

CINETICA NO ISOTERMAL DEL PROCESO DE PRECIPITACION EN UNA ALEACION DE Cu-2.5 Ni- 0.7 Si

E. Donoso⁽¹⁾ y N. Toncio⁽²⁾

⁽¹⁾Universidad de Chile, Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas, Departamento de Ciencia de los Materiales, Av. Tupper 2069, Santiago-Chile.

⁽²⁾Universidad Tecnológica Metropolitana, Departamento de Química, Alumno Tesista de la Escuela de Química, José P. Alessandri 1242, Ñuñoa-Chile.

e-mail (autor de contacto): edonos@ing.uchile.cl

RESUMEN

Mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC) se estudió el proceso de precipitación en una aleación de Cu-2.5 Ni-0.7 Si (% en peso). Las curvas calorimétricas, en el rango de temperatura analizado, muestran la presencia de una reacción exotérmica asociada a la precipitación de partículas de Ni₂Si. Por otra parte, se puede observar que los calores de reacción (ΔH) presentan un valor máximo a velocidades de calentamiento lineal intermedias. Los parámetros cinéticos (n y A) se calcularon a partir de la ecuación usual de Johnson-Mehl-Avrami (JMA), utilizada para reacciones heterogéneas. El valor del exponente n , cercano a 1, permite inferir que la precipitación ocurre por un proceso de nucleación y crecimiento a partir de una solución sólida, controlado por difusión. La energía de activación, calculada por el método de Kissinger modificado ($= 108 \text{ kJ mol}^{-1}$), resultó más baja que aquellas correspondientes a la difusión de níquel y de silicio en cobre, hecho que puede atribuirse a la contribución de las vacancias introducidas por el temple. Además, medidas de microdureza Vickers, después de someter al material a diferentes tratamientos de recocido, corroboraron la presencia de estos precipitados en la matriz de cobre.

Tópico: Tópico 2: Materiales Metálicos

Palabras clave: Cobre, Cu-Ni-Si, precipitación, microcalorimetría.

1. INTRODUCCIÓN

El desarrollo de aleaciones ternarias de alta resistencia está siendo motivo de variados estudios desde mediados de la década pasada. En la mayor parte de ellas se fundamenta su resistencia mecánica en la formación de precipitados binarios y/o ternarios de extrema fineza resistentes a ser cortados por las dislocaciones, confiriéndole al material un elevado límite de fluencia. Existe poca literatura respecto a investigaciones sobre los mecanismos de endurecimiento en las aleaciones de Cu-Ni-Si. Se ha encontrado que aleaciones de Cu-Ni-Si con composiciones de Cu-2 a 3% Ni-0.4 a 1% Si (% en peso) exhiben un importante efecto de endurecimiento por envejecimiento [1-5]. En general, se establece que el proceso estructural observado durante el envejecimiento en estas aleaciones ocurre de acuerdo a la siguiente secuencia: i) estructura modulada como resultado de una descomposición espinodal, ii) precipitados de (Cu,Ni)₃Si con estructura ordenada del tipo DO₂₂ que nuclean a partir de la estructura modulada, y iii) fase δ -Ni₂Si, esta última responsable del endurecimiento por precipitación de la matriz de cobre [1-3]. Algunos autores [1, 2] encuentran partículas ortorrómbicas de δ -Ni₂Si en aleaciones de Cu-Ni-Si, después de envejecer entre 673 y 723 K durante 72 y 100 h, sin embargo Zhao et al. [3] encuentra en estas aleaciones, partículas de δ -Ni₂Si y (Cu,Ni)₃Si después de envejecer a 723 K durante 4 h. Por lo tanto, el principal objetivo del presente trabajo es evaluar el proceso de precipitación de la(s) fase(s) responsables del endurecimiento de la matriz de cobre, a partir de soluciones sólidas de Cu-Ni-Si, utilizando calorimetría diferencial de barrido (DSC) y microdureza Vickers.

