



UNIVERSIDAD DE CHILE
FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICAS Y MATEMÁTICAS
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA MECÁNICA

**CARACTERIZACIÓN MICROESTRUCTURAL DE LA PRECIPITACIÓN EN ALEACIONES DE
Cu-Ni-Sn, MEDIANTE CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE BARRIDO Y MICRODUREZA
VICKERS**

MEMORIA PARA OPTAR AL TÍTULO DE INGENIERO CIVIL MECÁNICO

DAMIÁN ANDRÉS GUZMÁN CAMPOS

PROFESOR GUÍA:

EDUARDO DONOSO CATALÁN

MIEMBROS DE LA COMISIÓN:

AQUILES SEPÚLVEDA OSSES

RODRIGO PALMA HILLERNS

SANTIAGO DE CHILE

ENERO 2010

RESUMEN EJECUTIVO
POR: DAMIÁN GUZMÁN C.
FECHA: ENERO 2010
PROF. GUÍA: Sr. EDUARDO DONOSO C.

CARACTERIZACIÓN MICROESTRUCTURAL DE LA PRECIPITACIÓN EN ALEACIONES DE Cu-Ni-Sn, MEDIANTE CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE BARRIDO Y MICRODUREZA VICKERS.

Las aleaciones de Cu-Be que pueden ser endurecidas por precipitación, han sido ampliamente utilizadas por sus buenas propiedades mecánicas y alta conductividad eléctrica. Sin embargo, debido al carácter tóxico del berilio, se requiere desarrollar materiales metálicos avanzados en reemplazo de estas aleaciones. Las aleaciones del sistema ternario Cu-Ni-Sn, que también presentan endurecimiento por precipitación, tienen interesantes propiedades mecánicas y eléctricas y, por lo tanto, son potenciales candidatos a reemplazar las aleaciones de Cu-Be.

En el presente trabajo se estudió el proceso de precipitación en dos aleaciones Cu-Ni-Sn (Cu-9 Ni-6 Sn y Cu-9 Ni-3 Sn, % en peso) y los efectos de tales precipitados sobre la dureza de la matriz de Cobre. Con esta finalidad, las aleaciones se analizaron mediante Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) y Microdureza Vickers. El análisis energético y cinético de las curvas calorimétricas, se realizó mediante los modelos de Kissinger modificado y Mehl-Johnson-Avrami (MJA). Para el caso de disolución de precipitados, donde el método de Kissinger no es aplicable, se integraron dos modelos que permitieron evaluar energéticamente los procesos e identificar si la cinética está ligada a difusión unidimensional o tridimensional. Los ensayos de microdureza se realizaron para distintos tratamientos de envejecimiento, cada uno de ellos asociado a los diferentes procesos de transformación de fase detectados por DSC.

Para ambas aleaciones, las curvas calorimétricas mostraron la presencia de efectos exotérmicos y endotérmicos, asociados a la formación y disolución del precipitado $(Cu_xNi_{x-1})_3Sn$, respectivamente.

Las energías de activación obtenidas en los procesos exotérmicos fueron de 76 y 93 [kJ/mol] para Cu-9Ni-6Sn y 99 [kJ/mol] para Cu-9Ni-3Sn. Para los procesos endotérmicos las energías de activación resultantes fueron iguales a 56 [kJ/mol] para Cu-9Ni-6Sn y 68 [kJ/mol] para Cu-9Ni-3Sn.

Los resultados de microdureza mostraron que las aleaciones son predominantemente reforzadas por mecanismos de endurecimiento por precipitación. Desde la condición templada hasta el máximo de dureza alcanzado, se observó un incremento de dureza de 206 HV para Cu-9Ni-6Sn, y uno de solo 17,3 HV para Cu-9Ni-3Sn.

Los resultados cinéticos y de microdureza, permitieron establecer que la precipitación comienza con una descomposición espinodal seguida por el crecimiento de un precipitado γ' metaestable.

Índice General

Índice de Figuras	iii
Índice de Tablas	vii
1 Introducción	1
1.1 Introducción	1
1.2 Motivación	2
1.3 Objetivos	3
1.3.1 Objetivos General	3
1.3.2 Objetivos Específicos	3
2 Antecedentes	4
2.1 Endurecimiento por precipitación	4
2.2 Efectos de los precipitados sobre la dureza, mecanismos de endurecimiento	5
2.3 Calorimetría diferencial de barrido	7
2.4 Análisis de las curvas calorimétricas	8
2.4.1 Evaluación cinética. Modelo Mehl-Johnson-Avrami (MJA)	9
2.4.2 Evaluación de la energía de activación. Modelo Kissinger y Kissinger modificado	11
2.4.3 Disolución de Precipitados	12
2.5 Microdureza Vickers	14
2.6 Sistemas de aleaciones Cu-Ni-Sn.	15
3 Metodología	18
3.1 Objetivo Específico 1	18
3.1.1 Variables	18
3.1.2 Parámetros Constantes	18
3.1.3 Respuestas	19
3.1.4 Técnica	19
3.2 Objetivo Específico 2	19
3.2.1 Variables	19
3.2.2 Parámetros Constantes	20
3.2.3 Respuestas	20

3.2.4	Técnica	20
4	Procedimiento experimental	21
4.1	Obtención de la aleación	21
4.1.1	Preparación de la fundición	21
4.2	Obtención de las probetas	22
4.2.1	Proceso de Laminación	22
4.2.2	Corte de los discos	23
4.3	Análisis experimental	24
4.3.1	Análisis calorimétrico (DSC)	24
4.3.2	Análisis de microdureza	25
4.3.3	Nuevo análisis calorimétrico (DSC)	25
5	Resultados y Discusiones	26
5.1	Análisis Químico	26
5.2	Resultados DSC, aleación A (Cu-9 %p.Ni-6 %p.Sn)	26
5.2.1	Curvas Calorimétricas para la aleación A	26
5.2.2	Análisis Energético para la aleación A	30
5.2.3	Análisis Cinético para la aleación A	31
5.2.4	Análisis del proceso de disolución de precipitados para la aleación A.	38
5.3	Resultados DSC, aleación B(Cu-9 %p.Ni-3 %p.Sn)	47
5.3.1	Curvas calorimétricas para la aleación B	47
5.3.2	Análisis Energético para la aleación B.	50
5.3.3	Análisis cinético para la aleación B	51
5.3.4	Análisis del proceso de disolución de precipitados de la aleación B	57
5.4	Resultados de Microdureza, aleación A	66
5.5	Resultados de Microdureza, aleación B	68
5.6	Resultados Nuevo análisis DSC post microdureza, para la aleación A	71
5.7	Resultados Nuevo análisis DSC post microdureza, para la aleación B	75
6	Conclusiones	78
	Bibliografía	81
A	Cálculo de $\frac{dy}{dT}$ para el análisis del proceso de disolución.	i
A.1	Aleación A	i
A.2	Aleación B	iv
B	Tablas de mediciones de microdureza Vickers	vii
B.1	Aleación A	vii
B.2	Aleación B	viii

Índice de Figuras

2.1	Esquema del mecanismo de endurecimiento por precipitación.	5
2.2	Posibles caminos que puede tomar una dislocación; (a) cortando la partícula o precipitado y (b) la dislocación se arquea dejando un anillo de dislocación alrededor del precipitado. . . .	6
2.3	Curva de dureza típica para un material endurecido por precipitación.	7
2.4	Equipo DSC Q20, TA Instruments.	8
2.5	Indentador y huella de un ensayo microdureza Vickers.	14
2.6	Diagrama de fase del sistema binario Cu-Ni.	15
2.7	Diagrama de fase Pseudobinario de una aleación Cu-9Ni-xSn.	16
4.1	Horno tubular Lindberg para tratamientos térmicos.	22
4.2	Máquina laminadora utilizada para el trabajo en frío.	23
4.3	Máquina de corte por electroerosión "spark cutter" junto con las herramientas de corte. . . .	24
5.1	Curvas calorimétricas para distintas velocidades de calentamiento para la aleación A.	27
5.2	Comportamiento de las temperaturas peaks en función de la velocidad de calentamiento ϕ para la aleación A.	29
5.3	Curva obtenida por Kissinger modificado para las etapas 1 y 2 de la aleación A.	31
5.4	curva de MJA para $\phi=0.083$ [K/s].	32
5.5	curva de MJA para $\phi=0.167$ [K/s].	33
5.6	curva de MJA para $\phi=0.333$ [K/s].	34

5.7	curva de MJA para $\phi=0.5$ [K/s].	35
5.8	curva de MJA para $\phi=0.667$ [K/s].	36
5.9	Curva para la evaluación energética del proceso de disolución (etapa 3) de la aleación A, con $\phi=0,083$ [K/s].	40
5.10	curva para la evaluación energética del proceso de disolución (etapa 3) de la aleación A, con $\phi=0,167$ [K/s].	41
5.11	curva para la evaluación energética del proceso de disolución (etapa 3) de la aleación A, con $\phi=0,333$ [K/s].	42
5.12	curva para la evaluación energética del proceso de disolución (etapa 3) de la aleación A, con $\phi=0,5$ [K/s].	43
5.13	curva para la evaluación energética del proceso de disolución (etapa 3) de la aleación A, con $\phi=0,667$ [K/s].	44
5.14	Gráfico de las funciones $F_1(y)$ y $F_2(y)$ en función de θ para la aleación A.	46
5.15	Curvas calorimétricas para distintas velocidades de calentamiento para la aleación B.	48
5.16	Comportamiento de las temperaturas peaks en función de la velocidad de calentamiento ϕ , para la aleación B.	49
5.17	Curva obtenida por Kissinger modificado para la etapa 1, aleación B.	50
5.18	Curva de MJA (aleación B) para $\phi=0,083$ [K/s].	52
5.19	Curva de MJA (aleación B) para $\phi=0,167$ [K/s].	53
5.20	Curva de MJA (aleación B) para $\phi=0,333$ [K/s].	54
5.21	Curva de MJA (aleación B) para $\phi=0,5$ [K/s].	55
5.22	Curva de MJA (aleación B) para $\phi=0,667$ [K/s].	56
5.23	Curva para la evaluación energética del proceso de disolución (etapa 2) de la aleación B, con $\phi=0,083$ [K/s].	59
5.24	Curva para la evaluación energética del proceso de disolución (etapa 2) de la aleación B, con $\phi=0,167$ [K/s].	60

5.25	Curva para la evaluación energética del proceso de disolución (etapa 2) de la aleación B, con $\phi=0,333$ [K/s].	61
5.26	Curva para la evaluación energética del proceso de disolución (etapa 2) de la aleación B, con $\phi=0,5$ [K/s].	62
5.27	Curva para la evaluación energética del proceso de disolución (etapa 2) de la aleación B, con $\phi=0,667$ [K/s].	63
5.28	Gráfico de las funciones $F_1(y)$ y $F_2(y)$ en función de θ	65
5.29	Curvas DSC y temperaturas de envejecimientos para la aleación A.	67
5.30	Curvas de microdureza HV de la aleación A, para los distintos tratamientos de envejecimientos.	68
5.31	Curvas DSC y temperaturas de envejecimientos para la aleación B.	69
5.32	Curvas de microdureza HV de la aleación B, para los distintos tratamientos de envejecimientos.	70
5.33	Curva de microdureza HV de la aleación A para el tratamiento a 673 [K], e identificación de las muestras para el nuevo análisis DSC.	71
5.34	Curva de microdureza HV de la aleación A para el tratamiento a 723 [K], e identificación de las muestras para el nuevo análisis DSC.	71
5.35	Curvas DSC para las muestras envejecidas a 673 [K] durante 60, 120 y 240 minutos, para la aleación A.	72
5.36	Curvas DSC para las muestras envejecidas a 723 [K] durante 15, 30 y 60 minutos, para la aleación A.	73
5.37	Curva de microdureza HV de la aleación B para el tratamiento a 583 [K], e identificación de las muestras para el nuevo análisis DSC.	75
5.38	Curvas DSC para las muestras envejecidas a 583 [K] durante 30, 120 y 240 minutos, para la aleación B.	76
A.1	Gráfico de "y" en función de T para el cálculo de dy/dT , dentro del análisis energético de la etapa de disolución, con $\phi=0,083$ [K/s], para la aleación A.	i
A.2	Gráfico de "y" en función de T para el cálculo de dy/dT , dentro del análisis energético de la etapa de disolución, con $\phi=0,167$ [K/s], para la aleación A.	ii

A.3	Gráfico de "y" en función de T para el cálculo de dy/dT, dentro del análisis energético de la etapa de disolución, con $\phi=0,333$ [K/s], para la aleación A.	ii
A.4	Gráfico de "y" en función de T para el cálculo de dy/dT, dentro del análisis energético de la etapa de disolución, con $\phi=0,5$ [K/s], para la aleación A.	iii
A.5	Gráfico de "y" en función de T para el cálculo de dy/dT, dentro del análisis energético de la etapa de disolución, con $\phi=0,667$ [K/s], para la aleación A.	iii
A.6	Gráfico de "y" en función de T para el cálculo de dy/dT, dentro del análisis energético de la etapa de disolución, con $\phi=0,083$ [K/s], para la aleación B.	iv
A.7	Gráfico de "y" en función de T para el cálculo de dy/dT, dentro del análisis energético de la etapa de disolución, con $\phi=0,167$ [K/s], para la aleación B.	iv
A.8	Gráfico de "y" en función de T para el cálculo de dy/dT, dentro del análisis energético de la etapa de disolución, con $\phi=0,333$ [K/s], para la aleación B.	v
A.9	Gráfico de "y" en función de T para el cálculo de dy/dT, dentro del análisis energético de la etapa de disolución, con $\phi=0,5$ [K/s], para la aleación B.	v
A.10	Gráfico de "y" en función de T para el cálculo de dy/dT, dentro del análisis energético de la etapa de disolución, con $\phi=0,667$ [K/s], para la aleación B.	vi

Índice de Tablas

2.1	Medidas de microdureza Vickers realizadas a otras aleaciones en estudios anteriores[11, 12].	15
4.1	Cantidades requeridas de elementos para conformar la aleación A(Cu-9%p.Ni-6%p.Sn).	21
4.2	Cantidades requeridas de elementos para conformar la aleación B(Cu-9%p.Ni-3%p.Sn).	21
5.1	Peso molecular de la aleación A(Cu-10,1%p.Ni-5,5%p.Sn).	26
5.2	Valores energéticos para la etapa 1, aleación A.	28
5.3	Valores energéticos para la etapa 2, aleación A.	28
5.4	Valores energéticos para la etapa 3, aleación A.	29
5.5	Kissinger modificado para la etapa 1, aleación A.	30
5.6	Kissinger modificado para la etapa 2, aleación A.	30
5.7	Energías de activación y parámetro k_0 mediante el modelo de Kissinger modificado para la aleación A.	31
5.8	Análisis cinético de MJA (aleación A) para $\phi=0,083$ [K/s].	32
5.9	Parámetros n y k_0 según MJA (aleación A) para $\phi=0,083$ [K/s].	33
5.10	Análisis cinético de MJA (aleación A) para $\phi=0,167$ [K/s].	33
5.11	Parámetros n y k_0 según MJA (aleación A) para $\phi=0,167$ [K/s].	33
5.12	Análisis cinético de MJA (aleación A) para $\phi=0,333$ [K/s].	34
5.13	Parámetros n y k_0 según MJA (aleación A) para $\phi=0,333$ [K/s].	34
5.14	Análisis cinético de MJA (aleacion A) para $\phi=0,5$ [K/s].	35

5.15	Parámetros n y k_0 según MJA (aleación A) para $\phi=0,5$ [K/s].	35
5.16	Análisis cinético de MJA (aleación A) para $\phi=0,667$ [K/s].	36
5.17	Parámetros n y k_0 según MJA (aleación A) para $\phi=0,667$ [K/s].	36
5.18	Resumen de los parámetros n y k_0 según MJA para la etapa 1, aleación A.	37
5.19	Resumen de los parámetros n y k_0 según MJA para la etapa 2, aleación A.	37
5.20	Resumen de valores obtenidos por Kissinger modificado y MJA, para la aleación A.	38
5.21	Entalpías de reacción de la etapa 3 para la aleación A.	39
5.22	Análisis energético para la etapa 3 a una velocidad $\phi=0,083$ [K/s], para la aleación A.	40
5.23	Energía de activación para la etapa 3 de la aleación A y coeficiente de correlación r^2 , con $\phi=0,083$ [K/s].	40
5.24	Análisis energético para la etapa 3 a una velocidad $\phi=0,167$ [K/s], para la aleación A.	41
5.25	Energía de activación para la etapa 3 de la aleación A y coeficiente de correlación r^2 , con $\phi=0,167$ [K/s].	41
5.26	Análisis energético para la etapa 3 a una velocidad $\phi=0,333$ [K/s], para la aleación A.	42
5.27	Energía de activación para la etapa 3 de la aleación A y coeficiente de correlación r^2 , con $\phi=0,333$ [K/s].	42
5.28	Análisis energético para la etapa 3 a una velocidad $\phi=0,5$ [K/s], para la aleación A.	43
5.29	Energía de activación para la etapa 3 de la aleación A y coeficiente de correlación r^2 , con $\phi=0,5$ [K/s].	43
5.30	Análisis energético para la etapa 3 a una velocidad $\phi=0,667$ [K/s], para la aleación A.	44
5.31	Energía de activación para la etapa 3 de la aleación A y coeficiente de correlación r^2 , con $\phi=0,667$ [K/s].	44
5.32	E_a para la etapa 3 de la aleación A	45
5.33	E_a para las etapas 1, 2 y 3 de la aleación A.	45
5.34	resultados de $F_1(y)$ y $F_2(y)$, para la etapa 3 de la aleación A, con $\phi=0,083$ [K/s].	45
5.35	Coficiente de correlación de $F_1(y)$ y $F_2(y)$, para la etapa 3 de la aleación A.	46

5.36	Peso molecular de la aleación B(Cu-8,8 %p.Ni-3,1 %p.Sn).	47
5.37	Valores energéticos para la etapa 1, aleación B.	49
5.38	Valores energéticos para la etapa 2, aleación B.	49
5.39	Kissinger modificado para la etapa 1, aleación B.	50
5.40	E_a y k_0 mediante el modelo de Kissinger modificado para la etapa 1, de la aleación B.	51
5.41	Análisis cinético de MJA(aleación B) para $\phi=0,083$ [K/s].	51
5.42	Parámetros n y k_0 según MJA (aleación B) para $\phi=0,083$ [K/s].	52
5.43	Análisis cinético de MJA(aleación B) para $\phi=0,167$ [K/s].	53
5.44	Parámetros n y k_0 según MJA (aleación B) para $\phi=0,167$ [K/s].	53
5.45	Análisis cinético de MJA(aleación B) para $\phi=0,333$ [K/s].	54
5.46	Parámetros n y k_0 según MJA (aleación B) para $\phi=0,333$ [K/s].	54
5.47	Análisis cinético de MJA(aleación B) para $\phi=0,5$ [K/s].	55
5.48	Parámetros n y k_0 según MJA (aleación B) para $\phi=0,5$ [K/s].	55
5.49	Análisis cinético de MJA(aleación B) para $\phi=0,667$ [K/s].	56
5.50	Parámetros n y k_0 según MJA (aleación B) para $\phi=0,667$ [K/s].	56
5.51	Resumen de los parámetros n y k_0 según MJA para la etapa 1 de la aleación B.	57
5.52	Resumen de los valores obtenidos por Kissinger modificado y MJA, para la aleación B.	57
5.53	Entalpías de reacción de la etapa 2 para la aleación B.	58
5.54	Análisis energético para la etapa 2 a una velocidad $\phi=0,083$ [K/s].	59
5.55	Energía de activación para la etapa 2 de la aleación B y coeficiente de correlación r^2 , con $\phi=0,083$ [K/s].	59
5.56	Análisis energético para la etapa 2 a una velocidad $\phi=0,167$ [K/s].	60
5.57	Energía de activación para la etapa 2 de la aleación B y coeficiente de correlación r^2 , con $\phi=0,167$ [K/s].	60

5.58	Análisis energético para la etapa 2 a una velocidad $\phi=0,333[\text{K/s}]$	61
5.59	Energía de activación para la etapa 2 de la aleación B y coeficiente de correlación r^2 , con $\phi=0,333[\text{K/s}]$	61
5.60	Análisis energético para la etapa 2 a una velocidad $\phi=0,5[\text{K/s}]$	62
5.61	Energía de activación para la etapa 2 de la aleación B y coeficiente de correlación r^2 , con $\phi=0,5[\text{K/s}]$	62
5.62	Análisis energético para la etapa 2 a una velocidad $\phi=0,667[\text{K/s}]$	63
5.63	Energía de activación para la etapa 2 de la aleación B y coeficiente de correlación r^2 , con $\phi=0,667[\text{K/s}]$	63
5.64	E_a para la etapa 2 de la aleación B.	64
5.65	E_a para las etapas 1 y 2 de la aleación B.	64
5.66	Resultados de $F_1(y)$ y $F_2(y)$, para la etapa 2 de la aleación B.	64
5.67	Coefficiente de correlación de $F_1(y)$ y $F_2(y)$, para la etapa 2 de la aleación B.	65
5.68	Entalpías de reacción obtenidas de las curvas DSC correspondientes al envejecimiento a 673 [K], durante 60, 120 y 240 minutos, para la aleación A.	74
5.69	Entalpías de reacción obtenidas de las curvas DSC correspondientes al envejecimiento a 723 [K], durante 15, 30 y 60 minutos, para la aleación A.	74
5.70	Entalpías de reacción obtenidas de las curvas DSC correspondientes al envejecimiento a 583 [K], durante 30, 120 y 240 minutos, para la aleación B.	77
B.1	Microdureza probetas templadas a 1073 K, sin tratamiento de envejecimiento, para la aleación A.	vii
B.2	Microdureza probetas templadas a 1073 K y con un envejecimiento a 523 [K], para la aleación A.	vii
B.3	Microdureza probetas templadas a 1073 K y con un envejecimiento a 623 [K], para la aleación A.	viii
B.4	Microdureza probetas templadas a 1073 K y con un envejecimiento a 673 [K], para la aleación A.	viii

B.5	Microdureza probetas templadas a 1073 K y con un envejecimiento a 723 [K], para la aleación A.	viii
B.6	Microdureza probetas templadas a 1073 K, sin tratamiento de envejecimiento, para la aleación B.	viii
B.7	Microdureza probetas templadas a 1073 K y con un envejecimiento a 483 [K], para la aleación B.	ix
B.8	Microdureza probetas templadas a 1073 K y con un envejecimiento a 583 [K], para la aleación B.	ix
B.9	Microdureza probetas templadas a 1073 K y con un envejecimiento a 773 [K], para la aleación B.	ix

Capítulo 1

Introducción

1.1 Introducción

Hay varias aplicaciones que exigen materiales con buena conductividad térmica y eléctrica, y cuyas propiedades mecánicas sean considerablemente buenas. Entre estas aplicaciones se pueden nombrar: interruptores de alto rendimiento, intercambiadores de calor, motores eléctricos, cables y alambres magnéticos, electrodos para soldadura de punto, etc. El cobre es uno de los materiales que cumple con los requisitos anteriores.

