) que ahora parecen crecer no solamente en límite de la mezcla de fases η -Zn + AgZn como se observó en la aleación hipoperitética, sino también en el límite de la fase ϵ -AgZn₃ que forma dendritas.

Respecto a la fase ϵ -AgZn₃ visualizada en color blanco, hay un evidente aumento en la fracción en volumen en comparación con la aleación hipoperitética, esto es congruente con el incremento en el % en peso de plata de 4.97% a 8.03% (Tabla 2). En la zona 1 y la zona 2 se observan dendritas equiaxiadas de la fase ϵ -AgZn₃, mientras que en la zona 3 se presentan dendritas columnares de la misma fase. De manera homologa al sistema hipoperitético se visualiza la misma tendencia, un aumento en la fracción de ϵ -AgZn₃ al pasar de la zona 1 (Figura 39a) a la zona 2 (Figura 39c), y a la zona 3 (Figura 38e).

En cuanto a la mezcla de fases η -Zn y AgZn en color gris, disminuyó su fracción presente en la microestructura en comparación con la cuña hipoperitética, ocasionada por el aumento de la fase ϵ -AgZn₃. Las estructuras del tipo eutéticas para la composición peritética son estrechas y de igual manera, se ensanchan cuando se encuentran en zonas donde el crecimiento de la mezcla de fases η -Zn y AgZn converge hacia un mismo punto, de manera similar a la aleación hipoperitética, pero con una mayor fracción presente en la microestructura, este aspecto es adjudicado al incremento del porcentaje en peso de Mg del 0.3% al 0.68% lo cual ocasiona la formación de zonas de estructuras del tipo eutético ricas en Mg, de hasta el 1.94% en peso de Mg (Figura 35). A mayores aumentos, igualmente se visualizan zonas donde el crecimiento acoplado ocurre de forma regular, formando laminas rectas alternadas de $\eta + \epsilon$ y también zonas donde ocurre de forma irregular sin seguir un patrón ordenado. Poniendo atención en la ETE, al alejarse de la zona 1 (Figura 39b), cercana a la punta, hacia la zona 3 (Figura 39f) cercana a la parte superior, las láminas de las fases $\eta + \epsilon$ aumentan su grosor, lo anterior se comprobará con valores numéricos en la sección 4.4.4.

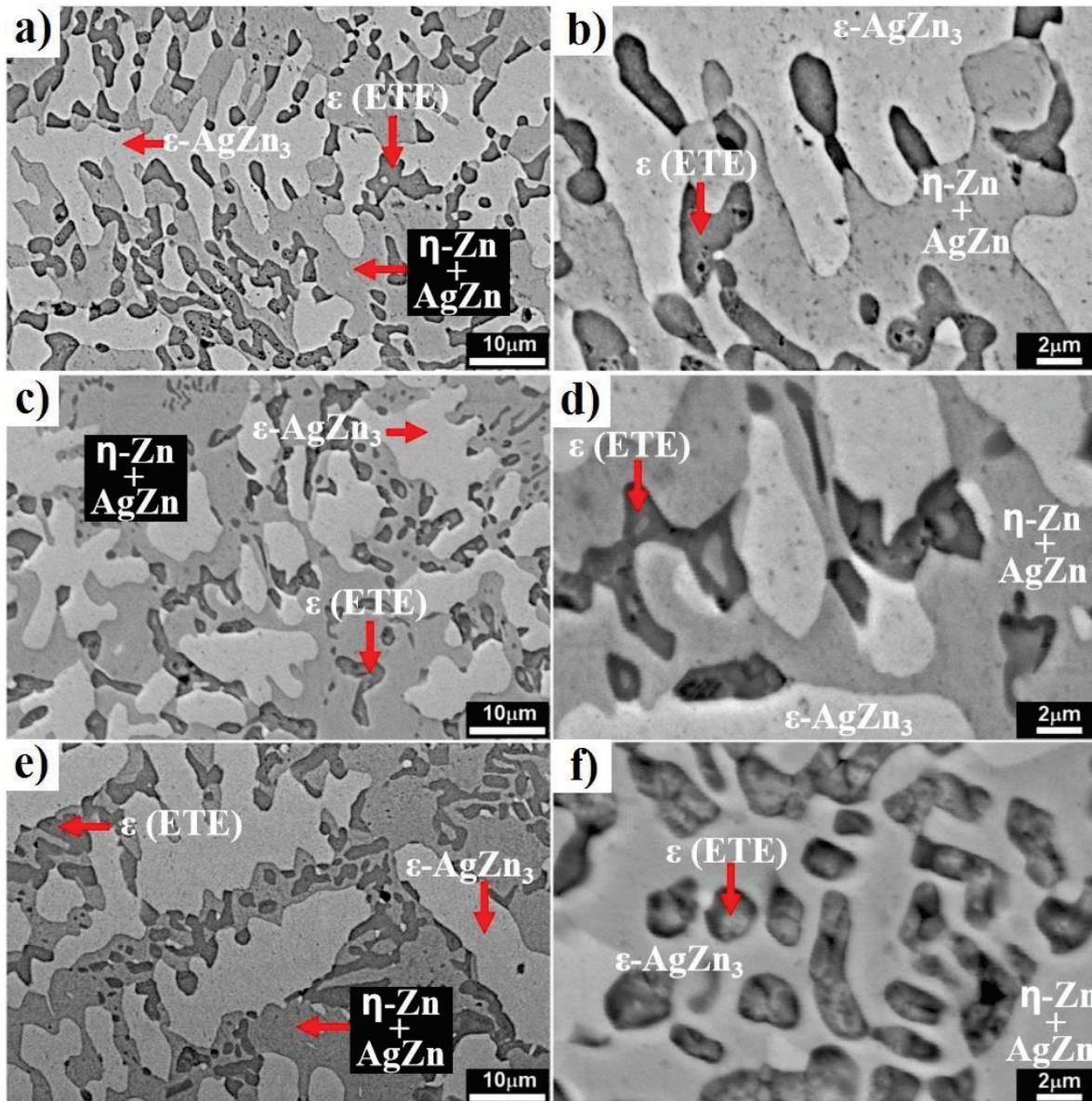


Figura 40. Microestructuras observadas en el lingote en forma de cuña para la aleación hiperperitética (Zn-10.0Ag-1.0Mg) para las distintas zonas estudiadas según el diagrama de la Figura 26: a) y b) zona 1, c) y d) zona 2, e) y f) zona 3 a 5000 y 15000 aumentos respectivamente.

Las micrografías presentadas en la Figura 40, de la aleación hiperperitética permiten confirmar que la microestructura se conforma de: la fase ϵ -AgZn₃ visualizada en un tono blanco, la mezcla de las fases η -Zn y AgZn que se percibe en un color gris y a diferencia de las aleaciones hipoperitética y peritética, en el sistema hiperperitético ya no se distinguen zonas claramente delimitadas de la estructura del tipo eutético, en su lugar se observan láminas gruesas de la fase oscura ϵ -AgZn₃ rica en Mg (que conforma el eutético en las otras dos composiciones estudiadas), que parecen crecer en las zonas interdendríticas de la fase ϵ -AgZn₃, como se observó también en la aleación peritética.

Respecto a la fase ϵ -AgZn₃ visualizada en color blanco, hay un considerable aumento en la fracción en área (esto se detallará en la sección 4.4.4) en comparación con la aleación peritética, esto es congruente con el incremento en el % en peso de Ag de 8.03% a 10.85% (Tabla 2). De manera homóloga a la aleación peritética, de la zona 1 (Figura 40a) a la zona 3 (Figura 40e) se presentan dendritas columnares de la fase ϵ -AgZn₃ que ensanchan sus brazos conforme la zona estudiada está más alejada de la punta de la cuña. En cuanto a la mezcla de fases η -Zn y AgZn en color gris, disminuyó aún más su fracción en área presente en la microestructura, ocasionada nuevamente por el aumento de la fracción de ϵ -AgZn₃. La diferencia más remarcable en la aleación hiperperitética es que, en este sistema no hay una separación clara de la zona correspondiente a la mezcla de η -Zn + AgZn y la zona correspondiente a la estructura del tipo eutético, esto es ocasionado por el ensanchamiento tan pronunciado en las láminas de la fase ϵ -AgZn₃ rica en Mg (en color oscuro) que es generado por el aumento del porcentaje en peso de Mg del 0.68% al 1.29% lo cual parece favorecer la formación de zonas correspondientes a las estructuras del tipo eutético ricas en Mg, de hasta el 4.29% en peso de Mg (Figura 36). A mayores aumentos (Figura 40b, d y f) se verifica que ya no hay zonas donde se observe un crecimiento regular, como si se presentaba en algunas zonas de las aleaciones hipoperitética y peritética, únicamente se logra identificar un crecimiento irregular con láminas gruesas de la fase oscura ϵ -AgZn₃ rica en Mg, incluso se observan zonas en donde esta fase se presenta de forma esférica y en algunas zonas estos se encuentran localizados en zonas contiguas a las dendritas, como si fueran secciones donde está nucleando la fase ϵ -AgZn₃ rica en Mg, esta evidencia funcionará en la sección posterior para plantear un mecanismo de nucleación y crecimiento de la ETE.

En la siguiente sección, se pondrá especial atención en la formación de la ETE a través del crecimiento acoplado de sus fases, debido a que una estructura lamelar de $\epsilon\text{-AgZn}_3 + \eta\text{-Zn}$ similar se ha observado en aleaciones binarias Zn-10.0 % en peso de Ag, fabricadas por solidificación rápida, en dicha investigación [13], los autores adjudicaron su formación a una probable conversión de la reacción peritética de equilibrio en una reacción eutéctica metaestable causada por la condición de no equilibrio que genera la solidificación rápida. Lo anterior nos da el pie a poder generar una estructura del tipo eutéctico en aleaciones con un contenido en peso de Ag de 4.97 al 10.85% y con adiciones de Mg de un contenido en peso de 0.3 al 1.29% coladas en moldes de cobre con forma de cuña.

4.4.4. Estudio cuantitativo de las fases en % área

Para la cuantificación en % de área de las fases en las cuñas con composición hipoperitética y peritética se ajustaron los rangos para en el programa Image-Pro Plus 6.0 para iluminar las fases como se indica a continuación:

- (1) En color verde, la fase primaria ϵ -AgZn₃ que forma dendritas
- (2) En color azul, la fase peritética η -Zn que se encuentra rodeando las dendritas de la fase ϵ -AgZn₃
- (3) En color rojo, las estructuras del tipo eutético

Mientras que para las micrografías de la cuña con composición hiperperitética, se cuantificaron las fases de la siguiente manera:

- (1) En color verde, la fase primaria ϵ -AgZn₃ que forma dendritas
- (2) En color azul, la fase peritética η -Zn que se encuentra rodeando las dendritas de la fase ϵ -AgZn₃
- (3) En color rojo, la fase ϵ -AgZn₃ rica en Mg, que se percibe como la fase en color negro en estructura del tipo eutético.

El cambio en la cuantificación de fases para la aleación hiperperitética es debido a que, la fase ϵ -AgZn₃ rica en Mg se ha engrosado tanto por el aumento de los elementos aleantes Ag y Mg, que resulta complicado diferenciar la fase η -Zn que se encuentra rodeando las dendritas y la fase η -Zn que correspondería a la estructura del tipo eutético, por ello se decidió cuantificar por separado únicamente a la fase oscura (fase ϵ -AgZn₃ rica en Mg) en la composición hiperperitética. La interfaz del programa Image-Pro Puls 6.0 posterior al proceso de cuantificación en % de área que ocupan las fases en las micrografías para las cuatro zonas se presentan en las Figuras 41-43. Respecto a los datos obtenidos con el tratamiento de las micrografías, en la Tabla 3 se recopilan los resultados para la aleación hiperperitética y peritética, indicando el % de área que ocupa cada fase, mientras que en la Tabla 4 se muestran los datos obtenidos para la aleación hiperperitética.