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

La aleación utilizada se preparó en un horno de inducción en atmósfera inerte (Ar), a partir de cobre electrolítico (99,95 % de pureza), níquel y silicio de alta pureza. El lingote se recoció a 1073 K durante 24 h a fin de homogenizarlo y se enfrió en el horno hasta la temperatura ambiente. Después de un análisis químico se encontró que la aleación contenía Cu-2,5 % wt. Ni-0,7 % wt. Si. Posteriormente, el material se laminó en frío hasta 3 mm de espesor con recocidos intermedios de 1 h a 1073 K. Después del último recocido, el material se templó en agua. El análisis microcalorimétrico de las muestras se realizó en un analizador térmico TA Instruments Q10, con velocidades de calentamiento lineal (β) de 0.083, 0.167, 0.333, 0.50 y 0.667 Ks⁻¹, desde temperatura ambiente hasta 923 K. Se usaron discos de 6mm de diámetro y 3 mm de espesor. A fin de aumentar la precisión de las medidas, se utilizó como referencia un disco de cobre de alta pureza recocido durante un largo período. Para minimizar la oxidación de las muestras, se hizo pasar argón por el calorímetro (10⁻⁴ m³ min⁻¹). Luego del primer ensayo calorimétrico, cada espécimen fue mantenido a 923 K durante 5 minutos y enfriado libremente en el calorímetro durante 3 h, observándose curvas de enfriamiento muy similares entre sí y de forma cercana a una exponencial. Cuando la temperatura ambiente fue alcanzada, se efectuó un segundo ensayo a la misma velocidad de calentamiento previamente utilizada para cada espécimen. Las curvas calorimétricas presentadas en este trabajo fueron obtenidas substrayendo la línea base del primer ensayo. Esta línea base, representa la capacidad calórica de la aleación en función de la temperatura en las condiciones térmicas existentes, y su valor estuvo de acuerdo con la regla de Kopp-Neumann. Posteriormente, las trazas resultantes fueron convertidas en curvas de capacidad calórica diferencial versus temperatura. La capacidad calórica remanente, es decir, la capacidad calórica diferencial ΔC_p , representa el calor asociado con las reacciones en estado sólido que ocurren durante el experimento DSC. Así, los picos observados en la curva ΔC_p vs. T pueden ser caracterizados por una entalpía de reacción ΔH asociada a cada evento particular. Las curvas calorimétricas presentadas en este trabajo son curvas corregidas por medio del método sugerido en la literatura [6, 7]. Las medidas de microdureza se efectuaron en un microdurómetro Duramin -1/-2 Struers de alta precisión a temperatura ambiente, usando una carga de 1,96 N durante 10 s sobre muestras planas sometidas a tratamientos de recocidos isotermales, previamente templadas.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La figura 1 muestra termogramas típicos para la aleación templada, en forma de capacidad calórica diferencial (ΔC_p) vs. temperatura, para diferentes velocidades de calentamiento lineal (β). Las curvas DSC muestran, en el rango de temperaturas barridas, un efecto exotérmico. De acuerdo a los antecedentes reportados en la literatura [1-3] el pico exotérmico podría atribuirse a la precipitación de la fase δ -Ni₂Si. Se puede observar que el calor asociado a cada una de las etapas es independiente de la velocidad de calentamiento. Por otra parte, el hecho de que las temperaturas de los picos de DSC se desplacen a temperaturas más altas al aumentar la velocidad de calentamiento pone de manifiesto el control cinético del proceso [8].

Las áreas bajo las curvas de ΔC_p vs. T corresponden a las entalpías de reacción ΔH . La absorción de entalpía asociada a las diferentes etapas se evaluó considerando el área bajo la curva ΔC_p vs. T entre la temperatura a la cual la curva cruza la línea base y la temperatura a la cual la energía es absorbida a una tasa constante desde la línea base. Los calores ΔH de las reacciones en función de la velocidad de calentamiento β se muestran en la figura 2.