El cobre es un metal de color rojizo y brillo metálico que, junto con la plata y el oro, son caracterizados por ser los mejores conductores de electricidad. Gracias a su alta conductividad eléctrica, ductilidad y maleabilidad, combinado con su bajo costo, se ha convertido en el material más utilizado para fabricar cables eléctricos y otros componentes eléctricos y electrónicos.

Dentro de sus principales propiedades, aparte de lo antes mencionado, se sabe que es: amagnético, resistente a los agentes atmosféricos y no se corroe fácilmente a temperaturas normales.

La limitante fundamental de la utilización del cobre puro es su baja resistencia mecánica, es por esto que se están realizando estudios de diversas aleaciones en base cobre que logren conservar las propiedades de conductividad térmica, eléctrica y resistencia a la corrosión electroquímica, pero mejorando las propiedades mecánicas. Los rubros de la electrónica, telecomunicaciones, y de electrodos para soldadura, han sido los principales sectores beneficiados con el desarrollo de este tipo de materiales, experimentando un notable avance tecnológico en los últimos años.

Existen diversos procesos para endurecer el cobre y la mayoría de ellos involucran tratamientos termomecánicos. Uno de los procesos de endurecimiento es el "endurecimiento por precipitación".

Las aleaciones del sistema Cu-Ni-Sn, Cu-Be y Cu-Ti tienen muy buenas propiedades mecánicas, donde fácilmente pueden soportar esfuerzos por sobre los 1000 [MPa] sin deformarse. Estudios han propuesto que las aleaciones Cu-Ni-Sn pueden exhibir esfuerzos a la tracción iguales a las aleaciones Cu-Be de alta

resistencia endurecidas por precipitación, pero libres de cualquier peligro para la salud y además sin las dificultades características que aparecen durante la fabricación de las aleaciones Cu-Be. Por lo anterior, las aleaciones Cu-Ni-Sn pueden ser grandes competidores frente a las aleaciones Cu-Be cuando se requiere una alta conductividad y una alta resistencia mecánica.[1][2]

En condiciones de equilibrio, las aleaciones Cu-Ni-Sn a temperaturas cercanas a los 750°C, presentan una única fase; esta es una solución sólida desordenada, de estructura cristalina cúbica centrada en las caras, donde los átomos de Ni y Sn están solubles en la matriz de cobre. Al ir disminuyendo la temperatura, disminuye significativamente la solubilidad del Ni y el Sn en el Cu, formándose una segunda fase γ , la cual es ordenada.[2]

Se ha estado investigando los efectos de los tratamientos térmicos en la recrystalización de la microestructura de aleaciones del sistema Cu-Ni-Sn, específicamente Cu-9Ni-6Sn. Se sabe que para esta aleación, la línea del *solidus* está cercana a los 920°C. Es común homogeneizar esta aleación con un tratamiento térmico por un tiempo determinado, en la región monofásica cercana a los 800°C. El rango de temperaturas usado para homogeneizar es generalmente entre los 730-790°C, para aleaciones Cu-6Ni-9Sn[3]. A temperaturas superiores a este rango, surgen problemas como porosidad si la estructura del molde contiene inhomogeneidades y macrosegregaciones.

Estudios anteriores de aleaciones Cu-Ni-Sn han demostrado que la calorimetría diferencial de barrido¹(DSC), es una herramienta útil para caracterizar las transformaciones de fase que ocurren durante los procesos térmicos de la aleación. Además este tipo de análisis ha sido complementado y asistido por medidas de dureza, tratando de obtener la mayor cantidad de información posible.

De acuerdo a los termogramas que se han obtenido en estudios calorimétricos anteriores para aleaciones Cu-Ni-Sn, se ha determinado que los precipitados que aparecerían durante los tratamientos de envejecimientos, serían descomposiciones espinodales y precipitados γ' , siendo ambos precipitados metaestables. Un tercer tipo de precipitado que aparecería, estaría identificado como un precipitado γ el cual es estable.

En el presente estudio, se analizará el proceso de precipitación en las aleaciones Cu-9Ni-6Sn y Cu-9Ni-3Sn, mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC) y microdureza Vickers. Se estudiará el desarrollo de los precipitados en la matriz de cobre, para distintos tratamientos térmicos y en función del porcentaje de Sn en el material (al comparar ambas aleaciones).

1.2 Motivación

El estudio de las aleaciones base cobre endurecidas por precipitación permite abrir nuevas posibilidades de uso, mejorando características que permitan hacer de estos materiales una opción conveniente y eficaz para sus usuarios; Para obtener mejores propiedades se utilizarán técnicas bastante útiles, al momento de estudiar como varían las propiedades mecánicas del material influenciadas por el precipitado, al momento

¹Differential Scanning Calorimetry.

de modificar los porcentajes de los elementos aleantes en la aleación. Por lo tanto se requiere estudiar, comprender y por último modificar las variables que influyen en el proceso de precipitación, analizando mediante calorimetría diferencial de barrido y microdureza vickers esta aleación, en los puntos relevantes para este trabajo.

1.3 Objetivos

1.3.1 Objetivos General

- Estudiar el proceso de precipitación para las aleaciones Cu-9 % wt.Ni-6 % wt.Sn y Cu-9 % wt.Ni-3 % wt.Sn del sistema ternario Cu-Ni-Sn, y analizar el endurecimiento de la matriz.

1.3.2 Objetivos Específicos

- Caracterizar la aleación del sistema ternario Cu-Ni-Sn mediante Calorimetría Diferencial de Barrido(DSC). Analizar el proceso de formación y disolución de los precipitados para distintas velocidades de calentamiento.
- Estudiar, mediante microdureza Vickers, el endurecimiento de la matriz después de aplicar distintos tratamientos de envejecimiento.

Capítulo 2

Antecedentes

2.1 Endurecimiento por precipitación

El endurecimiento por precipitación es uno de los métodos más importante para aumentar la resistencia mecánica de los metales no ferrosos por reacción en el estado sólido[4].

Para obtener endurecimiento por precipitación se aplica un tratamiento térmico diseñado para producir una dispersión uniforme de un precipitado duro en una matriz blanda y dúctil. La particularidad de estos precipitados de una segunda fase, es que se comportan como barreras que se oponen al movimiento de las dislocaciones, haciendo al material más resistente y duro.

El nivel de endurecimiento que presentará la aleación depende entre otros factores, de la coherencia entre la estructura cristalina y la que presente el precipitado. Por otro lado, la coherencia de la segunda fase depende del tamaño que ésta presente, habiendo un radio crítico a partir del cual el precipitado deja de ser coherente (sobreenvejecimiento), aportando muy poco al endurecimiento del metal.

El tratamiento térmico está compuesto por 3 etapas:

1. **Tratamiento por Solución:** : Se aumenta la temperatura de la aleación a un nivel por sobre la temperatura solvus, manteniéndose hasta que se produzca una solución sólida homogénea y uniforme(α en la Figura 2.1). Así disuelve el precipitado, reduciendo la segregación presente en la aleación original.
2. **Templado:** Tratamiento térmico que consiste en enfriar rápidamente la aleación, al finalizar el paso anterior. Al disminuir la temperatura tan rápido, los átomos no tienen tiempo de difundir a lugares de potencial nucleación y no se forma la segunda fase. Luego de este temple, sólo se tiene estructura α sólida sobresaturada y metaestable.
3. **Envejecimiento:** Última etapa, que consiste en calentar esta fase α sobresaturada a una temperatura inferior a la temperatura del solvus. A esta temperatura de envejecimiento los átomos son capaces de difundir a distancias cortas. Como esta fase sobresaturada no es estable, los átomos de soluto difunden

hacia sitios de nucleación, donde se forma y crece un precipitado. Si se mantiene esta temperatura durante un tiempo suficiente, se produce el equilibrio entre las fases presentes.

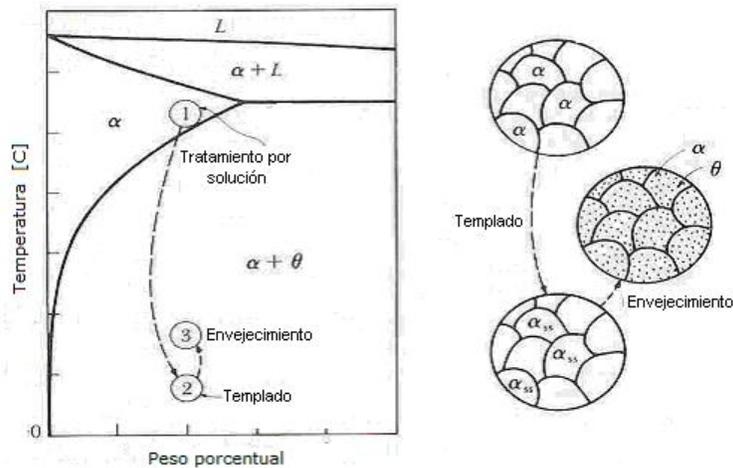


Figura 2.1: Esquema del mecanismo de endurecimiento por precipitación.

Cabe considerar que los precipitados pueden ser coherentes o incoherentes con respecto a la matriz. Una fase es coherente con la red cristalina cuando los ejes cristalográficos del precipitado coinciden con los de la matriz. En este caso el reforzamiento alcanzado es mucho mayor que en el caso incoherente, debido a la distorsión generada en la red.

2.2 Efectos de los precipitados sobre la dureza, mecanismos de endurecimiento

El principal mecanismo de deformación plástica en materiales cristalinos es el movimiento de dislocaciones, por lo que si queremos aumentar la resistencia de un material es necesario impedir o limitar este movimiento para que el esfuerzo necesario sea mayor y ocurra un endurecimiento del material. Los principales mecanismos de endurecimiento son los siguientes[5]:

- Endurecimiento por solución Solida
- Endurecimiento por precipitación
- Endurecimiento por deformación
- Endurecimiento por refinamiento del tamaño de grano
- Endurecimiento por dispersión

El endurecimiento por precipitación explicado en la sección anterior, es el mecanismo que se analizará en este trabajo. Durante el proceso de precipitación, los precipitados pueden obstaculizar las dislocaciones

directamente. Para que las dislocaciones puedan superar la barrera impuesta por los precipitados, están necesitan un esfuerzo adicional. Luego la efectividad de los precipitados como impedimento esta limitada por dos cosas: las dislocaciones pueden cortar el precipitado (esfuerzo de corte) , o también la dislocación se puede arquear pasando por alrededor de las partículas o precipitados (esfuerzo de arqueado o mecanismo de Orowan).

Lo anterior depende de la naturaleza del precipitado, en particular si el precipitado que se forma es coherente o incoherente con la matriz. Si la orientación de la partícula es coherente con la matriz, entonces las dislocaciones cortarán el precipitado. En cambio si la partícula es incoherente, la dislocación se arqueará para evitar el obstáculo y dejará un anillo de dislocación alrededor de la partícula. Ambos casos se pueden observar en la figura 2.2.

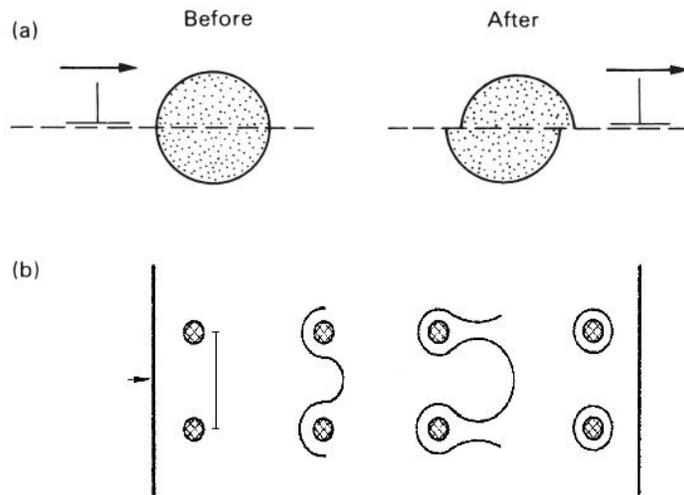


Figura 2.2: Posibles caminos que puede tomar una dislocación; (a) cortando la partícula o precipitado y (b) la dislocación se arquea dejando un anillo de dislocación alrededor del precipitado.

La resistencia al corte del precipitado depende de muchos factores, siendo uno de ellos la resistencia al corte de la red de precipitados. A medida que se aumenta el tiempo de envejecimiento el precipitado crece por lo que el esfuerzo de corte aumenta cuando se incrementa el tiempo de envejecimiento[5].

El arqueado de dislocaciones es mas fácil cuando la distancia entre precipitados es grande. Al aumentar el tiempo de envejecimiento, la distancia entre precipitados puede aumentar de 10 nm hasta 1 μm y aún mas. Luego el esfuerzo de arqueado (Orowan) disminuye a medida que aumenta el tiempo de envejecimiento.

El máximo de dureza que puede alcanzar un material para un cierto tiempo de envejecimiento, se debe a un nivel de *semicoherencia* adecuado para que se dificulte tanto el corte de partículas, como el arqueado de

dislocaciones. Luego existe un tiempo de envejecimiento donde el impedimento del movimiento de dislocaciones es mayor.

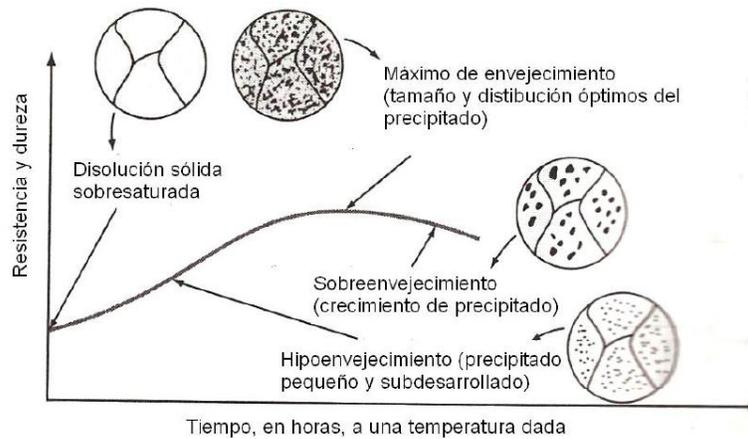


Figura 2.3: Curva de dureza típica para un material endurecido por precipitación.

La figura 2.3 muestra una curva típica de envejecimiento, para una temperatura de envejecimiento dada. Se observa que en un principio la dureza del material aumenta en función del tiempo; aquí las partículas están en su etapa de crecimiento y el nivel de coherencia de los precipitados con la matriz permite el deslizamiento de dislocaciones por medio del corte o arqueo. Al seguir aumentando el tiempo, se alcanza un peak o máximo de dureza dado por la semicoherencia de las partículas, y en este instante el tamaño y distribución de los precipitados es óptimo para que la barrera al movimiento de dislocaciones sea eficiente. Por último el precipitado sigue creciendo (mas grande que su tamaño óptimo) y el espacio entre los mismos es mayor. Luego los esfuerzos de corte y de Orowan disminuyen, lo que se traduce en la disminución de la dureza del material.

2.3 Calorimetría diferencial de barrido

La calorimetría diferencial de barrido (DSC) es un método de análisis que permite estudiar la cinética y la energía de los diferentes procesos de transformación de fases en los metales (dentro de muchas otras aplicaciones), favoreciendo el análisis microestructural del material. Su medición instrumental tiene la ventaja de poseer alta sensibilidad, precisión y exactitud, permitiendo la identificación, control de pureza y estabilidad de las sustancias. El proceso permite medir la variación de potencial emitida por unidad de masa de la muestra analizada, comparada con una muestra de referencia, y luego expresarla en términos de la capacidad calórica[4].

El funcionamiento del DSC se basa en la medición de la diferencia de temperatura de la muestra y la referencia empleada, asociada a las diversas reacciones que ocurren en ambas probetas. Esta medición se realiza mediante el uso de dos termocuplas.

El Departamento de Ciencia de los Materiales cuenta con un equipo DSC Q20 de la marca TA Instruments, el que puede apreciarse en la Figura 2.4. Este calorímetro posee una unidad en la cual se colocan las muestras, la cual consta de un horno y un block de plata irradiador. Un disco de constatán (Cu-Ni) posee dos plataformas donde se montan tanto la muestra a analizar como la referencia. Éstas se deben ubicar sobre un canastillo de Aluminio o Cobre, con tal de evitar el contacto directo entre ellas con el horno[6].



Figura 2.4: Equipo DSC Q20, TA Instruments.

Un disco de cromel se conecta bajo cada plataforma, y de esta manera las termocuplas de cromel-constatán miden la diferencia de temperatura. Además, un alambre de alumel se une a cada disco de cromel. En el lado de la muestra, la termocupla de cromel-alumel es usada para medir la temperatura de ésta. Por otra parte, la termocupla que está conectada al block de plata, permite controlar proporcionalmente la temperatura de éste, utilizándose además para programar la velocidad de calentamiento del block[6].

Esta técnica entrega la potencia calorífica por unidad de masa y a partir de esta información se pueden construir termogramas para distintas velocidades de calentamiento. De los termogramas es posible obtener directamente el calor de reacción de la aleación y de cada uno de los procesos involucrados (área bajo la curva), además de determinar las temperaturas a las cuales estos procesos comienzan y finalizan. Así, es muy útil para estudiar la energía y la cinética de las reacciones presentadas.

2.4 Análisis de las curvas calorimétricas

Las trazas calorimétricas entregadas por el equipo mediante análisis DSC, pueden presentar variadas formas caracterizadas por la presencia de peaks, los que denotan la ocurrencia de reacciones asociadas a transformaciones de fase en el material. Estos peaks pueden ser exotérmicos ($\Delta H < 0$) o endotérmicos ($\Delta H > 0$), los que se asocian a la formación y disolución de precipitados respectivamente.

Para construir un termograma, es necesario determinar la línea característica de cada una de las curvas o línea base, donde se asume que no existen transformaciones en la muestra analizada.

Al realizar la evaluación energética y cinética de los termogramas, se debe obtener un diferencial de calor específico ΔC_p ([J/(molK)]), a partir de la potencia por unidad de masa ([W/g]) entregada por el equipo. Para tales efectos es necesario realizar una transformación que permita obtener la variable de interés. Esta transformación se puede obtener mediante la siguiente ecuación 2.1[7]:

$$\frac{P}{m} \left[\frac{W}{g} \right] = \frac{P}{m} \cdot \frac{P_m}{\phi} \left[\frac{(J/s) \cdot (g/mol)}{g(K/s)} \right] = \Delta C_p \left[\frac{J}{mol \cdot K} \right] \quad (2.1)$$

donde:

P = potencia,

m = masa,

P_m = peso molecular de la aleación,

ϕ = velocidad de calentamiento lineal del DSC.