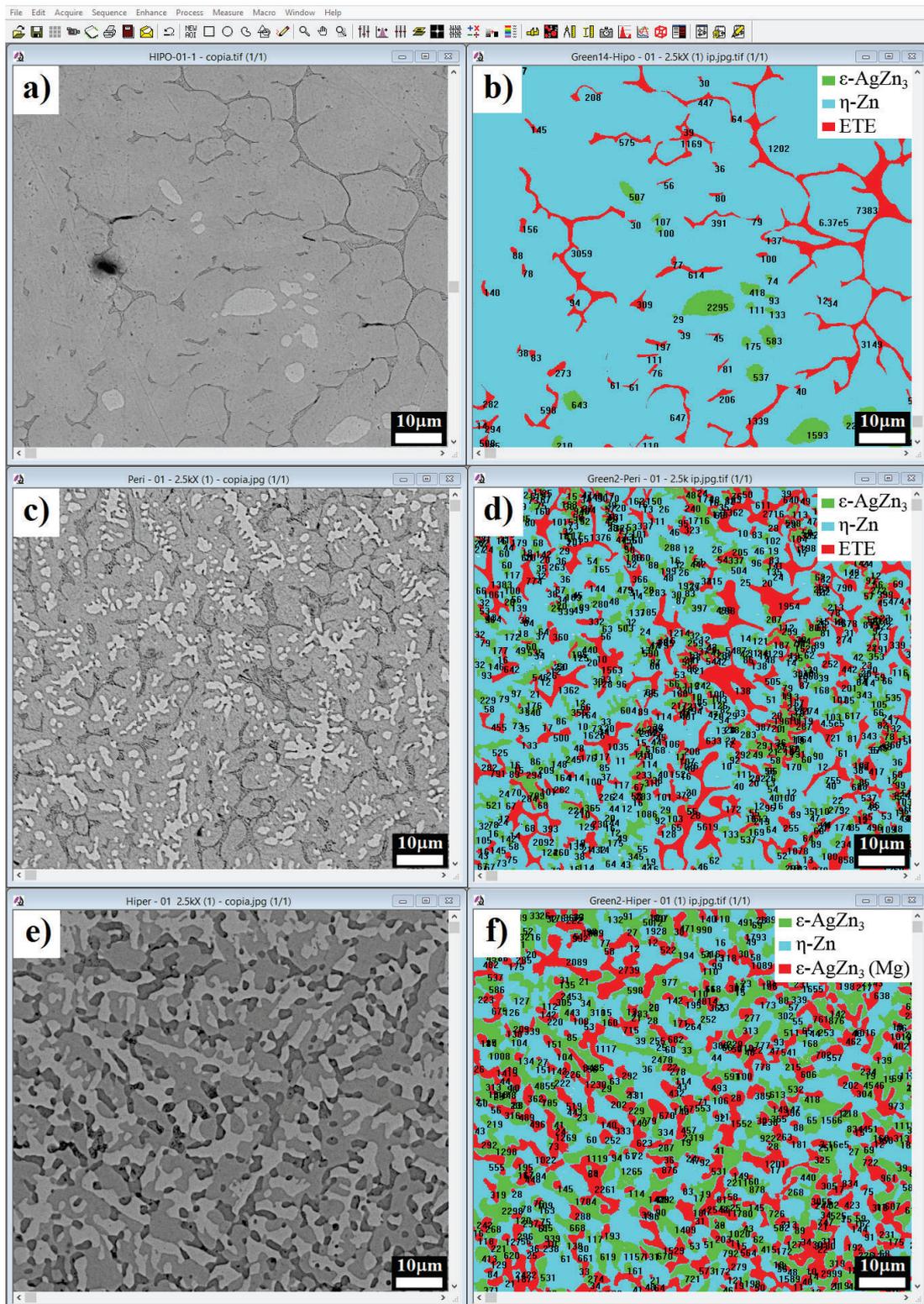


Figura 41. Micrografías de la Zona 1 antes y después del procesamiento con el programa Image-Pro Plus 6.0 de las aleaciones: a) y b) hipoperitética, c) y d) peritética, e) y f) hiperperitética

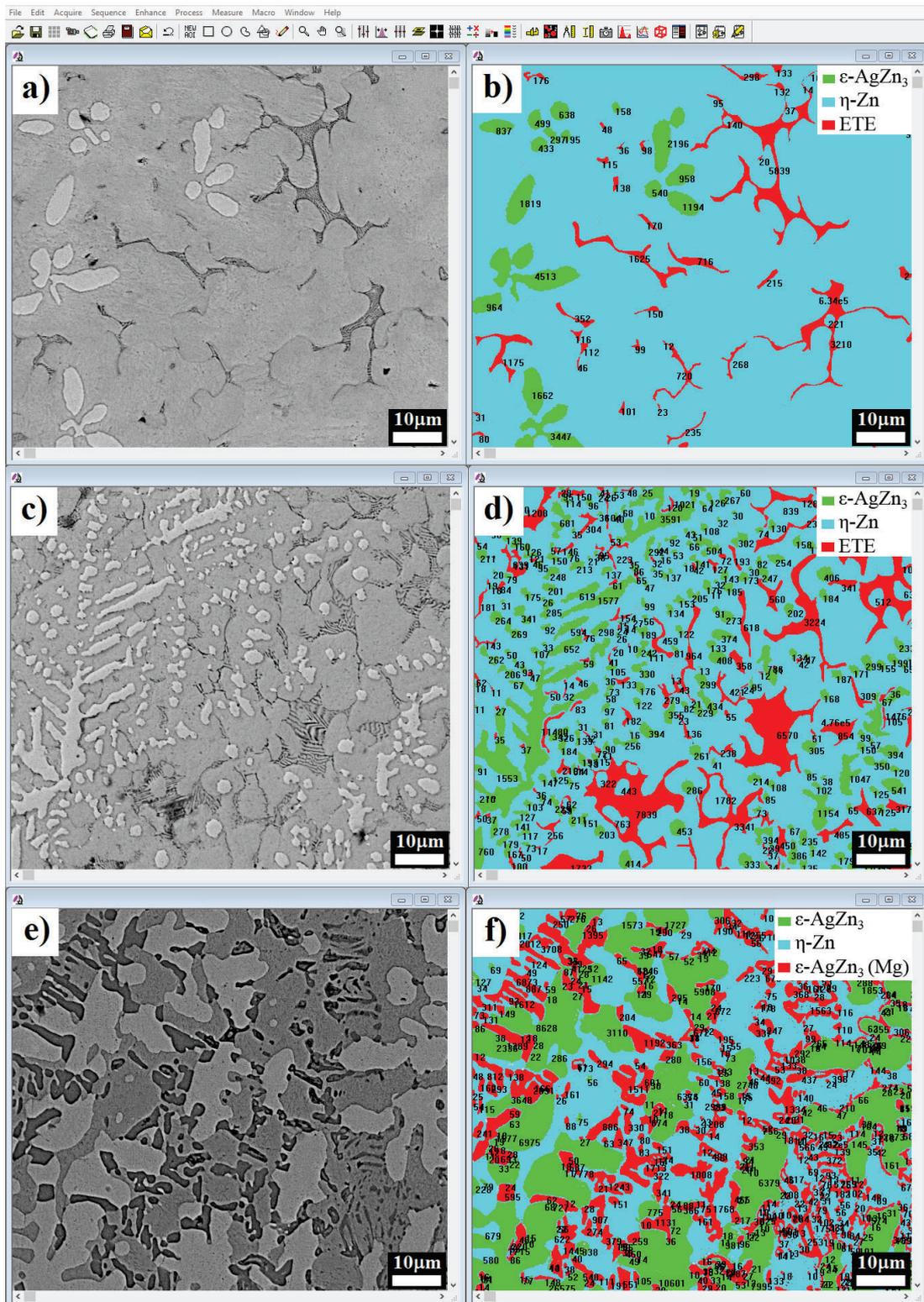


Figura 42. Micrografías de la Zona 2 antes y después del procesamiento con el programa Image-Pro Plus 6.0 de las aleaciones: a) y b) hipoperitética, c) y d) peritética, e) y f) hiperperitética

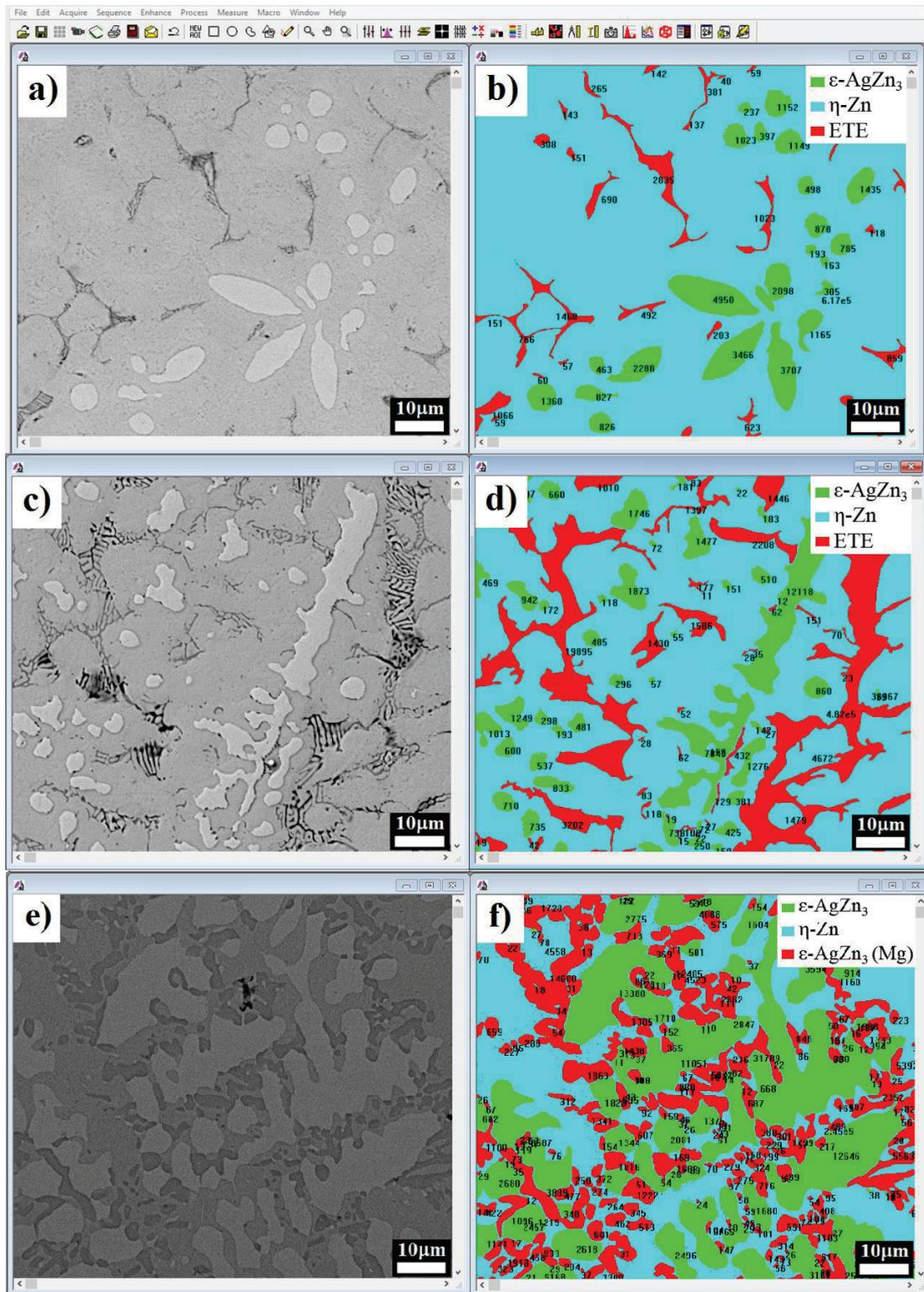


Figura 43. Micrografías de la Zona 3 antes y después del procesamiento con el programa Image-Pro Plus 6.0 de las aleaciones: a) y b) hipoperitética, c) y d) peritética, e) y f) hiperperitética

Tabla 3. Resultados obtenidos con el programa Image-Pro Plus 6.0 en la cuantificación de las fases presentes en % de área para la aleación hipoperitética y peritética.