El análisis cinético de las curvas calorimétricas mostradas en la figura 1, se ha realizado considerando que la fracción de reacción está dada por $d\alpha/dt = (1/S)(da_t/dt)$, donde α es la fracción reaccionada al tiempo t, a_t es el área bajo la curva al tiempo t y S es el área total de la curva. De la integración de la ecuación anterior se tiene que la fracción de reacción al tiempo t esta dado por $\alpha = a_t/S$. Las energías de activación de las diferentes reacciones, necesarias para realizar el análisis cinético, fueron evaluadas a partir de la ecuación de Kissinger modificado por Mittemeijer et al. [9]:

$$\ln\left(\frac{T_p^2}{\beta}\right) = \frac{E}{RT_p} + \ln\left(\frac{E}{RA}\right) \quad (1)$$

donde la energía de activación E y el factor pre-exponencial de Arrhenius A pueden ser evaluados a partir de la curva $\ln(T_p^2/\beta)$ versus $1/T_p$, en que T_p es la temperatura del pico, R la constante de los gases y β la velocidad de calentamiento lineal, cuya pendiente es igual a E/R e intersección igual a $\ln(E/RA)$. Esta curva se muestran en la figura 3 y los valores correspondientes a E y A resultaron ser iguales a 108 kJmol^{-1} y $1,4 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$, respectivamente. El valor de la energía de activación resultó más bajo que la energía de difusión de Ni en Cu ($=198 \text{ kJmol}^{-1}$), de Si en Cu ($=200 \text{ kJmol}^{-1}$) estimadas a partir de las correlaciones de Brown y Ashby [10], lo cual puede ser atribuido a la fuerte contribución de las vacancias introducidas por el temple.

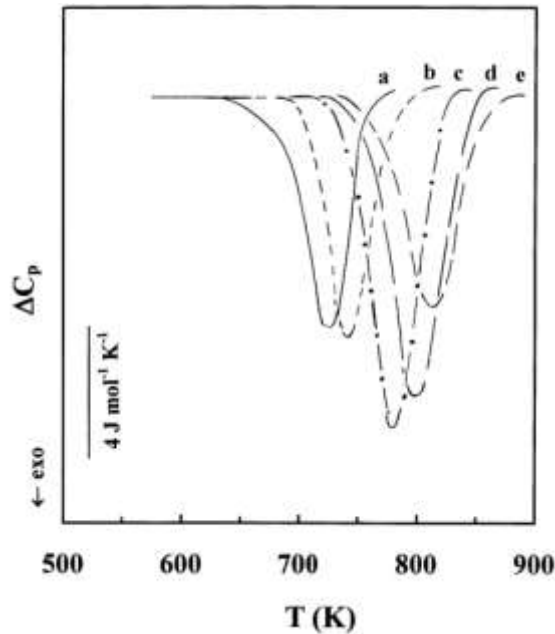


Figura 1. Curvas calorimétricas a las velocidades de calentamiento lineal β : a) 0.083 K s^{-1} , b) 0.167 K s^{-1} , c) 0.333 K s^{-1} , d) 0.50 K s^{-1} y d) 0.667 K s^{-1} .

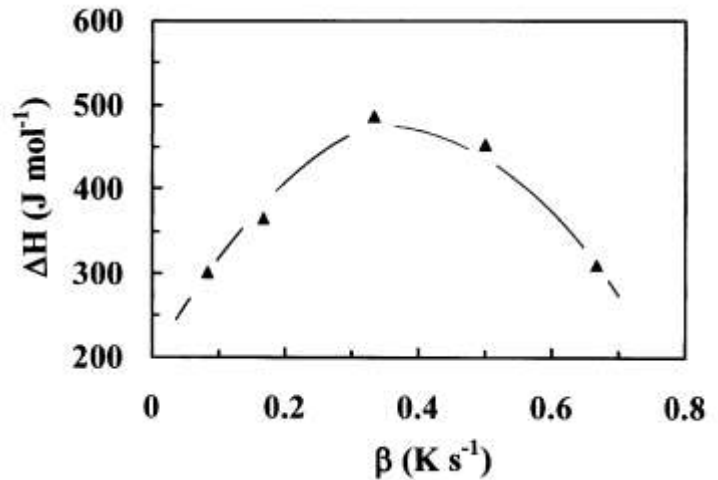


Figura 2. Calor de reacción en función de la velocidad de calentamiento lineal β .