De la gráfica de los termogramas (curvas calorimétricas ΔC_p versus T) se puede obtener directamente el calor de reacción ΔH de la aleación para cada uno de los procesos involucrados, el cual corresponde al área comprendida entre el principio y el fin de cada peak de la curva. Al identificar cada uno de los peaks de las reacciones se puede obtener la energía de activación y otros parámetros asociados a la cinética de las transformaciones presentadas.

2.4.1 Evaluación cinética. Modelo Mehl-Johnson-Avrami (MJA)

Por medio del modelo cinético desarrollado por Mehl-Johnson-Avrami (MJA), puede obtenerse la fracción instantánea transformada de una reacción mediante las siguientes relaciones [8, 9]:

$$f(t) = 1 - \exp(-(kt)^n) \quad (2.2)$$

$$k(T) = k_0 \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \quad (2.3)$$

donde:

f = fracción instantánea transformada,

k = rapidez de reacción [s^{-1}],

n = índice de reacción, que da cuenta del orden de la reacción,

k_0 = constante pre-exponencial [s^{-1}],

E_a = energía de activación,

T = temperatura del proceso,

R = constante universal de los gases ($R = 8,314$ [J/mol K]).

Combinando las ecuaciones 2.2 y 2.3, es posible obtener una expresión dependiente del tiempo. Al derivar esta expresión con respecto al tiempo y reordenar los términos, se obtiene:

$$\frac{df}{1-f} = -n \left(k_0 \exp \left(\frac{-E_a}{RT} \right) \right)^n t^{n-1} dt \quad (2.4)$$

Al integrar entre el tiempo inicial ($t = 0$) y el tiempo requerido para completar la reacción ($t = t_f$), se obtiene:

$$f(t) = 1 - \exp \left\{ -n \int_0^{t_f} \left(k_0 \exp \left(\frac{-E_a}{RT} \right) \right)^n t^{n-1} dt \right\} \quad (2.5)$$

En una curva calorimétrica, la fracción instantánea transformada se puede expresar como el área comprendida entre la línea base y la curva hasta un cierto tiempo t , dividida por el área total bajo un solo peak:

$$f(t) = \frac{\int_{-\infty}^t \frac{dQ}{dt} dt}{\int_{-\infty}^{+\infty} \frac{dQ}{dt} dt} \quad (2.6)$$

donde Q corresponde al calor y $\frac{dQ}{dt}$ al flujo calórico que se produce en el tiempo t .

En transformaciones donde ocurre superposición de fenómenos, se asume que el calor de absorción que es detectado por el instrumento corresponde a la suma del flujo calórico de cada transformación, entonces:

$$\frac{dQ}{dt} = \sum_{i=1}^n A_i \frac{dF_i}{dt} \quad (2.7)$$

donde:

A_i = área total bajo el peak del evento i ,

F_i = calor de la fracción total transformada del evento i .

Para utilizar el modelo de MJA en condiciones no isotermales, sin que exista dependencia del tiempo, es necesario introducir el concepto de tiempo reducido θ , el que se define como:

$$\theta = \frac{RT^2}{\phi E} \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (2.8)$$

donde ϕ es la velocidad de calentamiento para el caso no isothermal. De esta manera, la expresión para la fracción transformada, denominada ahora por "y", corresponde a:

$$y = 1 - \exp(-(k_0\theta)^n) \quad (2.9)$$

la cual, al ser desarrollada, equivale a:

$$\ln\left(\ln\left(\frac{1}{1-y}\right)\right) = n\ln(\theta) + n\ln(k_0) \quad (2.10)$$

expresión que corresponde a la ecuación de una recta en función de $\ln(\theta)$, donde n representa la pendiente y $n \cdot \ln(k_0)$ el coeficiente de posición, respectivamente.

El parámetro "y" que es la fracción reaccionada, se calcula mediante la siguiente razón:

$$y = \frac{A_i}{A_T} \quad (2.11)$$

donde A_i es el área reaccionada hasta cierta temperatura y A_T es el área total reaccionada de la respectiva etapa, ambas áreas bajo la curva ΔC_p versus T.

2.4.2 Evaluación de la energía de activación. Modelo Kissinger y Kissinger modificado

Para determinar la energía de activación E_a de la reacción y el parámetro k_0 utilizado en la ecuación de MJA, se utiliza el modelo de Kissinger y Kissinger modificado por Mittemeijer[9].

Para obtener el valor de E_a es necesario determinar la temperatura para la cual la velocidad de reacción es máxima, es decir, donde $\frac{df}{dt} = 0$. También se debe considerar que la velocidad de calentamiento $\phi = \frac{dT}{dt}$ es constante para cada uno de los termogramas y que además se cumple que:

$$\frac{df}{dt} = \frac{df}{dT} \frac{dT}{dt} \quad (2.12)$$

con lo cual se obtiene que:

$$\frac{df}{dt} = n \left[k_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \right]^n (1-f) [-\ln(1-f)]^{1-1/n} \quad (2.13)$$

Al derivar nuevamente la expresión anterior con respecto al tiempo, reemplazando $\frac{df}{dt}$, simplificando e igualando a cero, se obtiene:

$$\frac{E_a \phi}{RT_p^2} = nk_0 \left\{ [-\ln(1 - f_p)]^{n-1/n} - \frac{n-1}{n} [-\ln(1 - f_p)]^{-1/n} \right\} \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (2.14)$$

donde: T_p = temperatura del peak, f_p = fracción transformada para dicha temperatura.

Si se considera que f_p no varía significativamente al utilizar velocidades de calentamiento, se puede tomar el logaritmo natural en ambos miembros de la ecuación, resultando:

$$\ln\left(\frac{\phi}{T_p^2}\right) = -\frac{E_a}{RT_p} + B \quad (2.15)$$

lo que se conoce como método de Kissinger. Si a este modelo se le incluye la función cinética, se obtiene el método de Kissinger modificado, que corresponde a:

$$\ln\left(\frac{T_p^2}{\phi}\right) = \frac{E_a}{RT_p} + \ln\left(\frac{E_a}{Rk_0}\right) \quad (2.16)$$

Al graficar $\ln(T_p^2/\phi)$ versus $1/T_p$, se obtiene una recta de pendiente E_a/R cuyo coeficiente de posición o intersección con el eje de las ordenadas corresponde al valor $\ln(E_a/Rk_0)$, lo que permite determinar los valores de E_a y de k_0 .

2.4.3 Disolución de Precipitados

Para el caso de disolución de partículas asociado a un peak endotérmico en las trazas calorimétricas ($\Delta H > 0$), se pueden utilizar distintos métodos.

Evaluación Energética:

Uno de los métodos existentes permite evaluar la energía de activación asociada al proceso de disolución de precipitados. Se tiene que:

$$f(y) = kt \quad (2.17)$$

donde k corresponde a la rapidez de reacción, la cual es determinada por la ecuación 2.3. Luego:

$$f(y) = k_0 \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) t \quad (2.18)$$

derivando con respecto al tiempo, se tiene lo siguiente:

$$\frac{d(f(y))}{dt} = k_0 \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) = \frac{dy}{dt} \frac{d(f(y))}{dy} \quad (2.19)$$

denominando $\frac{1}{g(y)} = \frac{d(f(y))}{dy}$, entonces se tiene que:

$$\frac{dy}{dt} = g(y) k_0 \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \quad (2.20)$$

Se sabe que la velocidad de calentamiento lineal ϕ en términos de derivada es igual a $\frac{dT}{dt}$. Luego es válida la siguiente igualdad:

$$\frac{dy}{dt} = \frac{dy}{dT} \frac{dT}{dt} = \frac{dy}{dT} \phi \quad (2.21)$$

reemplazando en la ecuación 2.20, se tiene lo siguiente:

$$\frac{dy}{dT} = \frac{1}{\phi} g(y) k_0 \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \quad (2.22)$$

por ultimo, aplicando logaritmo natural a ambos miembros de la ecuación anterior se tiene:

$$\ln\left(\frac{dy}{dT}\right) = \ln\left(\frac{g(y)k_0}{\phi}\right) - \left(\frac{E_a}{R}\right) \frac{1}{T} \quad (2.23)$$

Al obtener la curva de la fracción reaccionada "y" en función de T, se puede obtener $\frac{dy}{dT}$. Luego observando la ecuación 2.23 y graficando $\ln\left(\frac{dy}{dT}\right)$ versus $\frac{1}{T}$, se obtiene una recta de pendiente $-\frac{E_a}{R}$, lo que permite determinar el valor de la energía de activación E_a asociada al proceso de disolución de precipitados[10].

Ley cinética de Difusión Unidimensional y Tridimensional:

Para verificar si la cinética de los procesos de disolución de precipitados está ligada a un proceso de difusión unidimensional o tridimensional, se utilizan las siguientes funciones[13]:

$$F_1(y) = [1 - (1 - y)^{(1/3)}]^2 = k_0^* \theta \quad (2.24)$$

$$F_2(y) = 1 - (1 - y)^{(2/3)} = k_0^* \theta \quad (2.25)$$

k_0^* corresponde a un parámetro de rapidez de reacción, $F_1(y)$ corresponde a la ley cinética de difusión unidimensional y $F_2(y)$ corresponde a la ley cinética de difusión tridimensional. Aquella ley que resulte lineal con θ es la adecuada para determinar el tipo de difusión asociado al proceso de disolución de precipitados.

2.5 Microdureza Vickers

Se define la dureza como la resistencia que presenta un material a la deformación plástica localizada. Intrínsecamente, la dureza es una condición de la superficie del material y no representa directamente ninguna propiedad fundamental de la materia. Sin embargo, es una propiedad muy útil para evaluar propiedades de los diferentes componentes microestructurales del material[4]. Existe una correlación entre la dureza de un material y su resistencia mecánica propiamente tal, por lo que es de gran interés determinar la dureza del metal a estudiar.

El procedimiento de evaluación más usado en metales es la resistencia a la penetración de una herramienta de determinada geometría (penetrador). Los métodos existentes para la medición de la dureza se distinguen básicamente por la forma de la herramienta empleada, por las condiciones de aplicación de la carga y por la propia forma de calcular (definir) la dureza. La elección del método para determinar la dureza depende de factores tales como tipo, dimensiones de la muestra y espesor de la misma.

La microdureza Vickers es uno de los métodos es muy difundido ya que permite medir dureza en prácticamente todos los materiales metálicos independientemente del estado en que se encuentren y de su espesor.

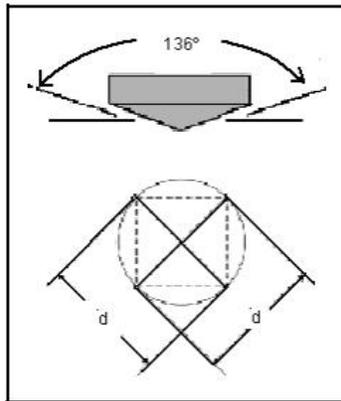


Figura 2.5: Indentador y huella de un ensayo microdureza Vickers.

El procedimiento consiste en ubicar una probeta sobre la plataforma del durómetro¹ y ajustar el lente del microdurómetro, hasta que la superficie sea observada nítidamente. Posteriormente, se aplica una carga P [N] durante un tiempo t [s]. El indentador posee una punta de diamante 2.5, la cual deja una huella sobre la muestra, con forma de rombo. Al medir las diagonales de la huella, se obtiene la lectura de microdureza Vickers, que es calculada automáticamente por el microdurómetro a través de la siguiente fórmula[4]:

¹En este trabajo de título, los ensayos de microdureza se realizarán en un Microdurómetro Struers, modelo Duramin-1 con indentador Vickers ($z=0,1891$), perteneciente al laboratorio docente del Departamento de Ciencia de los Materiales de la Universidad de Chile.

$$HV = z \frac{P}{d^2} \quad (2.26)$$

donde:

z = Constante que depende de la máquina a utilizar,

P = Carga aplicada,

d = Longitud promedio de las diagonales de indentación.

La siguiente tabla muestra datos previos de microdureza Vickers, realizados a aleaciones similares.

Tabla 2.1: Medidas de microdureza Vickers realizadas a otras aleaciones en estudios anteriores[11, 12].

Aleacion	Tratamiento Térmico	Microdureza Vickers (HV)
Cu-10 %p.Ni-3 %p.Sn	553 K durante 40 minutos	148
	793 K durante 40 minutos	248
Cu-6 %p.Sn	550 K durante 30 minutos	286
	620 K durante 30 minutos	279
	860 K durante 30 minutos	134

2.6 Sistemas de aleaciones Cu-Ni-Sn.

En la figura 2.6 se observa el diagrama de fase para el sistema binario Cu-Ni [14]. En los extremos del diagrama encontramos a los elementos puros Cu (TF = 1084 °C) y Ni (TF = 1455 °C).

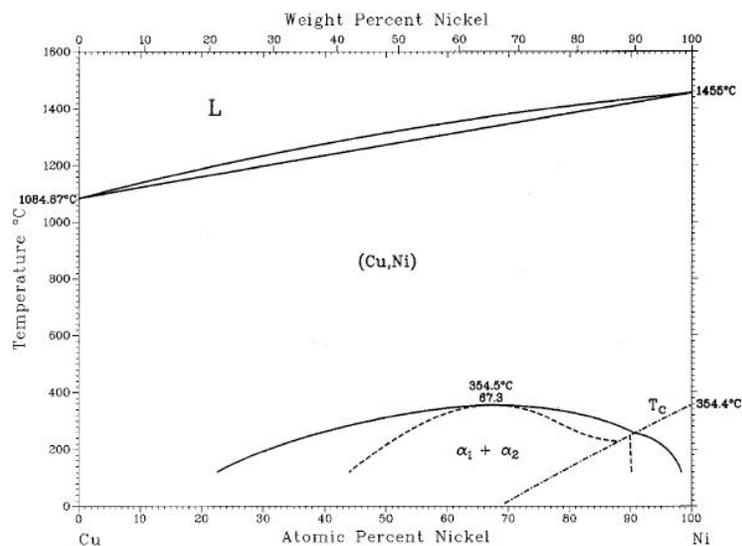


Figura 2.6: Diagrama de fase del sistema binario Cu-Ni.

Se observa que a altas temperaturas el diagrama presenta una fase líquida L de la aleación Cu-Ni. A temperaturas bajas hay una solución sólida α extendida, es decir, sin límite de solubilidad. Ello se debe a que el Cu y el Ni, son átomos muy similares; incluso ambos elementos separadamente presentan la misma estructura cristalina (cúbica centrada en las caras). A temperaturas intermedias se encuentra un campo bifásico L+ α limitado por arriba por la línea *liquidus* y por abajo por la línea *solidus*.

La figura 2.7 muestra el diagrama de fase para aleaciones del sistema ternario Cu-9Ni-xSn [3].

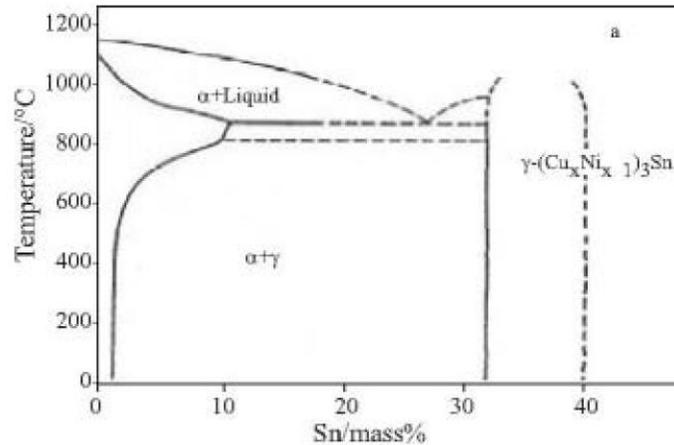


Figura 2.7: Diagrama de fase Pseudobinario de una aleación Cu-9Ni-xSn.

Dentro de los estudios realizados para las aleaciones ternarias Cu-Ni-Sn, se encuentran informes que muestran el incremento de la resistencia mecánica junto con la disminución de la ductibilidad para este tipo de aleaciones cuando son sometidas a envejecimiento (en los primeros pasos del envejecimiento), se debe a una descomposición espinodal de las aleaciones. La fase α -Cu (FCC) se descompone en dos fases que tienen la misma estructura cristalina, una con alto porcentaje de Sn y otra pobre en Sn [15].

Se ha determinado que durante la secuencia de precipitación de las aleaciones Cu-Ni con Sn durante el envejecimiento, los precipitados que aparecen son los responsables del endurecimiento de la matriz. La secuencia de precipitación (en función de la temperatura de envejecimiento) establece que primero aparece una descomposición espinodal, seguida de un precipitado γ' ($(Cu_xNi_{x-1})_3Sn$), ambos precipitados metaestables y además estas fases son coherentes con la matriz de Cu. Si se sigue aumentando la temperatura de envejecimiento aparecería un nuevo precipitado γ , siendo este último un precipitado estable e incoherente con la matriz de Cu [15].

La disminución de la resistencia mecánica acompañada con un incremento de la ductibilidad en el caso de las aleaciones Cu-Ni-Sn, ha sido atribuido a la discontinua precipitación de la fase γ .

También se ha observado que la cinética del proceso de precipitación parece estar gobernada por la

proporción de la composición química Sn/Ni contenida en las aleaciones del sistema Cu-Ni-Sn[15].

Otros estudios relacionados con las aleaciones Cu-Ni-Sn [16], han determinado que a 673 [K], las aleaciones Cu-9,7 %Ni-3 %Sn y Cu-9,7 %Ni-2,7 %Sn forman precipitados a partir de una descomposición espinodal seguida de la nucleación y crecimiento del precipitado $((Cu_xNi_{(x-1)})_3Sn)$. Para un porcentaje de Sn menor, específicamente para la aleación Cu-9,7 %Ni-1,2 %Sn, se ha determinado que en esta aleación las fases precipitan a partir de nucleación y crecimiento de $((Cu_xNi_{(x-1)})_3Sn)$.

Capítulo 3

Metodología

A continuación se explica la metodología para alcanzar cada objetivo específico.

3.1 Objetivo Específico 1

Caracterizar la aleación del sistema ternario Cu-Ni-Sn mediante Calorimetría Diferencial de Barri-do(DSC). Analizar el proceso de formación y disolución de los precipitados para distintas velocidades de calentamiento.

3.1.1 Variables

Se varió el % de Sn: 3 % y 6 %

Composición Nominal de las aleaciones

- Cu-9 %p.Ni-6 %p.Sn
- Cu-9 %p.Ni-3 %p.Sn

3.1.2 Parámetros Constantes

Parámetros de la Calorimetría (DSC)

Aleaciones Cu-9 %p.Ni-6 %p.Sn y Cu-9 %p.Ni-3 %p.Sn.

- Calorímetro = DSC Q20 TA Instruments
- Velocidades de calentamiento lineal $\phi = 0,083; 0,167; 0,333; 0,5; 0,667$ [K/s]
- Rango calorimétrico = desde temperatura ambiente hasta los 923 K

- Portamuestra = de cobre
- Gas = argón

3.1.3 Respuestas

- Parámetros cinéticos y energéticos de los procesos de precipitación y disolución de partículas
- Temperaturas de envejecimiento

3.1.4 Técnica

- Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)

3.2 Objetivo Específico 2

Estudiar, mediante microdureza Vickers, el endurecimiento de la matriz después de aplicar distintos tratamientos de envejecimiento.

3.2.1 Variables

Se varió el % de Sn: 3 % y 6 %

Composición Nominal de las aleaciones

- Cu-9 %p.Ni-6 %p.Sn
- Cu-9 %p.Ni-3 %p.Sn

Tratamientos térmicos

- Temperatura de envejecimiento:
para 6 %Sn: 523, 623, 673 y 723 [K]
para 3 %Sn: 483, 583 y 773 [K]
- Tiempo de envejecimiento: 15, 30, 60, 90, 120 y 240 minutos

3.2.2 Parámetros Constantes

Parámetros de Microdureza

- Microdurometro = Struers Duramin 1
- Indentador = Vickers
- Constante del equipo $z = 0,1891$
- Carga Aplicada $P = 0,981 \text{ N}$

3.2.3 Respuestas

- Dureza HV del material

3.2.4 Técnica

- Microdureza Vickers

Capítulo 4

Procedimiento experimental

4.1 Obtención de la aleación

Para desarrollar el trabajo de titulación se obtuvo la aleación a estudiar. Para ello, se determinaron los materiales y las cantidades a utilizar para conformar las dos aleaciones de trabajo que en un principio corresponden a Cu-9 %p.Ni-6 %p.Sn y Cu-9 %p.Ni-3 %p.Sn. Para una mejor comprensión y redacción, se nombró a la primera aleación como "aleación A" y a la segunda aleación como "aleación B".

4.1.1 Preparación de la fundición

Los materiales requeridos para conformar ambas aleaciones son Cu, Ni y Sn. Las tablas 4.1 y 4.2 muestran las cantidades requeridas por cada elemento para cada aleación.

Tabla 4.1: Cantidades requeridas de elementos para conformar la aleación A(Cu-9 %p.Ni-6 %p.Sn).

	Masa [gr]	% en peso
Cu	424,87	84,34
Ni	47,4	9,41
Sn	31,5	6,25

Tabla 4.2: Cantidades requeridas de elementos para conformar la aleación B(Cu-9 %p.Ni-3 %p.Sn).

