



**INSTITUTO DE
TECNOLOGIA**

PROF. JORGE A. SABATO

**UNIVERSIDAD NACIONAL
DE GENERAL SAN MARTIN
COMISION NACIONAL
DE ENERGIA ATOMICA**

**MAESTRIA EN
CIENCIA Y
TECNOLOGIA
DE MATERIALES**

EL RINCÓN RICO EN ESTAÑO DEL SISTEMA COBRE-ESTAÑO-ZINC

Alicia Noemí Alcaraz

UNIVERSIDAD NACIONAL DE GENERAL SAN MARTÍN
COMISIÓN NACIONAL DE ENERGÍA ATÓMICA
INSTITUTO DE TECNOLOGÍA
"Prof. Jorge A. Sábato"

El rincón rico en Estaño del sistema Cobre-Estaño-Zinc^(*)

por Lic. Alicia Noemí Alcaraz

Directores

**Dr. Eduardo E. Vicente
Dr. Luis M. Gribaudo**

^(*) Tesis para optar al título de *Magister en Ciencia y Tecnología de Materiales*

República Argentina

2000

COMISION NACIONAL DE ENERGIA ATOMICA
CENTRO DE INFORMACION C A C

A mi padre,
que siempre vivirá en mi corazón

A mi madre,
por su apoyo incondicional.

A mi amor,
Alejandro Javier.

Agradecimientos:

La presente Tesis hubiese sido imposible de realizar sin la valiosa colaboración del personal de la Unidad de Actividades Materiales del Centro Atómico Constituyentes. La buena predisposición de todos hizo que los inconvenientes, que siempre surgen en un trabajo experimental, tuvieran una solución adecuada.

Ramón Castillo Guerra y Ricardo Montero siempre respondieron diligentemente ante mis numerosos e insistentes pedidos de ayuda y asesoramiento metalográfico. Susana Bermúdez contribuyó especialmente con sus consejos sobre el cuidado y pulido de las muestras. El Lic. Virgilio Goldbeck me instruyó pacientemente en el manejo del equipo de Análisis Térmico Diferencial. En todas las ocasiones que precisé de la cooperación de Daniel Goycochea, para la fundición de las aleaciones, conté con su eficaz participación. El Ing. Rubén González y Víctor Vanzulli me asistieron en las larguísimas sesiones de medición con la microsonda electrónica. Adriana Domínguez y Sara Novas me auxiliaron en la observación de las muestras en el microscopio electrónico de barrido. También expreso mi reconocimiento a Julio Papalia por su trabajo artesanal con el vidrio. A mi hermano, Oscar D. Alcaraz, le estoy agradecida por su dedicada asistencia en la preparación de los gráficos.

Para quienes ejercieron como directores, Dr. Eduardo E. Vicente y Dr. Luis M Gribaudo no tengo más que palabras de agradecimientos. Trabajar con ellos fue una experiencia gratificante pues me hicieron sentir parte de sus respectivos grupos de investigación. Creo que lo mejor que les puedo decir es que han sido buenos maestros y que han sabido hacer crecer en mí una gran pasión por la investigación. Pasión, que tal vez, será difícil de desarrollar en el contexto actual de nuestro país, pero pasión al fin.

También quiero agradecer a Mag. Paula Alonso, Dr. Sergio Aricó, Dr. Julián Fernández y Lic. Claudia R. Pérez por su ayuda en diferentes oportunidades

A mis compañeros de la Maestría en Ciencia y Tecnología de Materiales siempre los recordaré con una sonrisa. El año de cursado de materias que compartimos juntos es ya inolvidable para mí.

Finalmente quiero recordar a mi hijo, Alejandro J. Alcaraz, que desde el inicio de esta Tesis estuvo en todo momento estrechamente ligado a mí acompañándome desde el interior de mi vientre.

Lic. Alicia N. Alcaraz

Buenos Aires, noviembre 2000

Índice

	Pág.
Resumen	1
Abstract	2
1. Introducción.....	3
1.1 Aleaciones sin plomo para soldadura de circuitos electrónicos	3
1.2 Importancia tecnológica del diagrama Cu-Sn-Zn.....	5
1.3 El diagrama de fases cobre-estaño-zinc (Cu-Sn-Zn).....	6
1.3.1 Los sistemas unitarios Cu, Sn y Zn.....	6
1.3.2 El sistema binario Cu-Sn.....	7
1.3.3 El sistema binario Cu-Zn	9
1.3.4 El sistema binario Sn-Zn.....	11
1.3.5 El sistema ternario Cu-Sn-Zn.....	12
2. Procedimiento experimental.....	19
2.1 Materias primas.....	19
2.2 Preparación de las aleaciones	19
2.3 Caracterización de las aleaciones	24
2.3.1 Microscopía óptica.....	24
2.3.2 Microscopía electrónica de barrido.....	25
2.3.3 Análisis térmico diferencial.....	25
2.3.4 Microanálisis electrónico.	25
3. Resultados	27
3.1 Caracterización de las aleaciones solidificadas lentamente.....	27
3.1.1 Metalografía y micronálisis electrónico.....	27
3.1.2 Análisis térmico diferencial.....	35
3.2 Caracterización de aleaciones tratadas térmicamente	39
4. Discusión de resultados.....	46
5. Conclusiones.....	55
6. Cálculo del diagrama Sn-Zn por modelización de la energía libre de Gibbs de las fases intervinientes.....	56
6.1 Introducción.....	56
6.2 Descripción termodinámica.....	57
6.3 Cálculo del diagrama Sn-Zn.....	58
6.3.1 Datos experimentales del sistema Sn-Zn	60
6.3.2 Resultados y discusión	61
6.4 Cálculo termodinámico de la curva <i>liquidus</i>	63
6.5 Conclusiones.....	64
7. Apéndice A: Propiedades termodinámicas de las fases del sistema binario Sn-Zn	66

	Pág.
8. Apéndice B: Principios fundamentales de los diagramas de fases ternarios	68
8.1 El triángulo de Gibbs.....	68
8.2 El modelo espacial.....	70
8.3 Isotermas, isopletras y secciones pseudo-binarias.....	70
8.4 Proyección <i>liquidus</i>	71
8.5 La regla de la palanca en los campos bifásicos y trifásicos.....	73
8.6 La regla de Alkemade-Roozeboom.....	75
8.7 Reacciones invariantes.....	76
8.8 Caminos de solidificación	82
9. Bibliografía.....	84

Resumen

El rincón rico en estaño del sistema Cu-Sn-Zn ha sido estudiado por su potencial aplicación en soldaduras sin plomo para circuitos electrónicos. Con el fin de establecer experimentalmente la naturaleza de las reacciones invariantes y los equilibrios en dicha región del diagrama se prepararon veintidós aleaciones. Las aleaciones fueron caracterizadas mediante microscopía óptica, microscopía electrónica de barrido, microanálisis por sonda y análisis térmico diferencial. Además, a algunas aleaciones escogidas se les realizó un tratamiento a 180°C por 45 días con el fin de establecer la sección isotérmica a dicha temperatura.

Los resultados de los estudios realizados en las aleaciones solidificadas lentamente (5 °C/min) sugieren la existencia de las siguientes reacciones invariantes ternarias: $L + \eta \rightarrow \beta + \text{Sn}\beta$ (224°C), $L + \beta \rightarrow \gamma_{\text{Cu-Zn}} + \text{Sn}\beta$ (216°C), $L + \gamma_{\text{Cu-Zn}} \rightarrow \epsilon_{\text{Cu-Zn}} + \text{Sn}\beta$ ($T \sim 200^\circ\text{C}$), $L \rightarrow \epsilon_{\text{Cu-Zn}} + \text{Sn}\beta + \text{Zn}$ (195°C). Tales reacciones determinan una superficie *liquidus*, en la región estudiada, distinta de las propuestas por Chaogui y coautores [87Cha] y Jantzen y Spencer [98Jan]. También se presenta en la presente investigación la curva *liquidus* de la isopleta 80 % at Sn

La isoterma de 180°C sugerida por la presente Tesis, pone de manifiesto la existencia de líneas de compatibilidad entre las fases β y $\text{Sn}\beta$. Dichas líneas de compatibilidad invalidan la existencia de las líneas de compatibilidad entre $\gamma_{\text{Cu-Zn}}$ y η propuestas en los trabajos de Lee y coautores ([97Lee, 98Lee]).

La máxima solubilidad de Zn en la fase η a 180°C es de aproximadamente 15% at. Las fases β , $\gamma_{\text{Cu-Zn}}$ y $\epsilon_{\text{Cu-Zn}}$ tienen una solubilidad máxima de aproximadamente 15, 0,6 y 0,4 % at Sn respectivamente.

El presente trabajo incluye el cálculo del diagrama de fases Sn-Zn, realizado con el programa Thermo-Calc. Dicho cálculo mejora la descripción de la fase líquida realizada por Fries y Lukas [91Fri] mediante la misma herramienta.

Abstract

The Sn-rich corner of the Cu-Sn-Zn phase diagram is investigated. This system has application in the searching the new Pb-free solders for electronic assembly. The study is focused on the types and the temperatures of the invariant reactions, the probable topology of the *liquidus* surfaces and phase equilibrium in this region. Twenty- two alloys were prepared and analyzed by optical microscopy, scanning electron microscopy, electron-probe microanalysis and differential thermal analysis. Some selected alloys were isothermally annealed at 180°C for 45 days.

The results of this study in the slow-cooled alloys (5°C/min) suggests the existence of the following invariant ternary reactions in the Sn rich corner: $L + \eta \rightarrow \beta + \text{Sn}\beta$ (224°C), $L + \beta \rightarrow \gamma_{\text{Cu-Zn}} + \text{Sn}\beta$ (216°C), $L + \gamma_{\text{Cu-Zn}} \rightarrow \epsilon_{\text{Cu-Zn}} + \text{Sn}\beta$ ($T \sim 200^\circ\text{C}$), $L \rightarrow \epsilon_{\text{Cu-Zn}} + \text{Sn}\beta + \text{Zn}$ (195°C). The *liquidus* projection of the Cu-Sn-Zn system proposed in the present work is in agreement with the experimental study of Chaogui and al. [87Cha] and calculated projection of Jantzen y Spencer [98Jan].

The isothermal section at 180°C proposed in this investigation, exhibits tie-lines joining β and $\text{Sn}\beta$ phases. These tie-lines invalidate tie-lines between $\gamma_{\text{Cu-Zn}}$ and η phases proposed by Lee *et al* [97Lee, 98Lee].

The solubility of Zn in the η phase was found to be approximately of 15 at % at 180°C, which is in disagreement with the zero-solubility calculated by Lee *et al* at 250°C [97Lee] and at 160°C. The β , $\gamma_{\text{Cu-Zn}}$ and $\epsilon_{\text{Cu-Zn}}$ phases have a maximum solubility of approximately 15, 0.6 y 0.4 % at de Sn, respectively

In addition, a thermodynamic calculation of Sn-Zn system, using Thermo-Calc software, is performed. In this calculation the description of the liquid phase of Fries and Lukas [91Fri] is improved in order to obtain the optimum set of coefficients.

1. Introducción

El objetivo de la presente Tesis es determinar experimentalmente la isopleta 80 % at Sn, las reacciones invariantes en la zona de composiciones ricas en estaño y los equilibrios de fases a 180°C del sistema ternario Cu-Sn-Zn. Dicho sistema ha sido investigado experimentalmente por Chaogui y coautores [87Cha] y calculado a partir de la modelización termodinámica por Jantzen y Spencer [98Jan]. La presente investigación tiene potencial aplicación en el desarrollo de aleaciones sin plomo para soldadura de circuitos electrónicos.

El presente trabajo también incluye el cálculo del diagrama de fases Sn-Zn. Este sistema ha sido estudiado experimentalmente desde el siglo diecinueve y también ha sido modelado termodinámicamente por varios autores [64Kub, 85Mos, 91Fri, 93Sri]. El cálculo del diagrama en el presente trabajo se realizó con el fin de mejorar la descripción de la fase líquida utilizando el programa *Thermo-Calc* presentada por Fries y Lukas [91Fri].

En la sección 1.1 de esta Introducción se señala el interés en el desarrollo de aleaciones libres de plomo como material de aporte en soldadura de circuitos electrónicos. En la sección 1.2 se señala la importancia científica y tecnológica del diagrama de fases Cu-Sn-Zn. En la sección 1.3 se describen los aspectos tecnológicos más relevantes de los elementos puros Cu, Sn y Zn, de los sistemas binarios Cu-Sn, Cu-Zn y Sn-Zn y del sistema ternario Cu-Sn-Zn. En el capítulo 2 se detalla el procedimiento experimental utilizado en la preparación y análisis de las aleaciones. En el capítulo 3 se exponen los resultados obtenidos y, en base a ellos, se sugiere una nueva proyección *liquidus* para el rincón rico en Sn, la isopleta de 80 % at Sn y el corte isotérmico de 180°C del diagrama. En el capítulo 4 se realiza la discusión de los resultados obtenidos. En el capítulo 5 se enumeran sucintamente las principales conclusiones del trabajo experimental de la presente tesis. Finalmente en el capítulo 6 se describe el cálculo del diagrama Sn-Zn realizado mediante modelización de la energía libre de Gibbs de las fases intervinientes.

1.1 Aleaciones sin plomo para soldadura de circuitos electrónicos

La principal aleación utilizada para soldadura de *chips* y otros componentes electrónicos a circuitos impresos es el eutéctico estaño-plomo (63Sn-37Pb, 183°C). Actualmente se consumen 60.000 ton/año de soldaduras de estaño-plomo, en tanto se estima en 10^{13} el número de uniones soldadas con esta aleación en la industria electrónica mundial [95Gla, 96Plu]. La

continua tendencia hacia la miniaturización de los circuitos requiere aleaciones con mejores propiedades, en particular las relacionadas con la termofluencia y la fatiga térmica, a fin de soportar exigentes ciclos de calentamiento-enfriamiento durante el encendido y apagado de los equipos electrónicos.

Por otra parte el plomo puro como varios de sus compuestos son de conocida toxicidad. Se considera *envenenamiento con plomo* cuando este elemento supera los 25 µg/dl en sangre. El plomo se acumula biológicamente en el cuerpo humano, dado que es retenido durante el transcurso del tiempo, sin posibilidades conocidas de eliminarse. Los principales riesgos de envenenamiento con plomo provienen de su inhalación y, en menor medida, de su ingestión.

Actualmente, tanto las cañerías de plomo como la soldadura de plomo en circuitos de agua para consumo humano están prohibidas en USA (*Safe Drinking Water Act Amendments*, 1986). Existe una legislación pendiente de la *Environmental Protection Agency* (EPA) de USA para prohibir el empleo de todo tipo de soldaduras conteniendo plomo, incluso de aquellas que se utilizan en la actualidad en la industria electrónica. Por otra parte, un reciente proyecto del Parlamento Europeo, referido al final del ciclo de vida de los vehículos, propone que el plomo sea eliminado de estos productos colocados en el mercado a partir del año 2002. Debe recordarse que el 60% de la producción mundial de plomo se destina a la producción de baterías eléctricas, las cuales pueden ser recicladas en forma económica. En cambio, no resulta económico reciclar las soldaduras de estaño-plomo. Los aparatos electrónicos en desuso son actualmente evacuados en rellenos sanitarios o incinerados, con la consecuente contaminación a corto y mediano plazo de las aguas subterráneas y de la atmósfera circundantes a los sitios de evacuación. Otras fuentes importantes de contaminación las constituyen los diferentes procesos de ensamblado de componentes de circuitos impresos en la industria electrónica, con el consecuente riesgo ocupacional del personal afectado por las emanaciones gaseosas en los ambientes de trabajo.

El reemplazo de soldaduras de estaño-plomo es un problema complejo ya que se intenta, en lo posible, preservar los actuales procesos de montaje. La solución se vislumbra por dos vías alternativas: mediante el desarrollo de nuevas aleaciones no contaminantes y con mejores propiedades, o mediante el desarrollo de adhesivos poliméricos conductores. De los elementos de bajo punto de fusión, el plomo, el cadmio, el mercurio y el talio, son tóxicos. Metales como el indio, el galio, el antimonio y el bismuto son poco abundantes. Los metales alcalino-térreos son altamente reactivos. Así, el estaño se presenta como el metal base ideal para una nueva generación de soldaduras blandas, con aleantes tales como: bismuto, galio, indio, antimonio, cobre, plata, oro, zinc y otros [96Plu].

En el diseño de nuevas aleaciones para soldaduras es relevante no sólo el conocimiento de sus temperaturas de fusión, estructuras y propiedades mecánicas, sino también las propiedades de mojado de los sustratos. Los principales sustratos para ensamblado de componentes electrónicos son el cobre y el níquel [95Gla].

Los sistemas binarios de base estaño están razonablemente estudiados, pero se necesita una mejor comprensión de las estructuras, las transformaciones de fases y las propiedades de aleaciones ternarias y cuaternarias, comenzando por sus diagramas de fases. Existe intensa actividad en este campo, tanto en cuanto a la determinación experimental como a la modelización termodinámica de diagramas de fases de aleaciones de base estaño para las aplicaciones mencionadas. No obstante los asombrosos progresos en la modelización termodinámica, la investigación experimental sobre diagramas de equilibrio es irremplazable.

1.2 Importancia tecnológica del diagrama Cu-Sn-Zn

Una familia de sistemas ternarios de gran utilidad para aplicaciones en electrónica es Cu-Sn-X; donde Sn es el metal base, el Cu puede ser tanto un aleante como el material del sustrato, y X es un aleante. El sistema Cu-Sn-Zn pertenece a esta familia y se presenta como un sistema económicamente viable para el reemplazo de soldaduras de estaño-plomo. La temperatura de fusión del eutéctico binario Sn-Zn (198°C) es aún alta como para reemplazar al eutéctico Sn-Pb (183°C) en los actuales procesos de montaje. Pero el agregado de cobre permitiría bajar el punto de fusión. Por otra parte, el cobre participa de la reacción que se establece entre la soldadura y el sustrato. Las aleaciones de Sn-Zn tienen excelentes propiedades mecánicas pero son susceptibles a la oxidación y corrosión [93McC]. El zinc en estado líquido se oxida fácilmente en aire, y pequeñas cantidades del mismo producen una indeseable escoria. Sin embargo, en los actuales procesos de soldadura para componentes electrónicos se utilizan ambientes libres de oxígeno para eliminar la formación de escoria. La corrosión se podría reducir considerablemente si el zinc no se encontrara libre sino formando parte de una fase intermetálica.

El sistema ternario Sn-Cu-Zn ha merecido escasa atención de acuerdo a lo presentado en la literatura específica [87Tak, 87Cha, 98Jan]. Dado que se comprueba que hay regiones del diagrama de fases no suficientemente establecidas, pero que suscitan interés tecnológico ([97Lee, 98Lee, 98Nim, 98Nak, 98Sug, 00Sug]), se ha iniciado el estudio experimental en zonas ricas en estaño con el objetivo principal de determinar las transformaciones invariantes.

1.3 El diagrama de fases cobre-estaño-zinc (Cu-Sn-Zn)

Los equilibrios que se presentan en este diagrama ternario han sido estudiados por varios autores y también calculados a partir de la modelización termodinámica por Jantzen y Spencer [98Jan].

Las regiones con alto contenido de Cu y Sn son las que más atención han recibido por parte de los investigadores. El rincón rico en Cu fue estudiado por Takahashi y coautores [87Tak] y el rincón rico en Sn fue abordado experimentalmente por Chaogui y coautores [87Cha].

Los sistemas binarios Cu-Sn, Sn-Zn y Cu-Zn han sido exhaustivamente considerados y evaluados por el inherente interés tecnológico de estas aleaciones, tales como las denominadas latones, bronces, etc., que han sido utilizadas por el hombre desde las épocas prehistóricas.

En general, las aleaciones multicomponentes de Sn con otros elementos tales como Ag, Zn, In, Bi, Sb o Cu han sido también investigadas en los últimos tiempos por razones tecnológicas.

1.3.1 Los sistemas unitarios Cu, Sn y Zn

Sistema cobre (Cu)

Las fases condensadas en equilibrio a presión atmosférica son:

1 líquido **L**,

2 sólido **Cu**.

La estructura cristalina del **Cu** es cúbica centrada en las caras, con 4 átomos por celda unitaria, símbolo de Pearson cF4 (Tabla 1.1). La temperatura de transición se puede leer en la Tabla 1.1.

Sistema estaño (Sn)

Las fases condensadas en equilibrio a presión atmosférica son:

1 líquido **L**,

2 fase metálica **Sn β** (estaño blanco),

3 fase semiconductor **Sn α** (estaño gris).

La estructura cristalina de **Sn β** es tetragonal centrada en el cuerpo, con 4 átomos por celda unitaria, símbolo de Pearson tI4. La estructura cristalina de **Sn α** es cúbica centrada en las

caras, con 8 átomos por celda unitaria, símbolo de Pearson cF8 (Tabla 1.1). Las temperaturas de transición se pueden leer en la Tabla 1.1.

Sistema zinc (Zn)

Las fases en equilibrio a presión atmosférica son:

- 1 líquido **L**,
- 2 sólido **Zn**.

La estructura cristalina del Zn es hexagonal, con 2 átomos por celda unitaria, símbolo de Pearson hP2 (Tabla 1.1). La temperatura de transición se puede leer en la Tabla 1.1.

Tabla 1.1. Propiedades de los metales puros [92ASM]

	Cu	Sn β	Sn α	Zn
Grupo tabla periódica	I B	IV B	IV B	II B
Número atómico	29	50	50	30
Peso atómico	63,546	118,71	118,71	65,37
Densidad (g/cm ³)	8,020	6,99		7,13
Símbolo de Pearson	CF4	tI4	cF8	hP2
Temperatura de fusión (°C)	1084,62	231,9681		419,58
Temperatura de ebullición (°C)	2563	2603	-	907
Temperatura de transformación Sn β $\rightarrow$ Sn α (°C)		13		

1.3.2 El sistema binario Cu-Sn

El diagrama de equilibrio del sistema Cu-Sn (Fig. 1.1) ha sido evaluado críticamente por Saunders y Miodownik [90Sau]. En 1996 Shim y coautores [96Shi] realizaron una evaluación termodinámica cuyos resultados están en buena concordancia con los valores de la literatura. Este sistema presenta una cascada de transformaciones de tipo peritético al descender la temperatura desde la más alta que corresponde a la de fusión del Cu puro. Las fases que se presentan en los equilibrios son:

- 1 líquido **L**,
- 2 solución sólida terminal **Cu**¹,
- 3 fase intermedia no-estequiométrica β ,
- 4 fase intermedia no-estequiométrica γ ,
- 5 fase intermedia cuasi-estequiométrica δ ($\sim\text{Cu}_4\text{Sn}$),
- 6 fase intermedia no-estequiométrica ζ ,
- 7 fase intermedia cuasi-estequiométrica ε ($\sim\text{Cu}_3\text{Sn}$),
- 8 fase intermedia cuasi-estequiométrica η ($\sim\text{Cu}_6\text{Sn}_5$),
- 9 fase intermedia cuasi-estequiométrica η' ($\sim\text{Cu}_6\text{Sn}_5$),
- 10 fase terminal **Sn** β ,
- 11 fase terminal **Sn** α .

Las condiciones de las transformaciones invariantes se muestran en la Tabla 1.3.

Tabla 1.3. Reacciones invariantes del sistema Cu-Sn [90Sau]

Reacción	Tipo	Composición* (% at Sn)			Temperatura (°C)
L + Cu $\leftrightarrow$ β	peritética	13,1	15,5	7,7	798
L + β $\leftrightarrow$ γ	peritética	19,1	15,8	16,5	755
γ $\leftrightarrow$ ε	congruente	-	25,0	-	676
γ + ε $\leftrightarrow$ ζ	peritectoide	21,8	24,5	22,5	640
γ $\leftrightarrow$ ε + L	metatética	27,9	25,9	43,1	640
γ + ζ $\leftrightarrow$ δ	peritectoide	19,8	20,9	20,3	590
β $\leftrightarrow$ Cu + γ	eutectoide	14,9	9,1	15,4	586
ζ $\leftrightarrow$ δ + ε	eutectoide	21,7	20,8	24,5	582
γ $\leftrightarrow$ Cu + δ	eutectoide	16,5	9,1	20,4	520
ε + L $\leftrightarrow$ η	peritética	24,9	86,7	43,5	415
δ $\leftrightarrow$ Cu + ε	eutectoide	20,5	6,2	24,5	350
L $\leftrightarrow$ η + Sn β	eutética	98,7	45,5	>99,9	227

* Las composiciones están ordenadas de acuerdo a la reacción mencionada en la primera columna.

¹ El símbolo **Cu** en negrita es utilizado para designar la solución sólida del Cu en contraste con el elemento Cu.

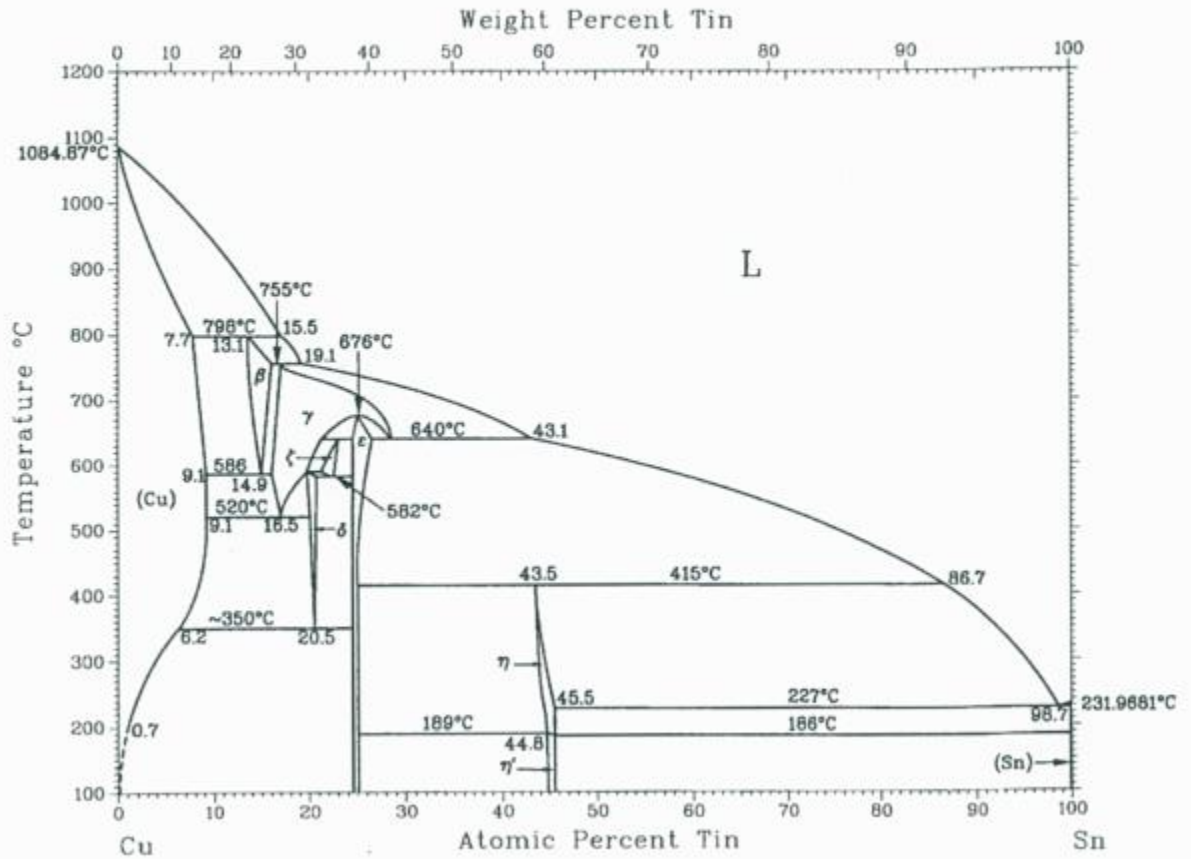


Fig. 1.1 Sistema binario Cu-Sn [90Sau]

1.3.3 El sistema binario Cu-Zn

El diagrama de fases Cu-Zn (Fig. 1.2) fue evaluado críticamente por Saunders y Miodownik [84Sau], Kowalski y Spencer [93Kow]. El sistema fue reevaluado por Miodownik [94Mio]. Las fases de equilibrio son:

- 1 líquido L ,
- 2 solución sólida terminal Cu
- 3 fase intermedia no-estequiométrica β ,
- 4 fase intermedia no-estequiométrica β' ,
- 5 fase intermedia no-estequiométrica γ_{Cu-Zn}
- 6 fase intermedia no-estequiométrica δ_{Cu-Zn}
- 7 fase intermedia no-estequiométrica ϵ_{Cu-Zn}
- 8 solución sólida terminal Zn^2 .

² El símbolo **Zn** en negrita es utilizado para designar la solución sólida del Zn en contraste con el elemento Zn.

El sistema posee numerosas reacciones peritéticas en una sucesión de cascadas descendentes en temperatura a composiciones crecientes de Zn, además de una reacción eutectoide y transformaciones de tipo orden-desorden. En la Tabla 1.2 se señalan las reacciones aceptadas y sus condiciones.