Los parámetros cinéticos fueron evaluados a partir de la ecuación usual de Jonhson-Mehl-Avrami (JMA), utilizada para reacciones heterogéneas, bajo condiciones no isotermales:

$$\alpha = 1 - \exp\left[-(A\theta)^n\right] \quad (2)$$

donde $\theta (= T^2R/\beta E \exp[-E/RT])$ es el tiempo reducido [11]. El valor de n y de la constante A pueden ser evaluados a partir de gráficos $\ln\ln(1/(1-\alpha))$ versus $\ln(\theta)$, cuya pendiente es igual a n y la intersección igual a $n\ln A$. El valor de n promedio encontrado resultó ser igual a 1,22. El valor de n cercano a la unidad es indicativo de un proceso de nucleación y crecimiento a partir de una solución sólida, sin embargo valores de n cercanos a 1,5 son indicativos de procesos de crecimiento a partir de núcleos pre-existentes de tamaño no despreciable [12]. Por otra parte, hay que considerar que cierta precipitación puede ocurrir durante el temple, como sucede en las aleaciones de Cu-Ti.

Un análisis de los termogramas DSC indica a primera vista que la reacción exotérmica corresponde a la precipitación de la fase δ -Ni₂Si, lo cual puede ser respaldado por medidas de microdureza Vickers. Para ello, dos de las muestras, previamente templadas, fueron calentadas en el calorímetro a una velocidad de 0,083 Ks⁻¹ hasta las temperaturas de 723 y 785 K, respectivamente (aproximadamente 50 y 100 % de la reacción), para efectuar las medidas de microdureza a temperatura ambiente. En una tercera muestra se realizaron las medidas después del temple. Los valores de la microdureza, junto con la temperatura a la cual fue extraída cada muestra del calorímetro, se muestran en la figura 4. Cada punto de microdureza corresponde al promedio de diez mediciones. De estas medidas se puede observar claramente que la formación de la fase δ está asociada a un aumento de la dureza (desde 122 correspondiente al material templado a 180 HV matriz con precipitados), lo cual se espera de un sistema que contiene este tipo de partículas [1-3].

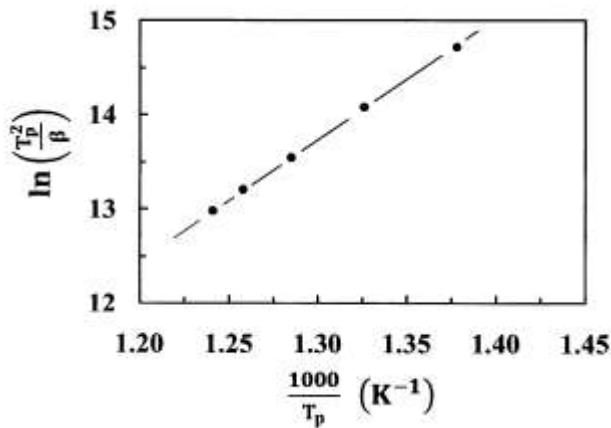


Figura 3. Gráfico de Kissinger modificado, utilizado para evaluar la energía de activación y el factor pre-exponencial.

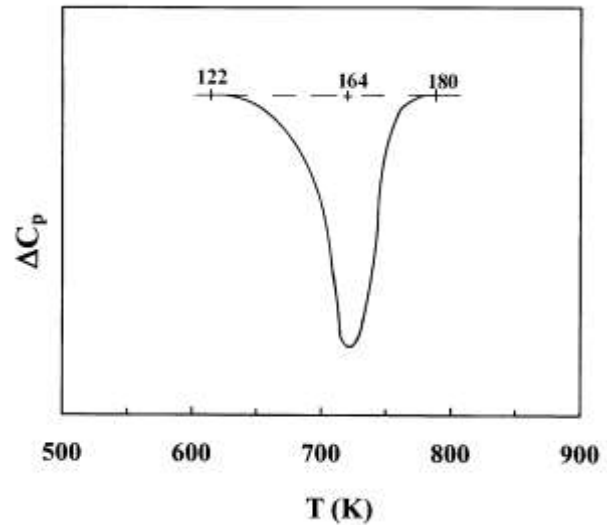


Figura 4. Curvas DSC en donde se indican los valores de microdureza a temperatura ambiente después de haber calentado las muestras a las temperaturas indicadas. $\beta = 0,083 \text{ Ks}^{-1}$.