Composición	Hipoperitética			Peritética		
	Zona 1 (415K/s)	2 (250K/s)	3 (40K/s)	1 (415K/s)	2 (250K/s)	3 (40K/s)
η -Zn + ZnAg	92.81	91.3	88.71	60.95	72.67	72.37
ETE	5.33	5.2	4.42	19.32	12.55	15.62
ε -AgZn ₃	1.86	3.5	6.87	19.73	14.78	12.01

Analizando el efecto de los elementos aleantes, en el % de área de la ETE, se puede ver que para la cuña hipoperitética van de valores de 5.33 a 4.42%, mientras que para la cuña peritética van de valores de 12.55 hasta 19.32%, mostrando de manera clara que el aumento del porcentaje en peso de Ag y Mg incrementa el % de ETE presente en la microestructura de las cuñas. Estudiando el efecto de la velocidad de enfriamiento, es posible identificar que cerca de la punta, en la zona 1, donde se establece la mayor velocidad de enfriamiento (415K/s) se obtiene el mayor % de área de ETE, con 5.33 y 19.32% para los sistemas hipoperitético y peritético, respectivamente.

Tabla 4. Resultados obtenidos con el programa Image-Pro Plus 6.0 en la cuantificación de las fases presentes en % de área para la aleación hiperperitética

Composición	Hiperperitética		
	Zona 1 (415K/s)	2 (250K/s)	3 (40K/s)
η -Zn + ZnAg	46.15	46.62	41.83
ε -AgZn ₃ (Mg)	24.89	21.19	24.65
ε -AgZn ₃	28.96	32.19	33.52

Tanto para la composición hipoperitética e hiperperitética, el menor porcentaje en área de la fase dendrítica ε -AgZn₃ con 1.86% y 28.96% respectivamente, se presentó en la zona 1, es decir, la más cercana a la punta, donde se establece la mayor velocidad de enfriamiento (415K/s) e incrementó gradualmente hasta la zona 3, la más alejada de la punta de la cuña alcanzando valores de 6.87% y 35.63% en área respectivamente, donde se establece la menor velocidad de enfriamiento (40K/s).

Respecto a la matriz, mezcla de las fases η -Zn + ZnAg, también para las composiciones hipoperitética e hiperperitética, se presentó un comportamiento a la inversa, esto es, el mayor porcentaje en área de la matriz, con 92.81% y 46.15%, respectivamente, se presentó en la zona 1 (velocidad de enfriamiento: 415K/s), y disminuyó gradualmente hacia la zona 3 (velocidad de enfriamiento: 40K/s), a valores de 88.71% y 42.46% en área respectivamente, lo cual es congruente con la tendencia previa, pues al formarse más fase dendrítica ϵ -AgZn₃, la matriz ocupará menos % en área de la microestructura. En las demás comparativas no se observó una tendencia clara, los porcentajes en área oscilaban en valores relativamente constantes.

4.4.5. Medición del espaciamiento interlaminar de la ETE

En la Figura 44 y 45 se muestran las mediciones realizadas del espaciamiento interlaminar (λ_p) en la cuña hipoperitética y peritética respectivamente, en las cuales se pudo observar estructuras del tipo eutéctico como láminas alternadas de las fases $\eta + \varepsilon$ en zonas claramente delimitadas. Los valores obtenidos de las mediciones del espaciamiento interlaminar realizadas mediante el programa Image-Pro Plus 6.0 se enlistan en la Tabla 5 y 6.

Tabla 5. Mediciones del espaciamiento interlaminar de la estructura de tipo eutéctico en las distintas zonas estudiadas de la cuña hipoperitética determinadas en la Figura 44.

Medición [μm]	Zona		
	1	2	3
λ_1	0.41	0.36	0.56
λ_2	0.31	0.32	0.44
λ_3	0.28	0.43	0.49
λ_4	0.28	0.38	0.39
λ_5	0.36	0.39	0.32
λ_6	0.32	0.32	0.45
λ_7	0.27	0.35	0.4
λ_8	0.28	0.36	0.38
λ_9	0.39	0.36	0.45
λ_{10}	0.34	0.29	0.37
$\bar{\lambda}$	0.32 ± 0.05	0.36 ± 0.04	0.43 ± 0.06

Tabla 6. Mediciones del espaciamiento interlaminar de la estructura de tipo eutéctico en las distintas zonas estudiadas de la cuña peritética, determinadas en la Figura 45.

Medición [μm]	Zona		
	1	2	3
λ_1	0.42	0.36	0.7
λ_2	0.34	0.62	0.69
λ_3	0.27	0.39	0.73
λ_4	0.28	0.57	0.73
λ_5	0.3	0.59	0.69
λ_6	0.25	0.73	0.63
λ_7	0.33	0.49	0.9
λ_8	0.27	0.64	0.92
λ_9	0.31	0.5	0.8
λ_{10}	0.35	0.5	0.68
$\bar{\lambda}$	0.31 ± 0.05	0.54 ± 0.11	0.75 ± 0.09

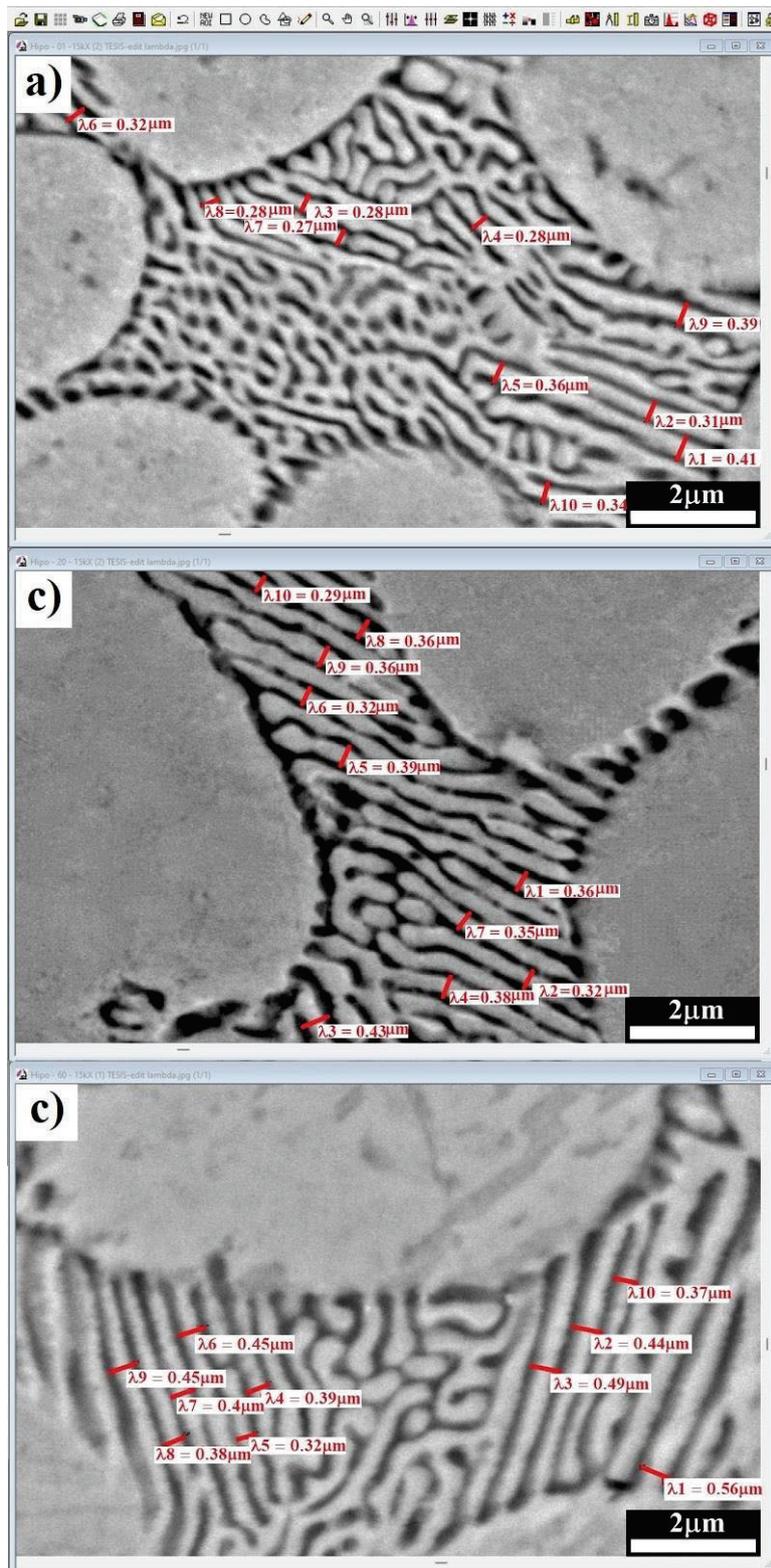


Figura 44. Mediciones del espaciamento interlaminar de la estructura de tipo eutectico en zona 1: a) zona 1 (punta), b) zona 2 (media) y c) zona 3 (superior) para la composición hipoperitética.