Tabla 1.2. Reacciones del sistema Cu-Zn [86Spe, 94Mio]

Reacción	Tipo	Composición* (% at Zn)			Temperatura (°C)	Referencia
$L + Cu \leftrightarrow \beta$	peritética	36,8	31,9	36,1	902	94Mio
		37,3	30,0	35,9	902	86Spe
$L + \beta \leftrightarrow \gamma_{Cu-Zn}$	peritética	59,1	55,8	59,1	834	94Mio
		59,0	54,9	58,3	837	86Spe
$L + \gamma_{Cu-Zn} \leftrightarrow \delta_{Cu-Zn}$	peritética	79,8	69,2	72,45	700	94Mio
		80,2	68,0	72,6	690	86Spe
$L + \delta_{Cu-Zn} \leftrightarrow \epsilon_{Cu-Zn}$	peritética	87,9	76,0	78,0	598	94Mio
		79,3	89,9	79,5	584	86Spe
$L + \epsilon_{Cu-Zn} \leftrightarrow Zn$	peritética	98,25	88,0	97,17	425	94Mio
		98,6	89,2	98,0	424	94Spe
$\delta_{Cu-Zn} \leftrightarrow \gamma_{Cu-Zn} + \epsilon_{Cu-Zn}$	eutectoide	73,5	70,0	78,0	560	94Mio
		76,1	70,1	77,9	552	96Spe
$\beta \leftrightarrow \beta'$	alotrópica	44,8 a 48,2			454-468	94Mio
		46,3 a 49,3			462-463	86Spe
$\alpha \leftrightarrow \beta$	orden/	38,27	44,8	...	454	94Mio
	desorden	39,0	46,3	...	462	86Spe
$\beta \leftrightarrow \gamma_{Cu-Zn}$	orden/	48,2	57,0	...	468	94Mio
	desorden	49,3	56,5	...	463	86Spe

* Las composiciones están ordenadas de acuerdo a la reacción indicada en la primera columna.

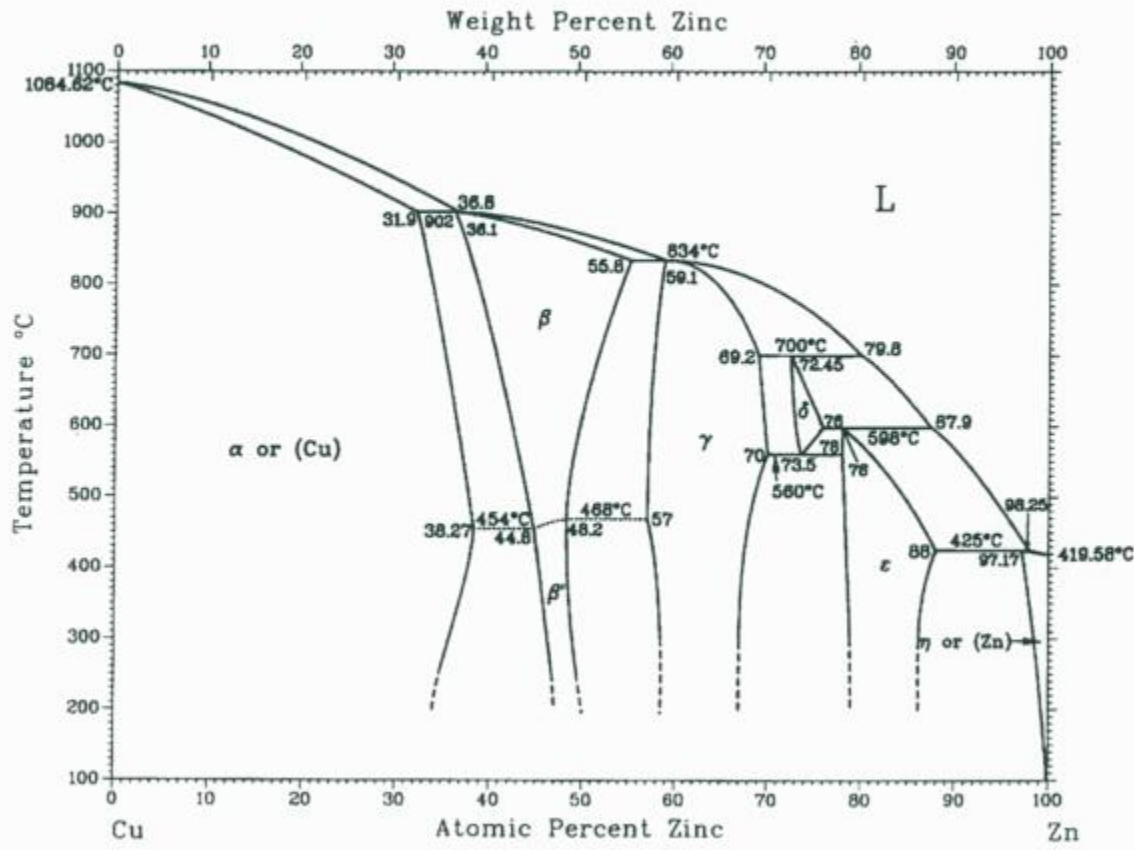


Fig. 1.2 Sistema binario Cu-Zn [94Mio]

1.3.4 El sistema binario Sn-Zn

La evaluación crítica del sistema Sn-Zn fue realizada por Moser y coautores [85Mos] (Fig. 1.3). El sistema consta únicamente de una reacción eutéctica (las condiciones termodinámicas se muestran en la Tabla 1.4).

Las fases de equilibrio son:

- 1 líquido L ,
- 2 solución sólida terminal Zn ,
- 3 solución sólida terminal $Sn\beta$,
- 4 solución sólida terminal $Sn\alpha$.

Tabla 1.4. Reacciones invariantes del sistema Sn-Zn [85Mos]

Reacción	Tipo	Composición* (% at Sn)			Temperatura (°C)
$L \leftrightarrow Sn\beta + Zn$	eutéctica	85,1	99,4	0,039	198,5

* Las composiciones están ordenadas de acuerdo a la reacción mostrada en la primera columna.

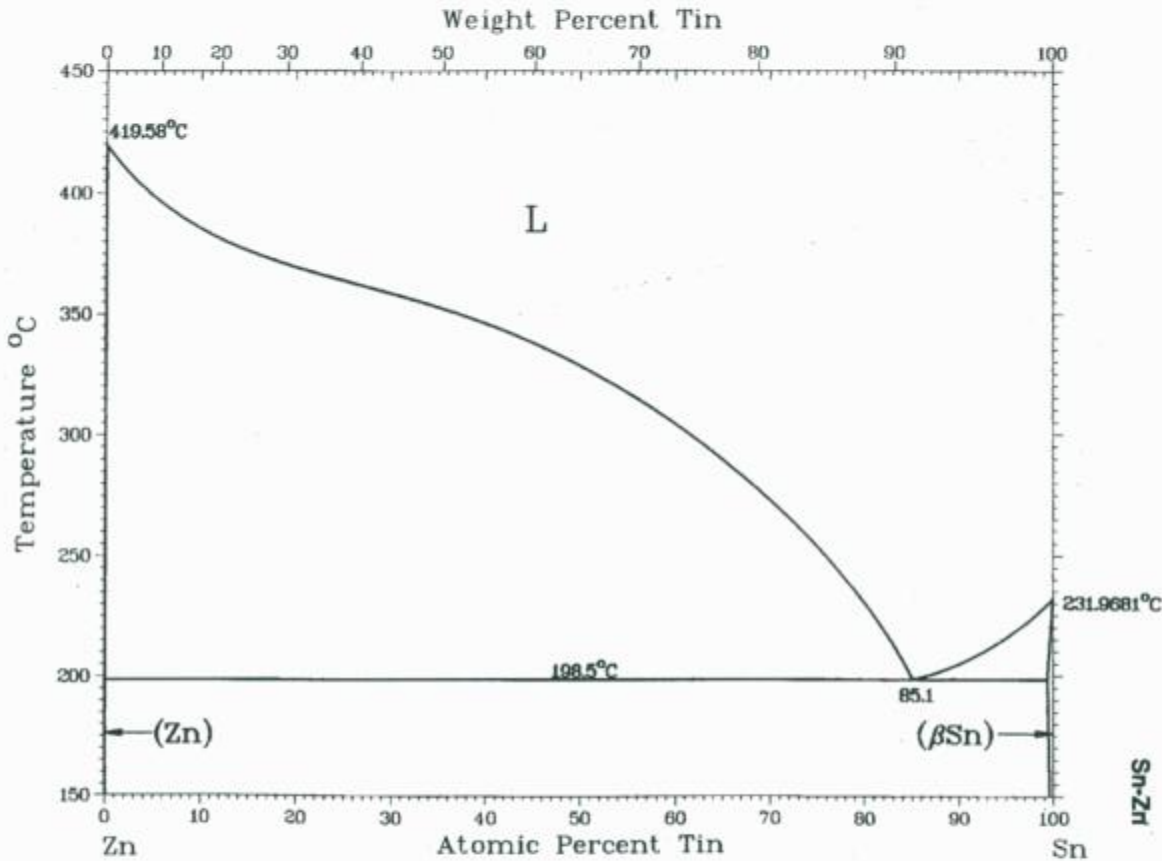


Fig. 1.3. Sistema binario Sn-Zn [85Mos]

1.3.5 El sistema ternario Cu-Sn-Zn

En 1998, Jantzen y Spencer [98Jan] presentaron un diagrama de equilibrio calculado del sistema ternario³ Cu-Sn-Zn. La proyección de la superficie *liquidus* sugerida (Fig. 1.4); la sección isotérmica de 600°C (Fig. 1.5) y la sección pseudo-binaria Cu₂Zn₃-Cu₃Sn (Fig. 1.6) son

³ El Apéndice B contiene una introducción a los diagramas ternarios, con definiciones que ayudarán a la comprensión de la presente tesis.

resultados de este cálculo. En la Fig. 1.7 se puede observar la proyección *liquidus* calculada por Jantzen y Spencer convertida a % at en el rincón rico en Sn del sistema ternario. La superficie *liquidus* calculada presenta el campo primario de la fase $\epsilon_{\text{Cu-Zn}}$ desde el binario Cu-Zn hasta aproximadamente 70 % at Sn. Las fases β y $\gamma_{\text{Cu-Zn}}$ aparecen con amplios campos primarios que se extienden desde el binario Cu-Zn hasta más allá de la isopleta de 80 % at Sn. Además, en la zona con contenidos de Sn superiores a 70 % atómico se propone la presencia de cuatro reacciones invariantes (Fig. 1.7):

Eutéctica ternaria:	$L \leftrightarrow \text{Sn}\beta + \text{Zn} + \gamma_{\text{Cu-Zn}}$	$T = 199\text{ }^{\circ}\text{C}$
Casi-peritética ternaria:	$L + \eta \leftrightarrow \text{Sn}\beta + \gamma_{\text{Cu-Zn}}$	$T = 225\text{ }^{\circ}\text{C}$
Casi-peritética ternaria:	$L + \beta \leftrightarrow \eta + \gamma_{\text{Cu-Zn}}$	$T = 368\text{ }^{\circ}\text{C}$
Casi-peritética ternaria:	$L + \epsilon \leftrightarrow \beta + \eta$	$T = 397\text{ }^{\circ}\text{C}$

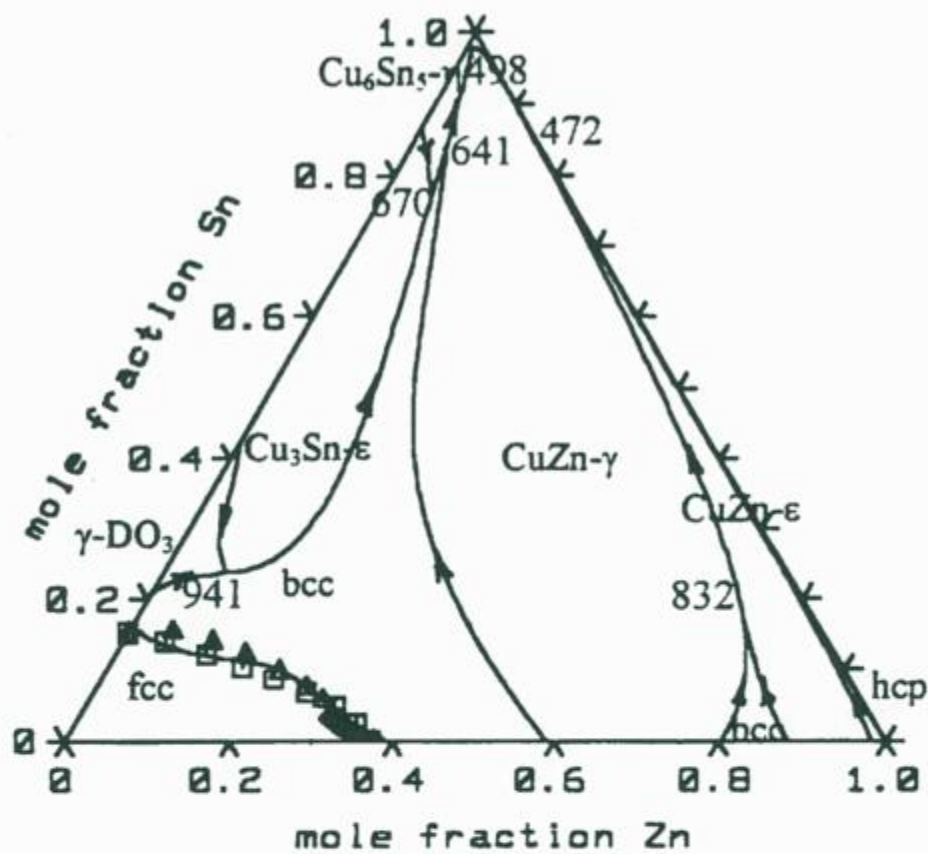


Fig. 1.4. Proyección *liquidus* calculada por Jantsen y Spencer [98Jan] (temperaturas expresadas en K)

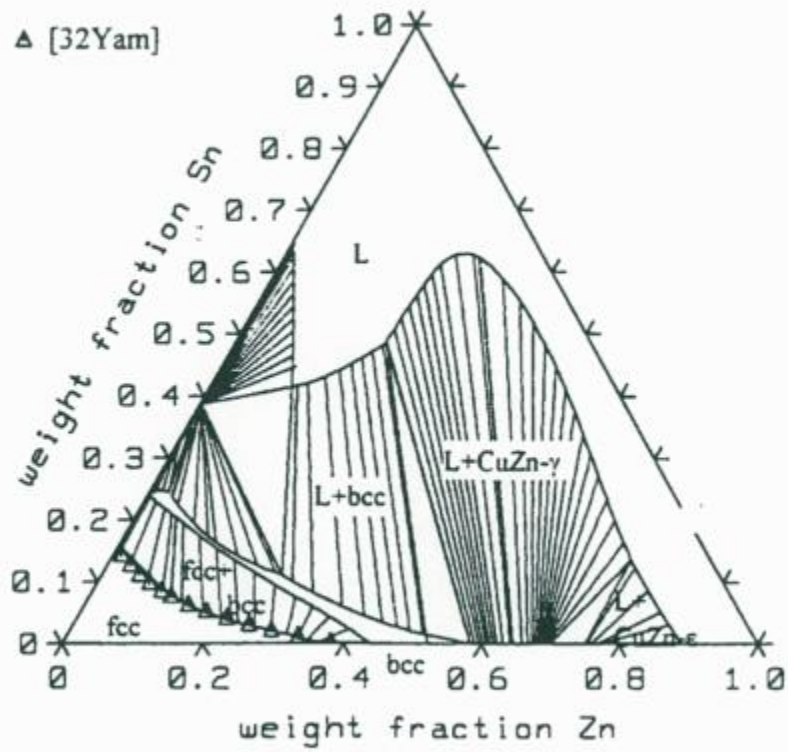


Fig. 1.5. Sección isotérmica de 600°C calculada por Jantsen y Spencer [98Jan]

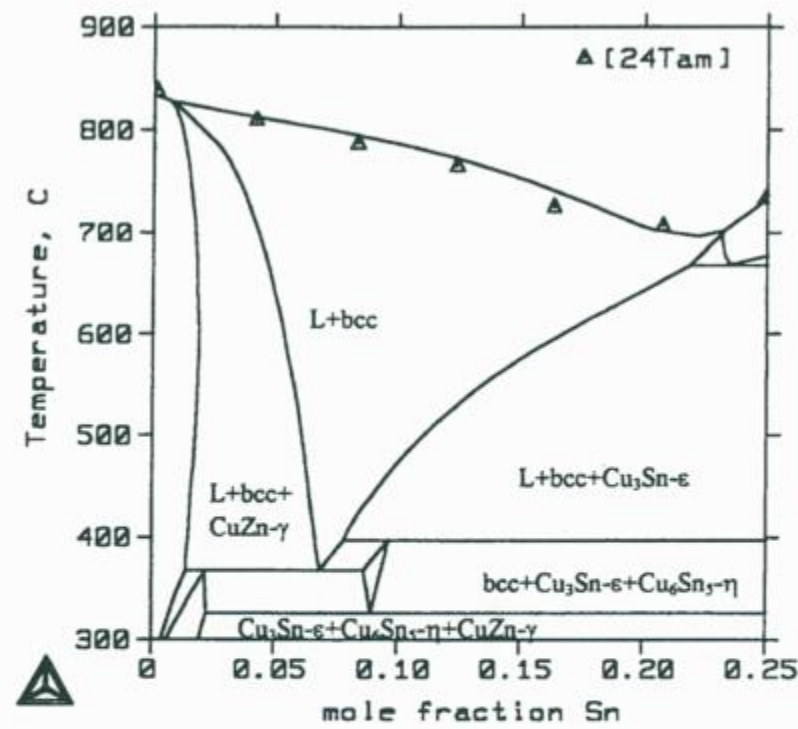


Fig. 1.6. Sección pseudo-binaria Cu₂Zn₃-Cu₃Sn calculada por Jantsen y Spencer [98Jan]

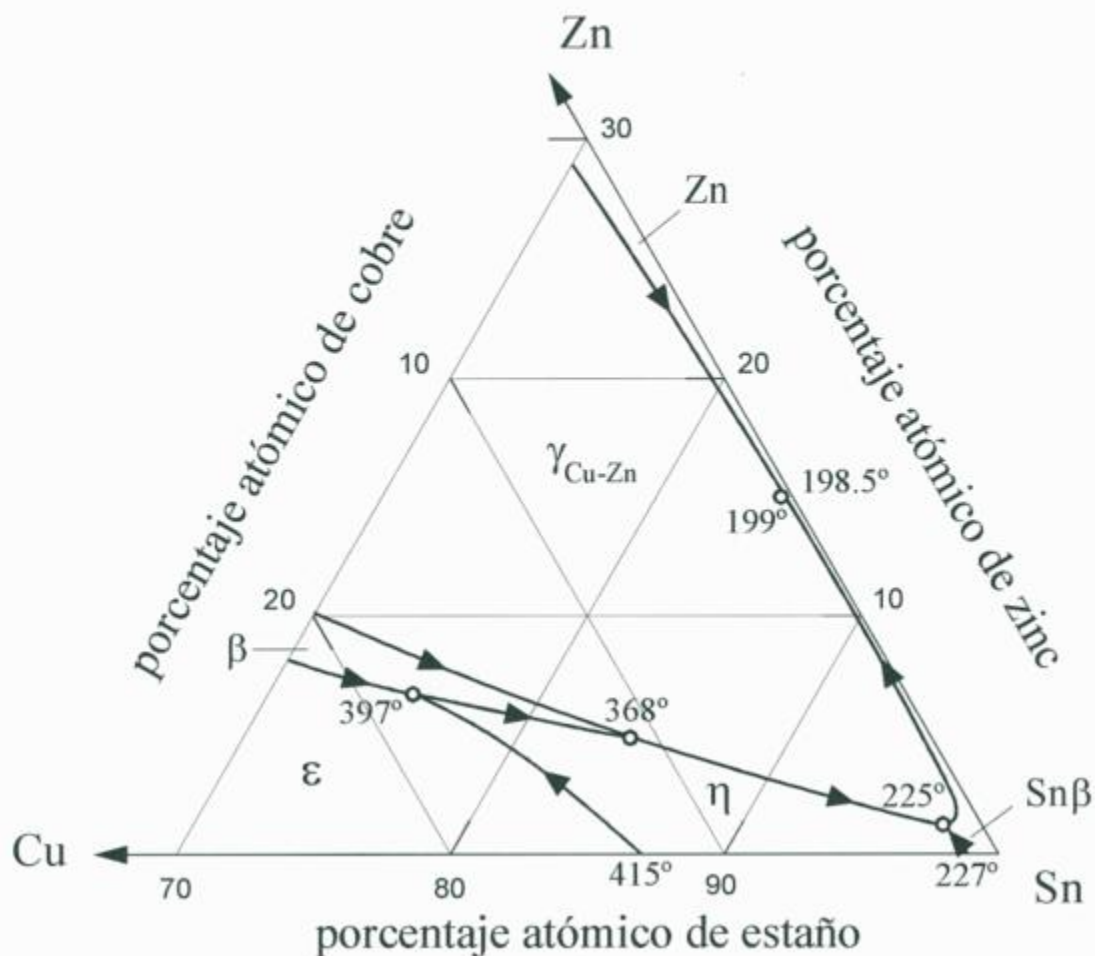


Fig. 1.7. Proyección *liquidus* calculada por Jantzen y Spencer [98Jan] para el rincón rico en Sn del sistema Cu-Sn-Zn.

Los valles *liquidus* calculados determinan que en la isopleta de 80 % at Sn la curva *liquidus* correspondiente presente cuatro inflexiones. Los campos primarios que quedan definidos son los de las fases ϵ , η , β , $\gamma_{\text{Cu-Zn}}$ y **Zn**.

El sistema no presenta compuestos intermetálicos ternarios. La solubilidad completa de las fases **Cu** y β desde el binario Cu-Zn hasta el binario Cu-Sn fue considerada por Bauer y Hansen [30Bau] y por Yamaguchi y Nakamura [32Yam] (Fig. 1.5).

El rincón rico en Sn fue estudiado experimentalmente por Chaogui y coautores [87Cha] (Fig. 1.8). Ellos determinaron la presencia en dicha zona de tres reacciones invariantes las cuales se hallan detalladas en la Tabla 1.5.

Tabla 1.5. Reacciones invariantes del rincón rico en Sn del sistema Cu-Sn-Zn [87Cha]

Reacción	Tipo	Composición del L			Temperatura (°C)
		% at Cu	% at Sn	% at Zn	
$L \leftrightarrow Zn + \epsilon_{Cu-Zn} + Sn\beta$	Eutéctica ternaria	0,4	84,4	15,2	190
$L + \epsilon \leftrightarrow \epsilon_{Cu-Zn} + \eta$	Casi-peritética	10,1	85,0	4,9	358
$L + \eta \leftrightarrow \epsilon_{Cu-Zn} + Sn\beta$	Casi-peritética	0,4	93,4	6,2	218

Estos autores propusieron un amplio campo primario de la fase ϵ_{Cu-Zn} que se extiende desde el binario Cu-Zn hasta 93,5 % Sn. En dicho trabajo se presenta la curva ó línea *liquidus* para la isopleta de 90 % Sn en peso (~ 81 % at Sn). Dicha isopleta atraviesa los campos primarios de las fases ϵ , ϵ_{Cu-Zn} y **Zn** y presenta dos inflexiones que corresponden a los valles monovariantes $\epsilon / \epsilon_{Cu-Zn}$ y ϵ_{Cu-Zn} / Zn .

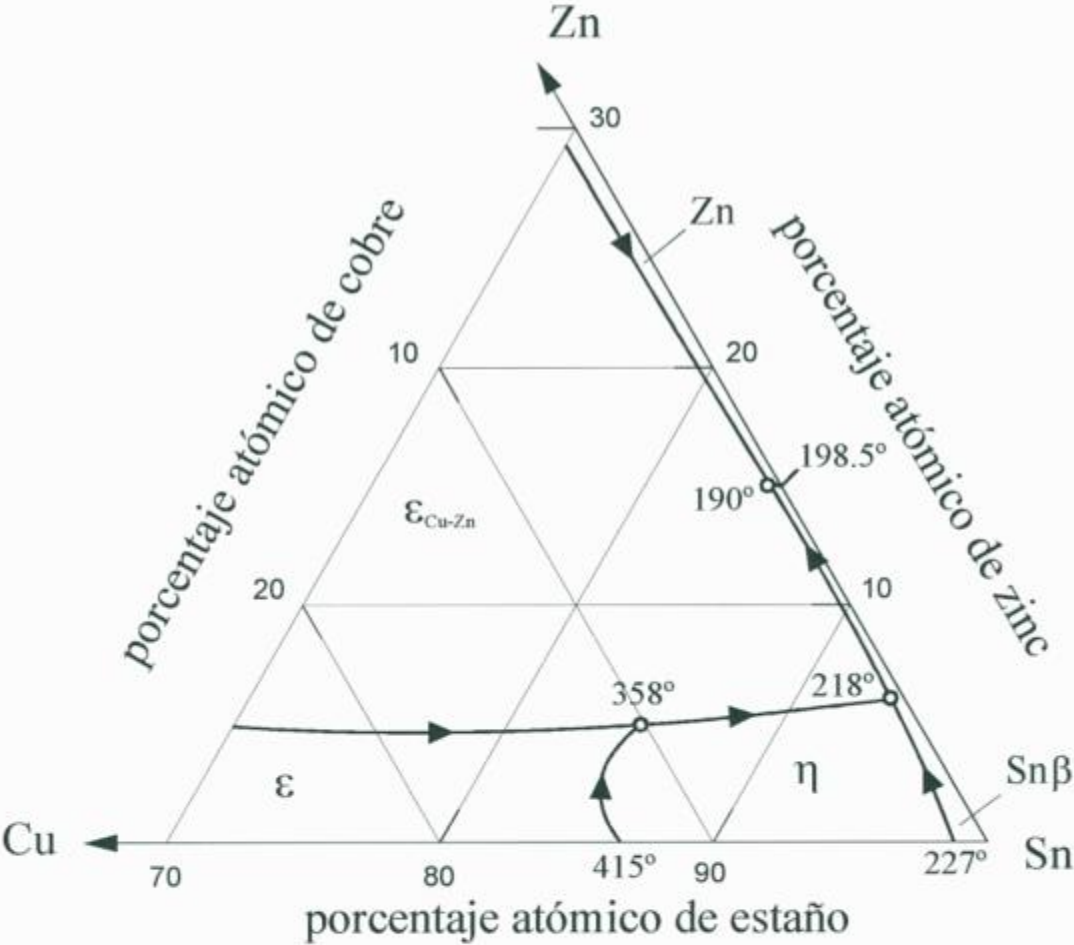


Fig. 1.8. Proyección *liquidus* propuesta por Chaogui y coautores [87Cha] para el rincón rico en Sn del sistema Cu-Sn-Zn

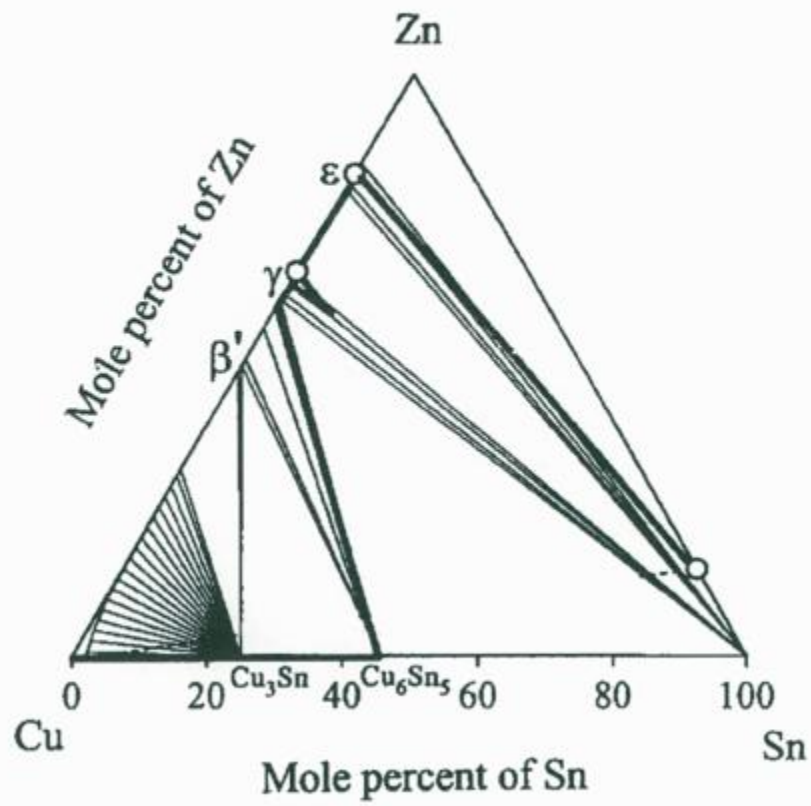


Fig. 1.10. Sección isotérmica de 160°C calculada por Lee y coautores [98Lee]

2. Procedimiento experimental

2.1 Materias primas

Las materias primas utilizadas en la preparación de las aleaciones fueron pequeños trozos de Cu (99,99 %), de Zn (99,99 %) y de Sn (99,99 %).

2.2 Preparación de aleaciones

Se prepararon aleaciones rotuladas **A1-A16** y **B1-B6** con el procedimiento que se describe a continuación.

Los trozos de las materias primas utilizadas en las aleaciones fueron desengrasadas con acetona. Posteriormente, fueron sometidas a un decapado químico (3-5 min.) para eliminar el óxido superficial. Para las virutas de Cu se utilizó una solución de 15 % ácido fosfórico - 30 % ácido nítrico - 55 % ácido acético. Para el Sn se usó 2 % ácido clorhídrico - 98 % alcohol etílico. El Zn no se decapó, debido a que la capa de óxido presente a temperatura ambiente es muy delgada.

La pesada de las materias primas y de los lingotes obtenidos luego de la fundición se realizó con una balanza *Mettler*, con precisión de $\pm 0,2$ mg.

Los aleantes fueron encapsulados en tubos de cuarzo bajo atmósfera de argón para su posterior fundición. El encapsulado de las muestras se realizó con el objeto de minimizar la oxidación masiva del Zn dada su alta reactividad con el oxígeno.