	Masa [gr]	% en peso
Cu	440,05	87,99
Ni	45,04	9,01
Sn	15	3,00

Una vez obtenidos los materiales con sus masas respectivas se fundieron las aleaciones en un horno con atmósfera de argón. Esto se realizó en la Comisión Chilena de Energía Nuclear(CCHEN).

Los lingotes obtenidos se sometieron a un tratamiento térmico de homogenización, de modo de romper la segregación química y además la inhomogeneidad del grano cristalino; para esto, se introdujeron en un horno a una temperatura de 800°C durante 2 horas¹.

4.2 Obtención de las probetas

En general, se aplicó el mismo procedimiento para obtener las probetas tanto para la aleación A como para la aleación B. En los casos en que hayan habido diferencias, estas se precisarán.

4.2.1 Proceso de Laminación

El primer paso para obtener las probetas a analizar (muestras) fue el proceso de laminación. El lingote de aleación previamente homogeneizado se sometió a procesos sucesivos de laminado en caliente y recocidos para lograr disminuir su espesor. Para ello, se utilizó un horno tubular, perteneciente al Departamento de Ciencias de Materiales (Figura 4.1).



Figura 4.1: Horno tubular Lindberg para tratamientos térmicos.

Dentro del horno que previamente alcanza una temperatura de 800°C se introdujo la barra de material por el periodo de 1 hora. Posteriormente se extrajo la barra y se realizó el laminado en caliente. El laminador utilizado, es el que muestra la figura 4.2, perteneciente al Dpto. de Ciencias de Materiales.

¹Realizado en la Comisión Chilena de Energía Nuclear (CCHEN)



Figura 4.2: Máquina laminadora utilizada para el trabajo en frío.

El procedimiento de laminado consistió en varias pasadas de laminación en caliente. La finalidad de trabajar en caliente es ablandar el material y facilitar la disminución de espesor del lingote. También se logra la liberación de tensiones aminorando la aparición de fisuras en el material.

Dada la aparición de ciertas grietas en el material (aleación A) en uno de los extremos de la barra, se detuvo el procedimiento anteriormente descrito, obteniéndose un espesor final del material de 1,8 [mm] para la aleación A. En el caso de la aleación B, la idea fue lograr el mismo espesor que para el material laminado anteriormente, con el fin tener muestras del mismo tamaño y masa (aproximadamente) para ambos materiales. Este último no mostró aparición de grietas durante el proceso de laminado, por lo que fácilmente se llegó al espesor deseado.

4.2.2 Corte de los discos

Las muestras obtenidas deben tener una geometría y dimensiones específicas para poder ser utilizadas posteriormente en el equipo DSC. De acuerdo a lo anterior se utilizó la máquina de corte por electroerosión "spark cutter" con la que cuenta el Departamento de Ciencia de los materiales, mostrada en la figura 4.3. Las muestras a obtener, deben tener un diámetro de 6 [mm], dimensión dada por la herramienta de corte montada en la máquina, la cual también es mostrada en la figura 4.3.

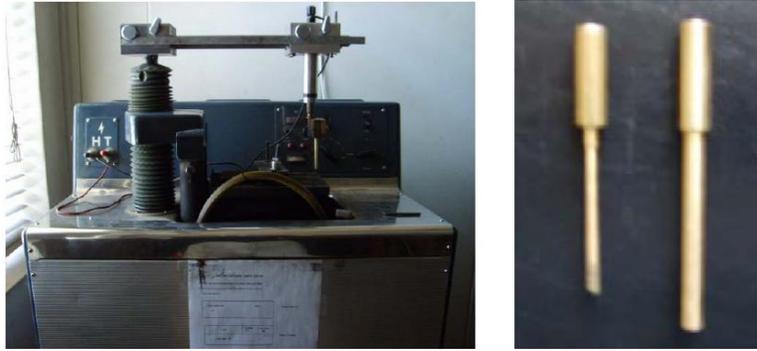


Figura 4.3: Máquina de corte por electroerosión "spark cutter" junto con las herramientas de corte.

La máquina de corte por electroerosión, utiliza como electrolito kerosén y la regulación del voltaje permite determinar la velocidad de corte y el acabado superficial. Así, a mayor voltaje, aumenta la velocidad de corte, pero se desfavorece considerablemente el acabado de la muestra. Las herramientas de corte de discos utilizadas, mencionadas anteriormente, corresponden a cilindros de bronce que van montados en el brazo de la máquina y cuyo diámetro interno determina el diámetro de los discos.

Se cortaron 34 probetas muestra (de la aleación A). Para la aleación B se cortaron 28 probetas muestra. Luego de obtener estas muestras, se sometieron a un tratamiento de recocido a una temperatura de 800°C por 2 horas en el horno tubular utilizado para estos fines. Posteriormente se retiraron rápidamente del horno y se realizó un tratamiento de templado en agua.² Este tratamiento es el primer paso para la realización de los ensayos de DSC y de microdureza, por lo que las muestras templadas fueron utilizadas en ambos ensayos.

4.3 Análisis experimental

En esta etapa del trabajo de titulación se realiza el análisis experimental de las muestras obtenidas anteriormente. El orden a seguir es primero realizar ensayos calorimétricos (DSC) y posteriormente el análisis de microdureza, para concluir con un nuevo análisis calorimétrico a partir de los resultados obtenidos con la microdureza.

4.3.1 Análisis calorimétrico (DSC)

Para el análisis DSC, se utilizó el equipo DSC Q20 TA Instruments, perteneciente al departamento de Ciencia de los Materiales, descrito en la sección 2.3.

²La finalidad de este proceso de recocido es elevar la temperatura de las muestras hasta llegar a la zona de solución sólida α sobresaturada (volver al capítulo N°2, figura 2.7). El temple permite enfriar los discos rápidamente para evitar la difusión, congelando el estado alcanzado en el recocido y generando así una solución sólida saturada de soluto (estructura metaestable) que es el punto de partida para la formación de precipitados en el envejecimiento, el cual se logrará mediante el calorímetro, a distintas velocidades de calentamiento. La idea es generar precipitados dentro del grano, y no en el borde, ya que esto fragilizaría el material.

Se utilizaron muestras en forma de disco de 6 [mm] de diámetro y 1,8 [mm] de alto, obtenidas en la etapa anterior del trabajo. En una balanza de precisión se registró la masa de un número de muestras igual al número de ensayos calorimétricos a realizar.

Como portamuestra para el calorímetro se utilizaron canastillos cilíndricos de cobre de 6[mm] de diámetro interno y de 2 [mm] de alto.

Se cortaron probetas de referencia o patrón, que en este caso son de cobre puro recocido (capítulo N°2, sección 2.2) de alta pureza y masa similar a las muestras. Dependiendo de la cantidad de velocidades de calentamiento a realizar, resultó el número de muestras de referencia que se ocuparon.

Las velocidades de calentamiento se determinaron arbitrariamente iguales a 5, 10, 20, 30 y 40 [°C/min] (0,083; 0,167; 0,333; 0,5 y 0,667 [K/s]).

Se realizó el análisis en el calorímetro para cada velocidad de calentamiento, teniendo presente que los canastillos portamuestras se pueden utilizar para un máximo de dos ensayos.

4.3.2 Análisis de microdureza

Se utilizó un equipo de microdureza Vickers, de la marca Struers, modelo Duramin-1, perteneciente al Departamento de Ciencia de los Materiales, descrito en la sección 2.5.

Del análisis DSC se obtuvieron las temperaturas de envejecimiento. Retomando el capítulo 2, sección 2.1, se obtiene que los tratamientos de envejecimiento parten con un temple inicial y luego un tratamiento de recocido. Dado que la etapa de templado para las muestras ya está realizada, solamente se debe realizar el recocido a distintas temperaturas.

Para la aleación A, se realizaron tratamientos de recocido a 523, 623, 673 y 723 [K] por tiempos de 15, 30, 60, 90, 120 y 240 minutos. Para la aleación B se realizaron tratamientos de recocido a 483, 583 y 773 [K] por tiempos de 15, 30, 60, 90, 120 y 240 minutos³.

Se registraron un mínimo de 10 medidas de microdureza por muestra (5 medidas por ambas caras de la muestra). También se registraron medidas de microdureza a una muestra sin tratamiento de envejecimiento (solo templado y para ambos materiales).⁴

4.3.3 Nuevo análisis calorimétrico (DSC)

Posterior al análisis de microdureza se realizó un nuevo análisis calorimétrico, para distintas muestras envejecidas, donde la velocidad de calentamiento fue de 10 [°C/min] tanto para la aleación A como para la aleación B.

³Cada envejecimiento se obtuvo de los resultados del análisis DSC.

⁴Esta es la condición inicial de los tratamientos de envejecimiento, es decir para un tiempo $t=0$.

Capítulo 5

Resultados y Discusiones

5.1 Análisis Químico

EL análisis químico mediante absorción atómica¹, revelo que la aleación A resultante fue Cu-10,1 %p.Ni-5,5 %p.Sn, mientras tanto que la aleación B resultante fue Cu-8,8 %p.Ni-3,1 %p.Sn .

5.2 Resultados DSC, aleación A (Cu-9 %p.Ni-6 %p.Sn)

El análisis calorimétrico fue realizado en el laboratorio de calorimetría y termo-gravimetría; los resultados se muestran a continuación.

5.2.1 Curvas Calorimétricas para la aleación A

Las curvas obtenidas en el análisis calorimétrico fueron realizadas para las velocidades de calentamiento lineal 0.083; 0.167; 0.333; 0,5 y 0.667 [K/s]. El aumento de temperatura fue desde la temperatura ambiente hasta los 923[K].

Cada una de las curvas tuvo que ser normalizada, llevando la línea base a la horizontal para el posterior análisis. El software del calorímetro proporciona un gráfico de flujo de calor [W/g] versus temperatura [K]. Luego hubo que transformar las variables de flujo de calor en calor específico, mediante la ecuación 2.1. Para esto se debe conocer el peso molecular de la aleación el cual fue calculado con los datos que se presentan en la tabla 5.1.

Tabla 5.1: Peso molecular de la aleación A(Cu-10,1 %p.Ni-5,5 %p.Sn).

Elemento	Cu	Ni	Sn	Aleacion
% en peso	84,4	10,1	5,5	100
Pm [gr/mol]	63,54	58,71	118,69	66,08

¹realizado en la CCHEN

Con esto se obtuvo el calor específico de la reacción (ΔC_p) y se pueden graficar en una misma figura las curvas calorimétricas ΔC_p [J/mol·K] versus Temperatura[K] para las distintas velocidades de calentamiento lineal. Tales curvas se muestran en la figura 5.1.

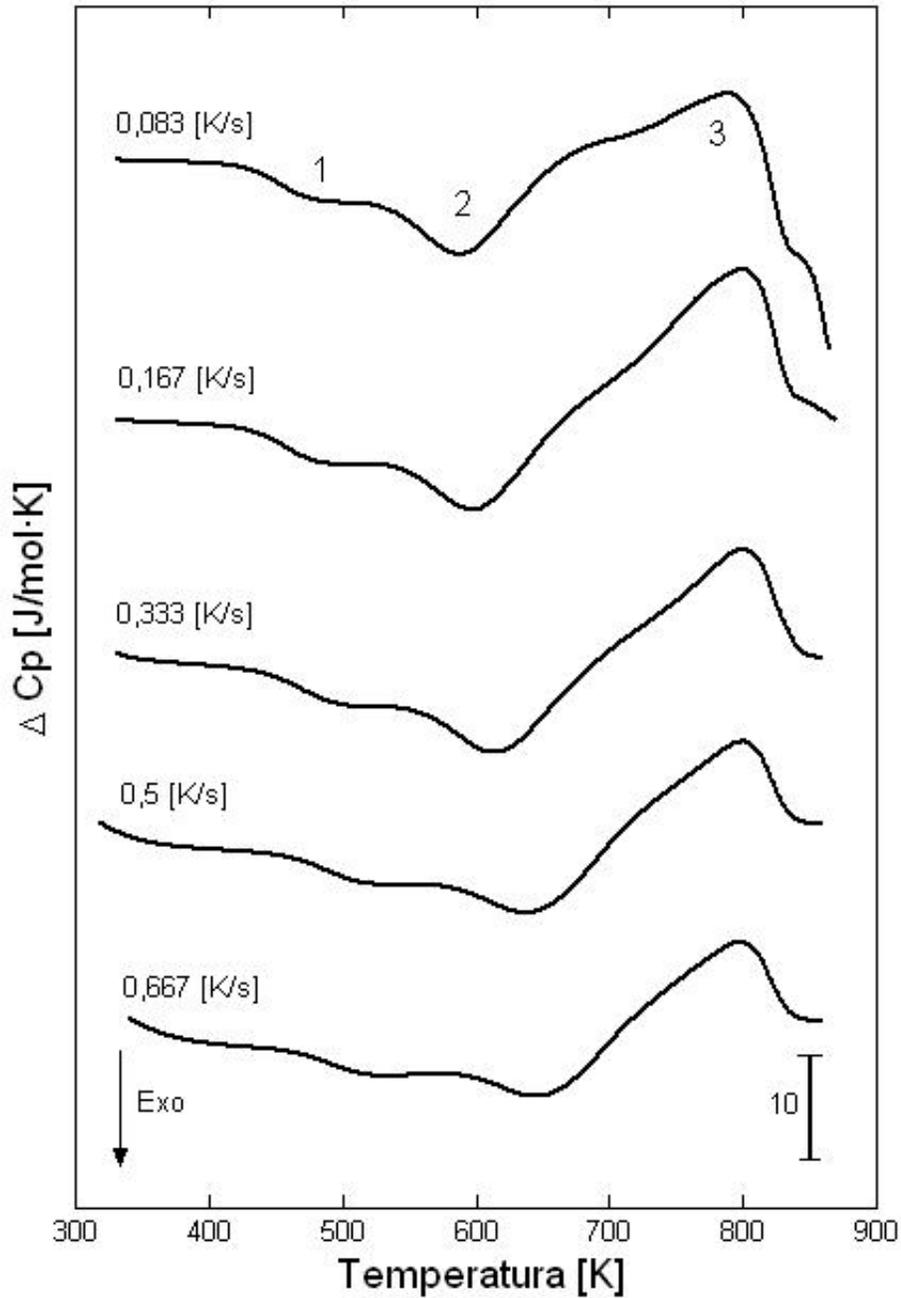


Figura 5.1: Curvas calorimétricas para distintas velocidades de calentamiento para la aleación A.

Las curvas calorimétricas muestran dos efectos exotérmicos traslapados y sucesivos, denominados etapa1 y etapa2, además de un tercer efecto endotérmico denominado etapa3, como se muestra en la figura

5.1. Así las etapas 1 y 2 están asociadas a reacciones de formación de precipitados, mientras que la etapa 3 estaría mostrando una reacción de disolución de precipitados.

Las áreas bajo la curva ΔC_p [J/mol K] versus T [K] corresponden a las entalpías de reacción (ΔH) asociadas a cada una de las etapas correspondientes. Para calcular dicha área se utilizó un método simple, donde se iba midiendo áreas conocidas (rectángulos y triángulos) de diferentes tamaños de manera de ajustarse perfectamente a la curva. Luego con "la regla de tres" se evaluó el área encerrada bajo la curva, en las unidades entálpicas [J/mol]. Para de comprobar el método anterior y encontrar un valor mas aproximado de las entalpías de reacción, se utilizó un software que permite calcular directamente el área bajo una curva.

Los valores de los calores de reacción se muestran en las tablas 5.2, 5.3 y 5.4 ($\overline{\Delta H}$ corresponde al valor promedio de la entalpía de reacción para cada etapa). De las curvas DSC también se obtiene por observación la temperatura de inicio (Ti), temperatura peak (Tp) y temperatura final (Tf) de cada reacción.

Tabla 5.2: Valores energéticos para la etapa 1, aleación A.

velocidades ϕ [K/s]	etapa 1			ΔH [J/mol]
	Ti[K]	Tp[K]	Tf[K]	
0,083	390,5	477,7	556,5	-164,7
0,167	365,5	482,1	574,1	-453,8
0,333	366,1	496,7	589,1	-434,9
0,500	342,6	515,7	613,3	-387,9
0,667	402,4	523,2	610,5	-285,2
			$\overline{\Delta H}$	345,3

Tabla 5.3: Valores energéticos para la etapa 2, aleación A.

velocidades ϕ [K/s]	etapa 2			ΔH [J/mol]
	Ti[K]	Tp[K]	Tf[K]	
0,083	496,1	590,4	693,5	-883,8
0,167	525,2	599,6	670,8	-654,2
0,333	546,6	616,4	693,5	-805,7
0,500	564,8	640,5	705,9	-872,8
0,667	580,4	649,6	710,6	-942,1
			$\overline{\Delta H}$	831,7

Tabla 5.4: Valores energéticos para la etapa 3, aleación A.

velocidades ϕ [K/s]	etapa 3			ΔH [J/mol]
	Ti[K]	Tp[K]	Tf[K]	
0,083	693,6	789,2	836,8	904,6
0,167	670,8	801,8	838,5	1106,1
0,333	693,6	801,2	849,1	807,6
0,500	705,9	799,9	848,3	627,6
0,667	710,6	798,1	859,6	575,4
			$\overline{\Delta H}$	804,3

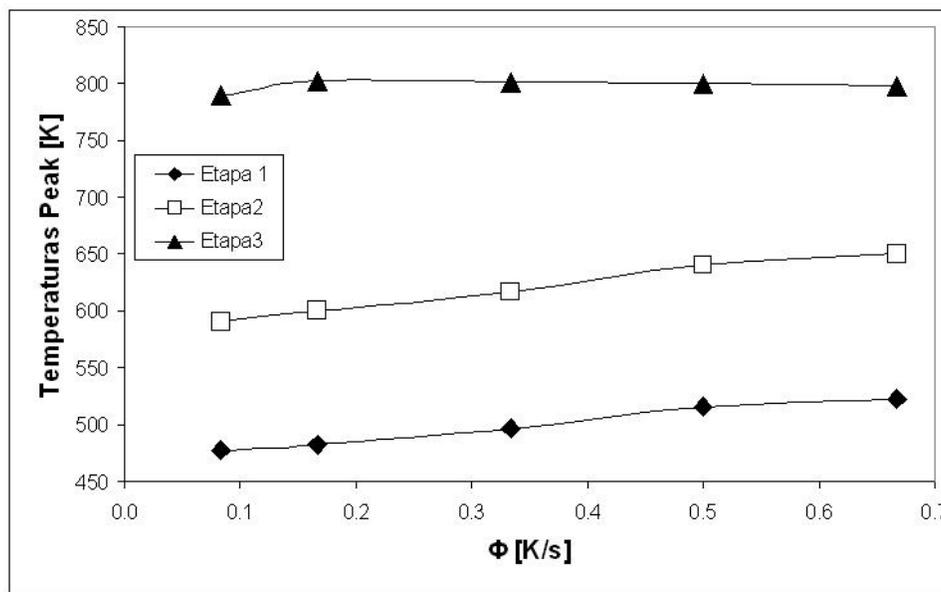


Figura 5.2: Comportamiento de las temperaturas peaks en función de la velocidad de calentamiento ϕ para la aleación A.

En la figura 5.2 se observa que las temperaturas peaks tanto para la etapa 1 y 2 aumentan en función de la velocidad de calentamiento lineal del DSC ϕ , mientras que en la etapa 3 este efecto se mantiene constante para las temperaturas peaks. Estas características, junto con el hecho que las reacciones de formación (etapa 1 y 2) ocurran a temperaturas mas bajas a medida que ϕ decrece, refleja que éstas etapas están dominadas por factores cinéticos mas bien, que por factores termodinámicos Para la etapa 3, dado que las reacciones de disolución ocurren a temperaturas prácticamente iguales, independiente de si aumenta o disminuye ϕ , indica que esta etapa estaría dominada por factores mas bien termodinámicos[17][18].

5.2.2 Análisis Energético para la aleación A

Este análisis se realizó para las etapas 1 y 2 de la aleación A. Los cálculos de la energía de activación (E_a) y de la constante pre-exponencial (k_0), se realizaron mediante la expresión del modelo de Kissinger modificado, mostrado anteriormente como la ecuación 2.16.

Ocupando los datos de las temperaturas peaks (T_p), mostrados en las tablas 5.2 y 5.3, según corresponda la etapa, las cuales están relacionadas con las diferentes velocidades de calentamiento, se puede calcular $\ln((T_p^2/\phi))$ y $(1/T_p)$. En las tablas 5.5 y 5.6 se muestran los resultados obtenidos mediante el modelo de Kissinger modificado para las etapas 1 y 2 respectivamente.