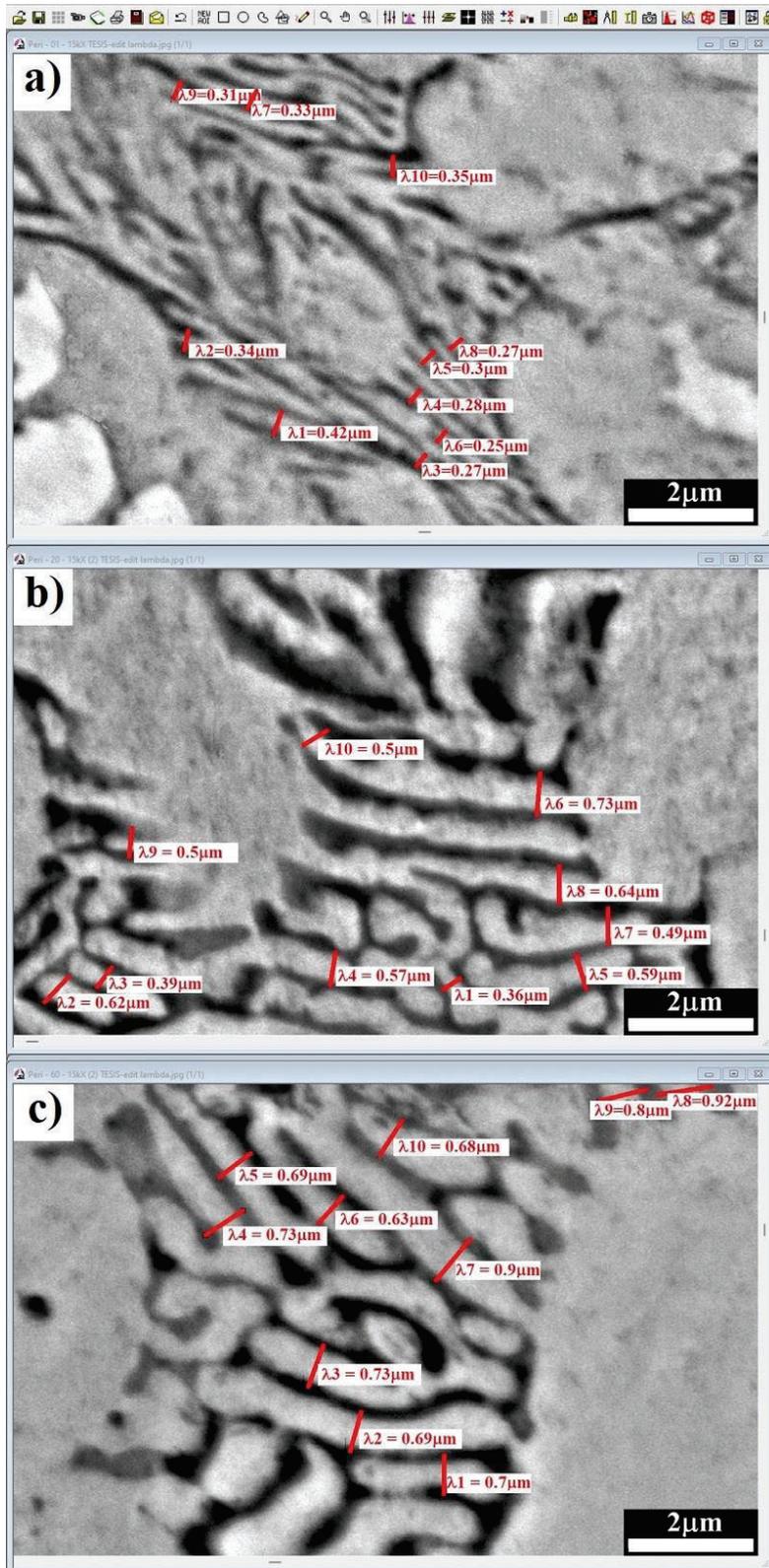


Figura 45. Mediciones del espaciamiento interlaminar de la estructura de tipo eutéctico en zona 1: a) zona 1 (punta), b) zona 2 (media) y c) zona 3 (superior) para la composición peritética.

Para la cuña hiperperitética se presenta la Figura 46, en donde la fase ϵ -AgZn₃ rica en Mg aumentó su espesor, sin embargo ya no existen zonas delimitadas de ETE, a pesar de que se observen secciones en donde si hay láminas gruesas (espesores medidos en la Tabla 7) de la fase ϵ -AgZn₃ rica en Mg, se encuentran mezcladas con la matriz η -Zn + AgZn, por esta razón únicamente se midió el espesor de la fase ϵ -AgZn₃ rica en Mg.

Tabla 7. Mediciones del espesor de la fase ϵ -AgZn₃ rica en Mg en las distintas zonas estudiadas para la composición hiperperitética, determinadas en la Figura 46.

Medición [μm]	Zona		
	1	2	3
E_1	1.51	2.43	2.45
E_2	1.03	1.15	2.63
E_3	1.47	2.43	2.41
E_4	2.19	2.7	2.29
E_5	1.86	2.57	1.88
E_6	1.45	2.37	3.5
E_7	2.53	1.72	2.37
E_8	1.14	2.0	2.1
E_9	1.64	1.58	2.19
E_{10}	2.52	2.99	2.12
\bar{E}	1.73±0.50	2.19±0.11	2.39±0.42

Para realizar una comparación y visualizar de una mejor manera los parámetros medidos en esta sección, a continuación, se presenta la Tabla 8.

Tabla 8. Mediciones del espaciamiento interlaminar y espesor de la fase ϵ -AgZn₃ rica en Mg, en las distintas zonas estudiadas.

Medición [μm]	Composición (% peso)	Zona		
		1 (415K/s)	2 (250K/s)	3 (40K/s)
$\bar{\lambda}_p$	Hipoperitética Zn-4.2Ag-0.3Mg	0.32±0.05	0.36±0.04	0.43±0.06
$\bar{\lambda}_p$	Peritética Zn-8.4Ag-0.6Mg	0.31±0.05	0.54±0.11	0.75±0.09
\bar{E}	Hiperperitética Zn-10.0Ag-1.0Mg	1.73±0.50	2.19±0.11	2.39±0.42

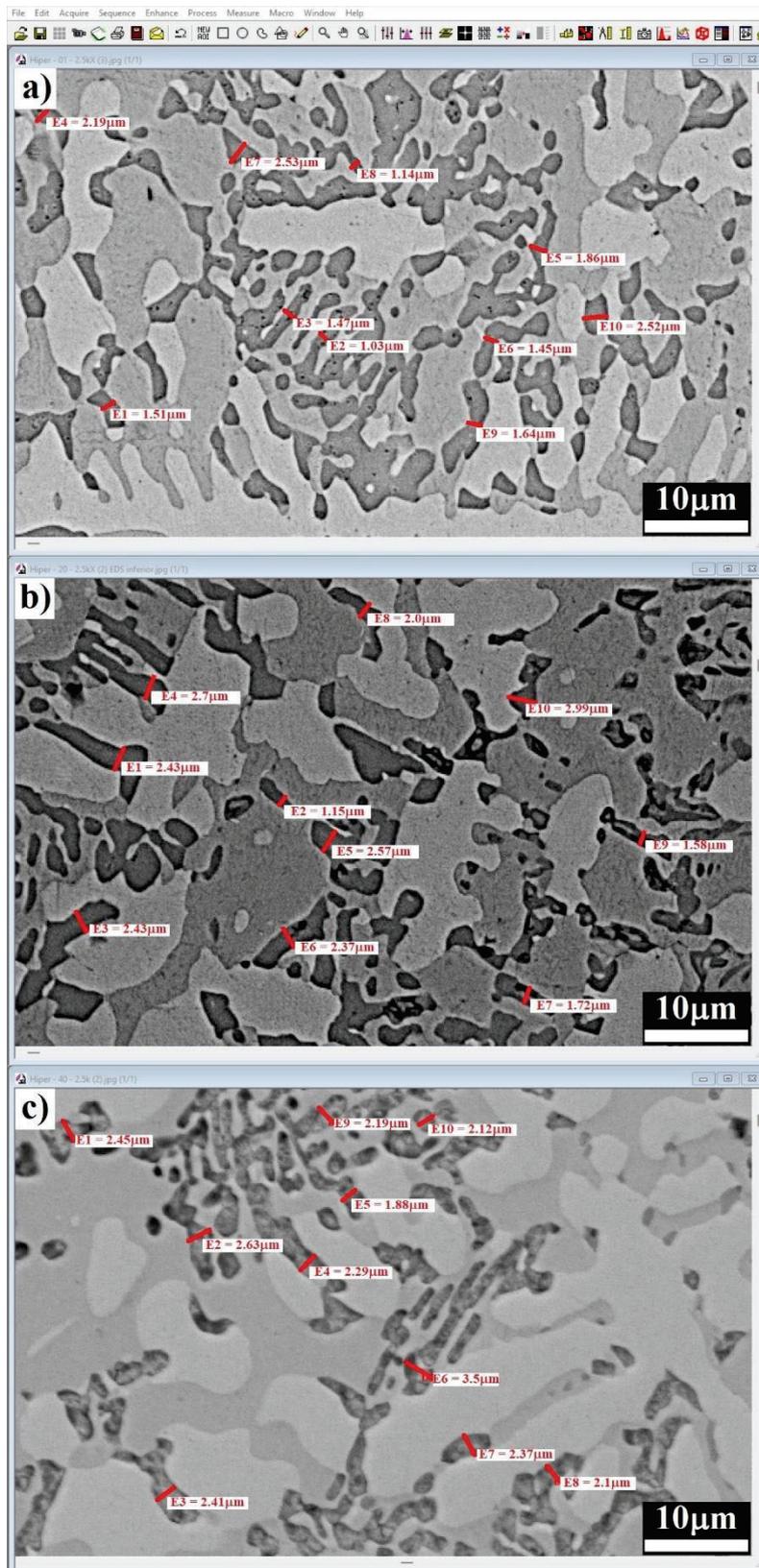


Figura 46. Mediciones del espesor de la fase ϵ -AgZn₃ rica en Mg para la composición hiperperitética en la: a) zona 1(punta), b) zona 2 (media), c) zona 3 (superior).

Analizando los resultados anteriores, en función del efecto de la velocidad de enfriamiento para cada composición, el espaciamiento interlaminar para la composición hipoperitética aumenta de $0.32 \pm 0.05\mu\text{m}$ en la zona 1 (punta), mostrada en la Figura 44a donde se estableció una velocidad de enfriamiento de 415K/s hasta un valor de $0.43 \pm 0.06\mu\text{m}$ en la zona 3 (superior), mostrada en la Figura 44c, donde se estableció una velocidad de enfriamiento de 40K/s. Mientras que para la composición peritética, el espaciamiento interlaminar aumenta de $0.31 \pm 0.05\mu\text{m}$ en la zona 1 (415K/s), presentada en la Figura 45a hasta un valor de $0.75 \pm 0.09\mu\text{m}$ en la zona 3 (40K/s), presentada en la Figura 45b. Lo anterior es congruente con las velocidades de enfriamiento que se establecen durante la solidificación, en la punta, donde la extracción de calor es más rápida (415K/s), el espaciamiento laminar (λ_p) será menor, es decir, el espesor de las fases ϵ y η será más estrecho, visualizando una estructura del tipo eutéctico con láminas más delgadas. Entonces, tiene sentido que, en la parte superior de la cuña, donde la extracción de calor es más lenta (40K/s), se desarrolle un espaciamiento interlaminar mayor, visualizando láminas las fases ϵ y η más gruesas. Para la composición hiperperitética, el espesor de la fase ϵ -AgZn₃ rica en Mg aumentó de $1.73 \pm 0.50\mu\text{m}$ en la zona 1 (415K/s), observada en la Figura 46a hasta un valor de $2.39 \pm 0.42\mu\text{m}$ en la zona 3 (40K/s), observada en la Figura 46c debido al mismo efecto. Por lo tanto, cuando se establece la velocidad de enfriamiento más rápida (415K/s), la estructura del tipo eutéctico formará láminas de las fases ϵ y η más estrechas, desarrollando un comportamiento similar a los sistemas eutécticos.

Estudiando el efecto de los elementos aleantes para cada zona, a excepción de la zona 1, en la composición peritética, la tendencia es homologa, el espaciamiento interlaminar fue mayor cuando se incrementó el porcentaje de los elementos Ag y Mg, de las aleaciones base Zn, de 4.2% en peso de Ag y 0.3% en peso de Mg (hipoperitética) a 8.4% de Ag y 0.6% de Mg (peritética). A manera de referencia en esta tendencia, el espesor medido en la composición hiperperitética (Figura 46) de la fase ϵ -AgZn₃ rica en Mg es considerablemente mayor, en cuatro veces o más que el tamaño del espaciamiento interlaminar de la aleación peritética en las cuatro zonas estudiadas. Entonces, para los sistemas de aleación estudiados, bajo una misma velocidad de enfriamiento, un aumento en el porcentaje de elementos Ag y Mg provocará un ensanchamiento de las láminas de las fases ϵ y η en las estructuras del tipo eutéctico desarrolladas.