Los componentes encapsulados se colocaron a 700°C en un horno vertical de resistencia eléctrica con regulador de temperatura. Se fundieron a esa temperatura y se mantuvieron en estado líquido durante una hora. Para lograr la mezcla completa de los elementos en dicho estado líquido se extrajeron los tubos de cuarzo del horno y se los sometió a una intensa agitación manual. Posteriormente fueron introducidos algunos minutos en el horno, luego extraídos y templados en agua para obtener lingotes homogéneos (evitando o minimizando de esta manera la segregación por gravedad, frecuentemente observada durante la solidificación lenta de este tipo de aleaciones).

Los lingotes obtenidos tenían un diámetro de 1,5 cm y una altura de 1,1 cm. Las aleaciones cuyas composiciones se ubican en la isopleta 80 % at Sn fueron rotuladas desde **A1** hasta **A16**. Aquellas aleaciones cuyas composiciones se encuentran fuera de dicha isopleta fueron

nombradas desde **B1** hasta **B6**. Los pesos iniciales (P_i), los pesos finales (P_f) y la pérdida porcentual en peso ($\Delta P/P_i$) (luego de la fundición) de las diferentes aleaciones preparadas, se detallan en la Tabla 2.1. La pérdida de peso se atribuye a la volatilización de zinc durante la fundición debido a que este elemento posee la mayor presión de vapor en relación a los otros componentes. Es de destacar la baja pérdida porcentual de peso observada en todas las aleaciones preparadas. Las composiciones iniciales y corregidas de las aleaciones se detallan en la Tabla 2.2. Las dos aleaciones denominadas **A1** y **A16** de la isopleta, son binarias y corresponden a los sistemas Cu-Sn y Sn-Zn, respectivamente. La aleación **B2** corresponde a la composición del líquido de una reacción invariante propuesta por Ninomiya y Matsunaga [98Nin].

Tabla 2.1. Pesos iniciales (P_i), pesos finales (P_f) y pérdida porcentual de peso ($\Delta P/P_i$) de las aleaciones preparadas.

Aleación	P_i (g)	P_f (g)	$\Delta P/P_i$ (%)
A1	9,9940	9,9908	0,03
A2	9,9993	9,9856	0,14
A3	9,9973	9,9951	0,02
A4	10,0106	10,0051	0,06
A5	9,99248	9,9870	0,05
A6	10,0196	9,9960	0,24
A7	10,0015	9,9850	0,17
A8	9,9655	9,9584	0,07
A9	9,9921	9,9622	0,30
A10	9,9615	9,9557	0,06
A11	9,9609	9,9584	0,03
A12	9,9985	9,9937	0,05
A13	9,9214	9,9205	0,01
A14	9,9938	9,9858	0,08
A15	9,9983	9,9890	0,09
A16	9,9670	9,9665	0,04
B1	10,0007	9,9861	0,15
B2	10,8489	10,8340	0,14
B3	9,9958	9,9661	0,30
B4	9,9734	9,9633	0,10
B5	9,7320	9,7216	0,11
B6	10,0181	9,9900	0,28

Tabla 2.2. Composiciones iniciales y corregidas en porcentaje atómico (% at) y porcentaje en peso (% p) de las aleaciones preparadas.

	Composición inicial						Composición corregida					
	Cu		Sn		Zn		Cu		Sn		Zn	
	% at	% p	% at	% p	% at	% p	% at	% p	% at	% p	% at	% p
A1	20,00	11,80	80,00	88,20	0,00	0,00	20,00	11,80	80,00	88,20	0,00	0,00
A2	18,50	10,92	80,00	88,17	1,50	0,91	18,54	10,93	80,19	88,30	1,27	0,77
A3	17,00	10,03	80,00	88,15	3,00	1,82	17,01	10,03	80,04	88,18	2,95	1,79
A4	16,00	9,44	80,00	88,14	4,00	2,43	16,03	9,45	80,08	88,19	3,89	2,36
A5	15,00	8,84	80,00	88,12	5,00	3,04	15,00	8,84	80,07	88,17	4,93	2,99
A6	14,00	8,25	80,00	88,11	6,00	3,64	14,05	8,27	80,32	88,32	5,63	3,41
A7	13,00	7,66	80,00	88,09	7,00	4,25	13,03	7,67	80,22	88,24	6,75	4,09
A8	12,00	7,07	80,00	88,08	8,00	4,85	12,02	7,08	80,10	88,14	7,89	4,78
A9	11,00	6,48	80,00	88,06	9,00	5,46	11,05	6,50	80,39	88,32	8,56	5,18
A10	10,00	5,89	80,00	88,05	10,00	6,06	10,00	5,89	80,08	88,10	9,92	6,01
A11	9,00	5,30	80,00	88,03	11,00	6,67	9,00	5,30	80,03	88,05	10,97	6,65
A12	7,50	4,42	80,00	88,01	12,50	7,57	7,51	4,42	80,06	88,05	12,43	7,53
A13	6,00	3,53	80,00	87,99	14,00	8,48	6,00	3,53	80,01	87,99	14,00	8,48
A14	5,00	2,94	80,00	87,97	15,00	9,09	5,00	2,94	80,10	88,04	14,90	9,02
A15	3,00	1,77	80,00	87,94	17,00	10,29	3,01	1,77	80,12	88,02	16,87	10,21
A16	0,00	0,00	80,00	87,90	20,00	12,10	0,00	0,00	80,02	87,91	19,98	12,09
B1	4,50	2,56	87,00	92,46	8,50	4,98	4,50	2,56	87,22	92,60	8,28	4,84
B2	0,35	0,20	86,04	91,80	13,61	8,00	0,35	0,20	86,25	91,93	13,40	7,87
B3	50,00	42,29	20,00	31,60	30,00	26,11	50,18	42,42	20,07	31,69	29,76	25,89
B4	30,00	20,84	50,00	64,87	20,00	14,29	30,05	20,86	50,07	64,94	19,88	14,20
B5	5,00	3,56	45,00	59,82	50,00	36,62	5,04	3,56	44,64	58,88	50,32	36,56
B6	20,00	16,79	20,00	31,37	60,00	51,84	20,07	16,84	20,06	31,45	59,88	51,71

En la Fig. 2.1 se presenta la ubicación de las aleaciones preparadas sobre un triángulo de Gibbs.

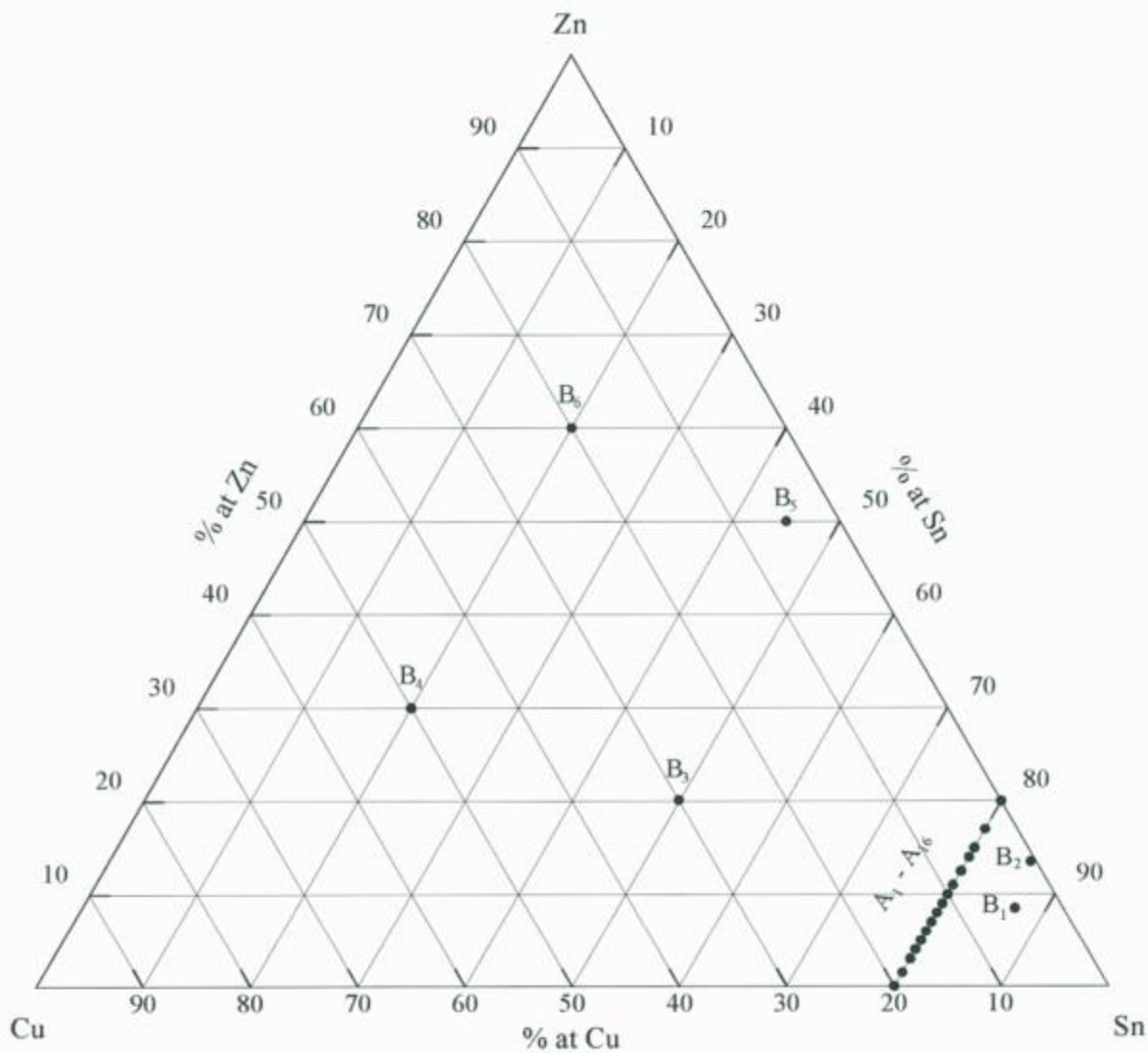


Fig. 2.1. Ubicación de las aleaciones preparadas en el triángulo de Gibbs.

En las Figs. 2.2 y 2.3 se pueden observar con más detalle las composiciones de las aleaciones preparadas en este trabajo para la isopleta de 80 % at Sn en las proyecciones *liquidus* propuestas por Chaogui y coautores [87Cha] y Jantsen y Spencer [98Jan], respectivamente.

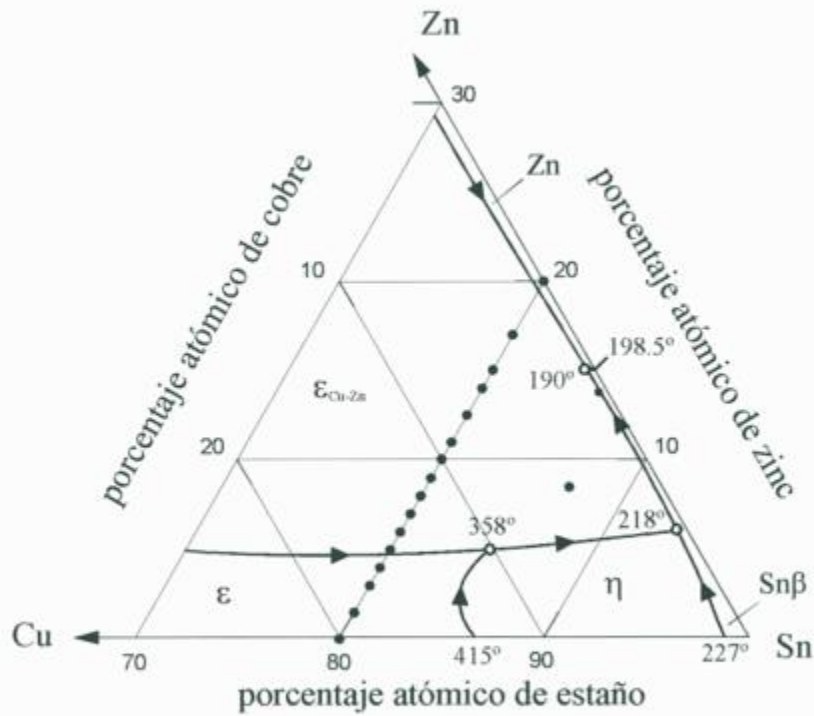


Fig. 2.2. Aleaciones preparadas en la isopleta de 80 % at Sn en la proyección *liquidus* propuesta por Chaogui y coautores [87Cha]

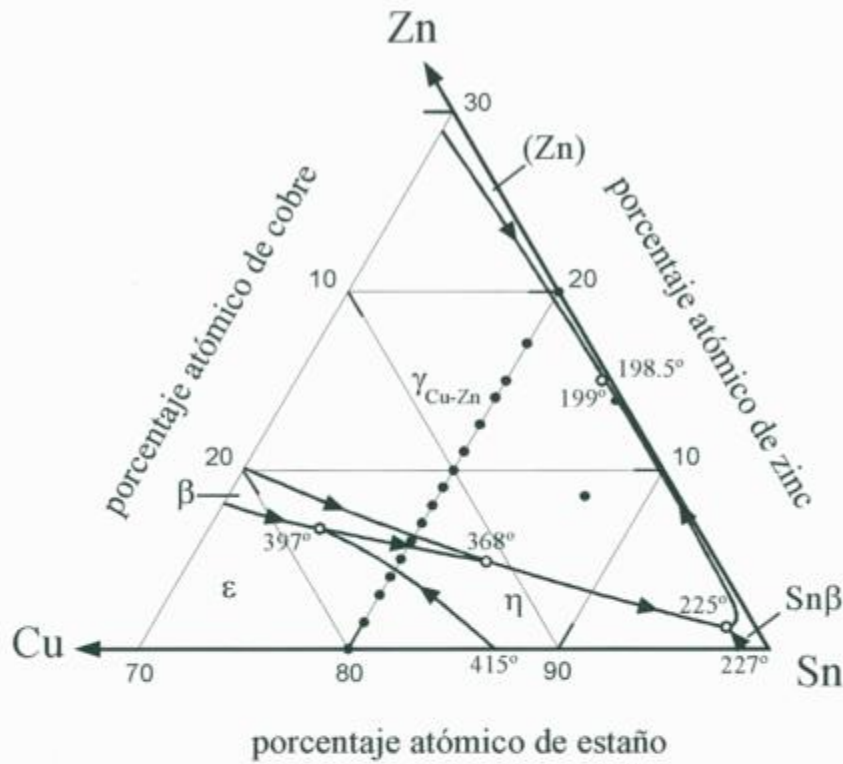


Fig. 2.3. Aleaciones preparadas en la isopleta de 80 % at Sn en la proyección *liquidus* propuesta por Jantsen y Spencer [98Jan]

2.3 Caracterización de las aleaciones

Los lingotes fueron seccionados longitudinalmente con una sierra automática con hoja diamantada de 0,4 mm de espesor. El corte longitudinal se consideró adecuado para detectar, mediante metalografía óptica, indeseables fenómenos de segregación por gravedad (flotación o decantación de cristales) que pudieran haber ocurrido durante el templado de las aleaciones.

Una vez comprobada por metalografía óptica (2.3.1) la homogeneidad de cada lingote, se extrajeron especímenes de aproximadamente 70 mg. Esto se realizó a fin de poder establecer mediante análisis térmico diferencial (ATD) (2.3.3) las temperaturas de transformación que acontecen durante el calentamiento o el enfriamiento de las aleaciones. Para dicho estudio, los especímenes fueron llevados al estado líquido y luego enfriados-calentados-enfriados entre 700 y 100°C a una velocidad de 5°C/min. El enfriamiento a esta velocidad permitió obtener muestras con una estructura de solidificación relativa más gruesa. Dicha estructura fue caracterizada mediante microscopía óptica (2.3.1) y microscopía electrónica de barrido (2.3.2). Posteriormente se realizaron mediciones de composición en las fases presentes con microsonda electrónica (2.3.4).

A los lingotes **A2-A5, A6, A8, A10, A12, A13, A15, B1-B6** también se les extrajeron muestras de aproximadamente 1g las cuales fueron luego encapsuladas en tubos de Pirex bajo atmósfera de argón. A estas muestras así encapsuladas se les realizó un tratamiento térmico a 180°C durante 45 días. La diferencia en peso de cada una, antes y después del tratamiento térmico, se encontró dentro del error de la balanza utilizada. Las muestras tratadas térmicamente fueron caracterizadas mediante microscopía óptica (2.3.1) y microscopía electrónica de barrido (2.3.2). Luego se realizaron mediciones en las fases presentes con microsonda electrónica (2.3.4).

2.3.1 Microscopía óptica

Para realizar el examen metalográfico de las aleaciones fundidas, una de las mitades de cada lingote fue incluida en un aro de PVC de 2,5 cm de diámetro con acrílico de autocurado. La superficie de las muestras fue desbastada mecánicamente con papeles esmeriles de granulometría 220, 320, 400, 600 y 1000. Se utilizó agua como lubricante. Se prosiguió el pulido mecánico con pasta de diamante de granulometría 6 μm , 3 μm y $\frac{1}{4}$ μm lubricada con una mezcla de 50 % etilenglicol y 50 % alcohol etílico. La limpieza posterior al pulido se realizó con alcohol etílico. El examen de las muestras se realizó en un microscopio *Olympus* con un aumento máximo de 500x.

Las fases presentes en cada una de las aleaciones fueron identificadas por su morfología, su cantidad relativa y otras características que presentaban bajo la luz del microscopio óptico.

2.3.2 Microscopía electrónica de barrido

Las muestras pulidas con pasta de diamante de $\frac{1}{4}$ μm fueron examinadas en el microscopio electrónico *Philips* modelo *PSEM 500*. A fin de lograr un adecuado contacto eléctrico las probetas se recubrieron con oro por la técnica de *sputtering* bajo atmósfera de argón en un equipo *Edwards*. La resolución máxima alcanzada por el microscopio es de 100 Å.

2.3.3 Análisis térmico diferencial

La determinación de las temperaturas de transformación de fase se realizó mediante análisis térmico diferencial, en un equipo *Shimadzu DTA-50*. Para cada uno de los análisis se utilizaron dos crisoles idénticos de alúmina. Uno de estos crisoles se mantuvo vacío de contenido para que su temperatura fuese usada como referencia y en el otro se colocó la muestra de la aleación. El análisis se realizó bajo flujo continuo de argón a 25 ml/min. La medición de las temperaturas (de la muestra y de la referencia) se realizó con termocuplas de Pt / Pt-10 % Rh situadas en la parte inferior de cada crisol. Los análisis se realizaron con especímenes de aproximadamente 70 mg extraídos de las aleaciones templadas.

2.3.4 Microanálisis electrónico

Los microanálisis cuantitativos se llevaron a cabo con una microsonda electrónica *Cameca SX 50*, con espectrómetro dispersivo en longitudes de onda de rayos X (WDS). La calibración del equipo se realizó mediante mediciones en patrones de alta pureza. Se emplearon las líneas K_{α} de Cu, K_{α} de Zn y L_{α} de Sn. El límite de detección del equipo es de 0,01 % en peso. Los análisis se hicieron en modo puntual y en modo barrido en superficies de aproximadamente $10\mu\text{m} \times 10\mu\text{m}$. El modo puntual se usó para cuantificar la composición de cada una de las fases presentes y el modo barrido para determinar composiciones promedio. Se consideraron válidas las mediciones en las cuales la suma de los porcentajes en peso de Cu, Sn y Zn estuvieran por encima del 96 % y por debajo del 104 %.

Las muestras fueron pulidas con pasta de diamante de $\frac{1}{4} \mu\text{m}$, con el fin de obtener una superficie lo más plana posible que favoreciera las mediciones. Debido a las diferencias de dureza de las fases presentes la superficie obtenida no siempre era plana. Las fases más blandas fueron erosionadas con mayor facilidad por la pasta de diamante (especialmente la fase $\text{Sn}\beta$) y se ubicaban por debajo de la superficie promedio de la muestra. Las fases que presentaban mayor dureza estaban por encima de la superficie promedio de la muestra. Por este motivo se tuvo que tener especial cuidado al realizar las mediciones con esta técnica, verificando en cada medición el enfoque del instrumento. Las superficies de las muestras no fueron atacadas ni tampoco metalizadas al realizar las mediciones de composición.

3. Resultados

En este capítulo se describe la microestructura de cada una de las aleaciones ternarias solidificadas lentamente. En este proceso se identificaron los campos de solidificación primarios de la isopleta 80 % at Sn, además de equilibrios monovariantes e invariantes en el rincón rico en Sn del sistema Cu-Sn-Zn (ver Apéndice B). Para las dos aleaciones binarias extremas **A1** y **A16** no se realiza la descripción de la microestructura de solidificación pues son conocidas.

En las aleaciones templadas desde el estado líquido, la microestructura fue observada en el microscopio óptico para determinar fundamentalmente su homogeneidad. En el caso específico de las aleaciones **A2**, **A3**, **A4** se hicieron también mediciones de composición de las fases con la microsonda con el fin de establecer los respectivos campos de solidificación primarios.

La caracterización de las muestras tratadas térmicamente permitió establecer los respectivos equilibrios en la isoterma de 180°C.

Fruto del análisis de los resultados de la caracterización microestructural de las diferentes aleaciones y de sus correspondientes termogramas es la proyección *liquidus* sugerida para el rincón rico en Sn, la isopleta de 80 % at Sn y la isoterma de 180°C del sistema bajo estudio.

3.1 Caracterización de aleaciones solidificadas lentamente

3.1.1 Metalografía y microanálisis electrónico

En las muestras obtenidas con una velocidad de enfriamiento de 5°C/min luego del ATD se observó la estructura de solidificación. Las fases presentes fueron identificadas por su morfología y otras características que presentaban bajo la luz del microscopio. Se realizaron mediciones con la microsonda electrónica en todas las fases presentes con el fin de establecer su composición e identificarlas.

La microestructura de todas las aleaciones presenta fases de diferente dureza. Tal circunstancia produjo un microrelieve en la superficie metalográfica, hecho que dificultó la caracterización con la microsonda.

La microestructura de la aleación **A2** (Fig.3.1) obtenida por solidificación lenta muestra grandes cristales facetados de η . Para determinar si su composición se halla efectivamente en el campo

primario de dicha fase, se analizó la microestructura de la aleación templada. Dicha microestructura revela la presencia de fase ϵ rodeada de η , lo que indicaría que su campo de solidificación primario es ϵ y que la fase η aparece posteriormente debido a una transformación de ϵ con el líquido. Las aleaciones **A3** y **A4** templadas también fueron analizadas comprobándose que sus composiciones se encuentran en el campo primario de η .

Las aleaciones **A2**, **A3**, **A4** y **A5** solidificadas lentamente muestran una microestructura constituida por grandes cristales facetados de η y cristales de $\text{Sn}\beta$ con morfología dendrítica (Fig. 3.1). Los microanálisis electrónicos en modo puntual para la fase η primaria evidencian que el contenido de Zn en esta fase aumenta a medida que crece la proporción de Zn en la aleación, alcanzando una máxima solubilidad de 15 % at Zn (Tabla 3.1). En cuanto a la fase $\text{Sn}\beta$, tanto el Cu como el Zn se encuentran en bajas concentraciones, siendo la suma de ambas inferior a 0,5 % at. También se aprecia en la superficie metalográfica que el porcentaje de la fase η primaria disminuye al aumentar el contenido de Zn de las aleaciones. Además, se observa la presencia de fase η de solidificación secundaria cuyo contenido de Zn tampoco supera 15 % at. En las aleaciones **A3**, **A4** y **A5** se detectó la presencia de otra fase rodeando parcialmente los cristales primarios de η . No se pudieron hacer mediciones satisfactorias para identificar dicha fase, pero se pudo determinar mediante perfiles de concentración de elementos que su contenido de Zn era superior al de la fase η .

Tabla 3.1. Composiciones de la fase η primaria y de $\text{Sn}\beta$ en las aleaciones **A2**, **A3**, **A4**, **A5**

Composición de las fases	η				$\text{Sn}\beta^*$
	A2	A3	A4	A5	
% at Cu	$56,28 \pm 0,17$	$56,55 \pm 0,69$	$58,56 \pm 0,35$	$56,79 \pm 0,90$	$0,29 \pm 0,02$
% at Sn	$41,47 \pm 0,21$	$36,72 \pm 0,89$	$30,86 \pm 0,20$	$28,33 \pm 0,94$	$99,65 \pm 0,39$
% at Zn	$2,25 \pm 0,04$	$6,73 \pm 0,20$	$10,58 \pm 0,34$	$14,88 \pm 0,57$	$0,06 \pm 0,02$

* Composición promedio de todas las aleaciones involucradas

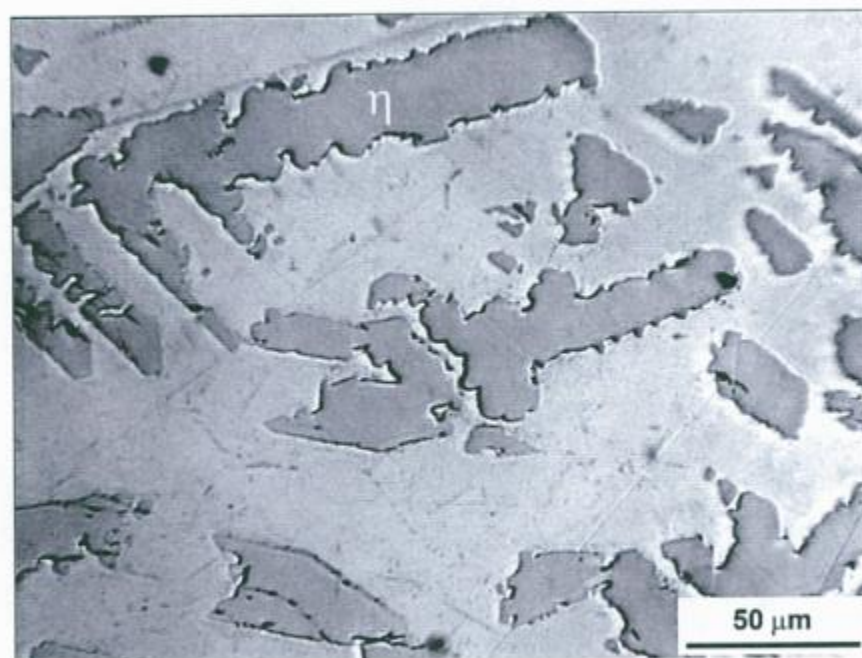


Fig. 3.1. Microestructura de la aleación **A2** solidificada a $5^\circ\text{C}/\text{min}$. Cristales de η en una matriz de $\text{Sn}\beta$ con una tercera fase apenas discernible.

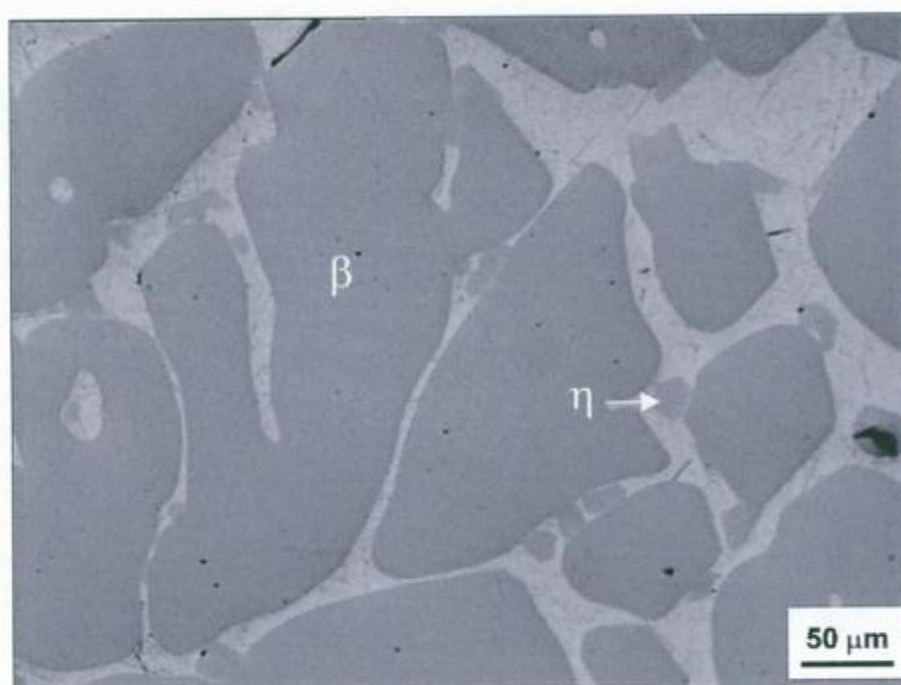


Fig. 3.2. Microestructura de la aleación **B3** solidificada a $5^\circ\text{C}/\text{min}$. Cristales de β en una matriz de $\text{Sn}\beta$ y con pequeñas cantidades de η .

Las aleaciones **A6, A7, A8, A9, A10, B3 y B4** exhiben cristales primarios de β no-facetados rodeados parcialmente por la fase η , además de cristales de **Sn β** en forma de pequeñas dendritas (Fig. 3.2). Los microanálisis electrónicos realizados en modo puntual en la fase β primaria muestran que el contenido de Sn en dicha fase aumenta a medida que crece el contenido de Cu en la aleación, siendo la máxima solubilidad de 10 % at Sn. El porcentaje de la fase β primaria en las aleaciones, tal como puede apreciarse en la superficie metalográfica, también aumenta con la concentración de Cu. La composición promedio de la fase η que rodea a la fase β primaria es de aproximadamente 12,5 % at Zn en todas las aleaciones (Tabla 3.2). La fase **Sn β** en estas aleaciones también tiene bajo contenido de Cu y de Zn: la suma de ambos no supera el 0,5 % at. En las aleaciones **A6, A7, A8, A9, A10, B3** también se pudo observar la presencia de pequeños intermetálicos η totalmente rodeados por la fase **Sn β** . Debido a su pequeño tamaño, las mediciones realizadas sobre dicho intermetálico no fueron satisfactorias.