Tabla 5.5: Kissinger modificado para la etapa 1, aleación A.

velocidades ϕ [K/s]	Etapa 1		
	T_p [K]	$\ln[T_p^2/\phi]$	$1000(1/T_p)$
0,083	477,7	14,823	2,093
0,167	482,1	14,148	2,074
0,333	496,7	13,515	2,013
0,500	515,7	13,184	1,939
0,667	523,2	12,925	1,911

Tabla 5.6: Kissinger modificado para la etapa 2, aleación A.

velocidades ϕ [K/s]	Etapa 2		
	T_p [K]	$\ln[T_p^2/\phi]$	$1000(1/T_p)$
0,083	590,4	15,246	1,694
0,167	599,6	14,584	1,668
0,333	616,4	13,946	1,622
0,500	640,5	13,618	1,561
0,667	649,6	13,358	1,539

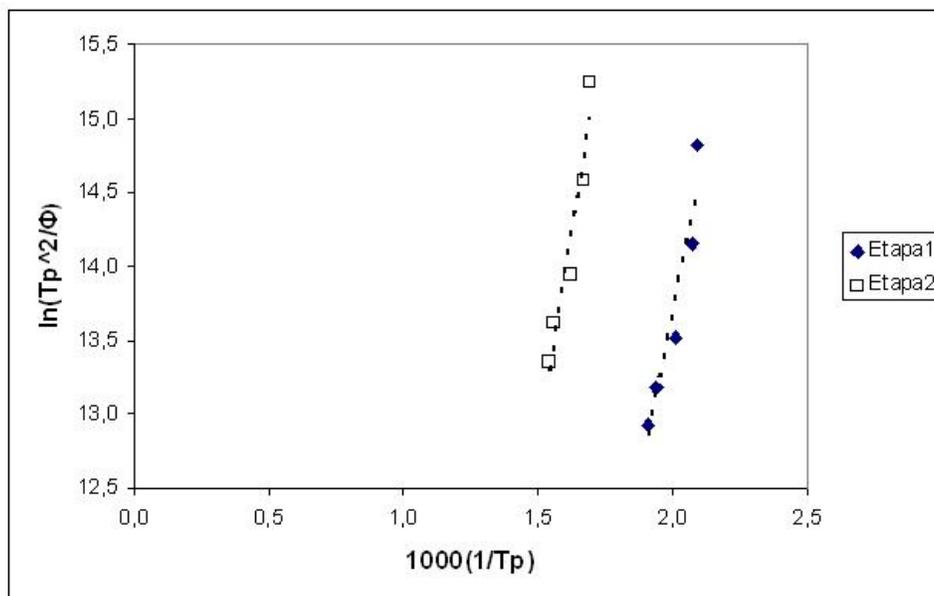


Figura 5.3: Curva obtenida por Kissinger modificado para las etapas 1 y 2 de la aleación A.

Las energías de activación E_a y las constantes (k_0) son obtenidas a partir de la linealización de los datos graficados en la figura 5.3, mediante lo explicado en la sección 2.4.2. Los valores se presentan en la tabla 5.7, incluyendo el valor del coeficiente de correlación para cada curva. Se asume del gráfico presentado en la figura 5.3 que el modelo lineal para obtener los valores de la energía de activación resulta adecuado dada la tendencia de los datos y al valor del coeficiente de correlación r^2 para ambas curvas.

Tabla 5.7: Energías de activación y parámetro k_0 mediante el modelo de Kissinger modificado para la aleación A.

	Etapa1	Etapa2
Ea[kJ/mol]	75,8	92,6
k_0 [1/s]	8,81E+05	5,27E+05
r^2	0,90	0,93

5.2.3 Análisis Cinético para la aleación A

Del mismo modo que el modelo anterior, este análisis fue realizado para las etapas 1 y 2 de la aleación A.

El análisis cinético se realizó mediante el modelo de Mehl-Johnson-Avrami(sección 2.4.1). A partir de la ecuación 2.10, el índice de reacción n puede ser obtenido como la pendiente de la recta.

Los valores de la fracción reaccionada “y” fueron calculados empíricamente. Para ello se calculó el cociente entre el área del peak de la reacción de formación (etapa 1 o 2) obtenida de la curva DSC hasta

una cierta temperatura, y el área total del peak de formación respectivo, como se señala en la ecuación 2.11. Se trabajó con las áreas de las curvas DSC obtenidas a las 5 velocidades de calentamiento descritas anteriormente. Los resultados son presentados por cada velocidad de calentamiento lineal del DSC.

Análisis cinético de MJA (aleación A) para $\phi=0,083$ [K/s]:

Tabla 5.8: Análisis cinético de MJA (aleación A) para $\phi=0,083$ [K/s].

Etapa1					Etapa2				
T [K]	Ai	y	$\ln(\theta)$	$\ln[-\ln(1-y)]$	T [K]	Ai	y	$\ln(\theta)$	$\ln[-\ln(1-y)]$
431,76	-8,44	0,051	-15,610	-2,945	552,40	-109,44	0,124	-14,363	-2,024
441,82	-18,31	0,111	-15,084	-2,139	560,46	-159,85	0,181	-14,045	-1,612
465,98	-69,43	0,421	-13,907	-0,603	580,60	-315,61	0,357	-13,285	-0,817
470,01	-82,03	0,498	-13,722	-0,372	584,61	-350,37	0,396	-13,139	-0,683
490,16	-153,94	0,934	-12,841	1,003	608,77	-551,39	0,624	-12,302	-0,022

Luego se grafica $\ln[-\ln(1-y)]$ versus $\ln(\theta)$, obteniéndose una curva a la cual se le realiza una regresión lineal, para determinar los valores de los parámetros n y k_0 .

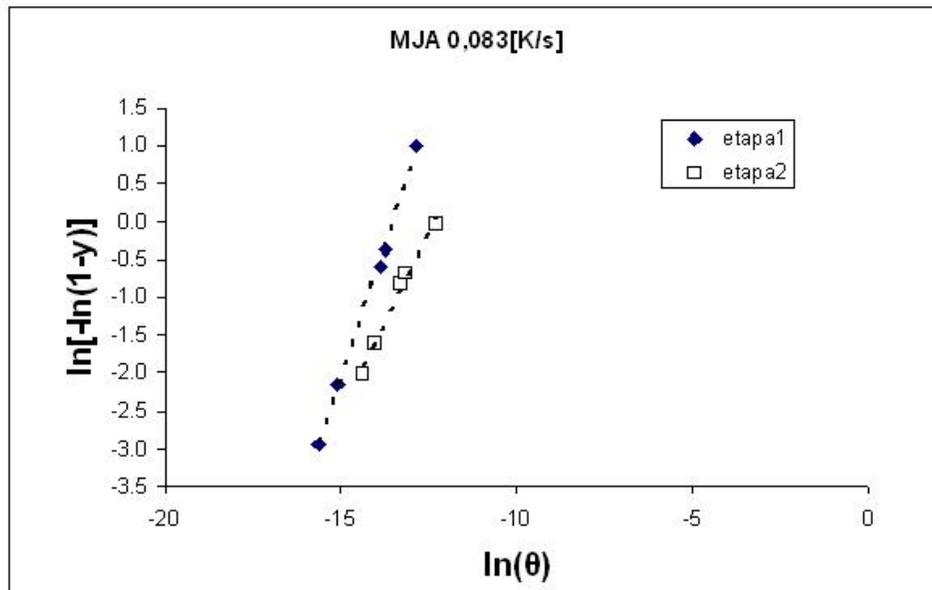


Figura 5.4: curva de MJA para $\phi=0,083$ [K/s].

Del gráfico mostrado en la figura 5.4 se obtienen los siguientes resultados para los parámetros n y k_0 , mostrados en la tabla 5.9.

Tabla 5.9: Parámetros n y k_0 según MJA (aleación A) para $\phi=0,083$ [K/s].

	n	k_0	r^2
etapa1	1,39	7,37E+05	0,9983
etapa2	0,97	2,34E+05	0,9902

Análisis cinético de MJA (aleación A) para $\phi=0,167$ [K/s]:

Tabla 5.10: Análisis cinético de MJA (aleación A) para $\phi=0,167$ [K/s].

Etapa1					Etapa2				
T [K]	Ai	y	$\ln(\theta)$	$\ln[-\ln(1-y)]$	T [K]	Ai	y	$\ln(\theta)$	$\ln[-\ln(1-y)]$
451,71	-54,66	0,120	-15,28	-2,053	564,50	-116,36	0,178	-14,58	-1,630
459,76	-73,84	0,163	-14,89	-1,728	572,54	-168,44	0,257	-14,28	-1,212
487,95	-174,12	0,384	-13,63	-0,726	592,69	-325,25	0,497	-13,55	-0,375
491,99	-191,02	0,421	-13,46	-0,604	608,78	-461,06	0,705	-13,00	0,199
512,13	-270,34	0,596	-12,65	-0,099	624,89	-575,47	0,880	-12,47	0,750

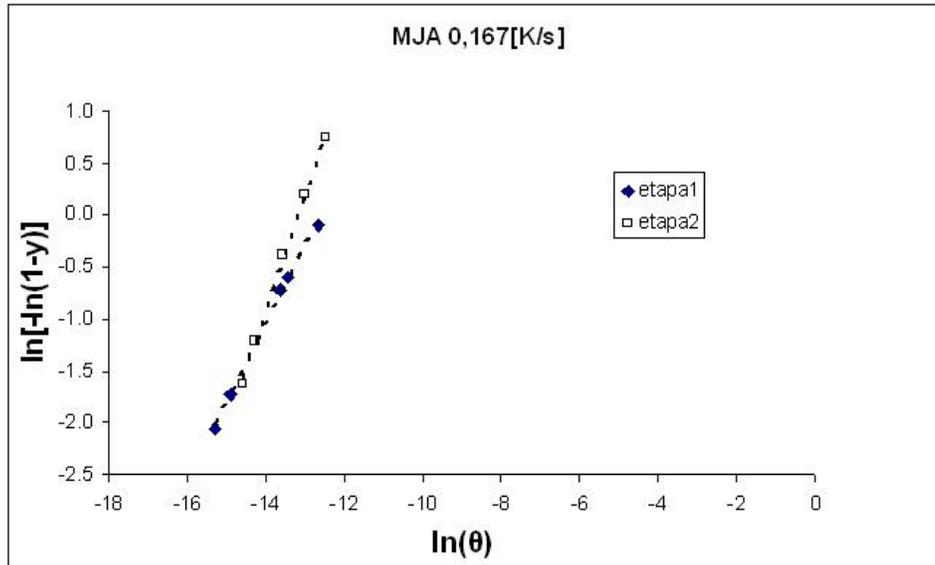


Figura 5.5: curva de MJA para $\phi=0,167$ [K/s].

Tabla 5.11: Parámetros n y k_0 según MJA (aleación A) para $\phi=0,167$ [K/s].

	n	k_0	r^2
etapa1	0,75	2,97E+05	0,9966
etapa2	1,12	5,25E+05	0,9983

Análisis cinético de MJA (aleación A) para $\phi=0,333$ [K/s]:

Tabla 5.12: Análisis cinético de MJA (aleación A) para $\phi=0,333$ [K/s].

Etapa1					Etapa2				
T [K]	Ai	y	$\ln(\theta)$	$\ln[-\ln(1-y)]$	T [K]	Ai	y	$\ln(\theta)$	$\ln[-\ln(1-y)]$
442,17	-47,77	0,11	-16,45	-2,15	590,69	-191,46	0,24	-14,31	-1,30
470,54	-108,33	0,25	-15,08	-1,25	602,75	-289,82	0,36	-13,89	-0,81
486,68	-164,48	0,38	-14,37	-0,74	630,96	-537,06	0,67	-12,97	0,09
494,73	-197,52	0,45	-14,04	-0,50	639,03	-598,2	0,74	-12,72	0,30
514,84	-288,32	0,66	-13,24	0,08	647,02	-650,7	0,81	-12,48	0,50

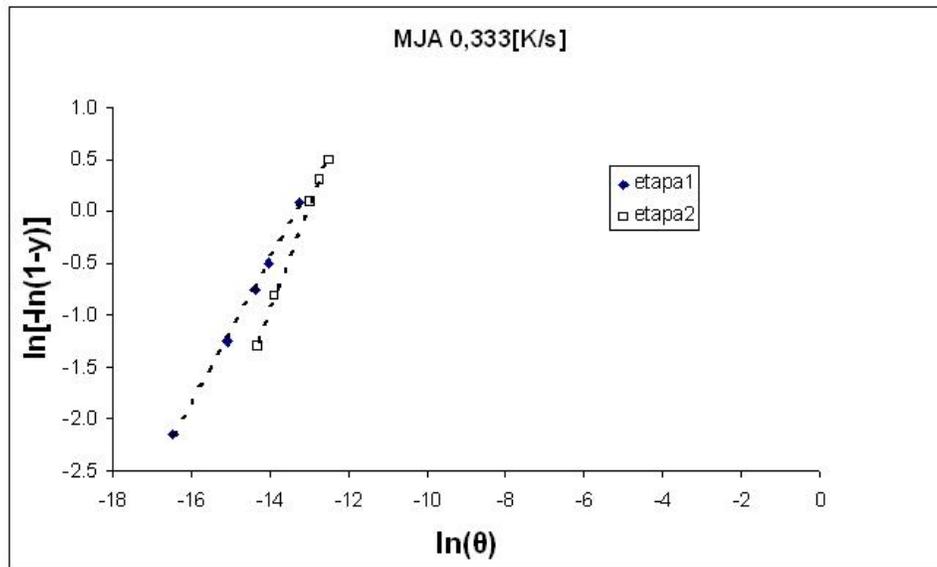


Figura 5.6: curva de MJA para $\phi=0,333$ [K/s].

Tabla 5.13: Parámetros n y k_0 según MJA (aleación A) para $\phi=0,333$ [K/s].

	n	k_0	r^2
etapa1	0,69	6,11E+05	0,9993
etapa2	0,99	4,56E+05	0,9973

Análisis cinético de MJA (aleación A) para $\phi=0,5$ [K/s]:

Tabla 5.14: Análisis cinético de MJA (aleación A) para $\phi=0,5$ [K/s].

Etapa1					Etapa2				
T [K]	Ai	y	$\ln(\theta)$	$\ln[-\ln(1-y)]$	T [K]	Ai	y	$\ln(\theta)$	$\ln[-\ln(1-y)]$
447,88	-54,49	0,14	-16,57	-1,89	606,57	-143,83	0,16	-14,17	-1,71
459,98	-83,43	0,22	-15,98	-1,42	618,63	-226,9	0,26	-13,77	-1,20
484,16	-155,66	0,40	-14,89	-0,67	642,85	-412,91	0,47	-13,02	-0,45
504,21	-237,5	0,61	-14,06	-0,05	654,87	-503,39	0,58	-12,66	-0,15
520,37	-316,3	0,82	-13,43	0,52	679,07	-646,29	0,74	-11,98	0,30

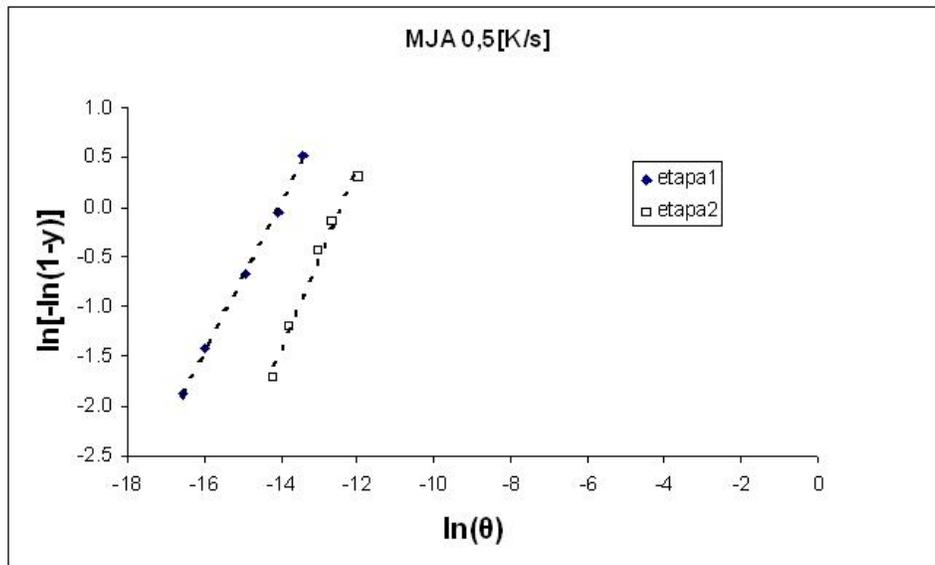


Figura 5.7: curva de MJA para $\phi=0.5$ [K/s].

Tabla 5.15: Parámetros n y k_0 según MJA (aleación A) para $\phi=0,5$ [K/s].

	n	k_0	r^2
etapa1	0,75	1,27E+06	0,998
etapa2	0,92	2,49E+05	0,985

Análisis cinético de MJA (aleación A) para $\phi=0,667$ [K/s]:

Tabla 5.16: Análisis cinético de MJA (aleación A) para $\phi=0,667$ [K/s].

Etapa1					Etapa2				
T [K]	Ai	y	$\ln(\theta)$	$\ln[-\ln(1-y)]$	T [K]	Ai	y	$\ln(\theta)$	$\ln[-\ln(1-y)]$
445,85	-55,44	0,19	-16,96	-1,53	632,7	-154,76	0,16	-13,61	-1,72
469,98	-106,35	0,37	-15,80	-0,76	644,85	-231,82	0,25	-13,24	-1,26
486,1	-149,92	0,53	-15,09	-0,29	660,92	-332,24	0,35	-12,77	-0,83
490,17	-162,7	0,57	-14,92	-0,17	677,13	-416,13	0,44	-12,32	-0,54
502,23	-205,1	0,72	-14,43	0,24	697,2	-476,87	0,51	-11,79	-0,35

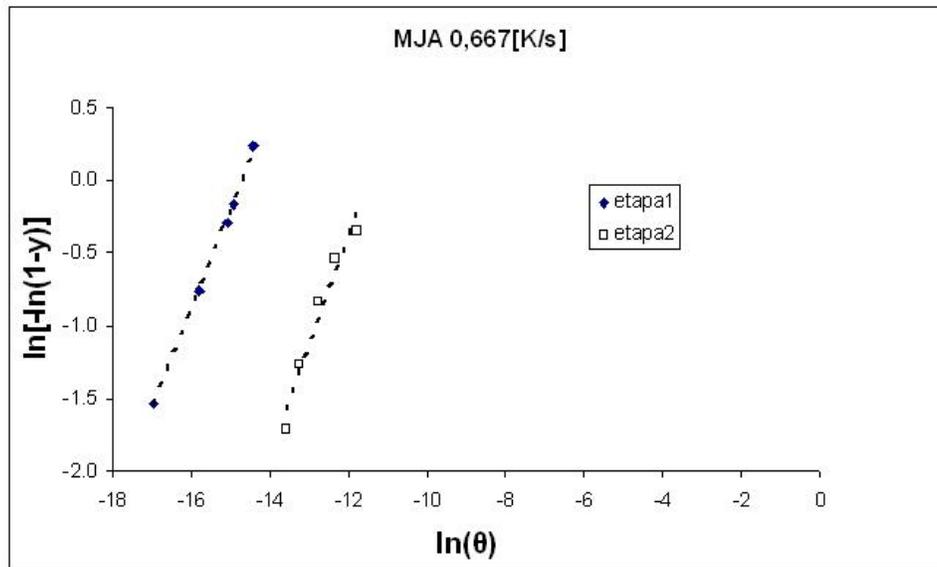


Figura 5.8: curva de MJA para $\phi=0.667$ [K/s].

Tabla 5.17: Parámetros n y k_0 según MJA (aleación A) para $\phi=0,667$ [K/s].

	n	k_0	r^2
etapa1	0,69	2,44E+06	0,998
etapa2	0,75	7,44E+05	0,9532

Resumiendo los resultados de los parámetros n y k_0 en las siguientes tablas 5.18 y 5.19, se puede obtener un promedio para ambas etapas(1 y 2).

Tabla 5.18: Resumen de los parámetros n y k_0 según MJA para la etapa 1, aleación A.

ϕ [K/s]	n	k_0
0,083	1,4	7,37E+05
0,167	0,8	2,97E+05
0,333	0,7	6,11E+05
0,5	0,8	1,27E+06
0,667	0,7	2,44E+06
Promedio	0,8	1,07E+06

Tabla 5.19: Resumen de los parámetros n y k_0 según MJA para la etapa 2, aleación A.

ϕ [K/s]	n	k_0
0,083	1,0	2,34E+05
0,167	1,1	5,25E+05
0,333	1,0	4,56E+05
0,5	0,9	2,49E+05
0,667	0,8	7,44E+05
Promedio	0,9	4,42E+05

Los valores de n para las etapas 1 y 2 son cercanos a 1, sin embargo se observa que el valor de n para la etapa 2 es un poco mayor que el valor de n para la etapa 1. Valores de n cercanos a 1 indican un proceso de precipitación por nucleación y crecimiento a partir de una solución sólida ($n=1$)[19], mientras que valores de n cercanos a 1,5 indican un proceso de crecimiento a partir de núcleos pre-existentes de tamaño no despreciables[19]. Valores de n menores que 1 indican que la reacción de formación de precipitados estaría ligada a una descomposición espinodal. De lo anterior se puede asumir que las etapas 1 y 2 estarían ligadas a un proceso inicial de una descomposición espinodal (etapa1) y **no** a un precipitado formado por nucleación y crecimiento, seguido de un proceso de crecimiento de precipitados a partir de núcleos pre-formados (etapa2). Esto se puede deducir y reafirmar del hecho que entre la etapa 1 y 2 no existen peaks endotérmicos que indicaran la disolución previa de los precipitados formados en la etapa 1.