4.5. Mecanismo propuesto para la formación de la ETE

En este capítulo planteará un posible mecanismo que explique la forma en la que se desarrolla el crecimiento acoplado para la formación de la estructura del tipo eutéctico en aleaciones ternarias con composiciones: hipoperitética (Zn-4.2Ag-0.3Mg), peritética (Zn-8.4Ag-0.6Mg) e hiperperitética (Zn-10.0Ag-1.0Mg). Para ello en la Figura 47 se presenta una secuencia de acercamientos realizados a la microestructura de la aleación hiperperitética, escogiendo esta muestra porque permite una mejor visualización del fenómeno, donde se seleccionaron tres zonas que ejemplificaran una posible secuencia en la que ocurre el crecimiento acoplado.

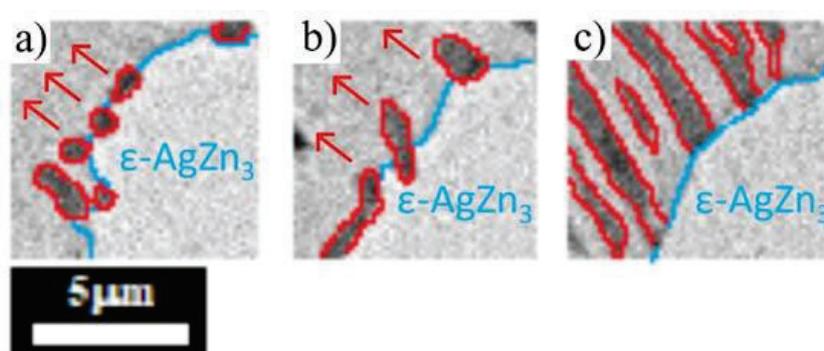


Figura 47. Acercamientos a distintas zonas de la aleación hiperperitética de la microestructura presentada en la Figura 36

En la Figura 47 se delimita en color azul la fase ϵ -AgZn₃ que forma dendritas, en la primera imagen (Figura 47a) se observan los primeros núcleos de la fase ϵ -AgZn₃ que es rica en Mg, delimitados en color rojo con un diámetro de $\sim 0.6 \mu\text{m}$ que se forman en el límite de la dendrita, la segunda etapa (Figura 47b) consta del crecimiento de los núcleos de la fase ϵ rica en Mg, cuando los núcleos alcanzan el tamaño aproximado de $1 \mu\text{m}$, las láminas de la fase ϵ rica en Mg comienza a crecer (Figura 47c) a la par de las de la fase η -Zn (inicio del crecimiento acoplado) que en la micrografía se observa en color gris, rodeando los núcleos. Para visualizar mejor el mecanismo, se presentan ilustraciones en la Figura 48 que muestran la secuencia propuesta para el sistema hiperperitético, donde el crecimiento acoplado inicia en la interfaz líquido/ ϵ -AgZn₃ (línea azul en la Figura 48), misma donde ocurre la reacción peritética $\epsilon + L \rightarrow \eta$, de manera simultánea nuclean las primeras láminas de la fase ϵ -AgZn₃ que es rica en Mg, para desarrollarse la estructura del tipo eutéctico.

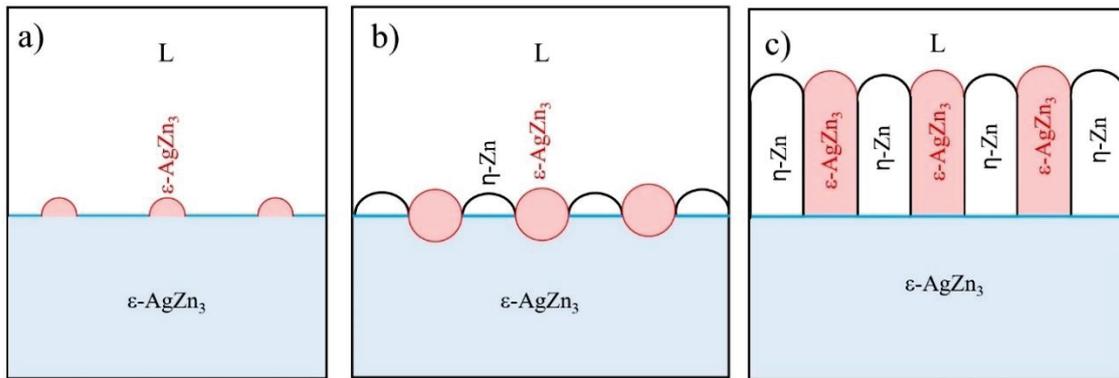


Figura 48. Mecanismo del desarrollo del crecimiento acoplado para el sistema hiperperitético: a) Nucleación de la fase ϵ -AgZn₃ que es rica en Mg, b) crecimiento de los núcleos, c) crecimiento de las láminas de las fases ϵ -AgZn₃ y η -Zn

Dicho mecanismo describe el crecimiento acoplado tanto en la aleación hiperperitético como en la peritética, que es en donde las estructuras del tipo eutéctico están en contacto con las dendritas de ϵ -AgZn₃. Sin embargo, este mecanismo no se desarrolla de la misma manera en la aleación hipoperitética donde las estructuras de tipo eutéctico no están en contacto con la fase ϵ -AgZn₃. Según lo observado en la Figura 38, en su lugar, para la aleación hipoperitética el crecimiento acoplado comienza en el límite de la mezcla de fases η -Zn + AgZn, por lo cual el mecanismo propuesto es homologa al descrito previamente. En la se ilustra esquemáticamente las secuencias del desarrollo del crecimiento acoplado en la aleación hipoperitética.

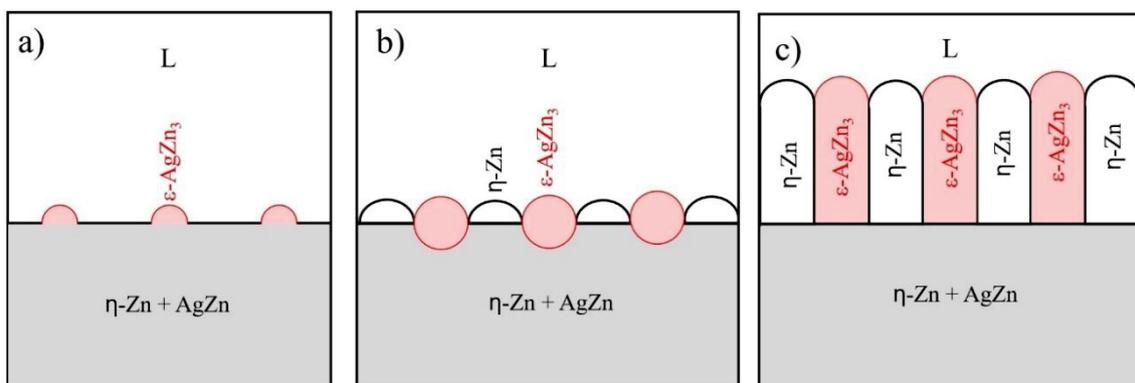


Figura 49. Mecanismo del desarrollo del crecimiento acoplado para el sistema hipoperitético: a) Nucleación de la fase ϵ -AgZn₃ que es rica en Mg, b) crecimiento de los núcleos, c) crecimiento de las láminas de las fases ϵ -AgZn₃ y η -Zn.

Como puede observarse, la diferencia es que la interfaz en la que ocurre la nucleación de la fase ϵ -AgZn₃ rica en Mg e inicia el crecimiento acoplado es la interfaz líquido/(η -Zn+ AgZn). Respecto al desarrollo del crecimiento acoplado en el sistema peritético, pueden ocurrir ambos mecanismos, puesto que las micrografías de la Figura 39 mostraron estructuras eutécticas desarrolladas en el límite de dendritas de la fase ϵ -AgZn₃ y también en el límite de la mezcla de fases η -Zn + AgZn.

4.6. Proceso de nucleación propuesto para las dendritas de la fase ϵ -AgZn₃

Con el objetivo de plantear también un mecanismo que describa el proceso de nucleación y crecimiento de las dendritas de la fase ϵ -AgZn₃, en la Figura 50 se presenta una curva de enfriamiento de la aleación hiperperitética que se construyó mediante un termopar cromel/alumel y un adquisidor de datos Logicbus, cuando la aleación fue colada en un molde rectangular de acero (con dimensiones de 100mm de longitud, 100mm de ancho y 10mm), se seleccionó esta composición debido a que en la composición hiperperitética fue donde se observaron mejor las etapas de nucleación y crecimiento de la fase ϵ -AgZn₃.

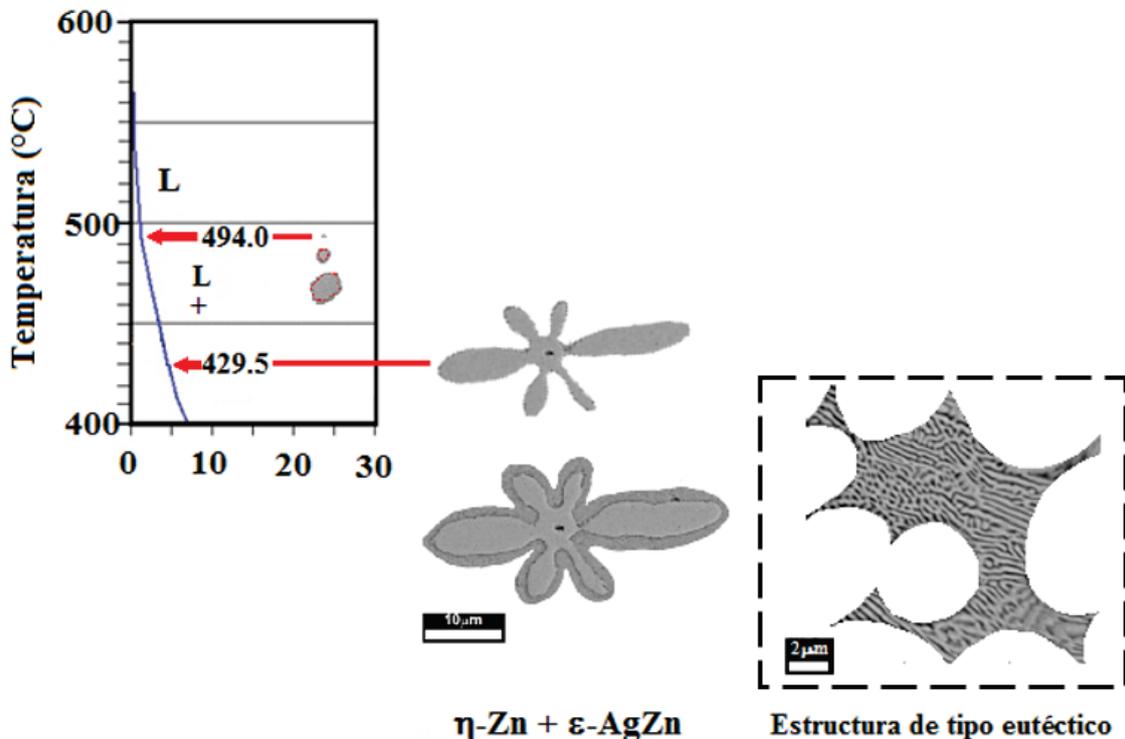


Figura 50. Curva de enfriamiento de la aleación Zn-10.0Ag-1.0Mg y el proceso de nucleación planteado.