Tabla 3.2. Composiciones de las fases β primaria, η secundaria y **Sn β** en las aleaciones **A6-A10, B3 y B4**

Comp. de las fases	β				η^*	Snβ [*]
	A10	A8	B3	B4		
% at Cu	44,10 $\pm$ 0,65	44,24 $\pm$ 0,25	50,08 $\pm$ 0,92	57,23 $\pm$ 0,57	54,25 $\pm$ 1,35	0,15 $\pm$ 0,09
% at Sn	3,90 $\pm$ 0,16	5,09 $\pm$ 0,14	7,86 $\pm$ 0,33	9,06 $\pm$ 0,07	33,22 $\pm$ 2,02	99,73 $\pm$ 0,35
% at Zn	52,00 $\pm$ 0,87	50,67 $\pm$ 0,31	42,06 $\pm$ 0,12	33,71 $\pm$ 0,63	12,53 $\pm$ 2,56	0,12 $\pm$ 0,05

* Composición promedio en todas las aleaciones involucradas

Las aleaciones **A11, A12, A13, A14, A15, B1, B6** (Figs. 3.3, 3.4, 3.5) poseen una microestructura constituida por cristales primarios facetados de $\gamma_{\text{Cu-Zn}}$, cristales de **Sn β** en forma de dendritas y una fase que se presenta como finas agujas. En la aleación **B6** (Fig. 3.5), rodeando parcialmente a la fase $\gamma_{\text{Cu-Zn}}$ primaria, se identificó a la fase $\epsilon_{\text{Cu-Zn}}$ de solidificación secundaria. Mediante microanálisis electrónico se estableció que el máximo contenido de Sn en la fase $\gamma_{\text{Cu-Zn}}$ primaria es de 2 % at. El contenido de Zn de esta fase primaria aumenta con el incremento de dicho elemento en la aleación. La cantidad de fase $\gamma_{\text{Cu-Zn}}$ primaria sobre la superficie metalográfica de las aleaciones ubicadas sobre la isopleta 80 % at Sn aumenta con el contenido de Cu en las mismas. Los microanálisis realizados sobre las dendritas de **Sn β** señalan una muy baja solubilidad de Cu y una mayor, aunque también baja, solubilidad de Zn. En todas estas aleaciones no se pudieron realizar

mediciones confiables sobre la fase que aparece como finas agujas. Sin embargo, mediante perfiles de composición se pudo establecer que el contenido de Zn en las agujas era superior al de la fase **Snβ** que las rodea totalmente. La cantidad relativa de dichas agujas aumenta para las aleaciones **A12**, **A13**, **A14**, **A15** con mayor contenido de Zn. En la aleación **B1** sólo se observan algunas agujas entre las dendritas de **Snβ**. Las mediciones realizadas en la fase $\epsilon_{\text{Cu-Zn}}$ secundaria de la aleación **B6** muestran nula solubilidad de Sn en dicha fase (Tabla 3.3).

Tabla 3.3. Composiciones de las fases $\gamma_{\text{Cu-Zn}}$ primaria y de **Snβ** en las aleaciones **B1**, **A13**, **A15**, **B6** y de $\epsilon_{\text{Cu-Zn}}$ secundaria en la aleación **B6**

Comp. de las fases	$\gamma_{\text{Cu-Zn}}$				$\epsilon_{\text{Cu-Zn}}$	Snβ *
	B1	A13	A15	B6	B6	
% at Cu	39,78 ± 0,43	36,84 ± 0,63	32,08 ± 0,09	31,38 ± 0,98	20,25 ± 0,93	0,09 ± 0,01
% at Sn	1,01 ± 0,22	0,59 ± 0,11	0,04 ± 0,01	0,03 ± 0,01	0,02 ± 0,01	99,37 ± 0,93
% at Zn	59,21 ± 0,69	62,57 ± 0,73	67,88 ± 0,59	68,59 ± 0,89	79,73 ± 0,91	0,54 ± 0,06

* Composición promedio en todas las aleaciones involucradas

La aleación **B5** (Fig. 3.6) presenta cristales primarios de $\epsilon_{\text{Cu-Zn}}$, rodeados parcialmente por la fase **Zn**, dendritas de **Snβ** y una fase que se presenta como finas agujas. Las mediciones realizadas con la microsonda electrónica sobre la fase $\epsilon_{\text{Cu-Zn}}$ revelaron que la solubilidad de Sn en dicha fase es prácticamente nula. El contenido de Cu en la fase de solidificación secundaria **Zn** es de aproximadamente 1,6 % at. La solubilidad de Zn en **Snβ** es baja aunque relativamente superior a la de Cu (Tabla 3.4).

Tabla 3.4. Composiciones de las fases $\epsilon_{\text{Cu-Zn}}$ primaria, **Zn** y **Snβ** en la aleación **B5**

Composición de las fases	$\epsilon_{\text{Cu-Zn}}$	Zn	Snβ
% at Cu	17,44 ± 0,99	1,56 ± 0,15	0,16 ± 0,01
% at Sn	0,06 ± 0,01	0,17 ± 0,05	99,20 ± 0,86
% at Zn	82,50 ± 0,98	98,27 ± 0,21	0,64 ± 0,06

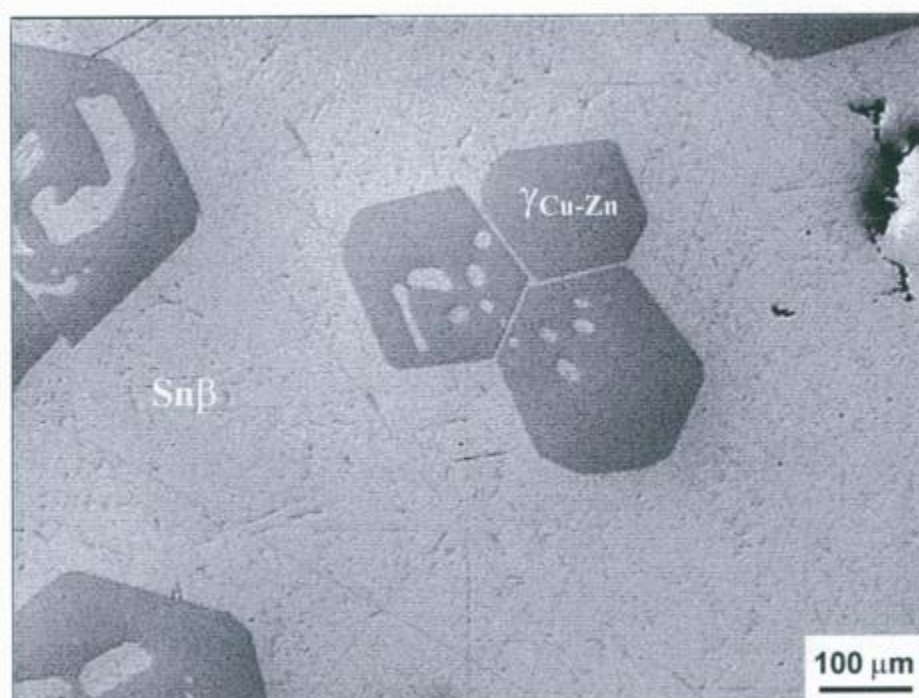


Fig. 3.3. Microestructura de la aleación A11 solidificada a 5°C/min. Cristales primarios de $\gamma_{\text{Cu-Zn}}$ en una matriz de $\text{Sn}\beta$ con otra fase apenas discernible.



Fig. 3.4. Microestructura de la aleación A14 solidificada a 5°C/min. Cristales primarios de $\gamma_{\text{Cu-Zn}}$, cristales de $\text{Sn}\beta$, agujas de Zn.

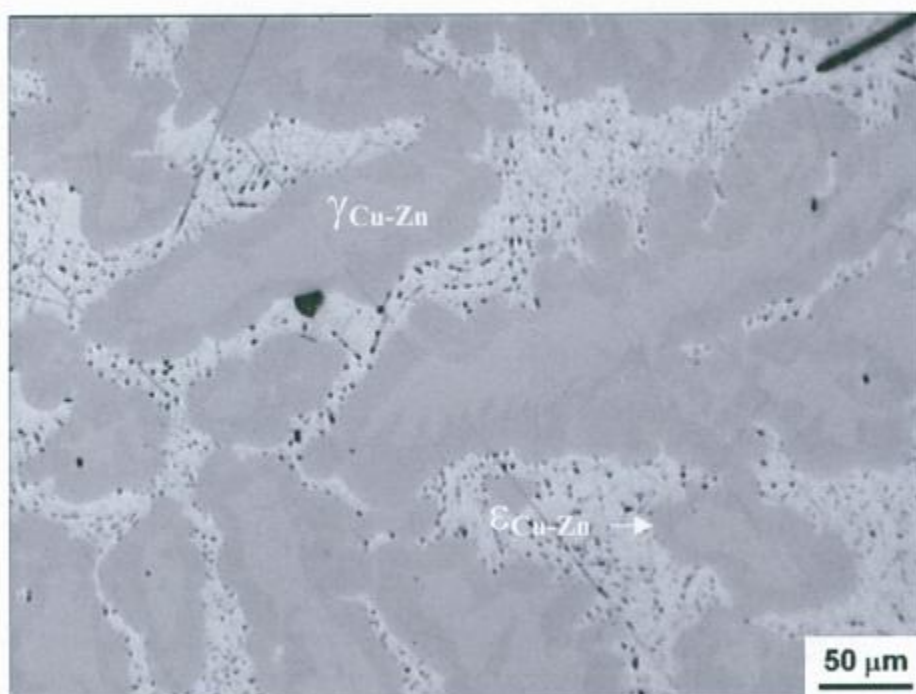


Fig. 3.5. Microestructura de la aleación **B6** solidificada a $5^\circ\text{C}/\text{min}$.
Cristales primarios de $\gamma_{\text{Cu-Zn}}$ rodeados por $\epsilon_{\text{Cu-Zn}}$ en una matriz de $\text{Sn}\beta$ con agujas de Zn .

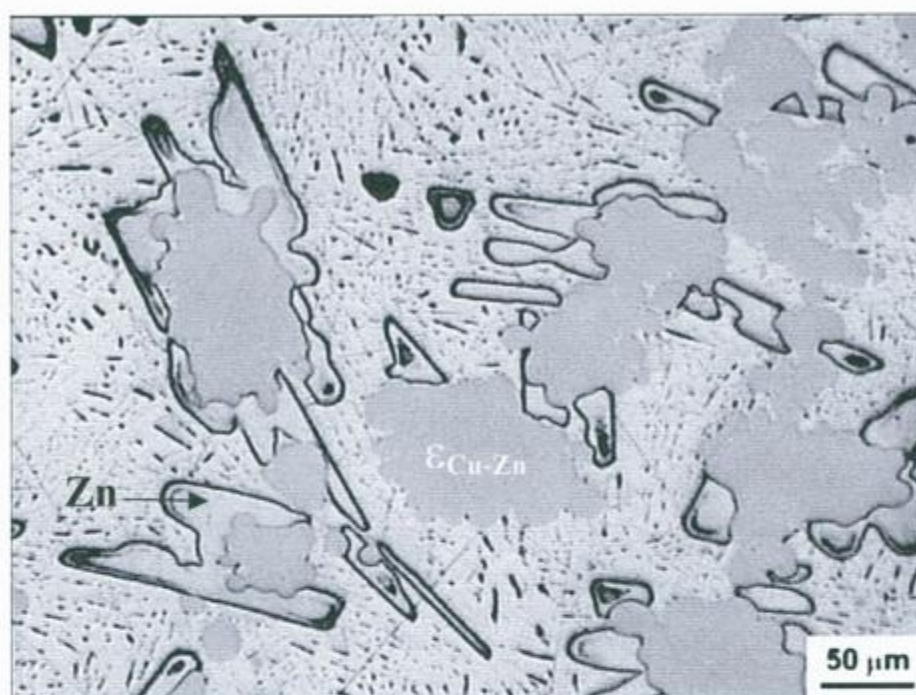


Fig. 3.6. Microestructura de la aleación **B5** solidificada a $5^\circ\text{C}/\text{min}$.
Cristales primarios de $\epsilon_{\text{Cu-Zn}}$ rodeados parcialmente por la fase Zn en una matriz de $\text{Sn}\beta$ con agujas de Zn .

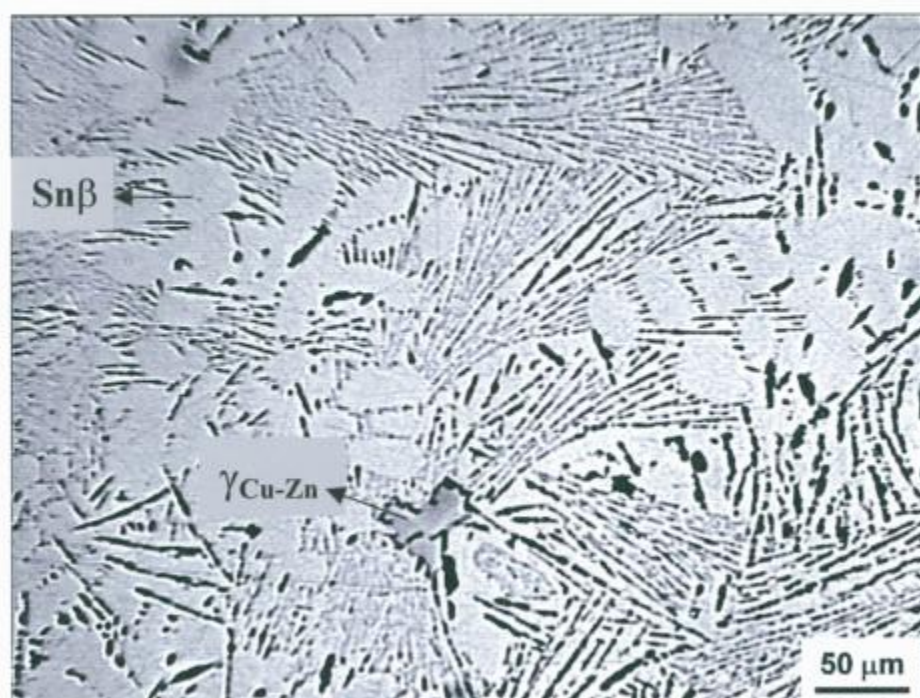


Fig. 3.7.a. Microestructura de la aleación **B2** solidificada a 5°C/min
Cristal de $\gamma_{\text{Cu-Zn}}$ en una matriz de $\text{Sn}\beta$ con agujas de **Zn**.



Fig. 3.7.b. Microestructura de la aleación **B2** templada.
Cristales de $\gamma_{\text{Cu-Zn}}$ en una matriz de $\text{Sn}\beta$ con agujas de **Zn**.

La aleación **B2** (Figs. 3.7.a y 3.7.b) presenta escasos cristalitas de fase $\gamma_{\text{Cu-Zn}}$, dendritas de $\text{Sn}\beta$, una fase que se presenta como finas agujas y otra fase de morfología más basta que la de las agujas. Las mediciones realizadas en los cristales de $\gamma_{\text{Cu-Zn}}$ establecen que la solubilidad de Sn en dicha fase es prácticamente nula (Tabla 3.5). Por otra parte la suma de las solubilidades de Cu y Zn en las dendritas de $\text{Sn}\beta$ es menor al 0,5 % at. Mediante perfiles de composición se pudo establecer que el contenido de Zn en las otras fases presentes era superior al de las dendritas de $\text{Sn}\beta$.

Tabla 3.5 Composiciones de las fases $\gamma_{\text{Cu-Zn}}$ y $\text{Sn}\beta$ en la aleación **B2**

Composición de las fases	$\gamma_{\text{Cu-Zn}}$	$\text{Sn}\beta$
% at Cu	$30,69 \pm 0,24$	$0,08 \pm 0,01$
% at Sn	$0,11 \pm 0,05$	$99,55 \pm 0,07$
% at Zn	$69,20 \pm 0,98$	$0,37 \pm 0,07$

3.1.2 Análisis térmico diferencial

Mediante análisis térmico diferencial es posible detectar diversas etapas de la cristalización de una aleación ternaria por las discontinuidades que se establecen en el registro de la diferencia de temperaturas en función de la temperatura. Durante el enfriamiento o el calentamiento es factible percibir las temperaturas a las cuales se alcanza la superficie *liquidus*, y cuando se produce una reacción monovariante o invariante. Durante el calentamiento, las imperfecciones en la estructura sólida proveen numerosos sitios para la nucleación de nuevas fases. Por el contrario, durante el enfriamiento generalmente se producen sobrenfriamientos del líquido por retardos en la nucleación de una nueva fase sólida. Es por ello que las temperaturas determinadas en el calentamiento son preferibles, aunque las de enfriamiento son también útiles pues establecen, en un proceso dinámico, la temperatura mínima a la cual se puede producir una dada reacción.

En la Fig. 3.8 se muestran los termogramas para diferentes aleaciones ubicadas en la isopleta de 80 % at Sn. En el calentamiento, las aleaciones desde **A2** hasta **A11** presentan la primera desviación con respecto a la línea base aproximadamente a $T_{P1} = 224^\circ\text{C}$ (Tabla 3.6). Por encima de dicha temperatura es posible observar una pequeña desviación atribuida a la extinción

del último líquido (temperatura *liquidus* T_L). En el enfriamiento se observa un pequeño pico correspondiente al comienzo de la solidificación de los cristales primarios y dos picos solapados a aproximadamente $T_{P1} = 222^{\circ}\text{C}$ y $T_{P2} = 216^{\circ}\text{C}$.

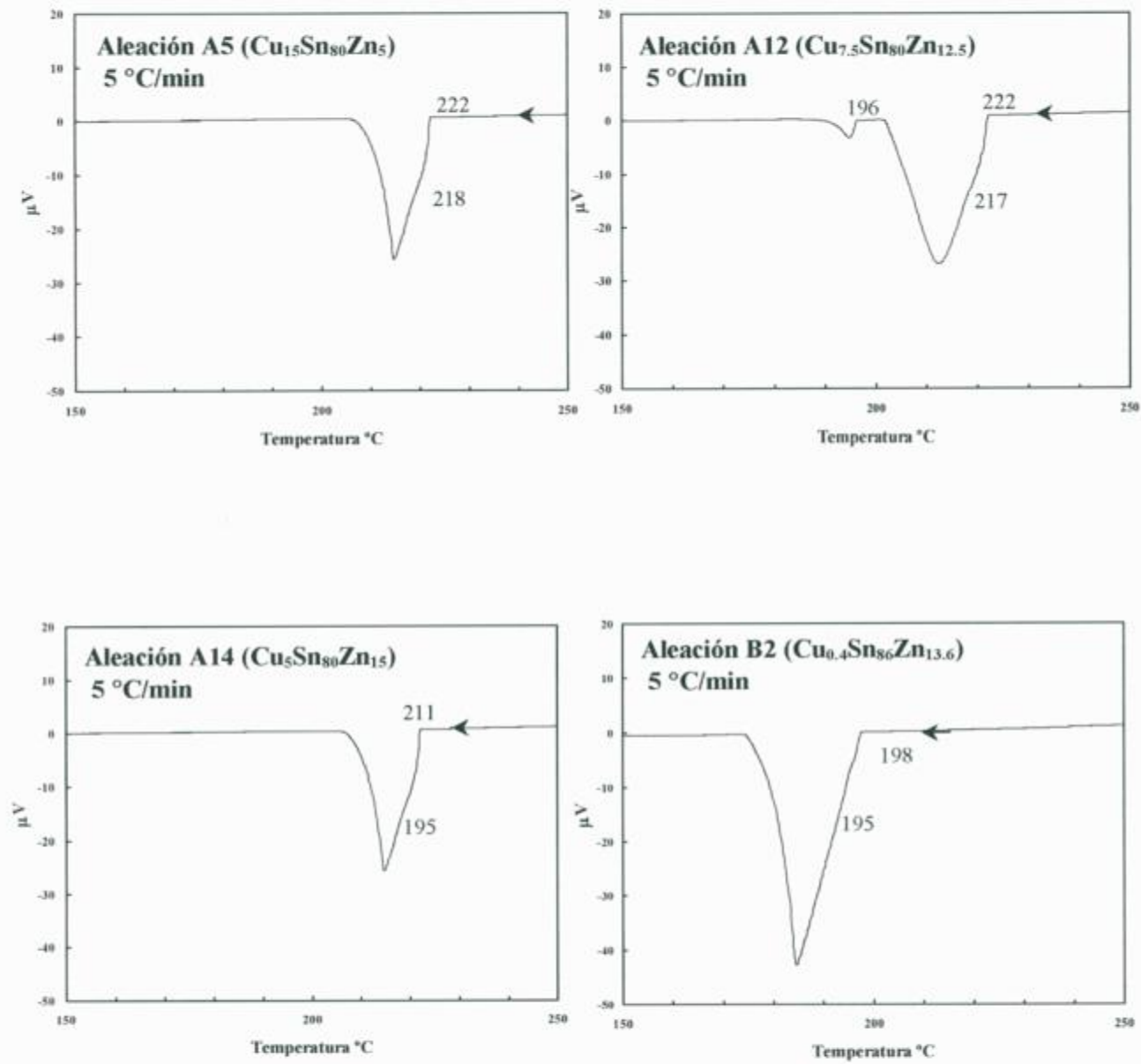


Fig. 3.8. Termogramas de las aleaciones A5, A12, A14 y B2, enfriadas a $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

La aleación **A12** presenta, tanto en el calentamiento como en el enfriamiento un pequeño pico correspondiente a la temperatura *liquidus* y otras tres desviaciones respecto de la línea base. En el calentamiento, las temperaturas correspondientes a los picos son $T_{P1} = 224^{\circ}\text{C}$, $T_{P2} = 216^{\circ}\text{C}$ y $T_E = 198^{\circ}\text{C}$.

Las aleaciones **A13** y **A14**, además de la desviación correspondiente a la extinción de la fase sólida, presentan en el calentamiento sólo dos picos correspondientes a T_{P2} y T_E .

La aleación **A15** presenta en el enfriamiento, por debajo de la temperatura *liquidus*, dos picos a 198°C y 195°C ; el primero de ellos no fue observado durante el calentamiento.

En la Fig. 3.9 se muestra la línea o curva *liquidus* de la isopleta de 80 % at Sn obtenida a partir de los termogramas de cada una de las aleaciones preparadas. La línea *liquidus* dibujada presenta tres inflexiones debido a que atraviesa los valles *liquidus* del sistema ternario que separan los campos primarios de las fases allí especificadas. Dicha figura también incluye, para comparación, la línea *liquidus* de la isopleta con contenido de Sn muy cercano al 80 % Sn presentada por Chaogui y colaboradores [87Cha]. Las diferencias serán discutidas en el capítulo 4.

Tabla 3.6. Temperaturas de las transformaciones medidas con ATD para las aleaciones ubicadas en la isopleta de 80 % at Sn

	Calentamiento				Enfriamiento			
	T_L	T_{P1}	T_{P2}	T_E	T_L	T_{P1}	T_{P2}	T_E
A2	468	224			438	223	215	
A3	451	224			432	222	215	
A4	450	224			433	221	216	
A5	444	224			427	222	218	
A6	458	224			433	222	215	
A7	464	224			444	221	216	
A8	470	224			451	222	216	
A9	473	224			453	221	215	
A10	473	224			457	222	217	
A11	481	224			462	222	216	
A12	483	224	216	198	467	222	217	196
A13	477		217	198	461		213	196
A14	475		216	198	455		211	195
A15	458			196	437		198	195

En la Tabla 3.7 se detallan las temperaturas de las transformaciones durante el calentamiento y el enfriamiento para las aleaciones de **B1** a **B6**. La temperatura *liquidus* no fue detectada (n. d.) durante el calentamiento de las aleaciones **B2**, **B3** y **B5** por confundirse la discontinuidad con la línea de base. La notación T_i , corresponde a la iésima discontinuidad inferior a T_L detectada.

Tabla 3.7. Temperaturas de las transformaciones medidas con ATD para las aleaciones **B1-B6**

	Calentamiento (°C)				Enfriamiento (°C)			
	T_L	T_1	T_2	T_3	T_L	T_1	T_2	T_3
B1	422	225	215	198	398	223	217	197
B2	n. d.	198	195		298	197	195	
B3	n. d.	224			694	222		
B4	603	224			587	222	220	
B5	n. d.	487	297	198	527	444	296	195
B6	676	510	198		659	478	233	196

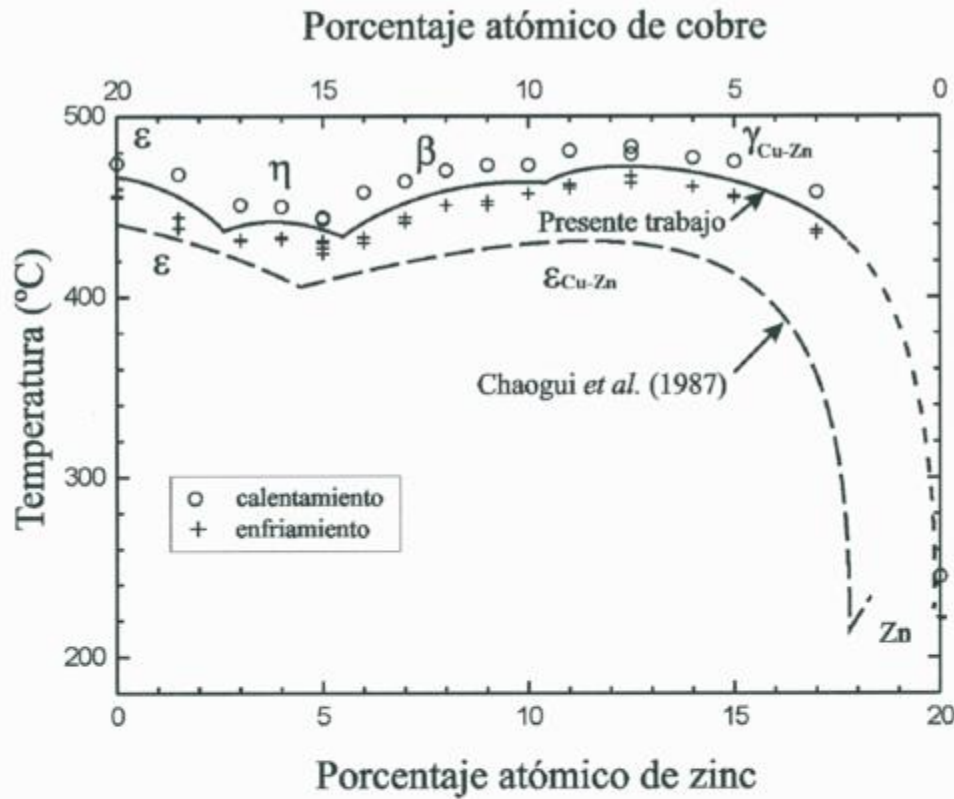


Fig.3.9 Curva *liquidus* de la isopleta de 80 % at Sn

3.2 Caracterización de aleaciones tratadas térmicamente

Las muestras tratadas térmicamente a 180°C durante 45 días fueron observadas en el microscopio con el fin de identificar las fases de equilibrio. La composición de las fases de equilibrio presentes en cada aleación se determinó mediante microsonda electrónica. La estructura observada en algunas aleaciones era lo suficientemente fina como para que los esfuerzos realizados en pos de determinar la composición de alguna fase fuesen infructuosos.

No se realizaron tratamientos térmicos a todas las aleaciones preparadas. En particular no se llevaron a cabo dicho tratamientos a las aleaciones binarias **A1** y **A16**, dado que sus equilibrios son bien conocidos. A través de los párrafos siguientes se notará que se incluyó por lo menos una aleación perteneciente a cada campo primario encontrado sobre la isopleta de 80 % at Sn.

En las aleaciones **A2**, **A3**, **A4** y **A5** se observó la presencia de las fases η y $\text{Sn}\beta$, también presentes en las muestras solidificadas con enfriamiento de 5°C/min. Las composiciones de dichas fases se detallan en la Tabla 3.8. Estos resultados no difieren demasiado de los medidos para las mismas fases en las aleaciones solidificadas lentamente. Esto es, que el contenido de Zn en la fase η aumenta a medida que crece la proporción de Zn en la aleación, siendo la máxima solubilidad de Zn de aproximadamente 15 % at. En la fase $\text{Sn}\beta$ tanto el Cu como el Zn tienen baja solubilidad.

Tabla 3.8. Composiciones de las fases η y $\text{Sn}\beta$ en las aleaciones **A2**, **A3**, **A4**, **A5** tratadas térmicamente a 180°C

Composición de las fases	η				$\text{Sn}\beta^*$
	A2	A3	A4	A5	
% at Cu	55,36 $\pm$ 0,20	55,58 $\pm$ 0,62	55,87 $\pm$ 0,92	57,90 $\pm$ 0,16	0,12 $\pm$ 0,05
% at Sn	41,08 $\pm$ 0,36	36,70 $\pm$ 0,52	33,27 $\pm$ 0,92	26,46 $\pm$ 0,28	99,68 $\pm$ 0,2
% at Zn	3,56 $\pm$ 0,19	7,72 $\pm$ 0,09	10,86 $\pm$ 0,05	15,64 $\pm$ 0,18	0,20 $\pm$ 0,22

* Composición promedio en las aleaciones involucradas

Las aleaciones **A6**, **A8**, **B3** y **B4** presentan en su microestructura las fases β , η y $\text{Sn}\beta$, también presentes en las aleaciones solidificadas lentamente. Las composiciones de estas fases para las aleaciones que se encuentran en la isopleta de 80 % at Sn se especifican en la Tabla 3.9. Luego del

tratamiento térmico, se observa una disminución de la concentración de Zn en la fase β de cada una de las aleaciones. Dicha fase presenta ahora una solubilidad máxima de Sn de aproximadamente 15 % at. Las fases η y $\text{Sn}\beta$ presentan valores similares a los obtenidos en las aleaciones solidificadas lentamente. Si bien la fase η se encuentra presente en las aleaciones **B3** y **B4** tratadas térmicamente, se obtuvo mucha dispersión en los valores de las mediciones y fue imposible determinar su composición.