4. CONCLUSIONES

Los resultados anteriores permiten concluir lo siguiente:

- La aleación en estudio, en el rango de temperaturas barridas, presenta solamente una reacción exotérmica atribuido a la formación de partículas de Ni₂Si.
- Mediante experiencias no isotérmicas se determinaron los parámetros entalpimétricos y cinéticos de la reacción de precipitación de la fase δ .
- Las medidas de microdureza Vickers, conjuntamente con el análisis energético y cinético permiten concluir que el pico exotérmico corresponde fundamentalmente a la formación de las partículas de Ni₂Si. Además, estas medidas permiten corroborar en endurecimiento de la matriz, debido a la presencia de dichas partículas.

AGRADECIMIENTOS

Los autores desean agradecer al Fondo Nacional de Desarrollo Científico y Tecnológico (FONDECYT), Proyecto N° 1090010, por el apoyo financiero, y al Departamento de Ciencia de los Materiales de la Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas, Universidad de Chile por las facilidades otorgadas para desarrollar este estudio.

REFERENCIAS

1. S.A. Lockyer and F.W. Noble, "Precipitate structure in a Cu-Ni-Si alloy"; *Journal of Materials Science*, Vol. 29 (1994), p. 218-226.
2. R. Monzen and C. Watanabe, "Microstructure and mechanical properties of Cu-Ni-Si alloys"; *Materials Science and Engineering A*, Vol. 483-484 (2008), p. 117-119.
3. D. Zhao, Q.M. Dong, P. Liu, B.X. Kang, J.L. Huang and Z.H. Jin, "Aging behavior of Cu-Ni-Si alloy"; *Materials Science and Engineering A*, Vol. 361 (2003), p. 93-99.
4. H.J. Ryu, H.K. Baik and S.H. Hong, "Effect of thermomechanical treatments on microstructure and properties of Cu-base leadframe alloy"; *Journal of Materials Science*, Vol. 35 (2000), p. 3641-3646.
5. Z. Sun, C. Laitem and A. Vicent, "Dynamic embrittlement at intermediate temperature in a Cu-Ni-Si alloy"; *Materials Science and Engineering A*, Vol. 477 (2008), p. 145-152.
6. A. Varschavsky and E. Donoso, "Energetic and kinetic evaluations conducted in a quasi-binary Cu-1 at.% C₂Si alloy through DSC"; *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, Vol. 68 (2002), p. 231-241.
7. A. Varschavsky and E. Donoso, "Energetic and kinetic evaluations in a quasi-binary Cu-1 at.% C₂Si alloy"; *Materials Letters*, Vol. 57 (2003), p. 1266-1271.
8. A. Varschavsky and E. Donoso, "Short-range ordering by excess and thermal vacancies during linear heating experiments in α -Cu-Al alloys"; *Materials Science and Engineering*, Vol. A 145 (1991), p. 95-107.
9. E.J. Mittemeijer, L. Cheng, P.J. Van Shaaf, C.M. Brakman and B.M. Korevaar, "Analysis of nonisothermal transformations kinetics; tempering of iron-carbon and iron-nitrogen martensites"; *Metallurgical Transactions*, Vol. 19A (1988), p. 925-932.
10. A.M. Brown and M.F. Asbhy, "Correlations for diffusion constants"; *Acta Metallurgica*, Vol. 28 (1980), p. 1085 - 1101.
11. C. Sandu and R. Singh, "Modeling differential scanning calorimetry"; *Thermochimica Acta*, Vol. 159 (1990), p. 267-298.
12. J.W. Christian, "The Theory of Transformation of Metals and Alloys", 1971, Pergamon Press, p. 534.