Entre los aspectos a estudiar a lo largo de la curva de enfriamiento, el primero a notar es un punto de inflexión en 494°C, cuando la temperatura de fusión basada en el diagrama Zn-Ag (Figura 1) es de 505°C. Esta disminución de 11°C, indica que se tiene un líquido subenfriado, necesario para la formación del primer cluster. En el rango de hasta 429.5°C se logra percibir ver una curvatura, esto indica la temperatura peritética ha sido alcanzada, de igual manera con cierto subenfriamiento. Para este punto, las dendritas de la fase ϵ -AgZn₃ se han formado y rodeándolas se encuentra la fase η -Zn, a su vez, en los límites dendríticos se encuentra la ETE. Tomando en cuenta lo anterior, es posible enlistar etapas del proceso de nucleación y crecimiento durante la solidificación de las dendritas equiaxiadas:

- I. Formación de un cluster (primer sólido) en el líquido, el cual funciona como un sitio de nucleación (embrión)
- II. Crecimiento del embrión formando una partícula en forma de hexágono
- III. Crecimiento de la partícula en forma de hexágono
- IV. Crecimiento de los brazos dendríticos en cada lado de la geometría del hexágono
- V. Formación de la fase peritética η al rededor de la fase primaria ϵ debido a la reacción peritética

El proceso anterior se ilustra en la Figura 51, y resulta en dendritas equiaxiadas con seis brazos dendríticos, tal como ha sido observado en las aleaciones Zn-Ag en [24].

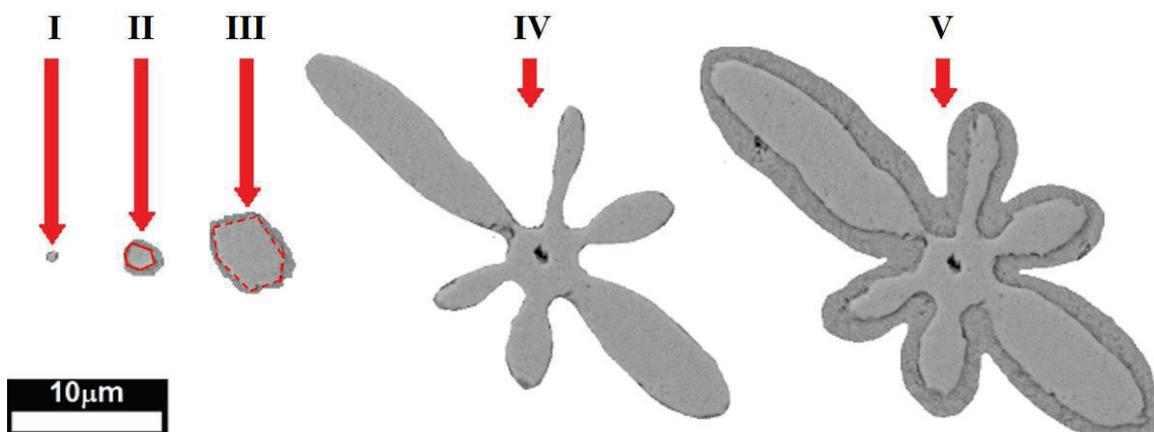


Figura 51. Etapas de nucleación y crecimiento dendrítico propuestas.

4.7. Validación de un modelo matemático de crecimiento competitivo.

Se realizó un análisis del crecimiento competitivo entre la fase primaria ε -AgZn₃ y la fase peritética η -Zn para predecir las fases predominantes en la microestructura durante la solidificación de la aleación ternaria Zn-10.0Ag-1.0Mg en función de la velocidad de crecimiento. Para ello, primeramente, se determinaron la velocidad de subenfriamiento constitucional (V_{sc}) y la velocidad de estabilidad absoluta (V_a) de acuerdo con las constantes físicas presentadas en la Tabla 1. Empleando la Ec. 1, obtenida de [7], se determinó V_{sc} con el respectivo cálculo mostrado a continuación.

$$V_{sc} = \frac{G D k}{m_{\varepsilon L} C_0 (k - 1)} \quad \text{Ec. 1 [7]}$$

$$V_{sc} = \frac{\left(10 \frac{^{\circ}\text{C}}{\text{mm}}\right) \left(2.31 \times 10^{-3} \frac{\text{mm}^2}{\text{s}}\right) (5.67)}{\left(10.8 \frac{^{\circ}\text{C}}{\% \text{wt. Ag}}\right) (10.0\% \text{ wt. Ag}) (5.67 - 1)} = 2.6 \times 10^{-4} \frac{\text{mm}}{\text{s}}$$

Enseguida se presenta la Ec. 2, correspondiente a velocidad de estabilidad absoluta (V_a), obtenida de [7], y el cálculo correspondiente.

$$V_a = \frac{m_{\varepsilon L} C_0 (k - 1) D}{k^2 \Gamma} \quad \text{Ec. 2 [7]}$$

$$V_a = \frac{\left(10.8 \frac{^{\circ}\text{C}}{\% \text{wt. Ag}}\right) (10.0\% \text{ wt. Ag}) (5.67 - 1) \left(2.31 \times 10^{-3} \frac{\text{mm}^2}{\text{s}}\right)}{(5.67)^2 (1.1 \times 10^{-4} \text{ } ^{\circ}\text{Cmm})} = 3.3 \times 10^2 \frac{\text{mm}}{\text{s}}$$

Posteriormente, asumiendo que el subenfriamiento de la punta de las dendritas de η -Zn depende del gradiente de temperatura de liquidus, la velocidad de crecimiento y la composición de la aleación de acuerdo con la Ec. 3.

$$T_{G,\eta} = T_L - \left(\frac{2\pi^2 m C_0 (k-1) \Gamma}{D} \right)^{1/2} V^{1/2} \quad \text{Ec. 3 [25]}$$

La segunda ecuación, representa la temperatura de crecimiento de la fase ε -AgZn₃:

$$T_{G,\varepsilon} = T_L - (m C_0 (k-1))^{2/3} \left(\frac{\Gamma}{Dk} \right)^{1/3} V^{1/3} \quad \text{Ec. 4 [26]}$$

El resultado del análisis del crecimiento competitivo se presenta en la Figura 52, como una gráfica de la temperatura de crecimiento en función de la velocidad de crecimiento para la fase ε -AgZn₃ y para la fase η -Zn, graficando sus temperaturas de crecimiento resultantes de la Ec. 3 y Ec. 4 respectivamente, entre los límites de la velocidad de subenfriamiento constitucional ($V_c = 2.6 \times 10^{-4} \text{ mm/s}$) y la velocidad de estabilidad absoluta ($V_a = 3.3 \times 10^2 \text{ mm/s}$). En el intervalo de V_c a 0.5 mm/s (señalado con una flecha amarilla) se identificó un crecimiento simultáneo para ambas fases y cuando la velocidad de crecimiento es mayor a 0.5 mm/s, la fase predominante será ε -AgZn₃. Además de ello, la Figura 52 muestra un recuadro el cual corresponde a la microestructura formada después de colar la aleación líquida en el molde de acero de sección cuadrada, con un subenfriamiento de $\Delta T = 11^\circ\text{C}$, y una velocidad de crecimiento de $V = 0.1 \text{ mm/s}$ (indicada con una flecha verde) la cual consiste en dendritas de la fase ε -AgZn₃ en una matriz peritética η -Zn. Adicionalmente, se puede observar una estructura del tipo eutéctico (señalada con una flecha blanca) ε -AgZn₃ + η -Zn.

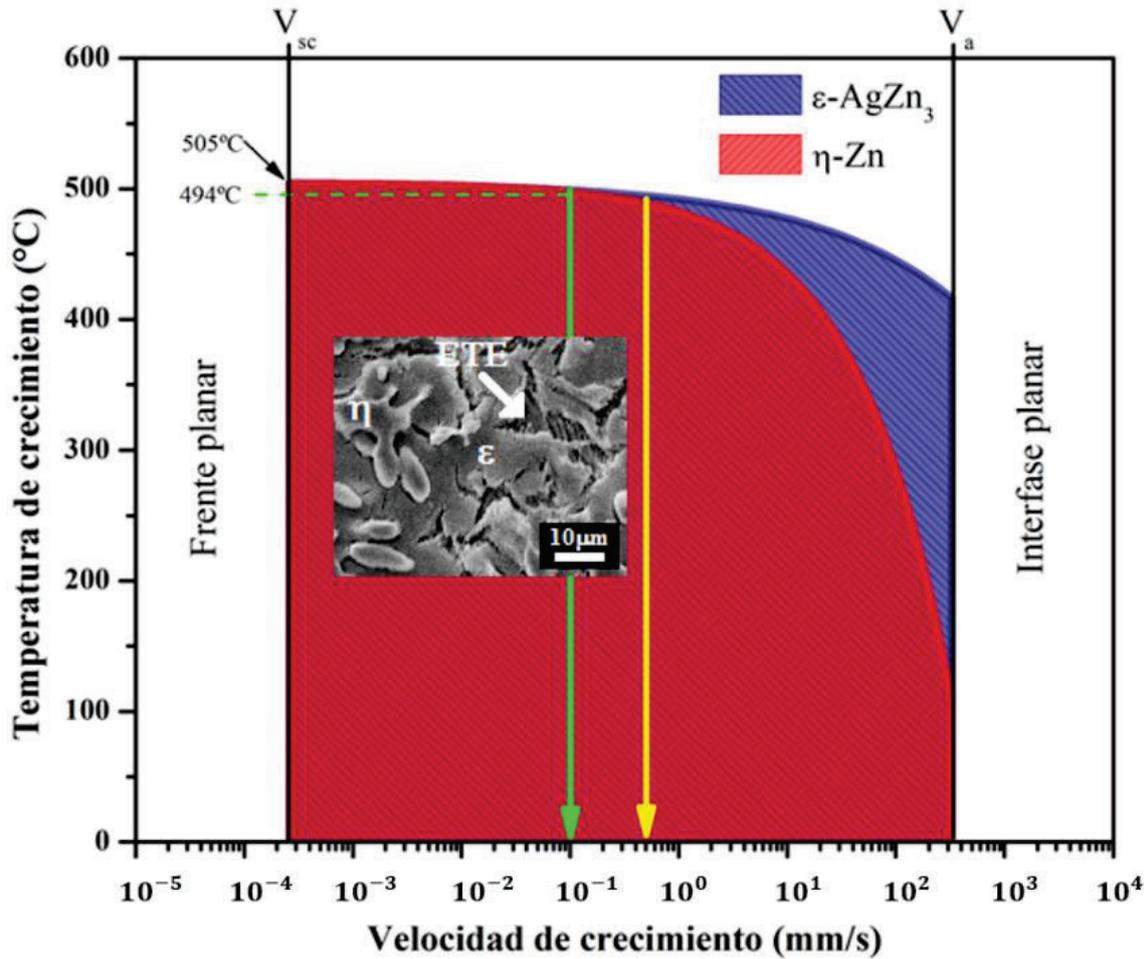


Figura 52. Crecimiento competitivo para las fases ϵ -AgZn₃ + η -Zn, entre los límites de velocidad de subenfriamiento constitucional (V_{sc}) y velocidad de estabilidad absoluta (V_a), en

En este contexto, Kerr y Kurz reportaron en [7] que para sistemas peritéticos, donde el coeficiente de partición sea $k > 1$ y la composición de la aleación (C_0) se encuentre en el intervalo $C_L < C_0 < C_S$, serán consideradas aleaciones peritéticas (como lo indica la, y contendrán una fase primaria por debajo de su temperatura liquidus y cuando la temperatura es inferior a la peritética, la microestructura consistirá de dendritas de la fase primaria en una matriz de la fase peritética, en sistemas binarios como Zn-Cu, Zn-Ag, Sb-Sn y Sn-Cu [6].