Tabla 3.9. Composiciones de las fases β , η y $\text{Sn}\beta$ en las aleaciones **A6**, **A8** tratadas térmicamente a 180°C

Composición de las fases	β		η		$\text{Sn}\beta^*$
	A8	A6	A8	A6	
% at Cu	54,87 $\pm$ 0,24	54,44 $\pm$ 0,90	53,94 $\pm$ 0,55	57,18 $\pm$ 0,36	0,38 $\pm$ 0,15
% at Sn	7,48 $\pm$ 0,54	11,76 $\pm$ 0,19	34,85 $\pm$ 0,60	29,22 $\pm$ 0,45	99,37 $\pm$ 0,48
% at Zn	37,65 $\pm$ 0,75	33,80 $\pm$ 0,95	11,20 $\pm$ 0,07	13,60 $\pm$ 0,61	0,25 $\pm$ 0,20

* Composición promedio en las aleaciones involucradas

Las aleaciones **A10**, **A12**, **A13**, **A15**, **B1** y **B6** presentan en su microestructura las fases $\gamma_{\text{Cu-Zn}}$ y $\text{Sn}\beta$. Es de destacar que la aleación **A10** exhibe, bajo tratamiento térmico, la presencia de la fase $\gamma_{\text{Cu-Zn}}$, no observada en la misma aleación solidificada lentamente. La máxima solubilidad de Sn en la fase $\gamma_{\text{Cu-Zn}}$ de las aleaciones recocidas 180°C es de aproximadamente 0,6 % at, a diferencia del 2 % at de las mismas aleaciones solidificadas lentamente (Tabla 3.10).

Tabla 3.10. Composiciones de las fases $\gamma_{\text{Cu-Zn}}$ y $\text{Sn}\beta$ en las aleaciones **A10**, **A12**, **A13** y **B1** tratadas térmicamente a 180°C

Composición de las fases	$\gamma_{\text{Cu-Zn}}$				$\text{Sn}\beta^*$
	A10	A12	A13	B1	
% at Cu	34,10 $\pm$ 0,19	41,38 $\pm$ 0,34	35,56 $\pm$ 0,70	32,08 $\pm$ 0,09	0,15 $\pm$ 0,09
% at Sn	0,34 $\pm$ 0,09	0,42 $\pm$ 0,09	0,57 $\pm$ 0,04	0,04 $\pm$ 0,01	99,42 $\pm$ 0,39
% at Zn	65,56 $\pm$ 0,10	58,20 $\pm$ 0,44	63,87 $\pm$ 0,72	67,88 $\pm$ 0,59	0,43 $\pm$ 0,06

* Composición promedio en las aleaciones involucradas

Las aleaciones **A15**, **B5** exhiben cristales de las fases $\epsilon_{\text{Cu-Zn}}$ y $\text{Sn}\beta$ cuyas composiciones promedio se detallan en la Tabla 3.11. La fase $\epsilon_{\text{Cu-Zn}}$ no fue observada en la aleación **A15** solidificada lentamente. Las fases $\epsilon_{\text{Cu-Zn}}$, $\text{Sn}\beta$ y **Zn** se hallan presentes en la aleación **B5**, dichas fases también fueron observadas en la microestructura de solidificación lenta. La fase $\epsilon_{\text{Cu-Zn}}$ de la muestra recocida a 180°C muestra un mayor contenido de Zn que el de la misma fase solidificada lentamente.

Tabla 3.11. Composiciones de las fases $\epsilon_{\text{Cu-Zn}}$, fase **Zn** y $\text{Sn}\beta$ en la aleación **B5** tratada térmicamente a 180°C

Composición de las fases	$\epsilon_{\text{Cu-Zn}}$			Zn B5	$\text{Sn}\beta^*$
	A15	B5	B6		
% at Cu	11,76 ± 0,50	10,40 ± 0,08	20,02 ± 0,98	0,73 ± 0,09	0,20 ± 0,11
% at Sn	0,35 ± 0,15	0,09 ± 0,03	0,09 ± 0,01	0,08 ± 0,05	98,95 ± 0,90
% at Zn	87,89 ± 0,66	89,51 ± 0,05	79,89 ± 0,94	99,19 ± 0,19	0,85 ± 0,30

* Composición promedio en las aleaciones involucradas

La caracterización de la microestructura de las aleaciones solidificadas lentamente (5°C/min) y tratadas térmicamente dio como resultado la presencia de las fases detalladas en la Tabla 3.12. En dicha tabla, las fases indicadas con un asterisco en las aleaciones solidificadas lentamente corresponden a la fase primaria.

En base a los estudios realizados en el sistema ternario Cu-Sn-Zn se propone la proyección de la superficie *liquidus* que se observa en las Figs. 3.10 y 3.11; y el corte isotérmico de 180°C en la Fig.3.12.

Tabla 3.12. Fases identificadas en las aleaciones solidificadas lentamente y tratadas térmicamente a 180°C durante 45 días.

Aleación	Fases de solidificación lenta	Fases de tratamiento térmico
A1	ε^* , η , $\text{Sn}\beta$	sin tratamiento térmico
A2	η , $\text{Sn}\beta$	η , $\text{Sn}\beta$
A3	η^* , $\text{Sn}\beta$	η , $\text{Sn}\beta$
A4	η^* , $\text{Sn}\beta$	η , $\text{Sn}\beta$
A5	η^* , $\text{Sn}\beta$	η , $\text{Sn}\beta$
A6	$\beta_{\text{Cu-Zn}}^*$, η , $\text{Sn}\beta$	$\beta_{\text{Cu-Zn}}$, η , $\text{Sn}\beta$
A7	$\beta_{\text{Cu-Zn}}^*$, η , $\text{Sn}\beta$	sin tratamiento térmico
A8	$\beta_{\text{Cu-Zn}}^*$, η , $\text{Sn}\beta$	$\beta_{\text{Cu-Zn}}$, η , $\text{Sn}\beta$
A9	$\beta_{\text{Cu-Zn}}^*$, η , $\text{Sn}\beta$	sin tratamiento térmico
A10	$\beta_{\text{Cu-Zn}}^*$, η , $\text{Sn}\beta$	$\gamma_{\text{Cu-Zn}}$, $\text{Sn}\beta$
A11	$\gamma_{\text{Cu-Zn}}^*$, η , $\text{Sn}\beta$	sin tratamiento térmico
A12	$\gamma_{\text{Cu-Zn}}^*$, $\text{Sn}\beta$	$\gamma_{\text{Cu-Zn}}$, $\text{Sn}\beta$
A13	$\gamma_{\text{Cu-Zn}}^*$, $\text{Sn}\beta$	$\gamma_{\text{Cu-Zn}}$, $\text{Sn}\beta$
A14	$\gamma_{\text{Cu-Zn}}^*$, $\text{Sn}\beta$	sin tratamiento térmico
A15	$\gamma_{\text{Cu-Zn}}^*$, $\text{Sn}\beta$	$\varepsilon_{\text{Cu-Zn}}$
A16	Zn^* , $\text{Sn}\beta$	sin tratamiento térmico
B1	$\gamma_{\text{Cu-Zn}}^*$, $\text{Sn}\beta$	$\gamma_{\text{Cu-Zn}}$, $\text{Sn}\beta$
B2	$\gamma_{\text{Cu-Zn}}^*$, $\text{Sn}\beta$	no identificadas
B3	$\beta_{\text{Cu-Zn}}^*$, η , $\text{Sn}\beta$	$\beta_{\text{Cu-Zn}}$, η , $\text{Sn}\beta$
B4	$\beta_{\text{Cu-Zn}}^*$, η , $\text{Sn}\beta$	$\beta_{\text{Cu-Zn}}$, η , $\text{Sn}\beta$
B5	$\varepsilon_{\text{Cu-Zn}}^*$, Zn , $\text{Sn}\beta$	$\varepsilon_{\text{Cu-Zn}}$, Zn , $\text{Sn}\beta$
B6	$\gamma_{\text{Cu-Zn}}^*$, $\varepsilon_{\text{Cu-Zn}}$, $\text{Sn}\beta$	$\gamma_{\text{Cu-Zn}}$, $\text{Sn}\beta$

* Fase primaria

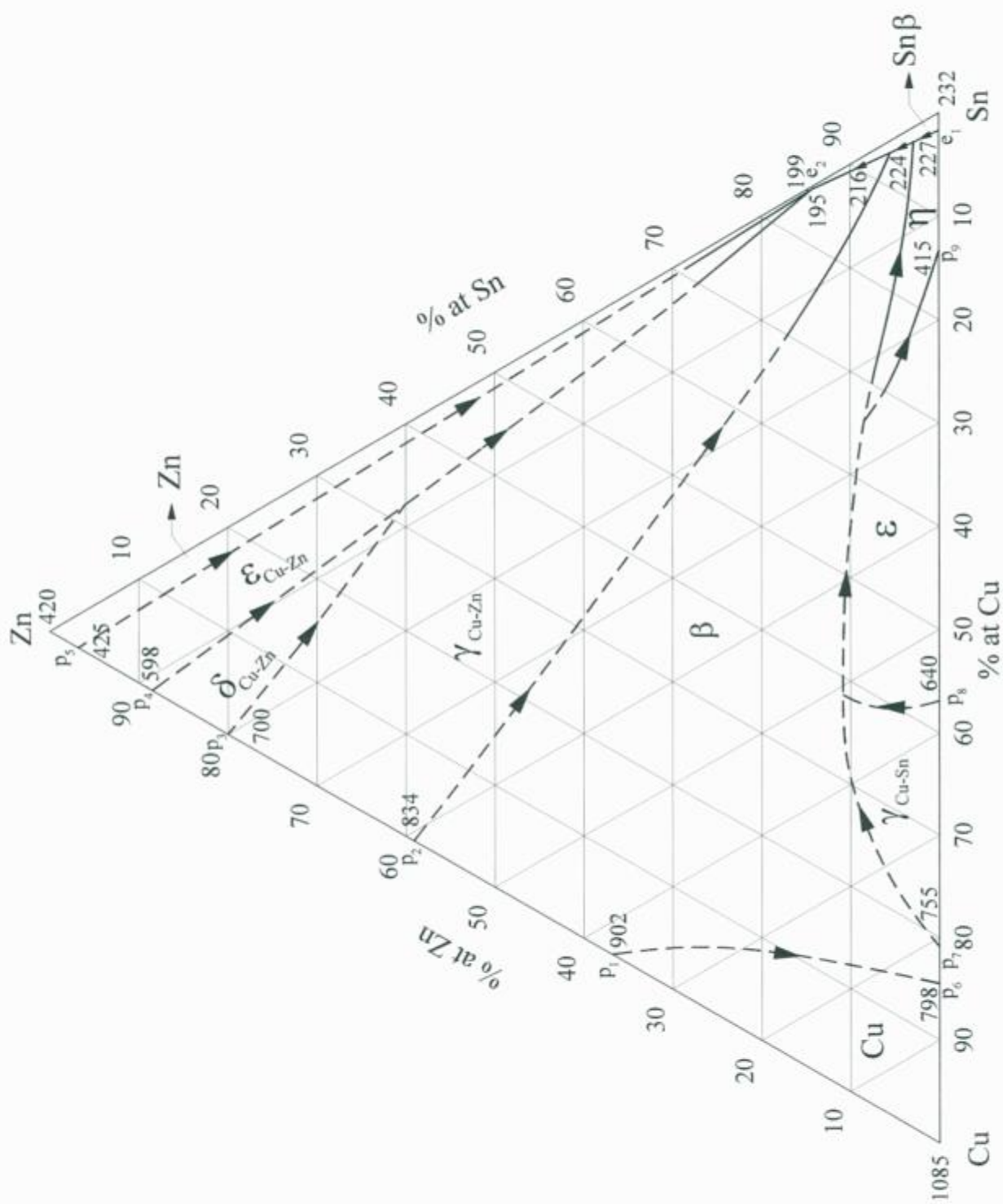


Fig. 3.10. Proyección de las superficies *liquidus* del sistema Cu-Sn-Zn sugerida por el presente trabajo.

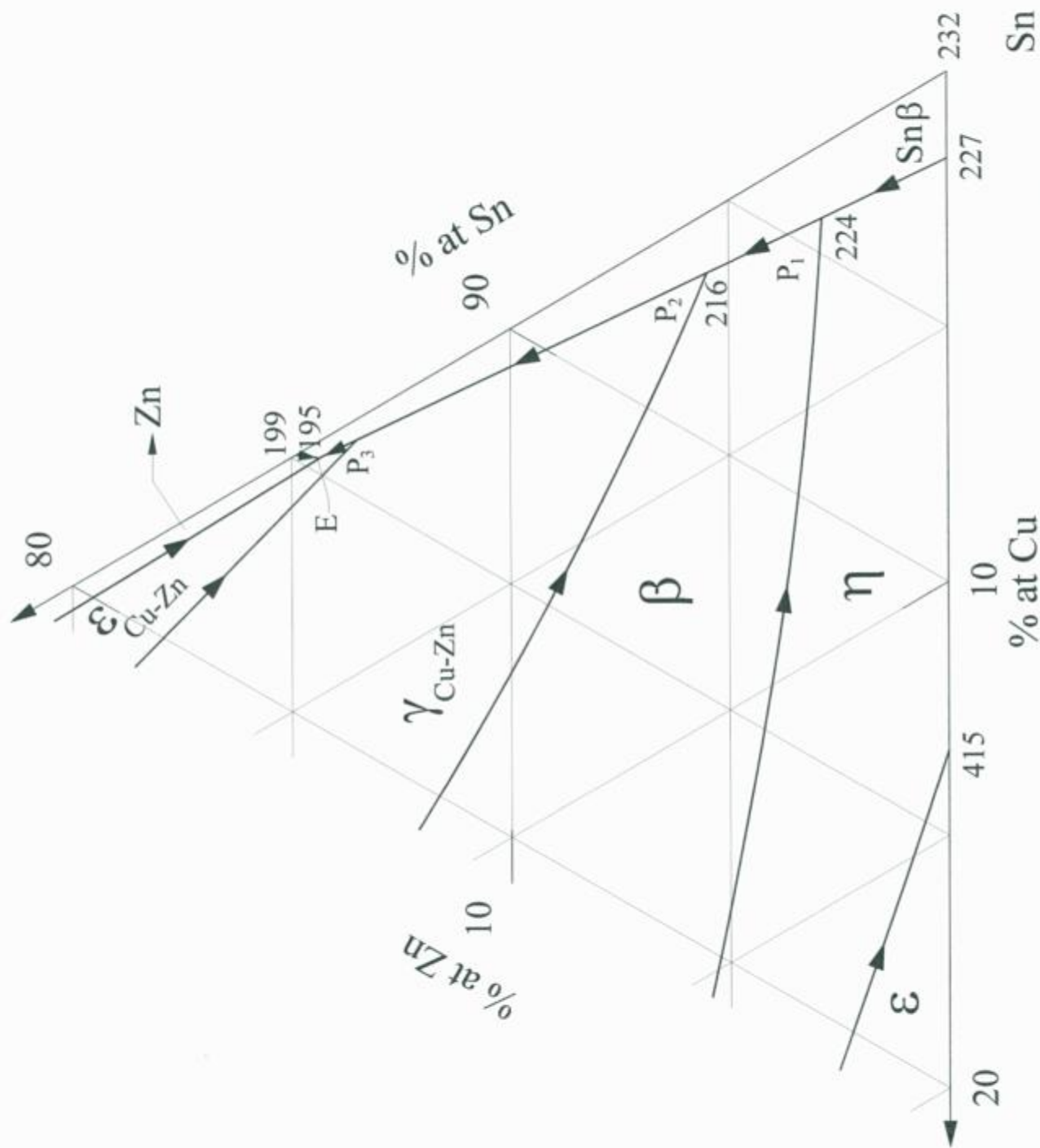


Fig. 3.11. Proyección de las superficies *liquidus* en el rincón rico en estaño del sistema Cu-Sn-Zn sugerida por la presente Tesis.

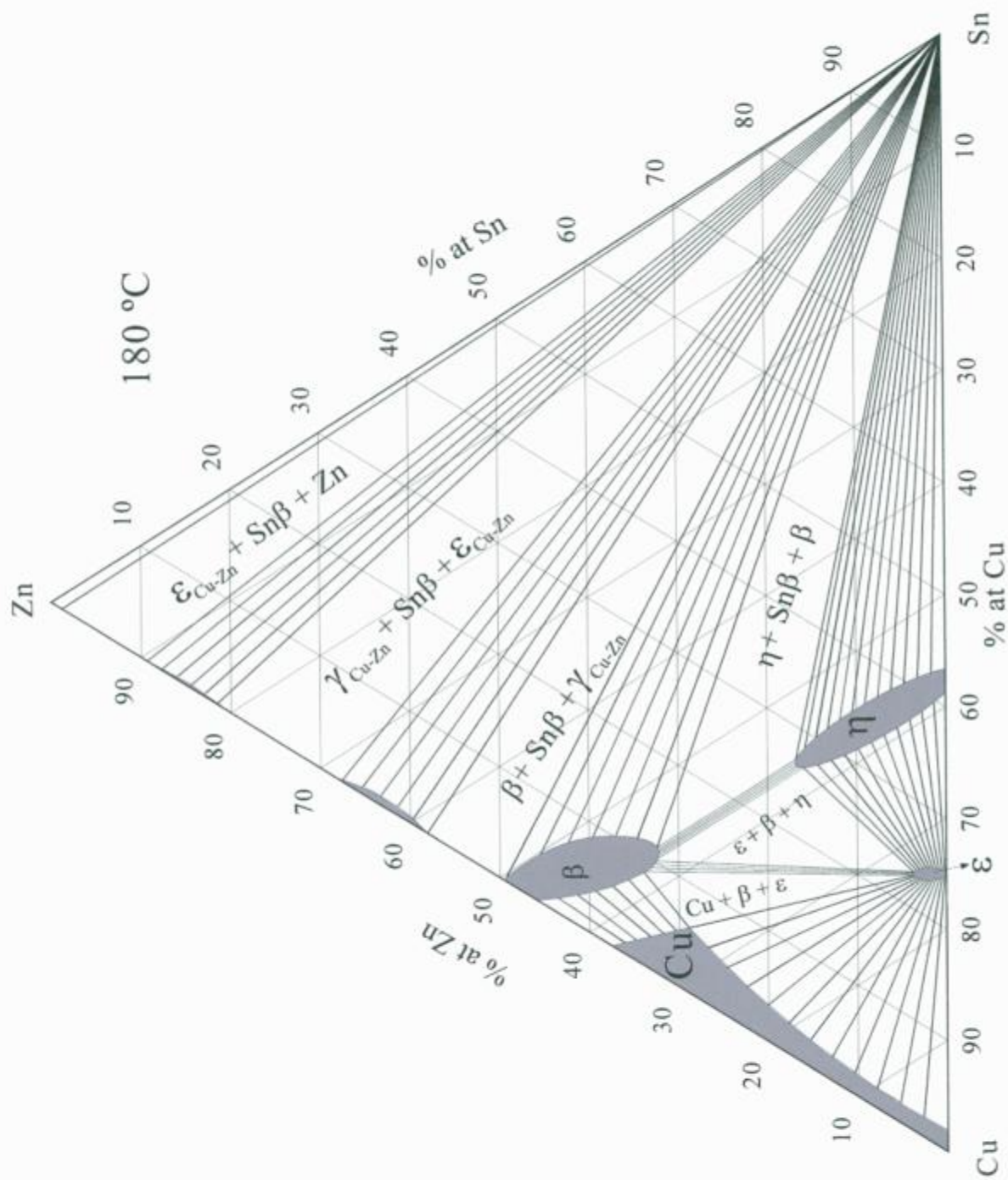


Fig. 3.12. Isoterma de 180°C del sistema Cu-Sn-Zn sugerida por el presente trabajo de investigación.

4. Discusión de resultados

En este capítulo se analizan los resultados obtenidos en las diferentes aleaciones preparadas, así como la consistencia de la sección isotérmica de 180°C y de la proyección de la superficie *liquidus* sugerida para el rincón rico en Sn del sistema ternario Cu-Sn-Zn en el presente trabajo.

En el estudio de las estructuras de solidificación de las diferentes aleaciones se ha tenido en cuenta que la presencia de eutécticos irregulares puede inducir a incorrectas interpretaciones del camino de cristalización. Esto ha sido ampliamente discutido en las referencias [96Bil] y [92Kur]. Durante el proceso de crecimiento de los eutécticos irregulares (facetado - no-facetado), las dos fases que lo componen suelen presentar inestabilidades en la interface. Esto conduce a que la fase no facetada acelere su crecimiento y es por ello que en el corte metalográfico se podrían ver dendritas de la fase no-facetada. Dichas dendritas podrían interpretarse erróneamente como de solidificación primaria.

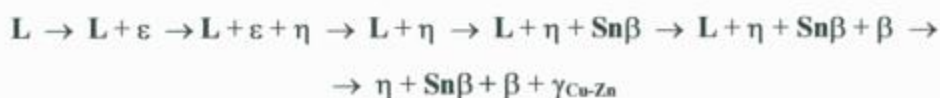
Otro aspecto tenido en cuenta en la interpretación de las estructuras de solidificación es que en la microestructura de las aleaciones solidificadas lentamente la fase primaria podría no estar presente. Esto es consistente con un proceso de reabsorción total de dicha fase que ocurre en reacciones peritéticas binarias, peritéticas ternarias y casi-peritéticas ternarias.

También se tuvo en cuenta que el proceso de solidificación de las aleaciones se realiza esencialmente bajo condiciones de no-equilibrio y que se podrían observar a temperatura ambiente fases que no deberían estar presentes. Fases que deberían ser reabsorbidas si en el camino de solidificación de la aleación hubiesen acontecido las reacciones correspondientes en forma completa.

A continuación se realiza la descripción del camino de solidificación de las diferentes aleaciones (ver Apéndice B). Dicho camino es consecuencia de la interpretación de los resultados obtenidos luego de la caracterización de las aleaciones.

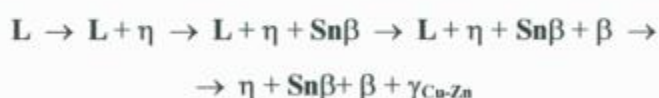
La microestructuras de la aleación **A2** templada y enfriada a 5°C/min evidencian que dicha aleación se encuentra en el campo primario de ϵ . Además se observa la presencia de algunas dendritas de $\text{Sn}\beta$, las cuales no provienen de la cristalización primaria. Las mismas, probablemente, se forman cuando precipita el eutéctico binario $\eta\text{-Sn}\beta$, que es de tipo irregular. El camino de solidificación de esta aleación sería el siguiente: a partir del líquido totalmente fundido, la cristalización se inicia con la nucleación de cristales de ϵ , primera desviación respecto de la línea de base en el termograma. Luego,

la composición del líquido se mueve a lo largo de la línea que une la composición de **A2** con la de ϵ , en la dirección que se aleja de la composición de la fase ϵ , hacia el valle binario ϵ - η . Cuando el valle binario ϵ - η es alcanzado se produce una reacción monovariante del tipo $L + \epsilon \rightarrow \eta$. Desde ese punto, la composición del líquido recorre brevemente dicho valle, luego lo abandona por agotamiento de la fase ϵ , para continuar desplazándose sobre la superficie correspondiente al campo primario de la fase η en dirección al valle η -**Sn** β . Una vez que la composición del líquido alcanza el valle η -**Sn** β se inicia la precipitación de ambas fases debida a una reacción monovariante $L \rightarrow \eta + \text{Sn}\beta$. Dicha precipitación continúa hasta que alcanza el punto correspondiente al casi-peritético ternario **P**₁ ($T_{P1} = 224^\circ\text{C}$), donde la reacción invariante $L + \eta \rightarrow \beta + \text{Sn}\beta$ tiene lugar. El líquido remanente abandona el punto **P**₁ y continúa su desplazamiento a través del valle β -**Sn** β , donde se produce la coprecipitación de ambas fases. La cristalización finaliza cuando se alcanza el punto **P**₂ ($T_{P2} = 216^\circ\text{C}$) correspondiente al casi-peritético ternario $L + \beta \rightarrow \gamma_{\text{Cu-Zn}} + \text{Sn}\beta$. Las reacciones que habrían ocurrido durante el proceso de solidificación de la aleación **A2** pueden ser resumidas de la siguiente manera:



Bajo condiciones de equilibrio la solidificación de la aleación **A2** debería concluir en el casi-peritético ternario **P**₁ (la última reacción sería $L + \eta \rightarrow \beta + \text{Sn}\beta$, sin líquido remanente) por lo tanto el camino de solidificación antes descripto es de no-equilibrio.

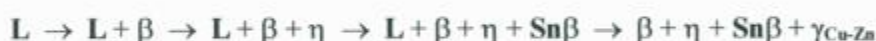
Las microestructuras observadas en las aleaciones **A3**, **A4**, **A5**, tanto templadas como obtenidas por proceso de solidificación lenta ($5^\circ\text{C}/\text{min}$), sugieren que se ubican en el campo primario de η . El camino de solidificación de cada una de estas aleaciones se inicia con la cristalización de η , primera desviación respecto de la línea de base en el termograma. Luego, la composición de líquido se mueve sobre la superficie liquidus η hacia el valle binario η -**Sn** β . Cuando dicho valle es alcanzado, se produce la cristalización de η y **Sn** β . Posteriormente la composición del líquido se dirige al punto **P**₁ ($T_{P1} = 224^\circ\text{C}$) y luego al **P**₂ ($T_{P2} = 216^\circ\text{C}$). En dicho proceso tienen lugar reacciones que ya han sido descriptas para la aleación **A2**. El camino de solidificación de las aleaciones **A3**, **A4**, **A5** puede ser resumido de la siguiente manera:



Bajo condiciones de equilibrio la solidificación de las aleaciones **A3**, **A4** y **A5** debería concluir en el casi-peritético ternario **P₁** (la última reacción sería $L + \eta \rightarrow \beta + Sn\beta$, sin líquido remanente), por lo tanto el camino de solidificación antes descrito es de no-equilibrio.

El análisis de las aleaciones **A2** y **A3** sugiere la presencia de un valle *liquidus* común entre las fases ϵ y η . El sentido de descenso de temperatura en dicho valle debe alejarse de la línea de Alkemade (ver 8.6) que une las composiciones de ϵ y η . Si se consideran las composiciones de dichas fases en el sistema binario Cu-Sn, el sentido del valle ϵ - η sería desde el binario hacia el interior del triángulo de Gibbs. Tal sentido sería inconsistente con las temperaturas *liquidus* encontradas para las aleaciones **A2** y **A3** (468°C y 451°C, respectivamente), pues desplazándose por el valle se estaría ascendiendo en temperaturas. Tomando en cuenta que la solubilidad de Zn en la fase η es de aproximadamente 15 % at, la aplicación de la regla de Alkemade-Roozeboom establece que el sentido del valle en cuestión sería desde el interior del triángulo de Gibbs hacia el sistema binario.

Las microestructuras de las aleaciones **A6**, **A7**, **A8**, **A9**, **A10**, **B3** y **B4** obtenidas por un proceso de solidificación lenta (5°C/min), sugieren que se encuentran en el campo primario de β . El camino de solidificación de estas aleaciones comienza con la nucleación de cristales de β , primera desviación respecto de la línea de base en el termograma. Posteriormente, la composición del líquido se mueve sobre la superficie de este campo primario hacia el valle β - η . Cuando dicho valle es alcanzado, se inicia una reacción monovariante $L + \beta \rightarrow \eta$. Esta reacción continúa hasta que la composición del líquido alcanza el punto **P₁** ($T = 224^\circ\text{C}$) correspondiente al casi-peritético ternario, allí tiene lugar la reacción invariante $L + \eta \rightarrow \beta + Sn\beta$. El proceso de solidificación continúa con el desplazamiento de la composición del líquido a través del valle β - $Sn\beta$, donde se produce la cristalización de ambas fases. Dicha cristalización finaliza cuando el líquido alcanza el punto **P₂** ($T_{P_2} = 216^\circ\text{C}$) correspondiente al casi-peritético ternario $L + \beta \rightarrow \gamma_{Cu-Zn} + Sn\beta$. Las trayectorias de la cristalización de estas aleaciones pueden ser resumidas de la siguiente manera:



Tanto el análisis de la microestructura de las aleaciones **A3** a **A5** como de las aleaciones **A6-A11**, **B3** y **B4** sugieren la presencia de un valle *liquidus* común entre las fases η y β . El sentido en el cual desciende la temperatura en dicho valle (indicados con una flecha en la Fig. 3.11) se aleja de la línea de Alkemade que une las composiciones de η y β . El sentido de descenso de temperatura

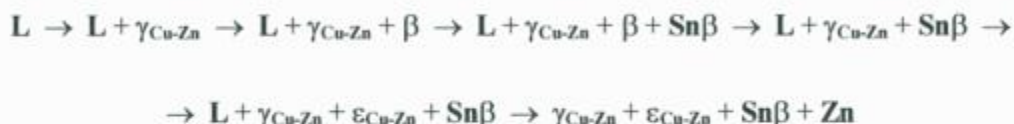
asignado a tal valle *liquidus* basándose en los estudios realizados sobre las aleaciones preparadas está de acuerdo con la regla de Alkemade-Roozeboom. Por otra parte la aplicación de dicha regla también determina que el sentido de descenso de temperatura en el valle η - $\text{Sn}\beta$, se debe alejar de la línea de Alkemade entre η y $\text{Sn}\beta$. Por lo tanto el sentido de descenso de la temperatura en dicho valle *liquidus* es el que se observa en la Fig. 3.11

La aplicación de la regla de Alkemade-Roozeboom al valle *liquidus* entre la fase β y la fase $\text{Sn}\beta$ determina que el sentido de descenso de la temperatura en el valle *liquidus* común se debe alejar de la línea de Alkemade que une sus composiciones. De existir un valle *liquidus* común entre β y $\text{Sn}\beta$, el sentido de descenso de temperatura, por aplicación la regla de Alkemade-Roozeboom es el que se observa en la Fig. 3.11.