En la tabla 5.20 se presenta un resumen de los parámetros obtenidos por los métodos de Kissinger modificado y de MJA.

Tabla 5.20: Resumen de valores obtenidos por Kissinger modificado y MJA, para la aleación A.

Etapa	Kissinger modificado			MJA		
	E[KJ/mol]	$k_0[s^{-1}]$	r^2	n	$k_0[s^{-1}]$	r^2
Etapa 1	75,8	8,81E+05	0,908	0,8	1,07E+06	0,998
Etapa 2	92,6	5,27E+05	0,932	0,9	4,42E+05	0,984

Los valores de los coeficientes de correlación obtenidos entre un método y otro, denotan una mayor linealidad de los datos obtenidos mediante MJA en comparación con los obtenidos mediante Kissinger modificado, por lo que se esperaría que los resultados entregados por MJA fuesen más representativos de la aleación en estudio. Sin embargo, se debe considerar que los resultados obtenidos por MJA utilizan las energías de activación obtenidas por Kissinger modificado.

De acuerdo a los valores de la constante pre-exponencial k_0 , se observa que existe cierta igualdad en los órdenes de magnitud presentados para cada etapa y para cada modelo, por lo que se asume que no existen errores en los análisis llevados a cabo para cada uno de los modelos.

5.2.4 Análisis del proceso de disolución de precipitados para la aleación A.

De acuerdo a la figura 5.1, se observa que la etapa 3 corresponde a un proceso endotérmico, asociado a una reacción de disolución de los precipitados que crecieron y se formaron previamente en la etapa 1 y 2. Basándose en los valores de n encontrados a partir de MJA, se asume que la etapa 1 estaría ligada a un proceso inicial de precipitación por nucleación y crecimiento, mientras que la etapa 2 estaría ligada a un proceso de formación de precipitados a partir de núcleos pre-existentes. Por lo tanto, se puede asumir que la etapa 3 estaría asociada a la disolución de los precipitados que terminaron de crecer en la etapa 2 y no a un proceso de disolución de 2 tipos de precipitados por separado.

Observando el comportamiento de las temperaturas peaks de la etapa 3, en función de la velocidad de calentamiento ϕ (figura 5.2), se ve que las reacciones de disolución ocurren a temperaturas prácticamente iguales, independiente del valor de ϕ , por lo que no se puede aplicar el modelo de Kissinger modificado, para evaluar la energía de activación E_a , de esta etapa en particular.

Para evaluar energéticamente la etapa 3, se utilizó el modelo planteado en la ecuación 2.23. Retomando los valores de la tabla 5.4, se obtienen las entalpías de reacción para la etapa 3, asociadas a cada velocidad de calentamiento. A continuación se muestra un resumen de aquello:

Tabla 5.21: Entalpías de reacción de la etapa 3 para la aleación A.

velocidades ϕ [K/s]	ΔH [J/mol]
0,083	904,6
0,167	1106,1
0,333	807,6
0,500	627,6
0,667	575,4
$\overline{\Delta H}$	804,3

Los valores de la fracción reaccionada "y" (para la etapa 3) fueron calculados de la misma manera que en la sección 5.2.2. Los resultados del modelo (ecuación 2.23) son presentados para cada velocidad de calentamiento.

Análisis energético del proceso de disolución con $\phi=0,083[\text{K/s}]$, para la aleación A:

Tabla 5.22: Análisis energético para la etapa 3 a una velocidad $\phi=0,083[\text{K/s}]$, para la aleación A.

T[K]	Ai	y	dy/dT	Ln(dy/dT)	1/T
751,39	195,96	0,22	0,0066	-5,021	0,001331
763,47	291,48	0,32	0,0087	-4,744	0,001310
775,56	405,89	0,45	0,0105	-4,556	0,001289
799,71	679,4	0,75	0,0125	-4,382	0,001250
807,78	770,23	0,85	0,0124	-4,390	0,001238

Los valores de $\frac{dy}{dT}$ se pueden obtener graficando y versus T(ver anexo A.1). Luego se grafica $\ln(\frac{dy}{dT})$ en función de $\frac{1}{T}$ y se realiza una regresión lineal para obtener una recta con pendiente igual a $-\frac{E_a}{R}$, con lo que se puede determinar E_a .

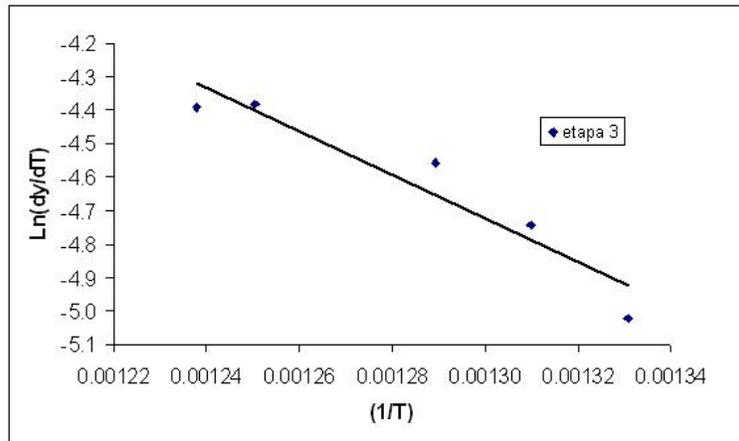


Figura 5.9: Curva para la evaluación energética del proceso de disolución (etapa 3) de la aleación A, con $\phi=0,083[\text{K/s}]$.

Del gráfico mostrado en la figura 5.9 se obtienen los siguientes resultados para E_a , además del coeficiente de correlación r^2 de la regresión lineal realizada.

Tabla 5.23: Energía de activación para la etapa 3 de la aleación A y coeficiente de correlación r^2 , con $\phi=0,083[\text{K/s}]$.

r^2	0,91
E_a/R	6553,7
$E_a[\text{kJ/mol}]$	54,49

Los resultados para las siguientes velocidades se muestran a continuación;

Análisis energético del proceso de disolución con $\phi=0,167[\text{K/s}]$, para la aleación A:

Tabla 5.24: Análisis energético para la etapa 3 a una velocidad $\phi=0,167[\text{K/s}]$, para la aleación A.

T[K]	Ai	y	dy/dT	Ln(dy/dT)	1/T
771,53	451,39	0,41	0,009	-4,711	0,00130
783,6	587,44	0,53	0,0102	-4,585	0,00128
795,11	736,07	0,67	0,0107	-4,538	0,00126
803,75	838,1	0,76	0,0117	-4,448	0,00124
811,81	936,15	0,85	0,0118	-4,440	0,00123

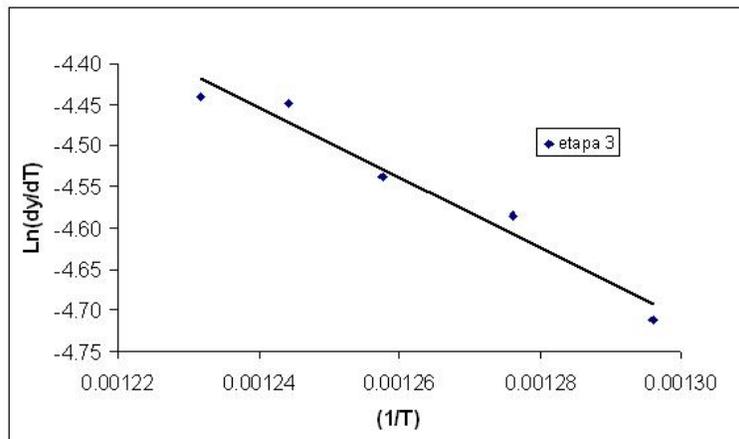


Figura 5.10: curva para la evaluación energética del proceso de disolución (etapa 3) de la aleación A, con $\phi=0,167[\text{K/s}]$.

Tabla 5.25: Energía de activación para la etapa 3 de la aleación A y coeficiente de correlación r^2 , con $\phi=0,167[\text{K/s}]$.

r^2	0,96
E_a/R	4275,2
$E_a[\text{kJ/mol}]$	35,54

Análisis energético del proceso de disolución con $\phi=0,333$ [K/s], para la aleación A:

Tabla 5.26: Análisis energético para la etapa 3 a una velocidad $\phi=0,333$ [K/s], para la aleación A.

T[K]	Ai	y	dy/dT	Ln(dy/dT)	1/T
763,29	220,46	0,27	0,0071	-4,948	0,00131
783,42	378,76	0,47	0,0097	-4,636	0,00128
791,5	454,4	0,56	0,0117	-4,448	0,00126
803,56	575,55	0,71	0,0124	-4,390	0,00124
811,6	653,48	0,81	0,0125	-4,382	0,00123

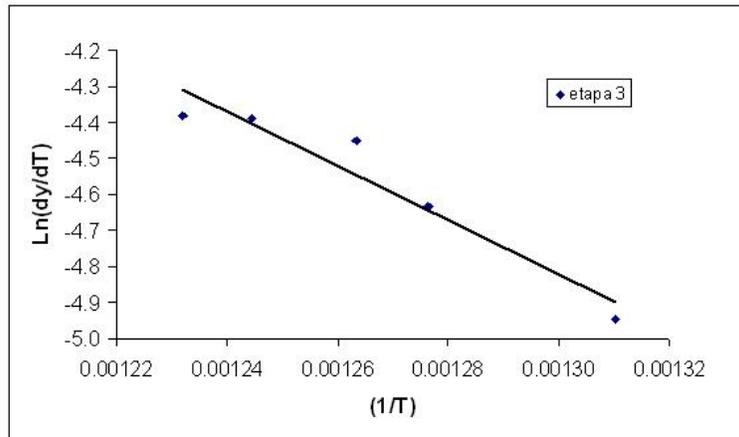


Figura 5.11: curva para la evaluación energética del proceso de disolución (etapa 3) de la aleación A, con $\phi=0,333$ [K/s].

Tabla 5.27: Energía de activación para la etapa 3 de la aleación A y coeficiente de correlación r^2 , con $\phi=0,333$ [K/s].

r^2	0,92
E_a/R	7592,7
E_a [KJ/mol]	63,13

Análisis energético del proceso de disolución con $\phi=0,5$ [K/s], para la aleación A:

Tabla 5.28: Análisis energético para la etapa 3 a una velocidad $\phi=0,5$ [K/s], para la aleación A.

T[K]	Ai	y	dy/dT	Ln(dy/dT)	1/T
769,36	167,09	0,27	0,0076	-4,88	0,00130
785,46	272,57	0,43	0,0104	-4,57	0,00127
797,51	365,41	0,58	0,0117	-4,45	0,00125
801,54	398	0,63	0,0129	-4,35	0,00125
809,56	460,14	0,73	0,0123	-4,40	0,00124

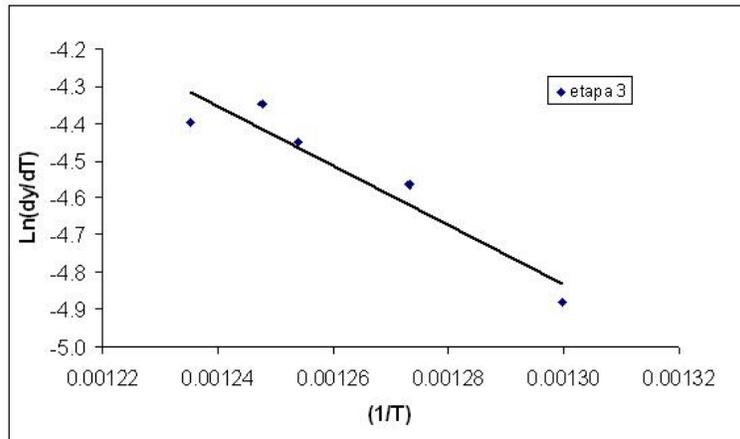


Figura 5.12: curva para la evaluación energética del proceso de disolución (etapa 3) de la aleación A, con $\phi=0,5$ [K/s].

Tabla 5.29: Energía de activación para la etapa 3 de la aleación A y coeficiente de correlación r^2 , con $\phi=0,5$ [K/s].

r^2	0,9
E_a/R	8023,3
E_a [KJ/mol]	66,71

Análisis energético del proceso de disolución con $\phi=0,667$ [K/s], para la aleación A:

Tabla 5.30: Análisis energético para la etapa 3 a una velocidad $\phi=0,667$ [K/s], para la aleación A.

T[K]	Ai	y	dy/dT	Ln(dy/dT)	1/T
763,28	119,3	0,21	0,0075	-4,893	0,00131
775,39	185,74	0,32	0,0095	-4,656	0,00129
787,52	265,31	0,46	0,0117	-4,448	0,00127
799,47	352,63	0,61	0,0127	-4,366	0,00125
807,63	411,56	0,72	0,0126	-4,374	0,00124

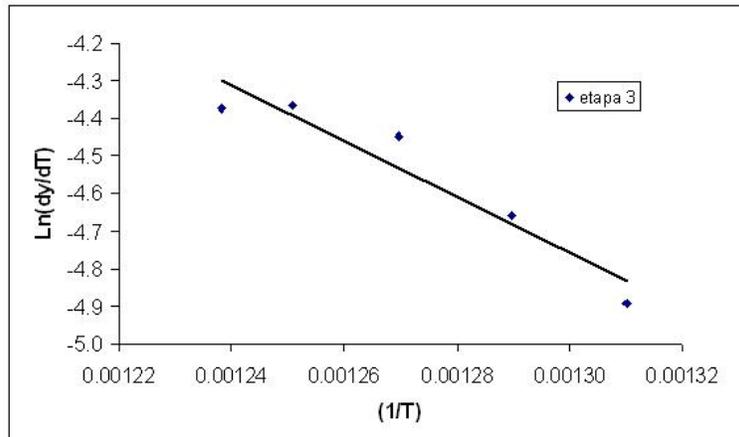


Figura 5.13: curva para la evaluación energética del proceso de disolución (etapa 3) de la aleación A, con $\phi=0,667$ [K/s].

Tabla 5.31: Energía de activación para la etapa 3 de la aleación A y coeficiente de correlación r^2 , con $\phi=0,667$ [K/s].

r^2	0,91
E_a/R	7440,2
E_a [KJ/mol]	61,86

Resumiendo los resultados de E_a para la etapa 3, junto con el coeficiente de correlación respectivo en la siguiente tabla 5.32, se puede obtener un promedio para ambos valores.

Tabla 5.32: E_a para la etapa 3 de la aleación A

ϕ [K/s]	E_a [kJ/mol]	r^2
0,083	54,5	0,91
0,167	35,5	0,96
0,333	63,1	0,92
0,500	66,7	0,9
0,667	61,9	0,91
Promedio	56,3	0,92

La energía de activación promedio para la etapa 3 de la aleación A, resultado menor que para las etapas 1 y 2 de la misma aleación. La siguiente tabla resume los resultados para las 3 etapas.

Tabla 5.33: E_a para las etapas 1, 2 y 3 de la aleación A.

	Etapa1	Etapa2	Etapa 3
E_a [kJ/mol]	75,8	92,6	56,3

De acuerdo a los valores presentados en la tabla 5.33, se observa que el proceso de disolución de los precipitados, presenta una menor E_a que la alcanzada por los procesos de formación. La etapa 2 es la que alcanza la mayor energía de activación.

Para determinar si la reacción de disolución de precipitados (etapa 3 aleación A) esta representada por una difusión unidimensional o una difusión tridimensional, se utilizaron las leyes expuestas en las ecuaciones 2.24 y 2.25. Este análisis fue realizado solo para una velocidad de calentamiento ϕ . De las 5 velocidades analizadas, se opto por el valor de $\phi=0,083$ [K/s]².

Los resultados se muestran a continuación:

Tabla 5.34: resultados de $F_1(y)$ y $F_2(y)$, para la etapa 3 de la aleación A, con $\phi=0,083$ [K/s].

T[K]	Ai	y	$F_1(y)$	$F_2(y)$	θ
735,28	100,27	0,11	0,0015	0,075	0,133
751,39	195,96	0,22	0,0061	0,150	0,168
763,47	291,48	0,32	0,0148	0,228	0,200
775,56	405,89	0,45	0,0324	0,328	0,236
799,71	679,4	0,75	0,1376	0,604	0,323
807,78	770,23	0,85	0,2213	0,720	0,358

²El análisis DSC para $\phi=0,083$ [K/s] corresponde a la experiencia mas lenta, por lo que la reacción de disolución (ademas de las etapas de formación 1 y 2) tiene mayor tiempo para realizarse por completo, siendo representadas con mejor claridad por lo que se esperan resultados menos erróneos.

Los valores de la fracción reaccionada "y", son tomados de la tabla 5.22. Luego el gráfico de F_1 y F_2 en función de θ es mostrado en la figura 5.14.

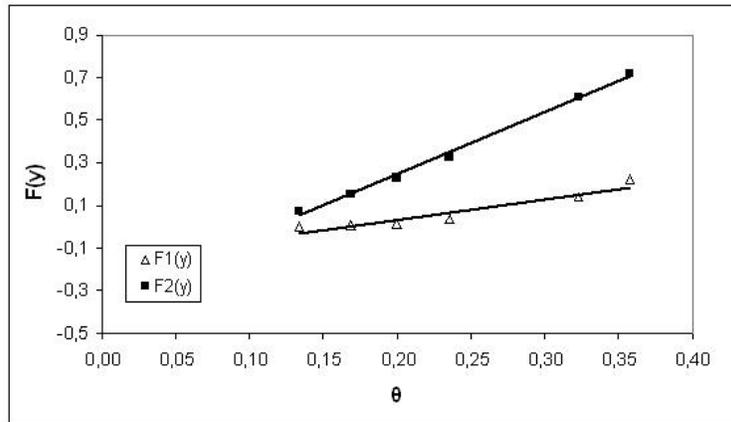


Figura 5.14: Gráfico de las funciones $F_1(y)$ y $F_2(y)$ en función de θ para la aleación A.

Realizando una regresión lineal a ambas curvas se obtiene el coeficiente de correlación r^2 respectivo a F_1 y a F_2 .

Tabla 5.35: Coeficiente de correlación de $F_1(y)$ y $F_2(y)$, para la etapa 3 de la aleación A .

Ley	r^2
$F_1(y)$	0,89
$F_2(y)$	0,99

De la tabla 5.35, se observa que la función que presenta mayor linealidad con respecto a θ es $F_2(y)$, que corresponde a la ley cinética de difusión tridimensional. Dado lo anterior se asumió que la reacción de disolución o etapa 3 de la aleación A, presenta una difusión de los precipitados en forma tridimensional.

5.3 Resultados DSC, aleación B(Cu-9 %p.Ni-3 %pSn)

El análisis calorimétrico para la aleación B (Cu-8,8 %Ni-3,1 %Sn según análisis químico), es análogo al caso de la aleación A. Los resultados se muestran a continuación, y en el mismo orden que el caso anterior.

5.3.1 Curvas calorimétricas para la aleación B

Al igual que para la aleación A, las curvas calorimétricas para la aleación B, fueron realizadas para las velocidades de calentamiento lineal 0,083; 0,167; 0,667; 0,5 y 0,667 [K/s]. El rango de temperaturas no fue variado (desde temperatura ambiente hasta los 923 [K]).

Se normalizó cada curva DSC, y además se calculó el peso molecular de esta aleación, para el cambio de unidades [W/g] a unidades de calor específico [J/mol·K].

Tabla 5.36: Peso molecular de la aleación B(Cu-8,8 %p.Ni-3,1 %p.Sn).

Elemento	Cu	Ni	Sn	Aleación
% en peso	88,1	8,8	3,1	100
Pm [gr/mol]	63,54	58,71	118,69	64,82

Luego se obtienen las curvas calorimétricas ΔC_p [J/mol·K] versus T[K] para las 5 velocidades de calentamiento ϕ , mostradas en la figura 5.15.

Las curvas calorimétricas muestran 2 reacciones (denominadas por etapa 1 y 2). La primera etapa corresponde a un efecto exotérmico o de formación de precipitados, que en realidad si se observa solamente la curva correspondiente a $\phi=0,083$ [K/s], existen 2 efectos exotérmicos traslapados y sucesivos, pero dado que al aumentar la velocidad de calentamiento este efecto no se hace notorio y solo aparece una reacción de formación, es que el análisis posterior (evaluación energética) se realizará asumiendo solamente una primera etapa de formación. Posterior a la formación del precipitado, viene una segunda reacción (etapa 2), donde el efecto es endotérmico lo que denota una disolución de precipitados.