Ambos parámetros, tanto $k > 1$, como $C_L < C_0 < C_S$, se cumplen para las tres composiciones estudiadas en esta investigación, por lo tanto, entran en la categoría de aleaciones peritéticas. Entonces, resulta congruente que en la microestructura se observe, precisamente, dendritas de la fase primaria ε -AgZn₃ en una matriz de la fase peritética η -Zn, pero con la presencia de una estructura de tipo eutéctico η -Zn + ε -AgZn₃. Se ha reportado también, que cuando las aleaciones peritéticas se someten a condiciones fuera del equilibrio, varios efectos pueden ocurrir, tales como extensión de la solubilidad en sólido, solidificación libre de segregación, crecimiento planar, celular y dendrítico, así como un crecimiento competitivo de las fases [27], como se mostró en la Figura 52, donde habrá un crecimiento competitivo de las fases η -Zn y ε -AgZn₃ hasta 0.5mm/s, y con velocidades mayores a esta, la fase predominante será ε -AgZn₃.

Respecto a la ETE, Xu et al. [13] reportaron diferentes microestructuras para varias composiciones del sistema binario Zn-Ag después de ser procesadas mediante técnicas como “melt-spinning”, “laser remelting”, colada en moldes de cuña y técnicas de solidificación unidireccional, entre las composiciones que estudiaron se encuentra el sistema Zn-10.0Ag (en % en peso), correspondiente a la aleación hiperperitética aquí estudiada. Xu et. al reportan que, posterior a ser procesada mediante la técnica de “laser remelting” con una velocidad de crecimiento de 12mm/s, se produce una microestructura que consiste a lo que ellos llaman una “bifase de tipo placa de η -Zn + ε -AgZn₃” con dendritas de la fase ε -AgZn₃ (Figura 15), en lugar de la microestructura típica de dendritas de la fase ε -AgZn₃ en una matriz de η -Zn. Dicha microestructura (Figura 15) es similar a la obtenida en la aleación Zn-10.0Ag-1.0Mg tanto como para el molde de cuña como para el molde de acero con sección cuadrada (microestructura de la Figura 52).

Retomando los microanálisis EDS realizados, la presencia de Mg únicamente se identificó sólo en las ETE, esto nos sugiere que el Mg promueve el crecimiento acoplado donde las fases η -Zn y ε -AgZn₃ crecen a la par una a lado de la otra, formando así la ETE, en una manera similar a la que lo hacen los sistemas eutécticos. Sin embargo, a pesar de las aparentes similitudes en las microestructuras, se sabe que el acoplamiento difusional es muy diferente en el crecimiento acoplado eutéctico y peritético, porque en las aleaciones eutécticas, el soluto rechazado por una de las fases es requerido por la otra fase para su crecimiento, por lo tanto, se produce el crecimiento simultáneo de dos fases a partir de la aleación fundida [28].

Pero en las aleaciones peritéticas, dado que el diagrama de fases presenta pendientes de liquidus del mismo signo para la fase primaria ϵ -AgZn₃ y para la fase peritética η -Zn, ambas fases sólidas rechazan soluto en la fase líquida, para el presente caso, los elementos Ag y Mg [29].

Chalmers et al. [30] predijeron el crecimiento acoplado similar al observado en aleaciones eutécticas para composiciones en la región de dos fases sólidas de sistemas peritéticos, por otro lado, Flemings et al. [31], argumentaron que se necesita una relación G/V alta para que ocurra un crecimiento acoplado. De esta forma se ha reportado que el crecimiento acoplado en los sistemas: Fe-4.4% Ni (% at), solidificado direccionalmente ($G/V = 1.8 \times 10^3 \text{ Ks/mm}^2$) [32], Ti-53%Al (% peso) con la técnica “laser resolidified” ($G/V = 8.0 \times 10^2 \text{ Ks/mm}^2$), y en el presente estudio, para la aleación Zn-10.0Ag-1.0Mg (% peso) colada en molde de acero con sección cuadrada ($G/V = 3.7 \times 10^2 \text{ Ks/mm}^2$) donde el crecimiento acoplado responde a diferentes mecanismos de crecimiento acoplado, por ejemplo en las aleaciones Fe-Ni y Ti-Al, se identificó un crecimiento acoplado que ocurre desde la fase primaria [23], como se observó también en esta investigación (Figura 39 y 40).

Para un estudio más detallado del crecimiento competitivo, en la Figura 53 se presenta la evolución microestructural para la aleación Zn-10.0Ag-1.0Mg colada en el molde de cuña, donde se obtuvo un intervalo de velocidades de enfriamiento durante la solidificación, de modo que la gama de microestructuras, primero a una $V=0.021 \text{ mm/s}$ y un $\Delta T=0.59^\circ\text{C}$, está compuesta por dendritas ϵ -AgZn₃ (en color negro) en una matriz fase ϵ -AgZn₃ tipo varilla y fase η -Zn de tipo placa. Con una $V=0.09 \text{ mm/s}$ y $\Delta T=12^\circ\text{C}$, la microestructura se conforma de ϵ -AgZn₃ (negras con contorno blanco) en una matriz de tipo eutéctico η -Zn + ϵ -AgZn₃. Cuando $V=0.78 \text{ mm/s}$ y $\Delta T=17.6^\circ\text{C}$, la microestructura está principalmente formada por dendritas gruesas de ϵ -AgZn₃ (con un espesor de $40 \mu\text{m}$) y para $V=3.9 \text{ mm/s}$ y $\Delta T=22.8^\circ\text{C}$, la microestructura está compuesta en su mayoría por dendritas delgadas de ϵ -AgZn₃ (con un espesor de $8 \mu\text{m}$), y a $V=10 \text{ mm/s}$ y $\Delta T=41.2^\circ\text{C}$, la microestructura está conformada por celdas de (con un espesor de $2.1 \mu\text{m}$). Con lo anterior descrito, es posible validar el modelo, con lo que se había establecido: En el intervalo de V_{sc} a 0.5 mm/s ocurrirá un crecimiento simultáneo de las fases η -Zn y ϵ -AgZn₃, pero cuando la velocidad de crecimiento sea mayor a 0.5 mm/s , la fase predominante será ϵ -AgZn₃.

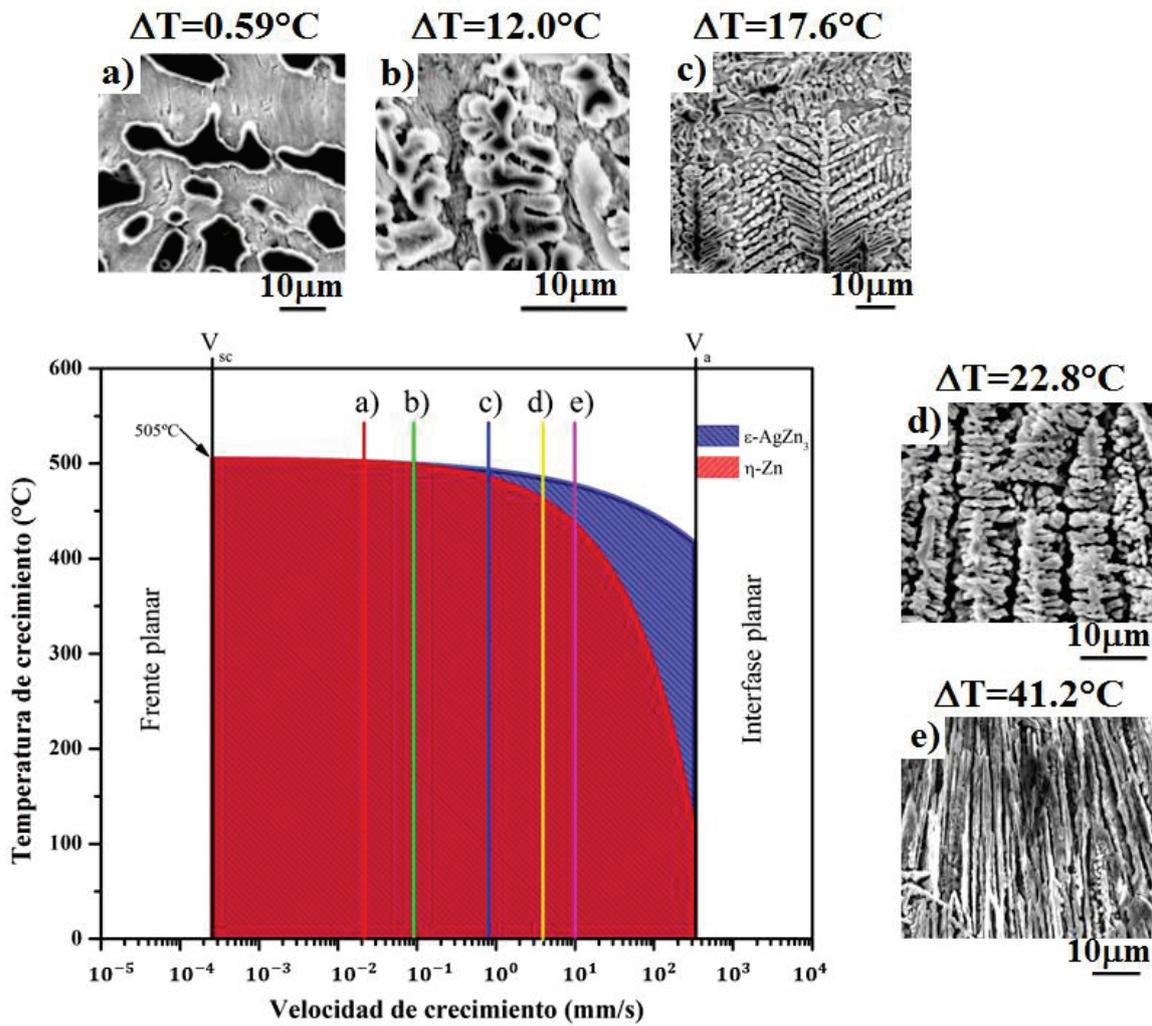


Figura 53. Evolución microestructural para la aleación Zn-10.0Ag-1.0Mg (% en peso) en función de la velocidad de crecimiento y subenfriamiento correspondiente: a) $V=0.021\text{mm/s}$ y un $\Delta T=0.59^\circ\text{C}$, b) $V=0.09\text{mm/s}$ y $\Delta T=12^\circ\text{C}$, c) $V=0.78\text{mm/s}$ y $\Delta T=17.6^\circ\text{C}$, d) $V=3.9\text{mm/s}$ y $\Delta T=22.8^\circ\text{C}$ y e) $V=10\text{mm/s}$ y $\Delta T=41.2^\circ\text{C}$.