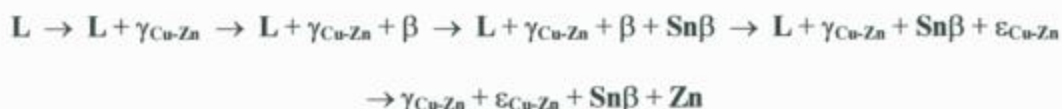
Las microestructuras desarrolladas durante el proceso de solidificación lenta ($5^\circ\text{C}/\text{min}$) de las aleaciones **A11**, **A12**, **A13**, **A14**, **A15**, **B1**, **B6**, sugieren que se encuentran en el campo primario de $\gamma_{\text{Cu-Zn}}$. Aunque sus caminos de solidificación serían bastantes diferentes. Todas estas aleaciones poseen en su microestructura algunas dendritas de $\text{Sn}\beta$, las cuales no son de formación primaria y probablemente se formen cuando precipita el eutéctico binario $\gamma_{\text{Cu-Zn}}\text{-Sn}\beta$.

El proceso de solidificación las aleaciones **A11**, **A12** y **B1** comienza con la cristalización de $\gamma_{\text{Cu-Zn}}$, indicado por la primera desviación respecto de la línea de base en el termograma. Luego, la composición del líquido se mueve sobre este campo primario en dirección al valle $\gamma_{\text{Cu-Zn}}\text{-}\beta$. Una vez alcanzado dicho valle, la composición del líquido posiblemente lo recorra en dirección a P_2 ($T_{\text{P}_2} = 216^\circ\text{C}$) hasta alcanzar un punto tal que la composición de la aleación caiga fuera del triángulo formado por las composiciones del líquido y de las fases $\gamma_{\text{Cu-Zn}}$ y β . Luego, la composición del líquido probablemente abandonará el valle $\gamma_{\text{Cu-Zn}}\text{-}\beta$, atravesará la superficie del campo primario de β en dirección hacia el valle $\beta\text{-}\eta$ o hacia el punto P_1 . En ambos casos, cuando la composición del líquido llegue al punto invariante P_1 ($T = 224^\circ\text{C}$), se producirá la siguiente reacción $\text{L} + \eta \rightarrow \beta + \text{Sn}\beta$. Posteriormente, el líquido remanente continuará su desplazamiento a través del valle $\beta\text{-}\text{Sn}\beta$, donde se produce la coprecipitación de ambas fases. La solidificación continúa, y la composición del líquido llega al punto P_2 donde tiene lugar la reacción invariante ternaria $\text{L} + \beta \rightarrow \gamma_{\text{Cu-Zn}} + \text{Sn}\beta$ ($T = 216^\circ\text{C}$). El líquido remanente seguirá su recorrido por el valle $\gamma_{\text{Cu-Zn}}\text{-}\text{Sn}\beta$ en dirección a P_3 , donde se produce la reacción casi-peritética ternaria $\text{L} + \gamma_{\text{Cu-Zn}} \rightarrow \epsilon_{\text{Cu-Zn}} + \text{Sn}\beta$. La cristalización finaliza en el eutéctico ternario **E** ($T_{\text{E}} = 195^\circ\text{C}$) donde se produce la siguiente la reacción: $\text{L} \rightarrow \epsilon_{\text{Cu-Zn}} + \text{Sn}\beta + \text{Zn}$. Las

reacciones que ocurrirían durante el proceso de solidificación de las aleaciones **A12** y **B1** pueden ser resumidas de la siguiente manera:



La solidificación de las aleaciones **A13** y **A14** comienza con la cristalización de $\gamma_{\text{Cu-Zn}}$, primera desviación respecto de la línea de base en el termograma. Luego, la composición del líquido se desplaza sobre la superficie liquidus de la fase $\gamma_{\text{Cu-Zn}}$ hacia valle $\gamma_{\text{Cu-Zn}}-\beta$. Una vez alcanzado dicho valle, la composición del líquido lo recorre dirigiéndose hacia **P₂**. Continúa la solidificación pasando por **P₃** hasta llegar a **E**, donde el líquido remanente se transforma en eutéctico ternario. En este recorrido se producen las reacciones ya descritas en la solidificación de la aleación **A12**. Las reacciones que ocurrirían en durante el proceso de solidificación de estas aleaciones pueden ser resumidas de la siguiente manera:



El camino de solidificación de la aleación **A15** se inicia con la cristalización de $\gamma_{\text{Cu-Zn}}$. Probablemente, la composición del líquido se desplace por esta superficie hasta alcanzar en valle monovariante $\gamma_{\text{Cu-Zn}} - \epsilon_{\text{Cu-Zn}}$, luego atraviere el campo primario de $\epsilon_{\text{Cu-Zn}}$ para terminar su recorrido en el punto **E**. Las reacciones que ocurrirían en durante el proceso de solidificación de estas aleaciones pueden ser resumidas de la siguiente manera:



Los campos primarios de las aleaciones **A6** a **A10** y **A11** a **A12** naturalmente evidencian la presencia de un valle *liquidus* común entre la fase $\gamma_{\text{Cu-Zn}}$ y la fase β . El sentido de descenso de temperatura en dicho valle se aleja de la línea de Alkemade que une las composiciones de $\gamma_{\text{Cu-Zn}}$ y β . Tal sentido de descenso de temperatura, asignado basándose en la interpretación de los resultados obtenidos, está de acuerdo con la regla de Alkemade-Roozeboom. Por otra parte la aplicación de dicha regla determina que el sentido de descenso de temperatura entre los puntos **P₂** y **P₃** (valle eutéctico $\gamma_{\text{Cu-}}$

$_{Zn}\text{-Sn}\beta$) se aleja de la línea de Alkemade entre las fases γ_{Cu-Zn} y $\text{Sn}\beta$. La regla de Alkemade-Roozeboom también se satisface entre los puntos P_3 y E .

La naturaleza del camino de solidificación de la aleación **B6** sugerido únicamente a partir de la observación de las microestructura se inicia con la nucleación de cristales de γ_{Cu-Zn} (primera desviación en el termograma a 659°C). Luego, la composición del líquido posiblemente se dirija en dirección al valle binario $\gamma_{Cu-Zn}\text{-}\epsilon_{Cu-Zn}$. La naturaleza de la reacción que se produce en este valle sería del tipo $L + \gamma_{Cu-Zn} \rightarrow \epsilon_{Cu-Zn}$. Luego la composición del líquido se desplaza por el valle mencionado en dirección a P_3 y luego a E (última desviación del termograma a 196°C). Este camino, si bien es consistente con los caminos de cristalización antes mencionados, no logra justificar de manera adecuada las cuatro desviaciones que se observan en la línea base de los termogramas de esta aleación.

El camino de solidificación de la aleación **B5** únicamente sugerido a partir de la observación de las microestructura se inicia con la cristalización primaria de ϵ_{Cu-Zn} . La composición del líquido se mueve en este campo primario hacia el valle binario $\epsilon_{Cu-Zn}\text{-}Zn$, a lo largo del cual se produce la reacción $L + \epsilon_{Cu-Zn} \rightarrow Zn$. Luego, la composición del líquido alcanza el punto P_3 y luego E , donde se producen las reacciones ya mencionadas.

Las microestructuras de las aleaciones **B5** y **B6** sugieren la presencia de un valle común entre las fases γ_{Cu-Zn} y ϵ_{Cu-Zn} , y entre las fases ϵ_{Cu-Zn} y Zn . El sentido de descenso asignado a tales valles está de acuerdo con la regla de Alkemade-Roozeboom.

La interpretación de los análisis realizados a las aleaciones **A2** a **A5** tratadas térmicamente permite inferir que las composiciones de dichas aleaciones se encuentran sobre diferentes líneas de compatibilidad η y $\text{Sn}\beta$. Por otra parte, las composiciones de las aleaciones **A6**, **A8**, **B3** y **B4** se encontrarían en un triángulo de compatibilidad formado por las fases η , β y $\text{Sn}\beta$, que se hallan presentes luego del tratamiento térmico. La existencia de este triángulo de compatibilidad es consistente con la reacción casi-peritéctica ternaria $L + \eta \rightarrow \beta + \text{Sn}\beta$. Si bien la composición del líquido de esta reacción no fue posible determinarla, debe estar fuera del triángulo de compatibilidad asociado.

Las aleaciones **A10**, **A12**, **A13** y **B1** exhiben luego del tratamiento térmico la presencia de las fases $\gamma_{\text{Cu-Zn}}$ y $\text{Sn}\beta$, lo cual sugiere que sus composiciones se hallan sobre diferentes líneas de compatibilidad entre las fases $\gamma_{\text{Cu-Zn}}$ y $\text{Sn}\beta$. Además, que posiblemente el triángulo de compatibilidad $\gamma_{\text{Cu-Zn}}-\beta-\text{Sn}\beta$, asociado a la reacción casi-peritética $\text{L} + \beta \rightarrow \gamma_{\text{Cu-Zn}} + \text{Sn}\beta$, sea bastante estrecho. La composición del líquido de esta reacción invariante ternaria tampoco pudo ser determinada, pero debe ubicarse fuera del triángulo de compatibilidad asociado.

En las aleaciones **A15**, **B5** y **B6** bajo tratamiento térmico sólo se pudo observar la presencia de las fases $\epsilon_{\text{Cu-Zn}}$ y $\text{Sn}\beta$. Esto sugiere que sus composiciones se encuentran sobre diferentes líneas de compatibilidad entre las fases $\epsilon_{\text{Cu-Zn}}$ y $\text{Sn}\beta$. Entre las fases $\gamma_{\text{Cu-Zn}}$, $\epsilon_{\text{Cu-Zn}}$ y $\text{Sn}\beta$ existiría un triángulo de compatibilidad asociado a la reacción casi-peritética $\text{L} + \gamma_{\text{Cu-Zn}} \rightarrow \epsilon_{\text{Cu-Zn}} + \text{Sn}\beta$, cuya composición del líquido debe ubicarse fuera del triángulo.

Entre las fases $\epsilon_{\text{Cu-Zn}}$, $\text{Sn}\beta$ y Zn también existiría un triángulo de compatibilidad asociado a la reacción eutética ternaria $\text{L} \rightarrow \epsilon_{\text{Cu-Zn}} + \text{Sn}\beta + \text{Zn}$, cuya composición del líquido se ubica dentro del triángulo correspondiente.

En base a la interpretación de los resultados obtenidos en todas las aleaciones preparadas y a la aplicación de la regla de Alkemade-Roozeboom se sugiere la existencia de reacciones invariantes en el rincón rico en Sn. Las reacciones correspondientes son:

Casi-peritética ternaria	$\text{L} + \eta \leftrightarrow \beta + \text{Sn}\beta$	$T = 224\text{ }^{\circ}\text{C}$
Casi-peritética ternaria	$\text{L} + \beta \leftrightarrow \gamma_{\text{Cu-Zn}} + \text{Sn}\beta$	$T = 216\text{ }^{\circ}\text{C}$
Casi-peritética ternaria	$\text{L} + \gamma_{\text{Cu-Zn}} \leftrightarrow \epsilon_{\text{Cu-Zn}} + \text{Sn}\beta$	$T \sim 200^{\circ}\text{C}$
Eutética ternaria	$\text{L} \leftrightarrow \epsilon_{\text{Cu-Zn}} + \text{Sn}\beta + \text{Zn}$	$T = 195\text{ }^{\circ}\text{C}$

La proyección *liquidus* sugerida en el presente trabajo (Fig. 3.11) difiere notablemente de la presentada por Chaogui y coautores [87Cha]. En dicha proyección (Fig. 1.8) se sugiere la presencia en la zona de tres reacciones invariantes:

Casi-peritética ternaria	$\text{L} + \epsilon \leftrightarrow \epsilon_{\text{Cu-Zn}} + \eta$	$T = 358\text{ }^{\circ}\text{C}$
Casi-peritética ternaria	$\text{L} + \eta \leftrightarrow \epsilon_{\text{Cu-Zn}} + \text{Sn}\beta$	$T = 218\text{ }^{\circ}\text{C}$
Eutética ternaria	$\text{L} \leftrightarrow \epsilon_{\text{Cu-Zn}} + \text{Sn}\beta + \text{Zn}$	$T = 190\text{ }^{\circ}\text{C}$

Nótese que la temperatura del eutéctico ternario sugerido en la presente investigación (195°C) es superior a la temperatura que para el mismo invariante proponen Chaogui y coautores (190°C) [87Cha]. Dicha temperatura no es demasiado diferente de la propuesta para un invariante por Ninomiya y Matsunaga (194°C) [98Nim].

La gran diferencia entre las superficies *liquidus* sugerida en el presente trabajo y la propuesta por Chaogui y coautores [87Cha] también se traslada a la curva o línea *liquidus* de la isopleta 80 % at Sn (Fig. 3.9). Es decir que, mientras en el trabajo de Chaogui y coautores [87Cha], la curva *liquidus* en dicha isopleta atraviesa los campos primarios de las fases ϵ , $\epsilon_{\text{Cu-Zn}}$ y $\text{Sn}\beta$, en la propuesta del presente trabajo atraviesa los campos primarios de las fases ϵ , η , β , $\gamma_{\text{Cu-Zn}}$, $\epsilon_{\text{Cu-Zn}}$ y $\text{Sn}\beta$.

La superficie *liquidus* sugerida en la presente tesis tampoco coincide con la propuesta en la evaluación termodinámica de Jantzen y Spencer [98Jan] (Fig. 1.7). En dicho trabajo se sugiere la presencia de las siguientes transformaciones invariantes:

Eutéctica:	$\text{L} \leftrightarrow \gamma_{\text{Cu-Zn}} + \text{Sn}\beta + \text{Zn}$	$T = 199^\circ\text{C}$
Casi-peritética:	$\text{L} + \eta \leftrightarrow \text{Sn}\beta + \gamma_{\text{Cu-Zn}}$	$T = 225^\circ\text{C}$
Casi-peritética:	$\text{L} + \beta \leftrightarrow \eta + \gamma_{\text{Cu-Zn}}$	$T = 368^\circ\text{C}$
Casi-peritética:	$\text{L} + \epsilon_{\text{Cu-Zn}} \leftrightarrow \beta + \eta$	$T = 397^\circ\text{C}$

Es de destacar que la temperatura del eutéctico ternario (199°C) determinada por el cálculo de Jantzen y Spencer [98Jan] es superior a la temperatura que para el mismo invariante se sugiere en la presente investigación (195°C). La temperatura para una reacción casi-peritética propuesta por Jantzen y Spencer [98Jan] (225°C) y el presente trabajo (224°C) son muy similares, la diferencia radica en las fases que intervienen en dicha reacción.

Los equilibrios sugeridos para la isoterma de 180°C en el presente trabajo (Fig. 3.12) difieren de los equilibrios calculados a 160°C por Lee y coautores [98Lee] (Fig. 1.10). La diferencia radica en que la presente tesis propone líneas de compatibilidad entre las fases $\text{Sn}\beta$ y β ; mientras que Lee y coautores [98Lee] proponen líneas de compatibilidad entre η y $\gamma_{\text{Cu-Zn}}$. Los resultados experimentales evidencian la presencia de líneas de compatibilidad $\text{Sn}\beta - \beta$. Tal circunstancia

invalida la existencia de líneas de compatibilidad entre η - $\gamma_{\text{Cu-Zn}}$ por el Principio del corte claro (Clear-cross Principle)⁴ [56Rhi].

En el cuadrilátero formado por las fases $\text{Sn}\beta$, $\gamma_{\text{Cu-Zn}}$, β y η no pueden coexistir cuatro fases en equilibrio: el cuadrilátero deberá estar dividido por una y sólo una diagonal en dos triángulos de compatibilidad.

⁴ Página 203 de la referencia [56Rhi].

5. Conclusiones:

- Se determinaron las temperaturas *liquidus* de las aleaciones en la isopleta de 80 % at Sn del sistema Cu-Sn-Zn. Esta isopleta muestra sustanciales diferencias respecto de la presentada por Chaogui y coautores [87Cha] para la isopleta de aproximadamente 81 % at Sn.
- Se determinó la sección isotérmica de 180°C del sistema Cu-Sn-Zn, particularmente el equilibrio entre la fase **Snβ** y las fases **η**, **β**, **γ_{Cu-Zn}**, **ε_{Cu-Zn}** y **Zn**. Esta sección isotérmica resultó cualitativamente diferente de la presentada por Lee y coautores [98Lee] para la isoterma de 160°C. En particular, las líneas de compatibilidad entre las fase **β** y **Snβ** observadas en el presente trabajo, invalidan las líneas de compatibilidad entre las fases **γ_{Cu-Zn}** y **η** propuestas por Lee y coautores [98Lee].
- La máxima solubilidad de Zn en la fase **η** es de aproximadamente 15 % at a 180°C la cual contrasta notablemente con la nula solubilidad calculada por Lee y coautores a 250°C [97Lee] y a 160°C [98Lee]. Las fases **β**, **γ_{Cu-Zn}** y **ε_{Cu-Zn}** tienen una solubilidad máxima de aproximadamente 15; 0,6 y 0,4 % at Sn respectivamente, a la misma temperatura.
- Se sugiere una nueva proyección de la superficie *liquidus* para la región rica en Sn del sistema Cu-Sn-Zn. Esta proyección contiene las siguientes reacciones invariantes:

a) Casi-peritética ternaria:	$L + \eta \leftrightarrow \beta + \text{Sn}\beta$	$T = 224\text{ }^{\circ}\text{C}$
b) Casi-peritética ternaria:	$L + \beta \leftrightarrow \gamma_{\text{Cu-Zn}} + \text{Sn}\beta$	$T = 216\text{ }^{\circ}\text{C}$
c) Casi-peritética ternaria:	$L + \gamma_{\text{Cu-Zn}} \leftrightarrow \epsilon_{\text{Cu-Zn}} + \text{Sn}\beta$	$T \sim 200\text{ }^{\circ}\text{C}$
d) Eutéctica ternaria:	$L \leftrightarrow \epsilon_{\text{Cu-Zn}} + \text{Sn}\beta + \text{Zn}$	$T = 195\text{ }^{\circ}\text{C}$

- Esta nueva proyección, en la cual las composiciones químicas de las reacciones invariantes han sido propuestas, es notablemente diferente de la presentada por Chaogui y coautores [87Cha] y de la calculada por Jantzen y Spencer [98Jan]. La temperatura de la reacción eutéctica ternaria resultó en muy satisfactorio acuerdo con la medida (194°C) por Ninomiya y Matsunaga [98Nin].

6. Cálculo del diagrama Sn-Zn por modelización de la energía libre de Gibbs de las fases intervinientes

6.1 Introducción

El cálculo de los diagramas de fases basados en modelos termodinámicos ha permitido reducir el necesario trabajo experimental para la determinación de los equilibrios de un sistema multicomponente. La relación existente entre termodinámica y equilibrio de fases fue establecida por J. W. Gibbs a finales del siglo diecinueve. Sin embargo, pasaron muchos años hasta que se establecieron las bases matemáticas de esta relación que dio origen al cálculo de los diagramas de fases. Entre los investigadores que dieron impulso a esta actividad a partir de los años setenta, figuran Kaufman y Berstein, Lukas y Ansara [97Kat]. El interés en el cálculo de diagramas partiendo de modelos termodinámicos condujo a la creación de una organización internacional denominada CALPHAD (CALculation of PHase Diagrams), a la publicación de una revista del mismo nombre y a la formación de diversos grupos que proponen diferentes programas de cálculo y bases de datos termodinámicos o parámetros de los modelos. Una amplia variedad de paquetes de programas puede ser utilizado para el cálculo de diagramas. Los más frecuentes son ChemSage, programas de Lukas, Thermo-Calc y MTDATA [97Kat].

En el presente trabajo se realiza el cálculo del diagrama de fases Sn-Zn. Este sistema ha sido estudiado experimentalmente desde el siglo diecinueve y también ha sido modelado termodinámicamente por varios autores [64Kub, 85Mos, 91Fri, 93Sri]. La evaluación crítica más completa del sistema binario realizada por Moser y coautores [85Mos] señala que el diagrama de fases sólo exhibe una reacción eutéctica, una escasa solubilidad de Zn en Sn y casi nula de Sn en Zn.

El cálculo del diagrama en el presente trabajo se realizó con el fin de mejorar la descripción de la fase líquida utilizando el Thermo-Calc realizada por Fries y Lukas [91Fri]. Por otra parte, la curva *liquidus* también fue calculada por un método termodinámico alternativo propuesto por Kubaschewski y Chart [64Kub].

6.2 Descripción termodinámica

Si se conocen las energías de Gibbs de todas las fases que forman un sistema a una dada temperatura y a presión constante, sus composiciones en el equilibrio corresponden al mínimo de la energía libre de Gibbs G del sistema. Para realizar este cálculo se requiere conocer a priori las propiedades termodinámicas del sistema, que permiten modelar matemáticamente la energía libre en cada fase. Esta modelización se realiza, normalmente, a través de polinomios que tienen como variables la temperatura (T) y las composiciones (x_i) de los elementos presentes en cada fase. La presión no es incluida como variable debido a que su efecto en los sistemas condensados es despreciable. Las contribuciones a la energía libre de Gibbs de cada fase j se puede escribir en forma general como:

$$G^j = \sum x_i^j G_i^0 + \sum x_i^j R T \ln x_i^j + G^{j\text{ex}}$$

donde el primer término corresponde a la energía libre de Gibbs de la mezcla mecánica de los constituyentes, el segundo término corresponde a la entropía de mezcla de una solución ideal y el tercer término es el llamado término de exceso.

La elección del modelo para la energía libre de exceso G^{ex} para cada fase es de importancia primordial en la optimización. En general, para una fase mezcla de elementos se utiliza el formalismo de Redlich-Kister que fue propuesto en 1948. De este modo se pueden describir todas las desviaciones basadas en el modelo de solución regular. Los sistemas metálicos son representados con una buena aproximación como soluciones del tipo regular (sub-regular, sub-sub-regular), por lo tanto el formalismo de Redlich-Kister es ampliamente utilizado. La expresión de la energía libre de Gibbs para fases binarias de un sistema de componentes A y B que pueden describirse por el formalismo de Redlich-Kister (caso de la fase líquido y soluciones sólidas desordenadas) es:

$$G = x_A G_A^0 + x_B G_B^0 + RT (x_A \ln x_A + x_B \ln x_B) + x_A x_B \sum L_i (x_A - x_B)^i \quad (1)$$

donde x_A y x_B son las fracciones molares, y G_A^0 y G_B^0 son las energías libres de Gibbs de los estados de referencia de los elementos A y B, respectivamente. Los dos primeros términos corresponden a la energía libre de Gibbs de la mezcla mecánica de los constituyentes binarios. El tercer término corresponde a la entropía de mezcla de una solución ideal. El cuarto término es la energía libre de exceso, donde L_i representa polinomios en la variable temperatura (T):

$$L_i = A_i + B_i T + C_i T \ln T + D_i T^2 + E_i T^{-1} + F_i T^3 + \dots$$

A_i , B_i , C_i , ... son coeficientes optimizables en base a resultados experimentales.

La optimización de los coeficientes ajustables se realiza aplicando el método denominado 'suma reducida de los cuadrados de las desviaciones' (SRCD) utilizando diferentes tipos de datos experimentales (calores específicos, tensiones de vapor, composiciones de fases en equilibrio, actividades, entalpías de formación, etc.) que proveen la información sobre las propiedades termodinámicas del sistema bajo estudio.

Los coeficientes del modelo deben ser aptos para representar las propiedades termodinámicas de la fase en sí misma y en un sistema donde la competencia entre varias de ellas hace que se establezcan equilibrios estables, metaestables o inestables.

Una vez seleccionado el apropiado modelo termodinámico para cada fase se debe establecer la cantidad de coeficientes optimizables a utilizar. Una cantidad insuficiente de coeficientes impide, en general, reproducir aceptablemente el comportamiento experimental si este es de relativa complejidad; mientras que una cantidad excesiva puede conducir a resultados inconsistentes. En aquellas zonas del sistema en donde se carezcan de datos experimentales, los resultados del cálculo podrían no ser totalmente satisfactorios. Pero aún así serán útiles para indicar tendencias de comportamiento y por lo tanto de interés en la preparación eficiente de futuros experimentos.

Un modelo más completo y general para la descripción de las fases binarias que son soluciones de dos componentes A y B es el modelo a partir de subredes. En ésta descripción, la energía libre de Gibbs G contiene términos que dependen de las concentraciones de los componentes en la subred 1 (y_A^1 , y_B^1) y en la subred 2 (y_A^2 , y_B^2), sopesados por el número de sitios en la celda unitaria que ocupan respectivamente la subred 1 y la subred 2 (a^1 , a^2) [97Kat]. Si sólo se considera una subred se vuelve a la descripción realizada con la ecuación (1).

6.3 Cálculo del diagrama Sn-Zn

Un cálculo del diagrama realizado con el programa Thermo-Calc fue propuesto recientemente por Fries y Lukas (Fig. 6.1) [91Fri]. Este programa, desarrollado a partir de 1981, está especialmente diseñado para calcular sistemas con fases fuertemente no ideales. Se pueden usar diferentes modelos para cada fase de un sistema basados en el concepto de subredes. Existen bases de datos de los parámetros que modelan las fases de determinados sistemas (SGTE Scientific Group Thermodata Europe es un ejemplo) y que permiten obtener los diagramas por

cálculo. Uno de los módulos del programa Thermo-Calc, el denominado PAR, permite también realizar la optimización de los parámetros de los modelos de fases utilizando conjuntos de datos experimentales del sistema de diferentes propiedades termodinámicas e imponiendo modelos que pueden ser elegidos y cambiados durante el proceso.

En el cálculo de Fries y Lukas [91Fri], el modelo de solución sustitucional en una única subred con el formalismo de Redlich-Kister es utilizado para todas las fases estables: líquido (L), Sn β (bct-A5) y Zn (hcp). El cálculo reproduce aceptablemente los equilibrios bifásicos entre las fases y las condiciones del equilibrio nulivariante eutéctico.



Fig. 6.1. Diagrama calculado por Fries y Lukas [91Fri]

En el presente trabajo se utilizó el programa Thermo-Calc [85Sun] para el cálculo del diagrama.

6.3.1 Datos experimentales del sistema Sn-Zn

Las principales características de este binario ya han sido descriptas en la sección 1.3.4. Existe en la literatura técnica un gran número de trabajos publicados relacionados con experiencias realizadas en el sistema estaño-zinc. De acuerdo a la más reciente evaluación crítica del sistema, la efectuada por Moser y coautores [85Mos], los trabajos publicados se remontan al año 1890. Existen por lo menos 48 publicaciones conteniendo datos con posibilidades de ser incluidos en la optimización de los parámetros que describe la energía libre de Gibbs de cada fase modelada. Algunos de esos datos fueron evaluados por Hultgren y coautores [73Hul] para obtener algunas propiedades termodinámicas del Líquido a 750 K.

Para el presente cálculo de los parámetros de los modelos se utilizan las actividades del estaño y del zinc en el líquido a 750 K que presenta Hultgren [73Hul] y las actividades del zinc en la mezcla líquida a 771 K publicadas por Chang y coautores [71Cha]. Dichos valores se detallan en las Tablas 6.1 y 6.2, respectivamente.

Tabla 6.1. Actividades del estaño (a_{Sn}) y del zinc (a_{Zn}) en la mezcla líquida a 750 K [73Hul]

x_{Zn}	a_{Sn}	a_{Zn}
0,1	0,903	0,186
0,2	0,811	0,350
0,3	0,726	0,490
0,4	0,648	0,607
0,5	0,577	0,701
0,6	0,511	0,773
0,7	0,450	0,828
0,8	0,383	0,874
0,9	0,274	0,924

Tabla 6.2. Actividades del zinc (a_{Zn}) en el líquido a 771 K [71Cha]

x_{Zn}	a_{Zn}
0,02	0,0423
0,04	0,0806
0,06	0,1161
0,08	0,1487
0,10	0,1786
0,15	0,2574
0,20	0,3370

6.3.2 Resultados y discusión

Todo intento que se realizó en el marco del presente trabajo tratando de cambiar el modelado de las fases del sistema o de lograr un mejor ajuste que el de los parámetros del modelado sugerido por Fries y Lukas [91Fri] fue improductivo. Por lo tanto, se consideró que esta propuesta es la óptima producida por el programa Thermo-Calc.

Se buscó entonces mejorar la descripción de la fase líquida haciendo pequeños cambios en los parámetros con el fin de que se pudiera representar aún más ajustadamente las actividades de la mezcla a 750 K y 771 K. Esto se logró mejorando el parámetro de eficiencia del cálculo de optimización (SRCD). Aplicado a la descripción de Fries y Lukas [91Fri], el valor del SRCD es 0,477. En los cálculos realizados se logró bajar este factor a 0,0791 en un primer cálculo (Fig. 6.2), y a 0,0482 en un segundo cálculo (Fig 6.3), sin desmejorar las condiciones del equilibrio, en particular las del invariante (Tabla 6.3). Para ello se inició el cálculo con los coeficientes de exceso publicados por Fries y Lukas [91Fri] y se los optimizó. Esto dio como resultado los nuevos coeficientes (Apéndice). En la descripción de Fries y Lukas [91Fri], algunos coeficientes de la fase líquida son nulos. En el segundo cálculo se pidió que algunos de dichos coeficientes nulos (ver Apéndice) se optimizaran según los datos experimentales utilizados en el presente trabajo.