Las entalpías de reacción ΔH , calculadas para cada etapa y cada velocidad de calentamiento para la aleación B, se muestran en las tablas 5.37 y 5.38. Además de las curvas DSC se obtuvo las temperaturas de inicio (Ti), temperaturas peaks (Tp) y temperatura final (Tf) para cada reacción.

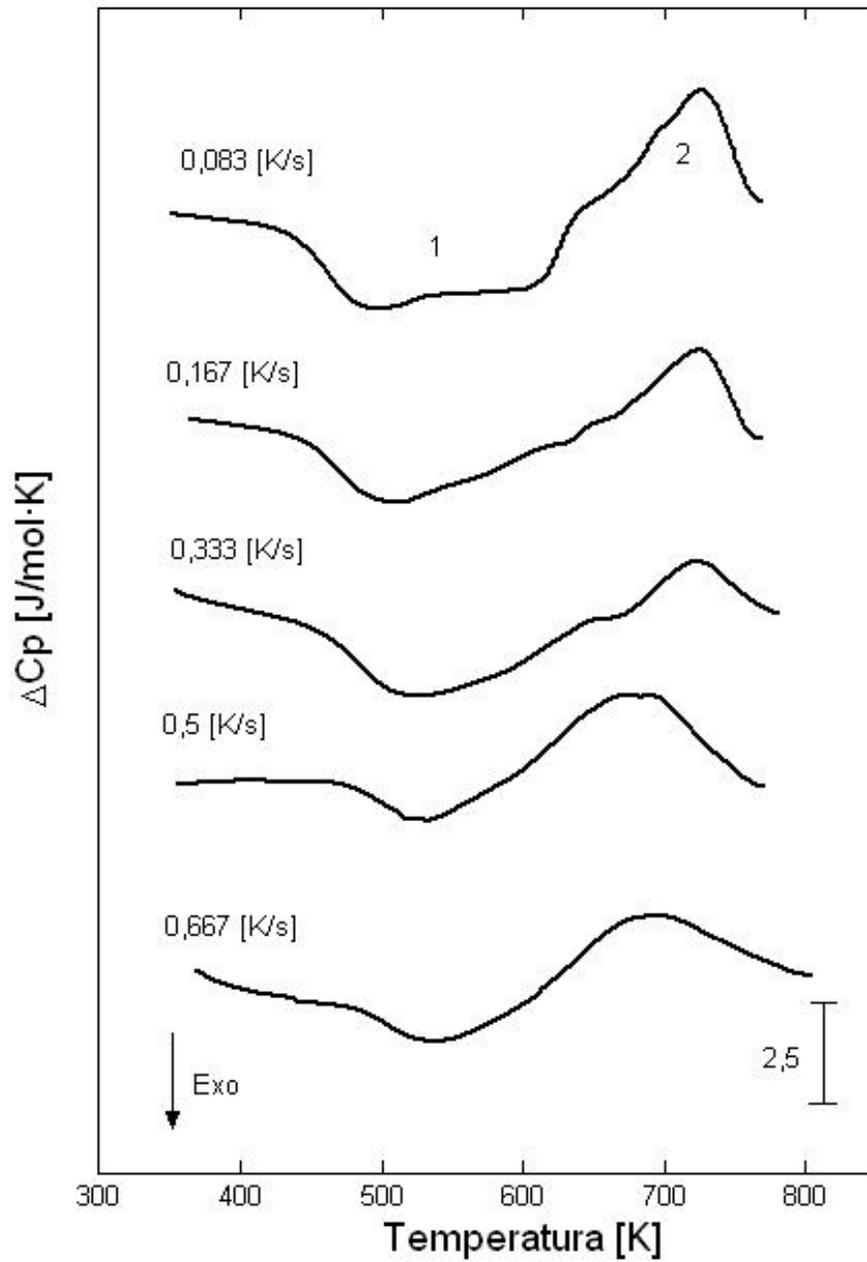


Figura 5.15: Curvas calorimétricas para distintas velocidades de calentamiento para la aleación B.

Tabla 5.37: Valores energéticos para la etapa 1, aleación B.

velocidades ϕ [K/s]	etapa 1			ΔH [J/mol]
	Ti[K]	Tp[K]	Tf[K]	
0,083	370,2	497,4	650,2	-475,3
0,167	412,1	511,4	643,2	-209,3
0,333	418,9	524,5	671,4	-270,0
0,500	455,5	532,2	589,9	-66,9
0,667	454,1	542,2	614,6	-104,4
			$\overline{\Delta H}$	225,2

Tabla 5.38: Valores energéticos para la etapa 2, aleación B.

velocidades ϕ [K/s]	etapa 2			ΔH [J/mol]
	Ti[K]	Tp[K]	Tf[K]	
0,083	650,2	726,1	767,5	167,1
0,167	643,2	725,3	757,4	118,8
0,333	671,4	723,8	781,3	79,4
0,500	589,9	682,4	761,3	221,9
0,667	614,6	696,5	804,1	182,2
			$\overline{\Delta H}$	153,9

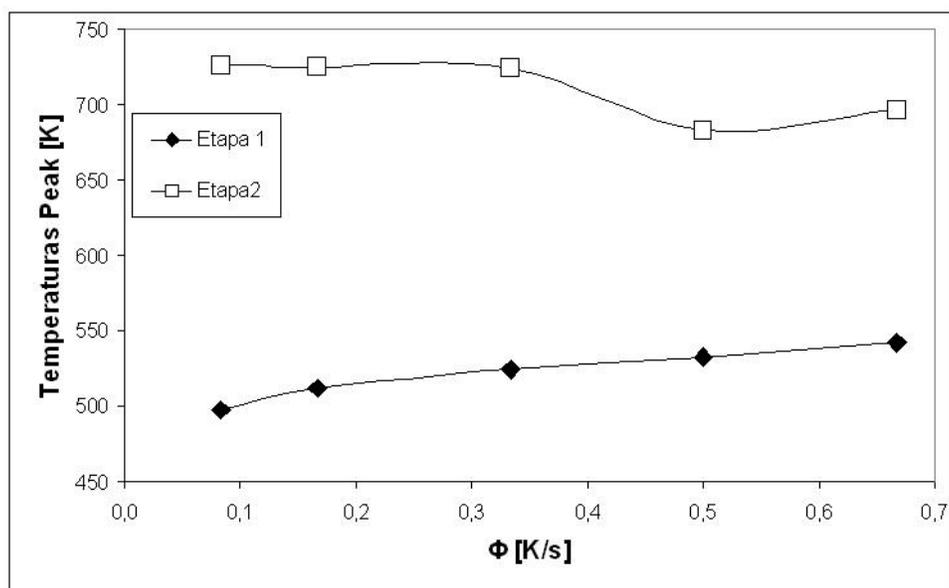


Figura 5.16: Comportamiento de las temperaturas peaks en función de la velocidad de calentamiento ϕ , para la aleación B.

El comportamiento de las temperaturas peaks para cada etapa, en función de la velocidad de calentamiento ϕ , se muestra en la figura 5.16. De ésta figura, se observa que para la etapa 1, T_p crece a medida que ϕ aumenta, mientras que para la etapa 2, T_p no se comporta en forma creciente con respecto a ϕ . Realizando el mismo análisis que para la aleación A, se determina que la etapa 1 de la aleación B esta dominada por factores cinéticos, mientras que para la etapa 2, se obtuvo que la reacción de disolución no esta dominada por factores cinéticos, si no que mas bien por factores termodinámicos.

5.3.2 Análisis Energético para la aleación B.

La evaluación energética se realizó para la etapa 1 de la aleación B. Al igual que para el caso de la aleación A, se ocupó el método de Kissinger modificado para determinar los valores de E_a y la constante pre-exponencial k_0 . En la tabla 5.39 y en la figura 5.17 se muestran los resultados del análisis.

Tabla 5.39: Kissinger modificado para la etapa 1, aleación B.

velocidades ϕ [K/s]	Etapa 1		
	T_p [K]	$\ln[T p^2/\phi]$	$1000(1/T_p)$
0,083	497,4	14,904	2,010
0,167	511,4	14,266	1,955
0,333	524,5	13,623	1,907
0,500	532,2	13,247	1,879
0,667	542,2	12,997	1,845

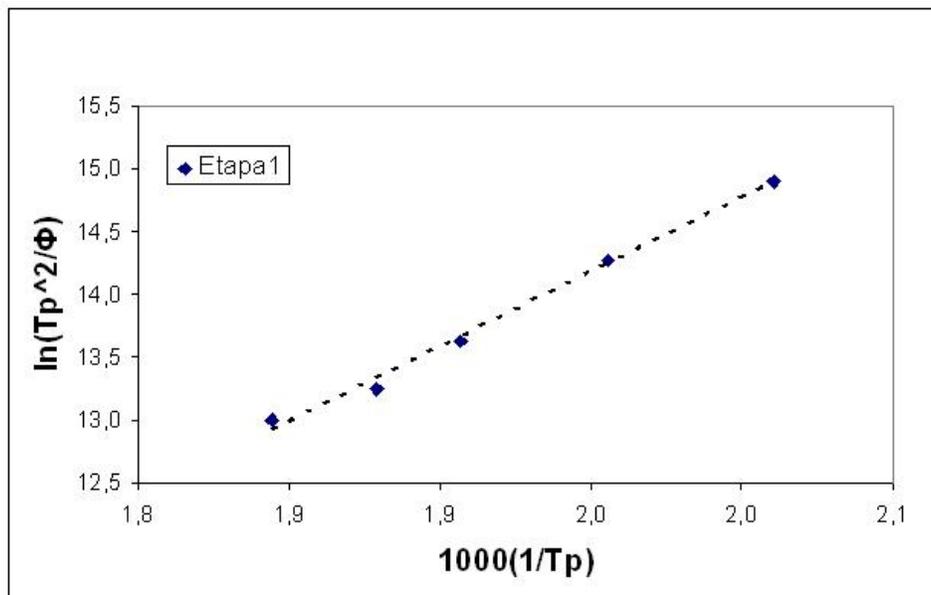


Figura 5.17: Curva obtenida por Kissinger modificado para la etapa 1, aleación B.

Haciendo una regresión lineal a la curva de la figura 5.17, se obtienen los valores de los parámetros E_a y k_0 y el coeficiente de correlación para la reacción de formación de la aleación B, resultados que se muestran en la tabla 5.40. De la curva de Kissinger para la etapa 1 de la aleación B se asume que el modelo es adecuado para obtener el valor de la energía de activación, dada la tendencia lineal de la curva.

Tabla 5.40: E_a y k_0 mediante el modelo de Kissinger modificado para la etapa 1, de la aleación B.

	Etapa 1
E_a [kJ/mol]	98,9
k_0 [1/s]	9,8E+07
r^2	0,9939

5.3.3 Análisis cinético para la aleación B

La evaluación cinética se realizó para la etapa 1, ocupando el modelo MJA(sección 2.4.1). A continuación se muestran los resultados para las 5 velocidades de calentamiento lineal del DSC.

Análisis cinético de MJA(aleación B) para $\phi=0,083$ [K/s]:

Tabla 5.41: Análisis cinético de MJA(aleación B) para $\phi=0,083$ [K/s].

Etapa1				
T[K]	Ai	y	ln(θ)	ln[-ln(1-y)]
475,340	-109,770	0,231	-19,584	-1,337
504,030	-186,650	0,393	-18,043	-0,696
534,210	-265,330	0,558	-16,594	-0,202
574,850	-362,770	0,763	-14,874	0,365
583,910	-383,920	0,808	-14,521	0,500

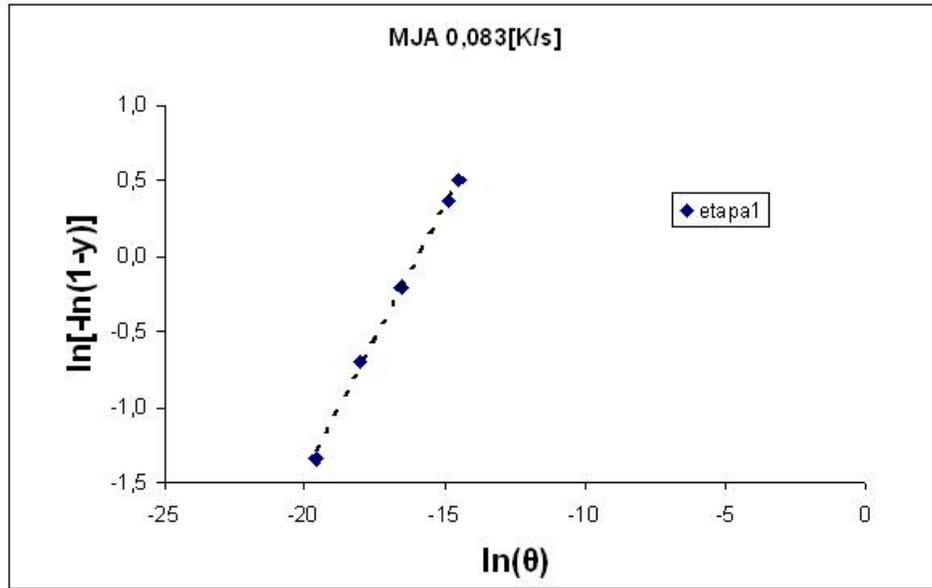


Figura 5.18: Curva de MJA (aleación B) para $\phi=0,083$ [K/s].

Tabla 5.42: Parámetros n y k_0 según MJA (aleación B) para $\phi=0,083$ [K/s].

	n	k_0	r^2
etapa1	0,3556	8,89E+06	0,9977

Análisis cinético de MJA(aleación B) para $\phi=0,167$ [K/s]:

Tabla 5.43: Análisis cinético de MJA(aleación B) para $\phi=0,167$ [K/s].

T[K]	Etapa1			
	Ai	y	ln(θ)	ln[-ln(1-y)]
481,41	-30,17	0,144	-19,94	-1,860
499,53	-59,49	0,284	-18,97	-1,095
514,63	-86,73	0,414	-18,21	-0,625
547,85	-140,97	0,674	-16,68	0,113
568,99	-169,87	0,812	-15,80	0,512

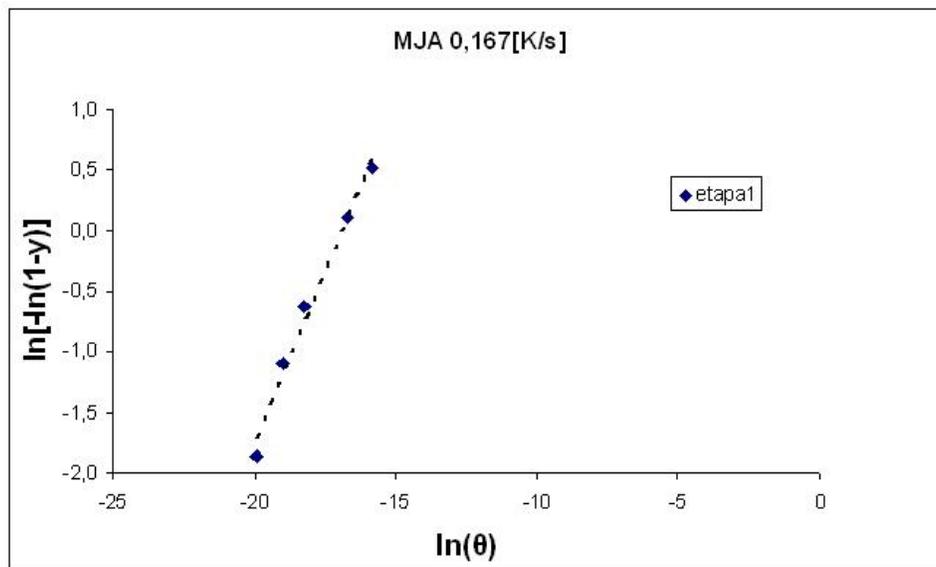


Figura 5.19: Curva de MJA (aleación B) para $\phi=0,167$ [K/s].

Tabla 5.44: Parámetros n y k_0 según MJA (aleación B) para $\phi=0,167$ [K/s].

	n	k_0	r^2
etapa1	0,5597	2,11E+07	0,9862

Análisis cinético de MJA(aleación B) para $\phi=0,333$ [K/s]:

Tabla 5.45: Análisis cinético de MJA(aleación B) para $\phi=0,333$ [K/s].

Etapa1				
T[K]	Ai	y	ln(θ)	ln[-ln(1-y)]
493,65	-42,77	0,16	-19,97	-1,76
517,78	-88,37	0,33	-18,75	-0,93
532,9	-120,07	0,44	-18,04	-0,53
561,58	-176,35	0,65	-16,79	0,06
588,72	-220,84	0,82	-15,72	0,53

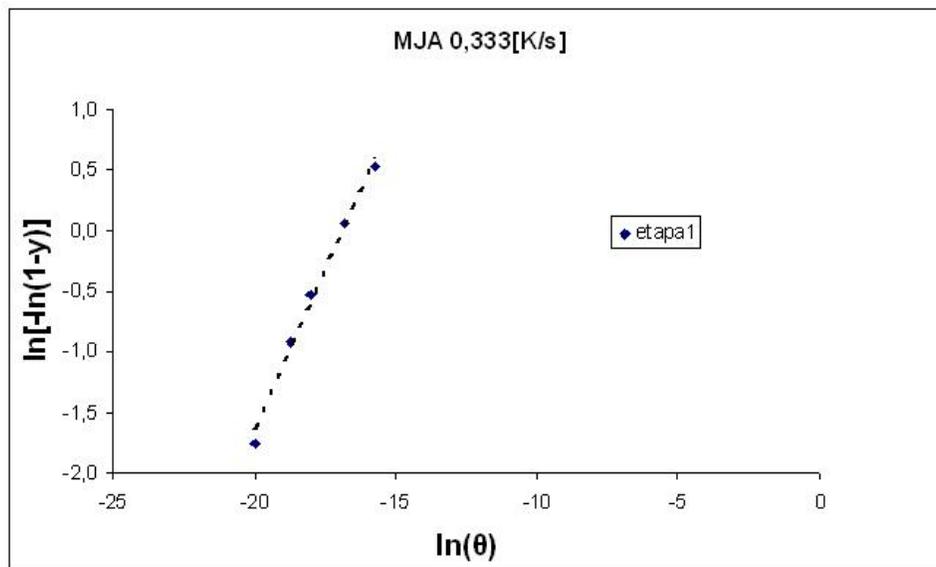


Figura 5.20: Curva de MJA (aleación B) para $\phi=0,333$ [K/s].

Tabla 5.46: Parámetros n y k_0 según MJA (aleación B) para $\phi=0,333$ [K/s].

	n	k_0	r^2
etapa1	0,5324	2,15E+07	0,9897

Análisis cinético de MJA(aleación B) para $\phi=0,5$ [K/s]:

Tabla 5.47: Análisis cinético de MJA(aleación B) para $\phi=0,5$ [K/s].

Etapa1				
T[K]	Ai	y	ln(θ)	ln[-ln(1-y)]
503,28	-10,35	0,15	-19,87	-1,78
513,07	-17,46	0,26	-19,38	-1,20
519,63	-23,66	0,35	-19,07	-0,83
534,34	-38,29	0,57	-18,38	-0,16
553,95	-55,22	0,83	-17,52	0,56

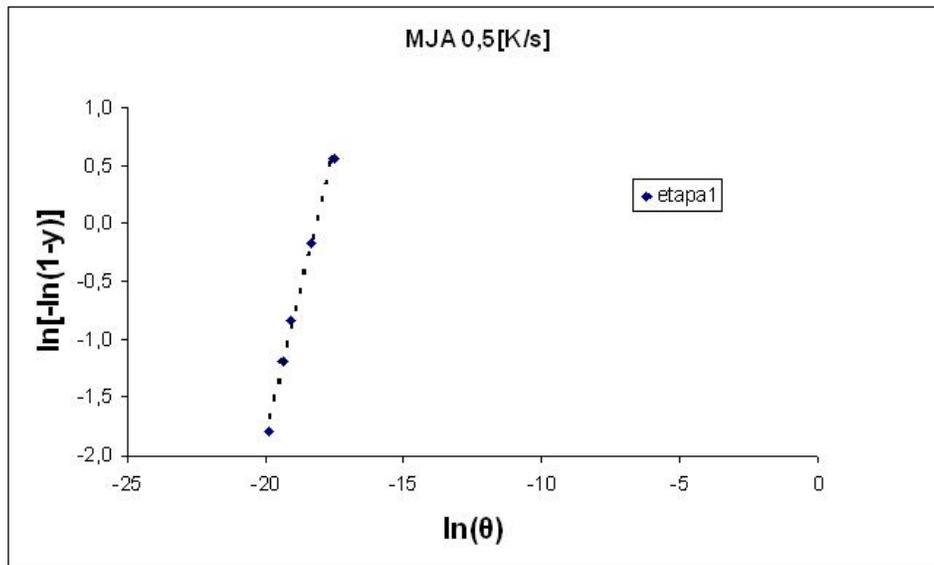


Figura 5.21: Curva de MJA (aleación B) para $\phi=0,5$ [K/s].