5. Conclusiones

- Las microestructuras de las aleaciones hipoperitética (Zn-4.2Ag-0.3Mg), peritética (Zn-8.4Ag-0.6Mg) e hiperperitética (Zn-10.0Ag-1.0Mg) están conformadas por:
 - I. La fase primaria ε -AgZn₃ que forma dendritas
 - II. Una mezcla de la fase peritética η -Zn y la fase AgZn que rodea las dendritas de la fase ε -AgZn₃
 - III. Estructuras del tipo eutético, formadas por láminas alternadas de la fase η -Zn y de una fase ε -AgZn₃ rica en Mg.
- Es posible generar una estructura del tipo eutético en aleaciones ternarias base Zn con un contenido en peso de Ag de 4.97 al 10.85% y con adiciones de Mg de un contenido en peso de 0.3 al 1.29% coladas en moldes de cobre con forma de cuña.
- El crecimiento acoplado que forma las estructuras del tipo eutético se desarrolla en tres etapas:
 - I. Formación de los primeros núcleos de la fase ε rica en Mg
 - II. Crecimiento de los núcleos
 - III. Una vez que los núcleos alcanzan el radio crítico, comienza el crecimiento acoplado entre la fase η -Zn y la fase ε -AgZn₃ rica en Mg

En el sistema hipoperitético, el crecimiento acoplado inicia en la interfaz líquido/(η -Zn+ AgZn, para el sistema hiperperitético comienza en la interfaz líquido/ ε -AgZn₃. Mientras que para el sistema peritético el crecimiento acoplado puede ocurrir en ambas interfases.

- Se observa que a medida que la velocidad de enfriamiento es más rápida, la fracción en % de área de la ETE aumenta, obteniendo los valores máximos de 5.33 y 19.32% en la zona 1 (punta) con la mayor velocidad de enfriamiento (415K/s) para los sistemas hipoperitético y peritético, respectivamente.

- El aumento del porcentaje en peso de Ag y Mg incrementa el % en área de ETE presente en las microestructuras, para la cuña hipoperitética con valores de 5.33 a 4.42%, aumentando a valores de 12.55 y hasta 19.32% para la cuña peritética.
- En la parte del lingote más cercana a la punta (zona 1) donde se establece la velocidad de enfriamiento más rápida (415K/s), se formará la ETE con las láminas de las fases ϵ y η más estrechas, con valores de (λ_p) de $0.32 \pm 0.05 \mu\text{m}$ y $0.31 \pm 0.05 \mu\text{m}$ para los sistemas hipoperitético y peritético respectivamente.
- En cuanto a la predicción de la microestructura por el análisis del crecimiento competitivo del modelo matemático, entre los límites de la velocidad de subenfriamiento constitucional ($V_{sc} = 2.6 \times 10^{-4} \text{mm/s}$) y la velocidad de estabilidad absoluta ($V_a = 3.3 \times 10^2 \text{mm/s}$), se demostró que consiste en un crecimiento simultáneo para la fase η -Zn y la fase ϵ -AgZn₃ a partir de V_{sc} hasta 0.5mm/s, mientras que, a mayores velocidades, la fase predominante será la fase ϵ -AgZn₃, de acuerdo con los resultados experimentales.

Adicionalmente, esta investigación resulta de amplio interés en el campo biomédico, por su potencial aplicación en el campo de implantes biomédicos biodegradables de los sistemas Zn-Ag, principalmente en personas con enfermedades cardiovasculares (ECV) necesitan de dispositivos únicamente de forma temporal dentro del cuerpo humano. En este sentido, el avance en las investigaciones de implantes biodegradables está acaparando cada vez más la atención de grupos de investigación en todo el mundo, por lo que, el presente estudio puede resultar de especial interés en el campo de estudio de los biomateriales, pues sienta las bases para permitir modificar y mejorar las propiedades de aleaciones ternarias base Zn (Zn-Ag-Mg)

6. Referencias

- [1] T. Umeda, T. Okane, and W. Kurz, “Phase selection during solidification of peritectic alloys,” *Acta Mater.*, vol. 44, no. 10, pp. 4209–4216, 1996.
- [2] M. Sikora-Jasinska, E. Mostaed, A. Mostaed, R. Beanland, D. Mantovani, and M. Vedani, “Fabrication, mechanical properties and in vitro degradation behavior of newly developed Zn[*sbn*]Ag alloys for degradable implant applications,” *Mater. Sci. Eng. C*, vol. 77, pp. 1170–1181, 2017, doi: 10.1016/j.msec.2017.04.023.
- [3] W. Kurz and D. J. Fisher, *Fundamentals of solidification*, Third edit. Switzerland: Trans Tech Publications, 1992.
- [4] A. L. Ramirez-Ledesma, L. A. Domínguez-Contreras, J. A. Juárez-Islas, C. Paternoster, and D. Mantovani, “Influence of cross – Rolling on the microstructure and mechanical properties of Zn bioabsorbable alloys,” *Mater. Lett.*, vol. 279, pp. 10–13, 2020, doi: 10.1016/j.matlet.2020.128504.
- [5] E. Mostaed, M. Sikora-Jasinska, J. W. Drelich, and M. Vedani, “Zinc-based alloys for degradable vascular stent applications,” *Acta Biomater.*, vol. 71, pp. 1–23, 2018, doi: 10.1016/j.actbio.2018.03.005.
- [6] T. B. Massalski, H. Okamoto, L. Kacprzak, and P. R. Subramanian, *Binary Alloy Phase Diagrams*, vol. 1. Materials Park, Ohio, 1986.
- [7] H. W. Kerr and W. Kurz, “Solidification of peritectic alloys,” *Int. Mater. Rev.*, vol. 41, no. 4, pp. 129–164, 1996, doi: 10.1002/9783527647903.ch23.
- [8] P. Busse and F. Meissen, “Coupled growth of the properitectic α - and the peritectic γ -phases in binary titanium aluminides,” *Scr. Mater.*, vol. 36, no. 6, pp. 653–658, 1997, doi: 10.1016/S1359-6462(96)00438-1.
- [9] M. Dias, C. Brito, F. Bertelli, O. L. Rocha, and A. Garcia, “Interconnection of thermal parameters , microstructure , macrosegregation and microhardness of unidirectionally solidified Zn-rich Zn – Ag peritectic alloys,” *Mater. Des.*, vol. 63, pp. 848–855, 2014, doi: 10.1016/j.matdes.2014.07.002.
- [10] D. Ma, Y. Li, S. C. Ng, and H. Jones, “Unidirectional solidification of Zn-rich Zn-Cu peritectic alloys - I. Microstructure selection,” *Acta Mater.*, vol. 48, no. 2, pp. 419–431, 2000, doi: 10.1016/S1359-6454(99)00365-1.
- [11] C. Brito, C. A. Siqueira, J. E. Spinelli, and A. Garcia, “Cellular growth during the

- transient directional solidification of Zn-rich Zn-Cu monophasic and peritectic alloys,” *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 73, no. 9, pp. 1173–1181, 2012, doi: 10.1016/j.jpcs.2012.05.014.
- [12] D. Uhlmann and G. Chadwick, “Unidirectional solidification of melts producing reaction,” *Acta Metall.*, vol. 9, no. September, p. 835, 1961.
- [13] W. Xu, Y. P. Feng, Y. Li, G. D. Zhang, and Z. Y. Li, “Rapid solidification behavior of Zn-rich Zn-Ag peritectic alloys,” *Acta Mater.*, vol. 50, no. 1, pp. 183–193, 2002, doi: 10.1016/S1359-6454(01)00321-4.
- [14] M. Dias, C. Brito, F. Bertelli, and G. Amauri, “Cellular growth of single-phase Zn–Ag alloys unidirectionally solidified,” *Mater. Chem. Phys.*, vol. 143, no. 3, pp. 895–899, 2014.
- [15] Z. Liu, D. Qiu, F. Wang, J. A. Taylor, and M. Zhang, “The grain refining mechanism of cast zinc through silver inoculation,” *Acta Mater.*, vol. 79, pp. 315–326, 2014, doi: 10.1016/j.actamat.2014.07.026.
- [16] W. Xu, D. Ma, Y. P. Feng, and Y. Li, “Observation of lamellar structure in a Zn-rich Zn-6.3at.% Ag hyper-peritectic alloy processed by rapid solidification,” *Scr. Mater.*, vol. 44, no. 4, pp. 631–636, 2001, doi: 10.1016/S1359-6462(00)00604-7.
- [17] W. Xu, “Solidification behaviours and discontinuous precipitation in Zn-rich Zn-Ag peritectic alloys,” National University of Singapore, 2004.
- [18] J. H. Rosolowski, “Anisotropic diffusion of silver and indium tracers in zinc single crystals,” *Phys. Rev.*, vol. 124, no. 6, pp. 1828–1832, 1961, doi: 10.1103/PhysRev.124.1828.
- [19] H. Y. Liu and H. Jones, “Solidification Microstructure Selection and Characteristics in the Zn-based Zn-Al system,” vol. 40, no. 8, pp. 2003–2009, 2009.
- [20] A. Laura *et al.*, “Microstructural Precipitation Evolution and In Vitro Degradation Behavior of a Novel Chill-Cast Zn-Based Absorbable Alloy for Medical Applications,” *Metals (Basel)*, vol. 10, no. 586, pp. 1–20, 2020.
- [21] W. Xu, Y. P. Feng, Y. Li, and Z. Y. Li, “Cellular growth of Zn-rich Zn-Ag alloys processed by rapid solidification,” *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 373, no. 1–2, pp. 139–145, 2004, doi: 10.1016/j.msea.2004.01.022.
- [22] W. Kurz and D. J. Fisher, *Fundamental of Solidification*, Third ed. Aedermannsdorf,

- Switzerland: Trans Tech Publications, 1989.
- [23] P. Shahbeigi-Roodposhti and H. Brody, “Peritectic Coupled Growth Solidification— a Review,” A. P. Ratvik, Ed. Stors, USA: Springer International Publishing, 2017, pp. 1035–1041.
- [24] J. H. Lee and J. D. Verhoeven, “Peritectic formation in the Ni-Al system,” *J. Cryst. Growth*, vol. 144, no. 3–4, pp. 353–366, 1994, doi: 10.1016/0022-0248(94)90477-4.
- [25] O. Alvarez, C. Gonzalez, G. Aramburo, R. Herrera, and J. A. Juarez-Islas, “Characterization and prediction of microstructure in Al-Zn-Mg alloys,” *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 402, no. 1–2, pp. 320–324, 2005, doi: 10.1016/j.msea.2005.05.022.
- [26] H. Jones, “On array model theoretical calculations versus measurements for the growth undercooling of aluminide dendrites in Bridgman solidified aluminium alloys,” *Scr. Mater.*, vol. 45, no. 1, pp. 95–101, Jul. 2001, doi: 10.1016/S1359-6462(01)00997-6.
- [27] W. Kurz and R. Trivedi, “Overview no. 87 solidification microstructures: recent developments and future directions,” *Acta Met. mater.*, vol. 38, no. 1, pp. 1–17, 1990.
- [28] M. Vandyoussefi, H. W. Kerr, and W. Kurz, “Two-phase growth in peritectic Fe-Ni alloys,” *Acta Mater.*, vol. 48, no. 9, pp. 2297–2306, 2000, doi: 10.1016/S1359-6454(00)00034-3.
- [29] F. Kohler, L. Germond, J. D. Wagnière, and M. Rappaz, “Peritectic solidification of Cu-Sn alloys: Microstructural competition at low speed,” *Acta Mater.*, vol. 57, no. 1, pp. 56–68, 2009, doi: 10.1016/j.actamat.2008.08.058.
- [30] B. Chalmers, *Physical metallurgy*, Wiley. New York, 1959.
- [31] M. C. Flemings, *Physical metallurgy*. New York: McGraw-Hill, 1974.
- [32] S. Dobler, T. S. Lo, M. Plapp, A. Karma, and W. Kurz, “Peritectic coupled growth,” *Acta Mater.*, vol. 52, no. 9, pp. 2795–2808, 2004, doi: 10.1016/j.actamat.2004.02.026.