Fig. 6.2. Diagrama calculado en el presente trabajo con parámetro $SRCD = 0,0791$

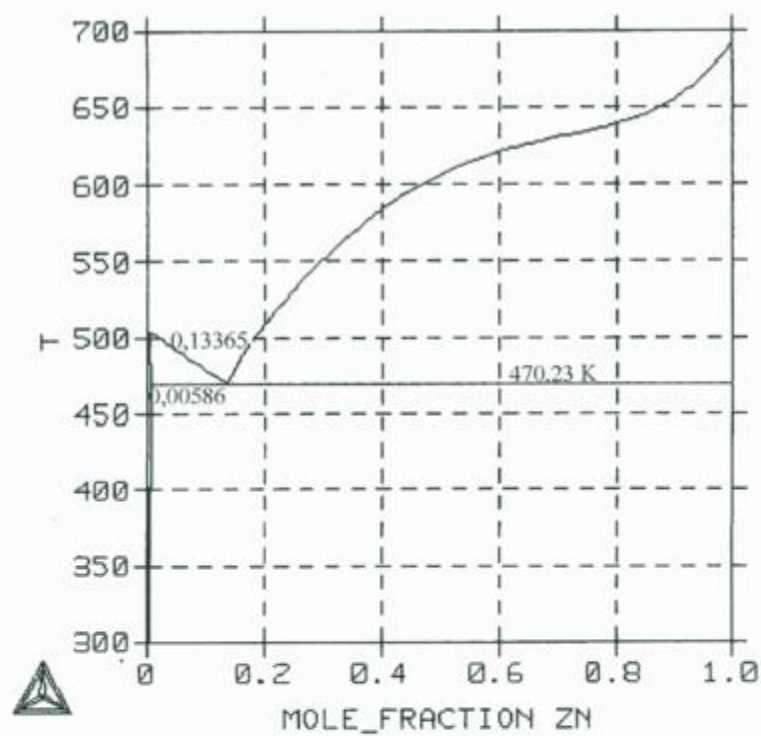


Fig. 6.3. Diagrama calculado en el presente trabajo con parámetro $SRCD = 0,0482$

Tabla 6.3. Principales resultados de Fries y Lukas [91Fri], del primer y segundo cálculo del presente trabajo

	Fries	Primer cálculo	Segundo Cálculo
SRCD	0,477	0,0791	0,0482
T _{eutético} (K)	471,10	470,10	470,23
x _{Zn} en (Snβ) a T _{eutético}	0,00600	0,00586	0,00586
x _{Zn} en (Zn) a T _{eutético}	1	1	1
x _{Zn} en L _{eutético}	0,13500	0,13358	0,13365

6.4 Cálculo termodinámico de la curva *liquidus*

Kubaschewski fue uno de los pioneros que trabajaron en el área de la evaluación termodinámica de los diagramas de fases. En 1964 junto con Chart [64Kub], proponen un método simplificado para calcular los contornos de las fases de sistemas binarios (*liquidus*, *solidus*, *solvus*), a partir de datos termodinámicos. En particular, es aplicable al sistema Sn-Zn en el cual las solubilidades de ambos componentes en las fases sólidas del otro son pequeñas. El cálculo de la curva *liquidus* se realiza según la siguiente fórmula:

$$T_{liq} = (\Delta H_i + \pi_i)/(\Delta S_i + \sigma_i)$$

Donde π_i y σ_i son el calor y la entropía de fusión del componente puro i; ΔH_i y ΔS_i son el calor y la entropía de solución del componente puro i en la mezcla líquida, respectivamente El cálculo se realiza de modo que la intersección de las dos ramas *liquidus* indicarán la temperatura y la composición del eutéctico. Los valores de los calores y entropías de los componentes puros (Tabla 6.4), como los de la solución líquida fueron extraídos del compendio de Hultgren y coautores [63Hul].

En la Tabla 6.5 se detallan los valores de las temperaturas *liquidus* calculadas según la ecuación propuesta por Kubascheswski y Chart [64Kub]. Además, se incluyen para las mismas composiciones las temperaturas de la evaluación que realizó Moser [85Mos], las calculadas por Fries y Lukas [91Fri], los resultados tanto del primer como del segundo cálculo realizados en el presente trabajo.

Tabla 6.4. Calor de fusión (π) y entropía de fusión (σ) de los componentes puros Sn y Zn [63Hul]

Componente puro	π (cal/mol)	σ (cal/mol)
estaño	1670	3,307
zinc	1765	2,548

Tabla 6.5 Resultados de la temperatura de *liquidus* calculada según Kubascheswski, Moser, Fries, y el primer y segundo cálculo del presente trabajo.

x_{Zn}	T_L (K)				
	Kubascheswski	Moser	Fries	1er. cálc.	2do. cálc.
0,1	476,4	478,0	479,5	478,2	478,3
0,2	506,1	498,0	507,0	509,0	455,9
0,3	549,1	543,0	548,7	552,0	552,2
0,4	579,0	577,0	581,9	583,9	583,8
0,5	602,2	600,5	607,9	606,3	606,3
0,6	619,7	618,0	626,5	621,1	621,2
0,7	632,7	630,5	638,0	630,5	630,6
0,8	643,3	640,5	645,5	639,0	639,1
0,9	659,8	658,0	658,2	655,3	655,4

6.5 Conclusiones

La modelización del sistema Sn-Zn realizada por Fries y Lukas [91Fri] utilizando el programa Thermo-Calc es muy aceptable para el cálculo del diagrama de fases.

En los cálculos realizados en el presente trabajo se logró bajar el valor del SRCD del cálculo de Fries y Lukas [91Fri] de 0,477 a 0,0791 en un primer cálculo y a 0,0482 en un

segundo cálculo, sin desmejorar las condiciones de los equilibrios, en particular las del invariante correspondiente. Este mejoramiento del valor del SRCD se logró utilizando los valores experimentales de las actividades en el líquido a 750 K y 771 K, partiendo de la modelización del líquido realizada por Fries y Lukas [91Fri].

Los valores de la temperatura de *liquidus* calculada según la fórmula propuesta por Kubascheswski y Chart [64Kub], presentan una mayor coincidencia con los valores calculados por Fries y Lukas [91Fri] en la región del diagrama donde $x_{Zn} < 0,5$. En cambio, en la zona donde $x_{Zn} > 0,5$, los resultados del cálculo de Moser y coautores [85Mos] resultan más concordantes.

7. Apéndice A

Propiedades termodinámicas de las fases del sistema binario Sn-Zn

Modelados Fries y Lukas, Primer Cálculo, Segundo Cálculo:

Sn β (bct-A5): Sustitucional, Redlich-Kister

Zn (hcp): Sustitucional, Redlich-Kister

Líquido (L): Sustitucional, Redlich-Kister

Modelado Fries y Lukas (J.mol⁻¹):

Fase Sn β (bct-A5)

$$L^0_{\text{Sn,Zn}} = 6514,76 + 25,70957 T$$

Fase Zn (hcp)

$$L^0_{\text{Sn,Zn}} = 33433,94 - 11,14466 T$$

Fase Líquido (L)

$$L^0_{\text{Sn,Zn}} = 19314,64 - 75,89939 T + 8,751396 T \ln T$$

$$L^1_{\text{Sn,Zn}} = -5696,28 + 4,20198 T$$

$$L^2_{\text{Sn,Zn}} = 1037,22 + 0,98362 T$$

Modelado Primer Cálculo (J.mol⁻¹):

Fase Sn β (bct-A5)

$$L^0_{\text{Sn,Zn}} = 6514,76 + 25,70957 T$$

Fase Zn (hcp)

$$L^0_{\text{Sn,Zn}} = 33433,94 - 11,14466 T$$

Fase Líquido (L)

$$L^0_{\text{Sn,Zn}} = 19314,64 - 75,89939 T + 8,751396 T \ln T$$

$$L^1_{\text{Sn,Zn}} = -5696,28 + 4,41012301 T$$

$$L^2_{\text{Sn,Zn}} = 1037,22 - 0,260464002 T$$

Modelado Segundo Cálculo (J.mol^{-1}):

Fase $\text{Sn}\beta$ (bct-A5)

$$L^0_{\text{Sn,Zn}} = 6514,76 + 25,70957 T$$

Fase Zn (hcp)

$$L^0_{\text{Sn,Zn}} = 33433,94 - 11,14466 T$$

Fase Líquido (L)

$$L^0_{\text{Sn,Zn}} = 19314,64 - 75,89939 T + 8,751396 T \ln T$$

$$L^1_{\text{Sn,Zn}} = -5696,28 + 4,20198 T + 0,00321365201 T \ln T$$

$$L^2_{\text{Sn,Zn}} = 1037,22 - 0,260464002 T - 0,188067213 T \ln T$$

8. Apéndice B

Principios fundamentales de los diagramas de fase ternarios

En este apéndice se dará una breve introducción a los diagramas de fases ternarios. Para una lectura más avanzada se recomienda los textos de Rhines [56Rhi] y de West [82Wes].

Cuando se agrega un tercer componente a un diagrama binario, se plantea el problema de encontrar la manera adecuada de representar las situaciones de equilibrio. Para describir la composición de una aleación ternaria se necesitan dos dimensiones, a diferencia de los sistemas binarios donde una dimensión es suficiente. Por ejemplo, para especificar la composición de una dada aleación del sistema Cu-Sn-Zn basta con decir que contiene 5% de Cu y 15% de Sn. No es indispensable agregar que el contenido de Zn es del 80%. Además, si se quiere construir un diagrama ternario A-B-C a presión constante, se necesitan tres dimensiones: las composiciones de dos de los elementos del sistema, por ejemplo A y B, y la temperatura.

8.1 El triángulo de Gibbs

La elección de un triángulo equilátero para representar la composición de una aleación ternaria surge como natural si se considera su simetría. En el triángulo de Gibbs (Fig 8.1), que es un triángulo equilátero, los vértices representan elementos puros; los lados representan las composiciones de los subsistemas binarios A-B, B-C y C-A; y los puntos interiores representan las composiciones de la aleación ternaria A-B-C. Generalmente los lados del triángulo se hallan divididos en cien partes iguales, cada una de las cuales representa el 1% de la escala de composición de cada uno de los binarios. Las escalas de composición son dadas en porcentaje en peso o en porcentaje atómico.

Para determinar la composición de un punto en el interior del triángulo, como el punto **P**, se deben trazar rectas paralelas a cada uno de los lados del triángulo que pasen por el punto en cuestión. La longitud **a** representa el porcentaje de A en P, la longitud **b** representa el porcentaje de B en P y la longitud **c** representa el porcentaje de C en P. La suma de **a**, **b** y **c** debe ser igual al 100%. Una línea que es paralela a uno de los lados del triángulo es una línea a lo largo de la cual se mantiene constante la composición de uno de los componentes. Por ejemplo, la línea **m-n** (Fig. 8.2). Por otra parte, los puntos sobre cualquier recta que pasa por uno de los vértices del triángulo de Gibbs representan aleaciones que mantienen una relación de composiciones constante entre dos de sus componentes. Por ejemplo, la línea **A-s** (Fig. 8.2).

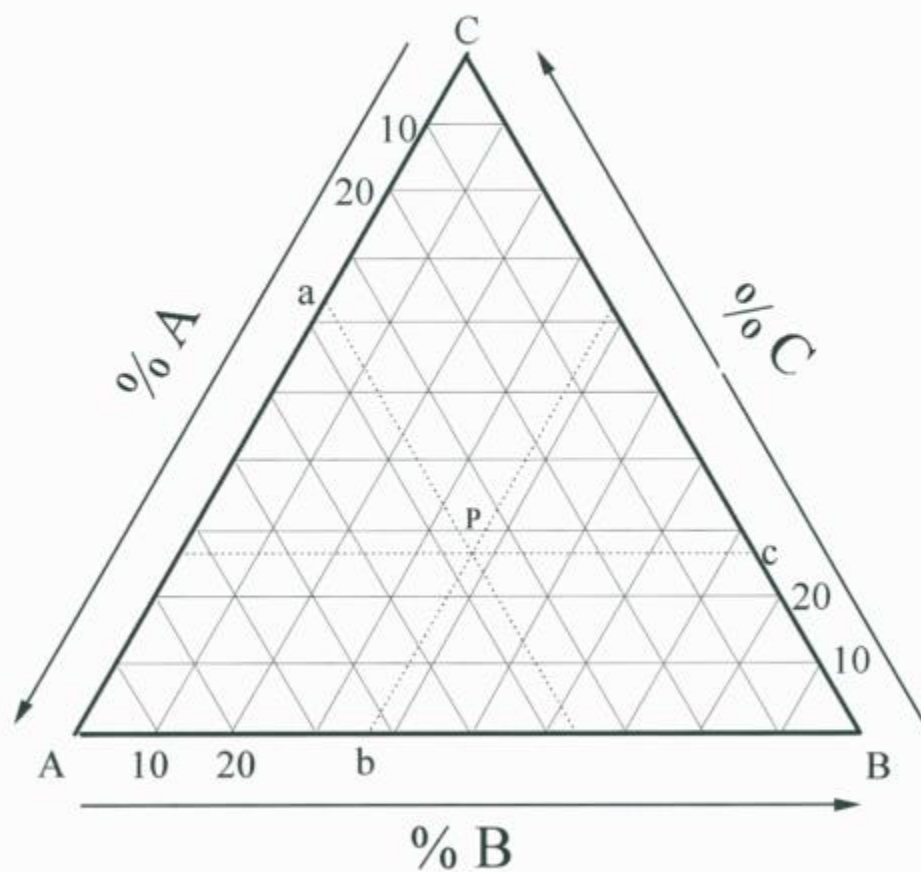


Fig. 8.1 En un triángulo equilátero denominado Triángulo de Gibbs se representan las composiciones de aleaciones ternarias.

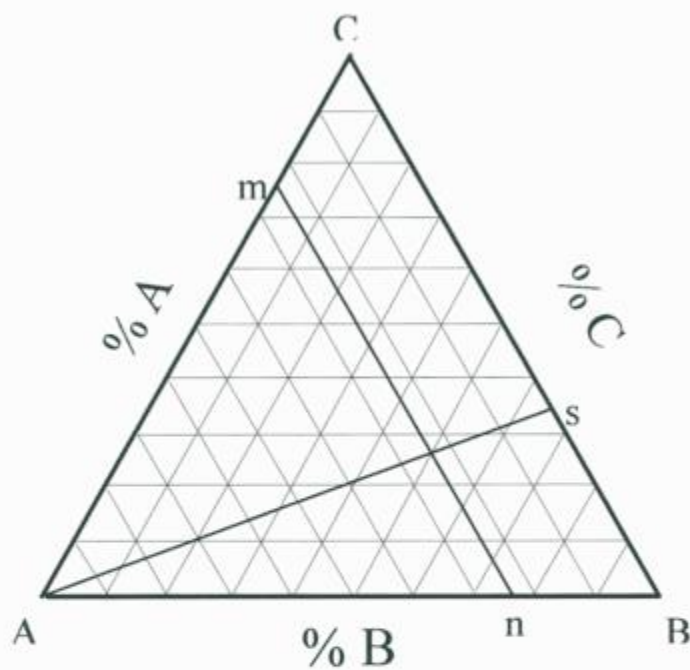


Fig.8.2 En la recta **m-n** se mantiene constante la composición de **A**. En la recta **A-s** se mantienen constante la relación de composiciones entre **A** y **B**.

8.2 El modelo espacial

El diagrama de fases composición-temperatura de un sistema ternario a presión constante se puede representar mediante el denominado modelo espacial que consiste en un prisma triangular recto, con el triángulo de Gibbs por base y la temperatura como eje vertical (Fig. 8.3). Sobre las caras del prisma se hallan los tres subsistemas binarios. En el modelo espacial las líneas *liquidus*, *solidus* y *solvus* de los diagramas binarios se transforman en superficies, las áreas que representan los campos de una y de dos fases se convierten en volúmenes, las líneas de coexistencia de tres fases cambian a volúmenes y el equilibrio entre cuatro fases es representado por un triángulo o un cuadrilátero perpendicular al eje de temperaturas.

Aunque el modelo espacial es adecuado para representar el equilibrio de fases de un sistema ternario, resulta complicado visualizarlo en las dos dimensiones de una hoja. El empleo de proyecciones de las superficies *liquidus* y *solidus*; o secciones planas resultan útiles para explicar y comprender las relaciones de fases que existen en un diagrama.

8.3 Isotermas, isopletas y secciones pseudo-binarias

Las secciones planas perpendiculares al eje de temperaturas se denominan **isotermas**. Las secciones isotérmicas son triángulos equiláteros en cuyo interior se pueden hallar campos monofásicos, bifásicos y/o trifásicos. La mayor utilidad de las isotermas radica en la provisión de información sobre la composición y fracción de las fases en equilibrio a una dada temperatura.

Las **isopletas** son secciones planas paralelas al eje de temperatura. Estas proyecciones muestran las temperaturas a las cuales ocurren cambios de fase en una dada aleación y las etapas de solidificación. Las isopletas más utilizadas son aquellas que mantienen constante la proporción de dos de los constituyentes (parten de una de las aristas del modelo espacial) y aquellas otras que conservan constante la proporción de uno de los componentes (paralelas a una de las caras del modelo espacial). Aunque las isopletas pueden tener formas parecidas a los diagramas binarios se debe tener en cuenta que en ellas es imposible aplicar la regla de la palanca y por lo tanto determinar las composiciones y fracciones de las fases presentes.

Un tipo especial de isopleta son las **secciones pseudo-binarias**, cuyos extremos pueden ser un componente puro, un compuesto binario congruente o un compuesto ternario congruente. El equilibrio de fases y la topología de las secciones pseudo-binarias es idéntica a los diagramas binarios.

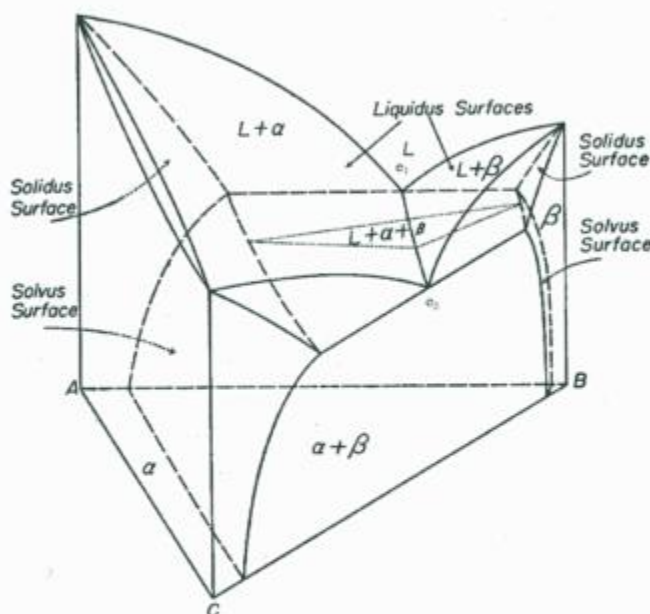


Fig. 8.3 Vista en perspectiva del modelo espacial de un sistema ternario simple. e_1 y e_2 indican la composición de los binarios eutécticos. La base del prisma es el Triángulo de Gibbs.

8.4 Proyección *liquidus*

Una manera conveniente de visualizar y representar las situaciones de equilibrio que ocurren en el proceso de solidificación de un sistema ternario es la denominada **proyección *liquidus***. Esta consiste en la proyección ortogonal de la/s superficie/s *liquidus* del modelo espacial sobre el triángulo de Gibbs. Con frecuencia, las proyecciones *liquidus* incluyen secciones isotérmicas a intervalos regulares de temperatura, las que son llamadas **curvas de nivel** o **líneas isotérmicas**. La inclusión de las secciones isotérmicas resultan útiles para determinar la temperatura *liquidus* de una dada aleación y para tener una visión de la topología de las superficies *liquidus*.

La intersección de dos superficies *liquidus* (por ejemplo la línea e_1 - e_2 de la Fig. 8.3) constituye una curva alabeada en el espacio llamada **valle *liquidus***, la cual representa el equilibrio del líquido L con montos infinitesimales de los sólidos α y β . A lo largo de los valles *liquidus* tanto la composición como la temperatura del líquido se modifica. Como consecuencia de la variación en composición, la proyección de los valles *liquidus* sobre el triángulo de Gibbs son curvas planas. Para dar cuenta de la variación en temperatura, se le asigna (por convención) una flecha a los valles *liquidus* en el sentido del descenso en temperatura. En algunos casos el sentido de la flecha puede determinarse mediante la aplicación de la **regla de Alkemade-Roozeboom**, que será enunciada más adelante.

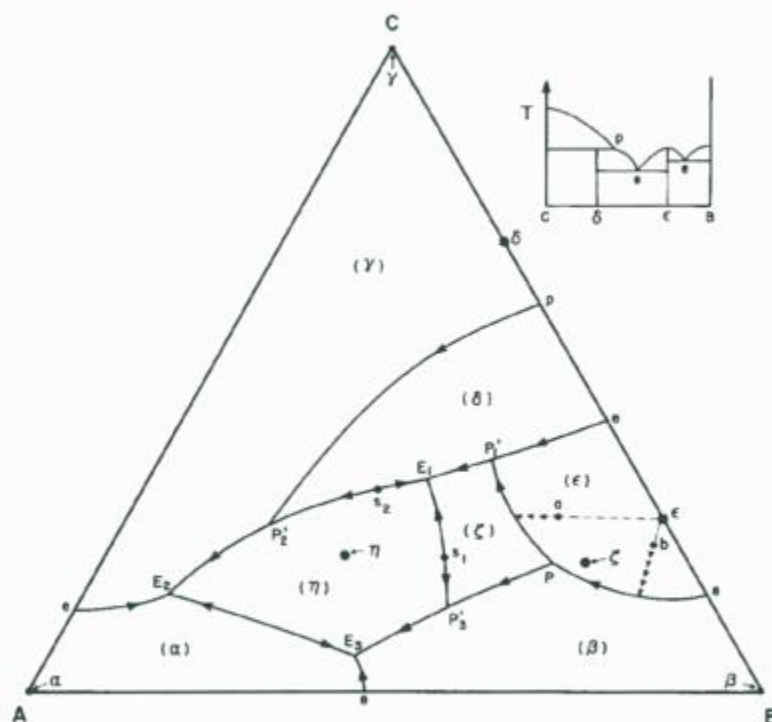


Fig. 8.4 Proyección *liquidus* de un sistema A-B-C. Los subsistemas binarios A-B y C-A son sistemas eutécticos simples. El diagrama de fases B-C se muestra a un lado. Las flechas indican en los valles *liquidus* el sentido del descenso de la temperatura.

En la proyección *liquidus*, para saber con qué sólidos coexiste el líquido en un dado valle *liquidus*, basta con ver los campos primarios que delimita (en la Fig. 8.4 el valle *liquidus* entre los puntos e y E_2 coexiste el líquido con montos infinitesimales de α y γ). Se llama **campo primario** de una fase dada al rango de composiciones del sistema ternario donde esa fase es la primera en solidificar o cristalizar a partir del líquido. La fase que solidifica inicialmente en cada campo primario se llama **fase primaria**, y es la que rotula al campo correspondiente. Los campos primarios están delimitados por uno o varios valles *liquidus* y, frecuentemente, por uno o dos de los sistemas binarios que forman los lados del triángulo de Gibbs. En muchos sistemas ternarios, los únicos campos primarios existentes son los correspondientes a los compuestos binarios. Cuando un sistema ternario presenta compuestos ternarios, el campo primario respectivo no se halla bordeado por sistemas binarios.

A fin de ilustrar los conceptos antes vertidos y de mostrar algunas de las características que exhiben las proyecciones *liquidus* analicemos la Fig. 8.4. Los binarios A-B y A-C son simples sistemas eutécticos. El binario B-C presenta una fase binaria congruente ϵ y una fase binaria incongruente δ . El sistema ternario tiene dos compuestos ternarios η y ζ . Todos los compuestos, así como los metales puros A, B y C, no presentan solubilidad sólida. Los campos primarios son

denotados entre paréntesis. Como las composiciones de las fases α , β , γ , ϵ y η se ubican sobre su propio campo primario tienen un punto de fusión congruente. En cambio, si la composición de una fase yace en el campo primario de otra fase, tiene un punto de fusión incongruente (fases δ y ζ). Los puntos **e** y **p** denotan la composición del líquido en reacciones eutécticas y peritécticas binarias, respectivamente. Los puntos **E**, **P'** y **P** denotan la composición del líquido en reacciones eutécticas ternarias, de transición (o pseudo-peritécticas) y peritécticas ternarias, respectivamente. Los puntos **s₁** y **s₂** denotan puntos de ensilladura o reacciones eutécticas pseudo-binarias (**s₁**: $L \rightarrow \eta + \zeta$ y **s₂**: $L \rightarrow \eta + \delta$). El punto de ensilladura es un punto de temperatura máxima del valle de liquidus al que pertenece.

8.5 La regla de la palanca en los campos bifásicos y trifásicos

La región de dos fases o campo bifásico de un sistema ternario está compuesta por una familia de segmentos horizontales llamados líneas de compatibilidad (en inglés: tie-lines) que conectan puntos sobre la superficie *liquidus* con puntos sobre la superficie *solidus* (en el caso del campo bifásico $\alpha + L$), o que conectan puntos de dos superficies *solvus* (en el caso del campo bifásico $\alpha + \beta$). Los extremos de cada uno de estos segmentos representan la composición en equilibrio de las fases α y L (o de α y β) a una dada temperatura. Las líneas de compatibilidad nunca se intersectan entre sí, es decir por cada punto interior de un campo bifásico debe pasar una y sólo una línea de compatibilidad. Tan sólo pueden converger hacia un punto cuando éste representa una fase estequiométrica.

Si se desea establecer las composiciones de las fases que coexisten para una aleación cuya composición se encuentra en el interior de un campo bifásico, se debe, en primer lugar, determinar la línea de compatibilidad que pase por el punto que representa dicha composición. Luego, el porcentaje de cada fase se determina mediante la aplicación de la regla de la palanca sobre la línea de compatibilidad, de idéntica manera que para sistemas binarios. La determinación completa de las líneas de compatibilidad es una ardua tarea experimental. Es por ello que únicamente han sido establecidas en un número muy limitado de sistemas ternarios sencillos. De aquí la importancia de la modelización termodinámica de diagramas de equilibrio, complementada con algunas mediciones.

Los campos trifásicos en el modelo espacial son volúmenes delimitados por tres superficies y tres curvas formadas por la intersección de esas superficies. Las secciones isotérmicas de los campos trifásicos son triángulos denominados **triángulos de compatibilidad** (en inglés: tie-triangles), como se muestra en la Fig. 8.5.

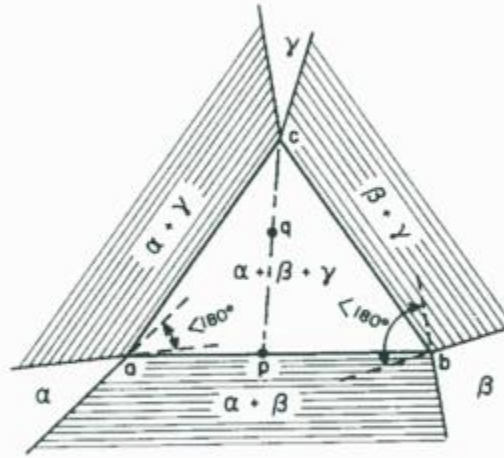


Fig. 8.5 Triángulo de compatibilidad en una sección isotérmica donde se ilustra la regla de la palanca para campos trifásicos.

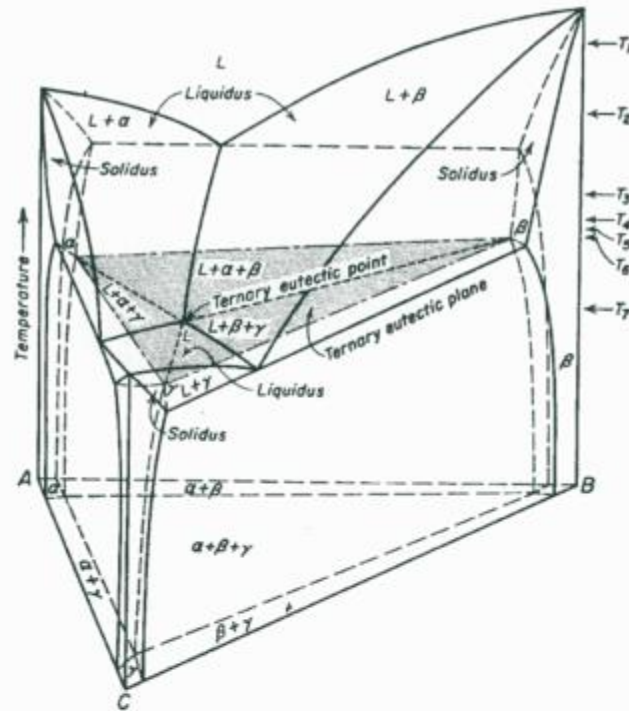


Fig. 8.6 Modelo espacial de un sistema que posee una reacción eutéctica ternaria $L \rightarrow \alpha + \beta + \gamma$.

Los lados de tales triángulos son líneas de compatibilidad, y los vértices (puntos **a**, **b** y **c**) representan la composición de las tres fases coexistentes (fases α , β y γ). En la Fig. 8.5 también se muestran las líneas de compatibilidad en los campos bifásicos vecinos: $\alpha+\beta$, $\beta+\gamma$ y $\alpha+\gamma$. En el modelo espacial los campos trifásicos pueden considerarse como formados por el apilamiento de los triángulos de compatibilidad. Visto de este modo, las posiciones a diferentes temperaturas de las tres líneas de compatibilidad que forman el triángulo originan las tres superficies que delimitan un campo trifásico. Y las tres curvas que también bordean al campo trifásico son formadas por los sitios que ocupan a diversas temperaturas los vértices del triángulo.

El porcentaje de cada una de las tres fases de un punto interior de un campo trifásico se puede calcular mediante la aplicación de la regla de la palanca al triángulo de compatibilidad que contiene al punto en cuestión. Como ejemplo realicemos dicho cálculo para la aleación de composición **q** (Fig. 8.5) ubicada en el interior del campo trifásico $\alpha+\beta+\gamma$. En primer instancia se traza una recta que une el vértice **c** (composición de la fase γ) con la composición promedio de la aleación **q** y se determina el punto auxiliar **p** sobre el segmento **ab**. Luego, el porcentaje de la fase γ en la aleación **q** es: $\% \gamma = (qp/cp) \times 100$. Para establecer los porcentajes de las fases α y β se procede de manera similar, es decir se unen los vértices **a** y **b** con el punto **q**, y se determinan los respectivos puntos sobre los lados opuestos **bc** y **ac**.

8.6 La regla de Alkemade-Roozeboom

Una regla muy útil para determinar el sentido del descenso de la temperatura en los valles de liquidus de los sistemas ternarios es la regla de Alkemade-Roozeboom. Esta regla fue establecida originalmente por Alkemade en 1893 [93Alk] y por Bakhuis Roozeboom en 1900 [00Roo]. La **regla de Alkemade-Roozeboom** establece que: al disminuir la temperatura, la composición de una fase líquida en equilibrio con dos fases sólidas siempre se aleja de la recta que une las composiciones de las fases sólidas. Si la composición del líquido yace exactamente sobre la recta que une las composiciones de los sólidos, ese punto de equilibrio trifásico es un máximo de temperatura. La recta que conecta las composiciones de dos fases sólidas cuyos campos primarios poseen un valle *liquidus* común suele denominarse **línea de Alkemade**. En sistemas ternarios que presentan fases estequiométricas o con muy poca solubilidad sólida la regla de Alkemade-Roozeboom se puede aplicar fácilmente. Es especialmente útil para determinar en las proyecciones *liquidus* los **puntos de ensilladura** (reacciones eutécticas pseudo-binarias). Por ejemplo, en la Fig. 8.4, la regla de Alkemade-Roozeboom se ha aplicado para determinar los máximos **s₁** (intersección

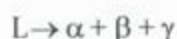
del valle *liquidus* η - ζ (línea E_1P_3') con la recta que une las composiciones de las fases ternarias η y ζ , y s_2 (intersección del valle *liquidus* η - δ (línea E_1P_2') con la recta que une las composiciones de la fase ternaria η y la fase binaria δ).

8.7 Reacciones invariantes

Una aleación de un sistema ternario puede presentar en su proceso de solidificación diferentes tipos de reacciones. Naturalmente, la cantidad de fases que posee el sistema ternario en cuestión limita la variedad y tipo de reacciones posibles. Por ejemplo, en sistemas ternarios que sólo contienen dos fases (una fase líquida y una fase sólida α), el único tipo de reacción invariante posible es la reacción congruente $L \rightarrow \alpha$ ¹. Muchos textos clásicos [56Rhi, 82Wes] clasifican a los sistemas ternarios según el número de fases que presentan y especifican los tipos de reacciones que se pueden dar en cada caso. El sistema Cu-Sn-Zn, es un sistema de más de cuatro fases y los tipos de reacciones que puede presentar es bastante amplia. A continuación, sólo se describirá algunas de las posibles reacciones invariantes de este sistema, las que serán útiles para la comprensión del presente trabajo.

La reacción eutéctica ternaria ($L \rightarrow \alpha + \beta + \gamma$)

Una reacción invariante de cuatro fases es la llamada **reacción eutéctica ternaria**²:



Esta reacción ocurre por descomposición isotérmica del líquido L en tres fases sólidas α , β y γ . En la Fig.8.6 se representa en el modelo espacial este tipo de reacción. Como se puede observar los tres subsistemas binarios son del tipo eutéctico y desde los puntos eutécticos binarios parten los valles de *liquidus* (α - β , β - γ y α - γ) que se encuentran en el punto eutéctico ternario. Esto determina que en la proyección *liquidus* este tipo de reacción se represente mediante tres flechas que convergen en un punto (Fig. 8.7). La coexistencia de las cuatro fases en equilibrio está representada por un triángulo horizontal a la temperatura invariante de la reacción, cuyos vértices determinan las composiciones de las fases sólidas en equilibrio, en tanto que la composición del líquido es un punto interior de dicho triángulo. Cualquier aleación cuya composición intersecte a este triángulo durante el enfriamiento o calentamiento sufrirá este tipo de reacción.

¹ Se define una reacción congruente a aquella en la cual una fase se transforma en otra sin cambio de composición.

² Otra denominación es **reacción tetrafásica de clase I** (cap. 14 de [56Rhi]).

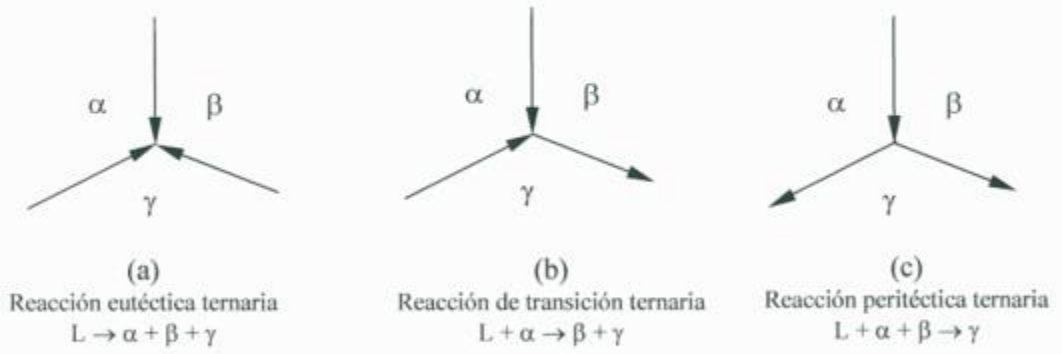


Fig. 8.7 Representación de reacciones invariantes de cuatro fases en la proyección de liquidus.

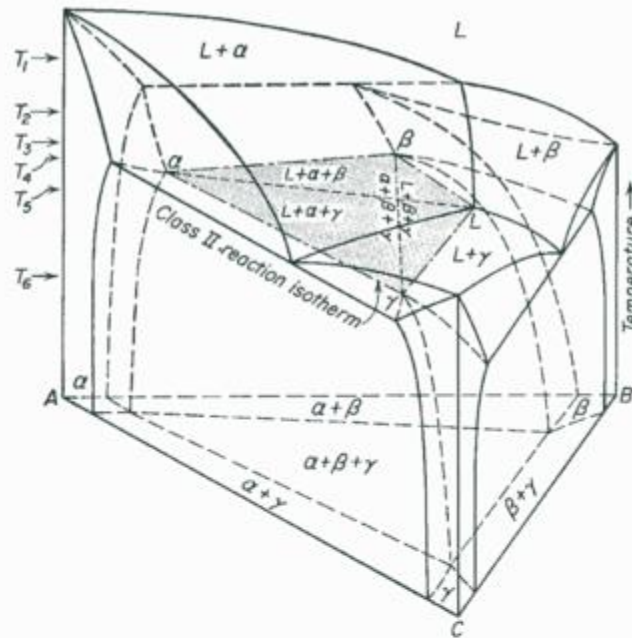
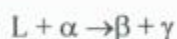


Fig. 8.8 Modelo espacial de un sistema que posee una reacción casi-peritética ternaria
 $L + \alpha \rightarrow \beta + \gamma$.

La reacción de casi-peritética ternaria ($L + \alpha \rightarrow \beta + \gamma$)

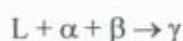
Otra reacción invariante de cuatro fases, es la **reacción de casi-peritética**³, que no tiene equivalente en sistemas binarios:



Esta reacción puede ser considerada de naturaleza intermedia entre la reacción eutéctica ternaria y la peritética ternaria. Durante la reacción de transición, dos fases interactúan para dar lugar a otras dos nuevas fases. Este tipo de reacción es representada en el espacio en la Fig. 8.8, la cual muestra el modelo espacial delimitado por dos sistemas binarios eutécticos y un sistema binario peritético. Desde el punto peritético binario ($L + \alpha \rightarrow \beta$) y el punto eutéctico binario ($L \rightarrow \alpha + \gamma$) parten sendos valles *liquidus* α - β y α - γ que se intersectan en el punto de la reacción de transición. Desde este punto sale el valle *liquidus* β - γ hacia temperaturas más bajas. Lógicamente, en la proyección *liquidus* la reacción de transición se representa con dos de las flechas que convergen y otra que diverge de un punto (Fig. 8.7). La coexistencia de las cuatro fases en equilibrio es un trapecioide horizontal a la temperatura invariante de la reacción, cuyos vértices determinan las composiciones de las cuatro fases en equilibrio. Toda aleación cuya composición intersecte a este trapecioide durante el enfriamiento o calentamiento sufrirá este tipo de reacción. Únicamente la composición que corresponde a la intersección de las dos diagonales del trapecioide estará compuesta por L y α por encima de la temperatura invariante y por β y γ justo debajo de esta temperatura (Fig. 8.8). Si la composición de la aleación se ubica dentro del triángulo α - β - γ , se consumirá totalmente el líquido durante la reacción a la temperatura invariante, en tanto subsistirá algo de la fase sólida α . En cambio, si la composición de la aleación se ubica en el triángulo β - γ -L, se extinguirá completamente la fase α y subsistirá algo de líquido al enfriar la aleación por debajo de la temperatura invariante.

La reacción peritética ternaria ($L + \alpha + \beta \rightarrow \gamma$)

Por último, otra reacción invariante de cuatro fases, es la **reacción peritética ternaria**⁴ es:



En esta reacción, tres fases, una de ellas el líquido (L, α y β) interactúan para originar una nueva fase sólida (γ). La representación de este tipo de reacción en el espacio se muestra en la Fig. 8.9, en

³ Existen otras denominaciones para esta reacción: **reacción tetrafásica de clase II** (cap. 15 de [56Rhi]), **reacción cruzada**, **reacción peritética de primer grado**, **reacción peritética ternaria**.

⁴ Existen otras denominaciones: **reacción de formación**, **reacción tetrafásica de clase III** (cap. 16 de [56Rhi]).

la cual el modelo espacial se halla por dos sistemas binarios peritéticos y un sistema binario eutéctico. Desde el punto eutéctico binario ($L + \alpha \rightarrow \beta$) parte el valle *liquidus* α - β que finaliza al llegar al punto de la reacción peritética. Desde ese punto parten los valles *liquidus* α - γ y β - γ hacia temperaturas más bajas. Esta situación es reflejada en la proyección *liquidus* mediante una flecha entrante a un punto y dos flechas salientes (Fig. 8.7). La coexistencia de las cuatro fases en equilibrio a la temperatura invariante de la reacción es un triángulo horizontal, cuyos vértices determinan las composiciones de las fases en equilibrio a temperaturas ligeramente superiores a la temperatura de la reacción (L , α y β); mientras que la composición de la nueva fase (γ) es un punto interior de dicho triángulo. Toda aleación cuya composición intersecte a este triángulo durante el enfriamiento o calentamiento sufrirá este tipo de reacción (Fig. 8.9).

Reacciones pseudo-binarias

Algunas fases intermedias, tanto binarias como ternarias, son estables hasta su temperatura de fusión. De estas fases se dice que presentan puntos de fusión congruentes, pues durante la transformación sólido-líquido una fase se convierte totalmente en otra sin alteración de la composición. La presencia de una fase intermedia con punto de fusión congruente en un sistema ternario en ocasiones origina la formación de una sección vertical **pseudo-binaria** o **cuasi-binaria**, con algún componente puro o con otra fase intermedia congruente. Esta situación se representa en la Fig. 8.10, donde se observa que la fase intermedia binaria δ forma una sección pseudo-binaria con el componente C. En la sección pseudo-binaria (Fig. 8.11) todas las líneas de compatibilidad yacen en el plano de dicha sección y el equilibrio de tres fases es representado por una línea horizontal. El diagrama ternario se divide en dos partes independientes por la presencia de la sección pseudo-binaria, cada una de esas partes contiene una reacción eutéctica ternaria ($L \rightarrow \alpha + \gamma + \delta$ y $L \rightarrow \beta + \gamma + \delta$). La aplicación de la regla de Alkemade-Roozeboom al valle *liquidus* γ - δ (el cual conecta los dos puntos eutécticos ternarios) determina que aproximadamente en la intersección de dicho valle con la isopleta C δ debe existir un máximo de temperatura. Este máximo a lo largo del valle *liquidus* γ - δ es, además, un mínimo a lo largo de la isopleta C δ , razón por lo cual esta singularidad recibe el nombre de **punto de ensilladura** y corresponde a la **reacción eutéctica pseudo-binaria**: $L \rightarrow \gamma + \delta$.

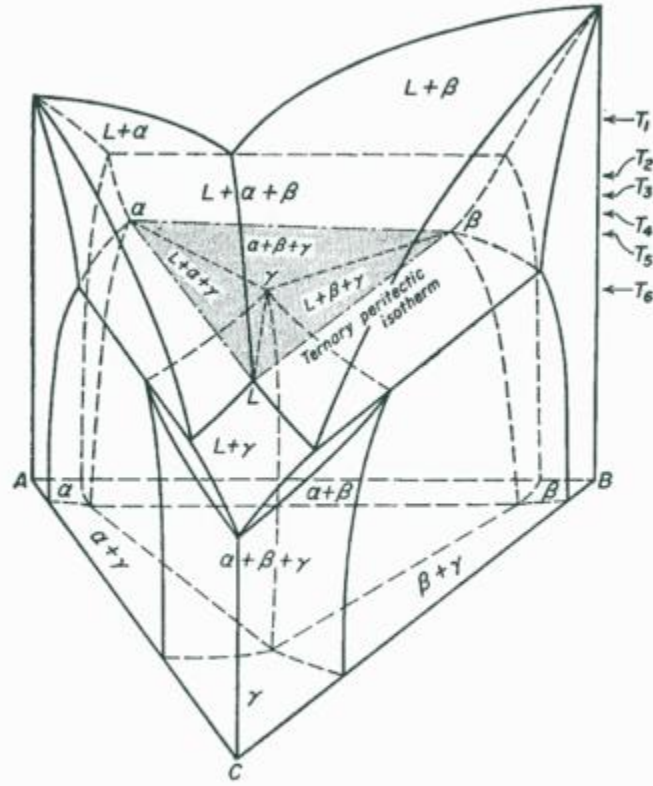


Fig. 8.9 Modelo espacial de un sistema que posee una reacción peritética ternaria
 $L + \alpha + \beta \rightarrow \gamma$.

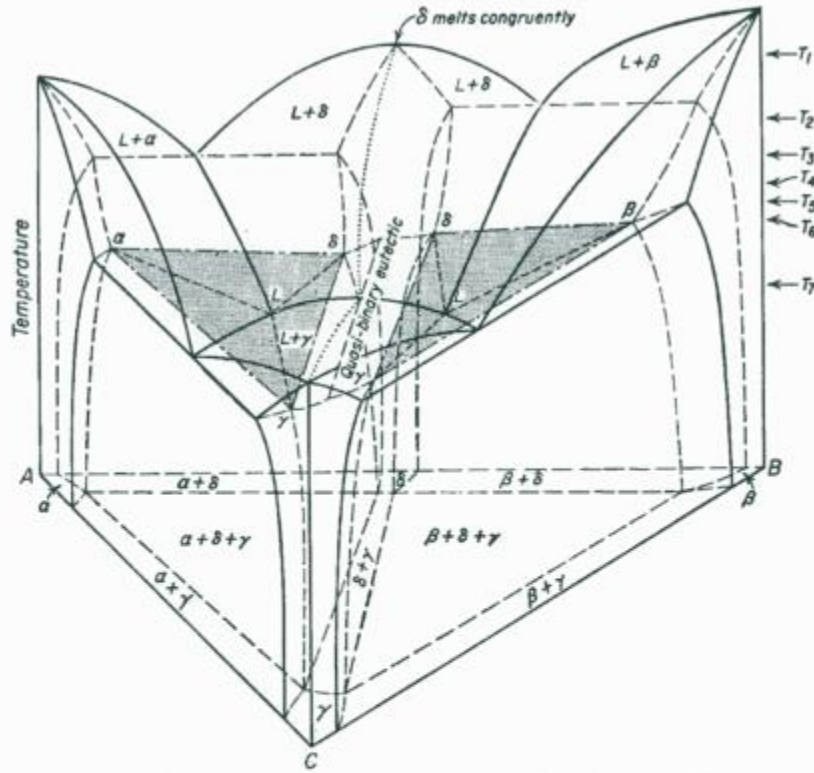


Fig. 8.10 Modelo espacial de un sistema que posee una fase intermedia con punto de fusión congruente y que exhibe una reacción pseudo-binaria y dos eutécticos ternarios.

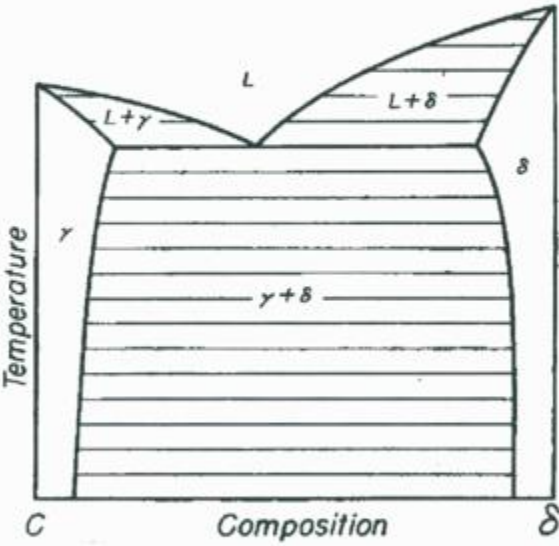


Fig. 8.11 Sección pseudo-binaria de la Fig.8.10. Las líneas de compatibilidad están en el plano de la sección.

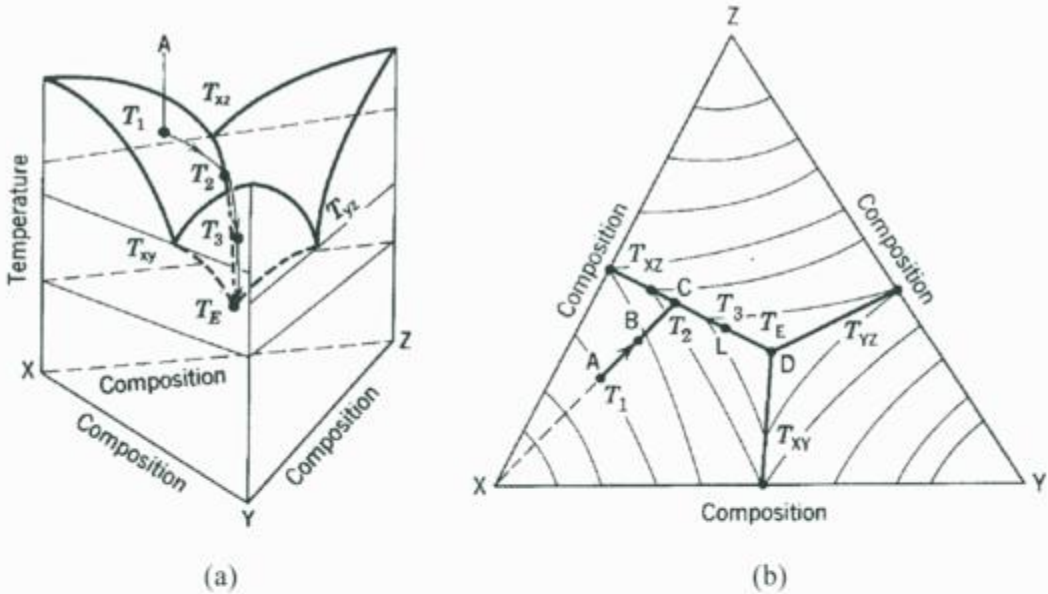


Fig. 8.12 Camino de solidificación de una aleación ternaria. En la figura (a) se muestra el camino de solidificación de una aleación A en el modelo espacial. En la figura (b) se exhibe el camino de solidificación de dicha aleación en la proyección *liquidus*

8.8 Caminos de solidificación

En el transcurso de la solidificación de una aleación ternaria, la composición del líquido cambia paulatinamente a medida que precipitan las diferentes fases sólidas en equilibrio con ese líquido. El cambio de composición del líquido está representado por una trayectoria en el modelo espacial que recibe el nombre de camino de solidificación. Dependiendo de la forma del diagrama ternario y de la composición inicial de la aleación, el líquido puede llegar a adquirir la composición de un punto invariante del sistema, previa a la completa extinción de ese líquido. Cada aleación describe su propio y único camino de solidificación el cual puede ser muy complejo. En la 8.12 se representa el camino de solidificación de una aleación de composición **A** en un diagrama ternario que posee una reacción eutéctica ternaria. La composición de la aleación **A** se ubica en el campo primario de **X** y el proceso de solidificación de esta fase se inicia a la temperatura *liquidus* T_1 . Durante el enfriamiento de la aleación hasta la temperatura T_2 , la composición del líquido se desplaza sobre la superficie *liquidus* alejándose del vértice **X** hasta alcanzar la composición del punto **C** que corresponde a la intersección de la recta **XA** con el valle *liquidus* **X-Z**. Entre T_1 y T_2 se aplica la regla de la palanca para los campos bifásicos. A partir del punto **C** la composición del líquido se desplaza a lo largo del valle *liquidus* hasta el punto eutéctico ternario de composición **D** y temperatura T_E , en tanto precipitan simultáneamente las fases **X** y **Z**. Entre T_2 y T_E se aplica la regla de la palanca para los campos trifásicos. Al llegar el líquido al punto **D** se produce la reacción eutéctica ternaria $L \rightarrow X+Y+Z$ en forma isotérmica, completándose la solidificación de la aleación **A**. El camino de solidificación de la aleación **A** puede resumirse de la siguiente manera:



La microestructura estará compuesta de fase primaria **X**, eutéctico binario **X + Z** y eutéctico ternario **X + Z + Y**.

Mediante el análisis de la cantidad y variedad de las fases que se forman durante una lenta solidificación se puede llegar a reconstruir el camino de solidificación seguido por una dada aleación. Esta tarea implica determinar las fases de cristalización primaria, las fases de cristalización secundaria, las fases de cristalización terciaria, etc. La fase de cristalización primaria (**X** en Fig. 8.12) es la primera en nuclear y crecer a partir del líquido durante el proceso de solidificación. La fase o fases de cristalización secundaria (**X + Z** del eutéctico binario en Fig. 8.12) son aquellas que se forman luego de la fase primaria durante el enfriamiento y en la microestructura suelen aparecer en contacto con la fase primaria. Las fases de cristalización terciaria (**X + Z + Y** del eutéctico ternario en Fig. 8.12) se forman en tercera instancia durante la solidificación. Además, la determinación experimental de la composición del último líquido que solidifica bajo condiciones de

equilibrio sirve para establecer la composición y el tipo de reacción invariante en un diagrama ternario. Por medio del método descrito anteriormente es posible establecer los más probables contornos de los campos primarios en la región de una reacción invariante así como identificar las principales fases primarias involucradas en dicha reacción. La hipótesis anteriores son en las que se basa la presente tesis.

9. Bibliografía:

- [93Alk] Van Ryn van Alkemade A.C., *Z. Phys. Chem.* **11**, 289 (1893).
- [00Roo] Roozeboom H.W.B., *Eisen und Stahl von Standpunkte der Phasenlehre*, *Z. Physikal. Chem.* **34**, 437-487 (1900).
- [30Bau] Bauer O., Hansen M., *Z. Metallkd.* **22**, 405-411 (1930). Citado en la referencia [98Jan].
- [32Yam] Yamaguchi K., Nakamura I., Rikagaku Kenkyusho-Iho **11**, 1330-1352 (1932). Citado en la referencia [98Jan].
- [56Rhi] Rhines F.N., *Phase Diagrams in Metallurgy*, McGraw-Hill, Nueva York (1956).
- [63Hul] Hultgren R., Orr R.L., Anderson P.D., Kelley K.K., *Selected Values of Thermodynamic Properties of Metals and Alloys*, Sn: 260-267, Zn: 318-32, ASM, Metals Park, OH, (1963).
- [64Kub] Kubaschewski O., Chart T.G., *Calculation of metallurgical equilibrium diagrams from thermochemical data*, *J. Inst. Met.* **93**, 329-338 (1964-1965).
- [71Cha] Chang Y.A., Wilhelm G.C., Lathrop M., Gyuk I., *Thermodynamic activity of Zinc in dilute Zin-Tin alloys by torsion-effusion method*, *Acta Metall.* **19**, 795-805 (1971).
- [73Hul] Hultgren R., Desai P.R., Hawkins D.T., Gleiser M., Kelley K.K., *Selected Values of Binary of Alloys*, ASM, Metals Park, OH, 1333-1336 (1963).
- [81Vnu] Vnuk F., Ainsley M.H., *The solid solubility of silver, gold and zinc in metallic tin*, *JOM*, **16**, 1171-1176 (1981).
- [82Wes] West D.R.F., *Ternary Equilibrium Diagrams*, 2ª ed., Chapman & Hall, Londres (1982).
- [85Mos] Moser Z., Dutkiewicz J., Gasior W., Salawa J., *The Sn-Zn (Tin-Zinc) system*, *Bull. Alloys Phase Diagrams* **6**, 330-334 (1985).
- [85Sun] Sundman B., Jansson B., Andersson J.-O., *The ThermoCalc Databank System*, *CALPHAD* **9**, 153-190 (1985).
- [87Cha] Chaogui Z., Zhili W., Feng P., Liangchun Y., Yupu Y., *An investigation on liquidus of Sn-rich corner of Cu-Zn-Sn system*, *Acta Physico-Chimica Sinica* **3**, 435-439 (1987).
- [87Tak] Takahashi T., Kato M., Minamino Y., Yamane T., *Interdiffusion in α solid solutions of the Cu-Zn-Sn system*, *J. Mater. Sci.* **22**, 3184-3202 (1987).
- [90Sau] Saunders N., Miodownik A.P., *The Cu-Sn (Copper-Tin) System*, *Bull. Alloys Phase Diagrams* **11**, 278-287 (1990).
- [91Fri] Fries S., Lukas H.L., *Cost 507 New Light Alloys*, Leuven Proceeding, Ed. G. Effenberg, vol. 2, 288-289 (1991).
- [92ASM] ASM Handbook, Vol. 3: *Alloys Phase Diagrams*, H. Backer ed., ASM International, Materials Park, Ohio (1992)
- [92Kur] Kurz W., Fisher D.J., *Fundamentals of Solidification*, Trans. Tech. Publications, Aedermannsdorf, Suiza, 93-115 (1992)

- [93Kow] Kowalski M., Spencer P.J., *Thermodynamic reevaluation of the Cu-Zn system*, J. Phase Equilibria **14**, 432-438 (1993).
- [93McC] McCormack M., Jin S., *Progress in the design of new Lead-free solder alloys*, JOM, July, 36-40 (1993).
- [93Sri] Srivastawa M., Sharma R.C., *Thermodynamic analysis and phase equilibria calculations of Pb-Sn, Sn-Zn and Pb-Sn-Zn systems*, J. Phase Equilibria **14**, 700-709 (1993).
- [94Mio] Miodownik A.P., *Cu-Zn (Copper-Zinc), Phase Diagrams of Binary Copper Alloys*, Materials Park, Ohio, 487-496, (1994).
- [95Gla] Glazer J., *Metallurgy of low-temperature Pb-free solders for electronic assembly*, Intern. Materials Reviews **40**, 65-93 (1995).
- [96Bil] Biloni H., Boettinger W.J., *Solidification*, en *Physical Metallurgy*, editado por R.W. Cahn y P. Haasen, 4ª ed., North-Holland, Amsterdam, 669-842 (1996).
- [96Kar] Karlhuber S., Peng M., Mikula A., *Thermodynamic properties of ternary liquid zinc-alloys*, J. Non-Cryst. Solids **205-207**, 421-424 (1996).
- [96Plu] Plumbridge J., *Solders in electronics*, J. Mater. Sci. **31**, 2501-2514 (1996).
- [96Shi] Shim J.-H., Oh C.-S., Lee B.-J., Lee D.N., *Thermodynamic Assessment of the Cu-Sn System*, Z. Metallkd. **87**, 205-212 (1996).
- [97Kat] Kattner U.R., *The Thermodynamic Modeling of Multicomponent Phase Equilibria*, JOM **49** [12], 14-19 (1997).
- [97Lee] Lee B.-J., Hwang N.M., Lee H.M., *Prediction of interface reaction products between Cu and various solder alloys by thermodynamic calculation*, Acta Mater. **45**, 1867-1874 (1997).
- [97Pen] Peng. M., Mikula A., *Thermodynamic properties of ternary liquid Cu-Sn-Zn alloys*, J. Alloys Comp. **247**, 185-189 (1997).
- [98Jan] Jantzen T., Spencer P.J., *Thermodynamic assessments of the Cu-Pb-Zn and Cu-Sn-Zn systems*, Calphad J. **22**, 417-434 (1998).
- [98Lee] Lee, H.M., Yoon, S.W., Lee, B.-J., *Thermodynamic prediction of interface phases at Cu/solders joints*, J. Electron. Mater. **27**, 1161-1166 (1998).
- [98Nak] Nakamura Y., Sakakibara Y., Watanabe Y., Amamoto Y., *Microstructure of solder joints with electronic components in lead-free solders*, Soldering & Surface Mount Technology **10/1**, 10-12 (1998).
- [98Nim] Ninomiya R., Matsunaga J., United States Patent, N° 5718868, February 17 (1998).
- [98Sug] Suganuma K., Niihara K., Shoutoku T., Nakamura Y., *Wetting and interface microstructure between Sn-Zn binary alloys and Cu*, J. Mater. Res. **13**, 2859-2865 (1998).
- [00Sug] Suganuma K., Murata T., Noguchi H., Toyoda Y., *Heat resistance of Sn-9Zn solder/Cu interface with or without coating*, J. Mater. Res. **15**, 884-891 (2000).