Tabla 5.48: Parámetros n y k_0 según MJA (aleación B) para $\phi=0,5$ [K/s].

	n	k_0	r^2
etapa1	0,9873	7,66E+07	0,9936

Análisis cinético de MJA(aleación B) para $\phi=0,5$ [K/s]:

Tabla 5.49: Análisis cinético de MJA(aleación B) para $\phi=0,667$ [K/s].

T[K]	Etapa1			
	Ai	y	ln(θ)	ln[-ln(1-y)]
501,68	-14,91	0,14	-20,24	-1,87
519,78	-30,05	0,29	-19,35	-1,08
536,1	-47,66	0,46	-18,59	-0,50
552,63	-65,8	0,63	-17,86	-0,01
572,26	-83,43	0,80	-17,06	0,47

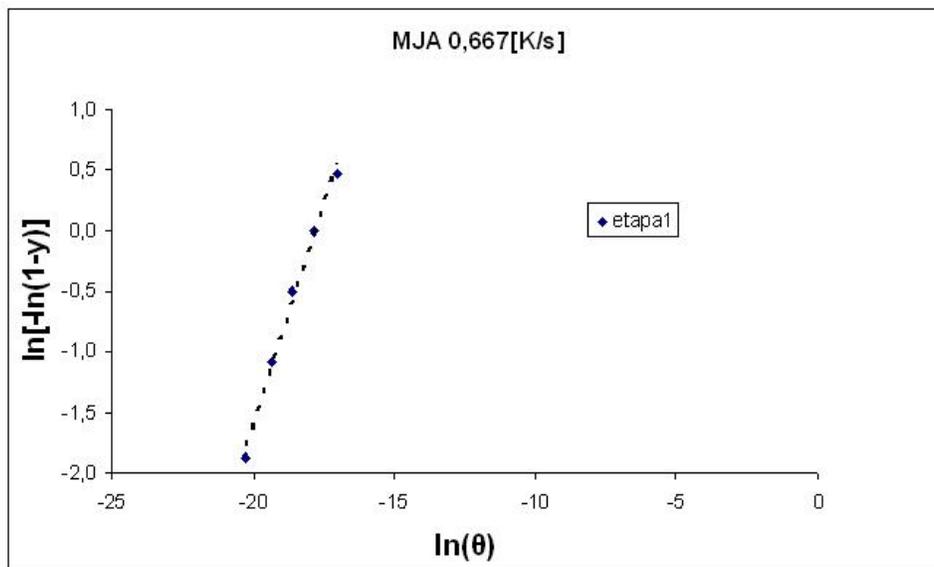


Figura 5.22: Curva de MJA (aleación B) para $\phi=0,667$ [K/s].

Tabla 5.50: Parámetros n y k_0 según MJA (aleación B) para $\phi=0,667$ [K/s].

	n	k_0	r^2
etapa1	0,7349	5,42E+07	0,9932

Reuniendo los valores de n y k_0 calculados según MJA para cada velocidad de calentamiento lineal del DSC, se obtuvo un promedio de ambos parámetros. Los resultados se muestran en la tabla 5.51.

Tabla 5.51: Resumen de los parámetros n y k_0 según MJA para la etapa 1 de la aleación B.

ϕ [K/s]	n	k_0
0,083	0,356	8,89E+06
0,167	0,560	2,11E+07
0,333	0,532	2,15E+07
0,5	0,987	7,66E+07
0,667	0,735	5,42E+07
Promedio	0,6	3,7E+07

El valor de n que se obtuvo para la etapa de formación de la aleación B es menor que 1. Realizando el mismo análisis que para la aleación A, se asume que la formación de precipitados estaría dominada por una descomposición espinodal.³

En la tabla 5.52 se resumen los valores de los parámetros obtenidos por los métodos de Kissinger y MJA, para la aleación B.

Tabla 5.52: Resumen de los valores obtenidos por Kissinger modificado y MJA, para la aleación B.

Etapa	Kisinger modificado			MJA		
	E [KJ/mol]	k_0 [s^{-1}]	r^2	n	k_0 [s^{-1}]	r^2
Etapa 1	98,9	9,8E+07	0,9939	0,6	3,7E+07	0,9921

Según el valor de r^2 que se obtuvo en cada método, se observa que tanto el modelo de Kissinger modificado como el de MJA, presentan buen coeficiente de correlación, mostrando resultados lineales en ambos métodos. Por lo tanto, se asume que ambos procedimientos son representativos para el estudio de la aleación B. Sin embargo por una pequeña diferencia el método de Kissinger modificado presenta mayor linealidad que el modelo de MJA, pero hay que recordar que los modelos no son independientes el uno con el otro, ya que MJA utiliza el valor de E_a que resulta de Kissinger modificado.

En cuanto a los valores de la constante pre-exponencial k_0 , ambos modelos coinciden con el orden de magnitud resultante para éste parámetro. Luego se asume que no existen errores en el análisis llevado a cabo para cada uno de los dos procedimientos utilizados.

5.3.4 Análisis del proceso de disolución de precipitados de la aleación B

Realizando el mismo análisis que para la reacción de disolución de la aleación A, se concluye que no es posible utilizar el modelo de Kissinger modificado para evaluar energéticamente la etapa 2 de la aleación B.

³No existen valores de n en la literatura que puedan corroborar los resultados obtenidos. Con un análisis de microscopia TEM se podría confirmar lo asumido para el proceso de formación de precipitados de la aleación B.

Luego (al igual que en el caso de la aleación A) se utilizó el modelo planteado en la ecuación 2.23. Los valores de las entalpías de reacción de la etapa 2 de la aleación B para las 5 velocidades de calentamiento lineal, se resumen en la siguiente tabla:

Tabla 5.53: Entalpías de reacción de la etapa 2 para la aleación B.

velocidades ϕ [K/s]	ΔH [J/mol]
0,083	167,1
0,167	118,8
0,333	79,4
0,500	221,9
0,667	182,2
$\overline{\Delta H}$	153,9

Los resultados del modelo (ecuación 2.23) se muestran a continuación, realizando el mismo procedimiento que se usó para la aleación A, para cada velocidad de calentamiento ϕ (para el cálculo de $\frac{dy}{dT}$, ver anexo A.2).

Análisis energético del proceso de disolución con $\phi=0,083[\text{K/s}]$, para la aleación B:

Tabla 5.54: Análisis energético para la etapa 2 a una velocidad $\phi=0,083[\text{K/s}]$.

T[K]	Ai	y	dy/dT	Ln(dy/dT)	1/T
695,06	32,4	0,19	0,0101	-4,595	0,001439
707,13	56,22	0,34	0,0118	-4,440	0,001414
722,23	94,55	0,57	0,0152	-4,186	0,001385
731,3	120,23	0,72	0,0169	-4,080	0,001367
734,3	128,33	0,77	0,0162	-4,123	0,001362

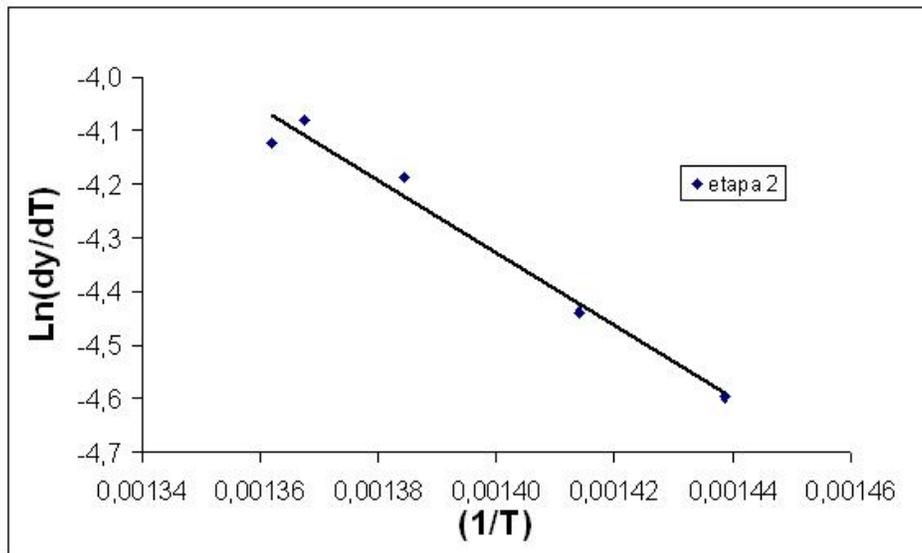


Figura 5.23: Curva para la evaluación energética del proceso de disolución (etapa 2) de la aleación B, con $\phi=0,083[\text{K/s}]$.

Tabla 5.55: Energía de activación para la etapa 2 de la aleación B y coeficiente de correlación r^2 , con $\phi=0,083[\text{K/s}]$.

r^2	0,974
E/R	6749,2
E[kJ/mol]	56,11

Análisis energético del proceso de disolución con $\phi=0,167[\text{K/s}]$, para la aleación B:

Tabla 5.56: Análisis energético para la etapa 2 a una velocidad $\phi=0,167[\text{K/s}]$.

T[K]	Ai	y	dy/dT	Ln(dy/dT)	1/T
692,49	25,16	0,21	0,0083	-4,79	0,00144
701,54	37,43	0,32	0,0114	-4,47	0,00142
716,65	63,91	0,54	0,0148	-4,21	0,00139
722,68	76,07	0,64	0,017	-4,07	0,00138
731,3	94,52	0,80	0,018	-4,01	0,00136

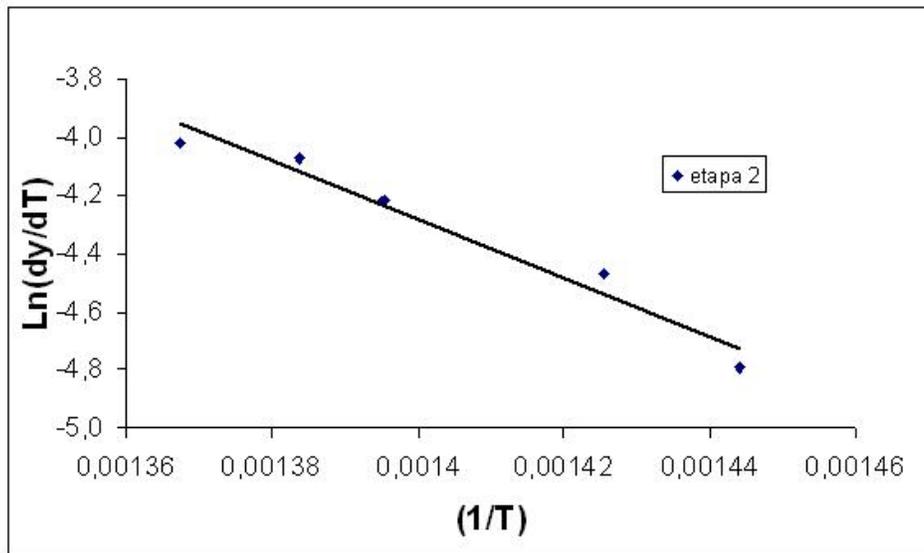


Figura 5.24: Curva para la evaluación energética del proceso de disolución (etapa 2) de la aleación B, con $\phi=0,167[\text{K/s}]$.

Tabla 5.57: Energía de activación para la etapa 2 de la aleación B y coeficiente de correlación r^2 , con $\phi=0,167[\text{K/s}]$.

r^2	0,9637
E/R	10076,2
E[kJ/mol]	83,77

Análisis energético del proceso de disolución con $\phi=0,333[\text{K/s}]$, para la aleación B:

Tabla 5.58: Análisis energético para la etapa 2 a una velocidad $\phi=0,333[\text{K/s}]$.

T[K]	Ai	y	dy/dT	Ln(dy/dT)	1/T
704,57	15,91	0,20	0,0111	-4,50	0,00142
713,6	26,33	0,33	0,0145	-4,23	0,00140
725,72	42,56	0,54	0,0169	-4,08	0,00138
728,74	46,6	0,59	0,0168	-4,09	0,00137
731,75	50,54	0,64	0,0165	-4,10	0,00137

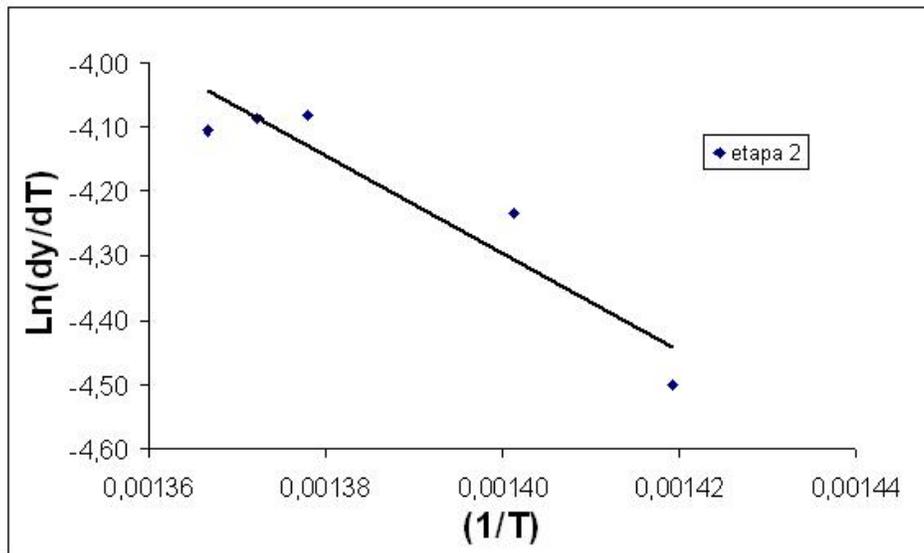


Figura 5.25: Curva para la evaluación energética del proceso de disolución (etapa 2) de la aleación B, con $\phi=0,333[\text{K/s}]$.

Tabla 5.59: Energía de activación para la etapa 2 de la aleación B y coeficiente de correlación r^2 , con $\phi=0,333[\text{K/s}]$.

r^2	0,884
E/R	7592,7
E[KJ/mol]	63,08

Análisis energético del proceso de disolución con $\phi=0,5$ [K/s], para la aleación B:

Tabla 5.60: Análisis energético para la etapa 2 a una velocidad $\phi=0,5$ [K/s].

T[K]	Ai	y	dy/dT	Ln(dy/dT)	1/T
658,33	72,57	0,33	0,0089	-4,721704	0,001519
671,42	100,63	0,45	0,0097	-4,63562939	0,00148938
687,75	136,43	0,61	0,0099	-4,61522052	0,00145402
694,31	150,75	0,68	0,0098	-4,62537289	0,00144028
700,87	164,86	0,74	0,0097	-4,63562939	0,0014268

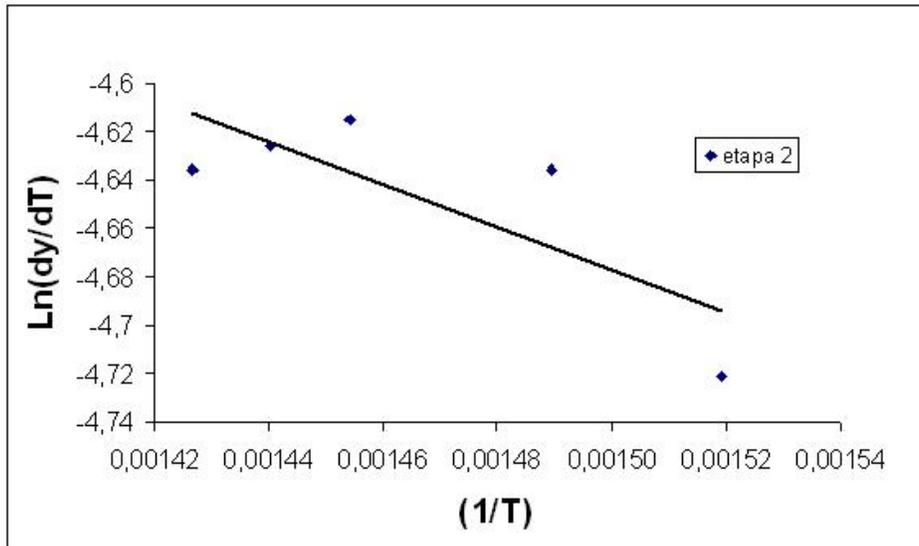


Figura 5.26: Curva para la evaluación energética del proceso de disolución (etapa 2) de la aleación B, con $\phi=0,5$ [K/s].

Tabla 5.61: Energía de activación para la etapa 2 de la aleación B y coeficiente de correlación r^2 , con $\phi=0,5$ [K/s].

r^2	0,618
E/R	890,95
E[KJ/mol]	7,41

Análisis energético del proceso de disolución con $\phi=0,667$ [K/s], para la aleación B:

Tabla 5.62: Análisis energético para la etapa 2 a una velocidad $\phi=0,667$ [K/s].

T[K]	Ai	y	dy/dT	Ln(dy/dT)	1/T
672,96	38,86	0,21	0,0072	-4,93367425	0,00148597
691,01	66,73	0,37	0,0085	-4,76768912	0,00144716
710,68	97,53	0,54	0,0086	-4,75599308	0,0014071
723,77	115,69	0,64	0,0076	-4,87960703	0,00138165
730,24	123,49	0,68	0,0066	-5,02068563	0,00136941

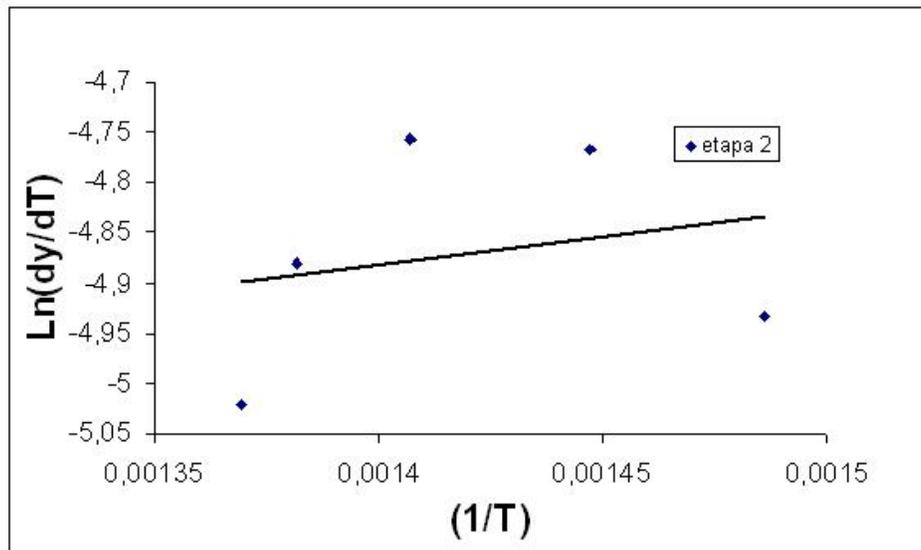


Figura 5.27: Curva para la evaluación energética del proceso de disolución (etapa 2) de la aleación B, con $\phi=0,667$ [K/s].

Tabla 5.63: Energía de activación para la etapa 2 de la aleación B y coeficiente de correlación r^2 , con $\phi=0,667$ [K/s].

r^2	0,05
E/R	548,54
E[KJ/mol]	4,561

Se observa que los resultados para las velocidades $\phi=0,5$ [K/s] y $\phi=0,667$ [K/s], presentaron un gran error (coeficiente de correlación r^2 bajo), por lo que no fueron tomados como parte del análisis energético para la etapa 2 de la aleación B. Luego resumiendo los resultados de la energía de activación para cada una de las velocidades que presentaron un coeficiente de correlación aceptable⁴, se obtiene un promedio de E_a para la etapa 2 de la aleación en estudio (aleación B).

⁴se tomó como valor aceptable cuando $r^2 > 0,8$.

Tabla 5.64: E_a para la etapa 2 de la aleación B.

ϕ [K/s]	E_a [kJ/mol]	r^2
0,083	56,1	0,97
0,167	83,8	0,96
0,333	63,1	0,88
0,5	-	-
0,667	-	-
promedio	67,7	0,94

Al igual que en el caso de la aleación A, la energía de activación del proceso de disolución o etapa 2 de la aleación B, resultado menor que para la etapa 1 o reacción de formación de la misma aleación. En la tabla 5.65 se muestran los resultados de E_a para las 2 etapas de la aleación B.

Tabla 5.65: E_a para las etapas 1 y 2 de la aleación B.

	Etapla 1	Etapla 2
E_a [KJ/mol]	98,9	67,7

Siguiendo el mismo análisis que en el caso aleación A, luego de la evaluación energética de la etapa de disolución se determinó si esta reacción estaba representada por un proceso de difusión unidimensional o por una difusión tridimensional de los precipitados (ecuaciones 2.24 y 2.25). El análisis fue realizado solo para $\phi=0,083$ [K/s]. Los resultados se muestran a continuación:

Tabla 5.66: Resultados de $F_1(y)$ y $F_2(y)$, para la etapa 2 de la aleación B.

T[K]	Ai	y	$F_1(y)$	$F_2(y)$	θ
686,82	18,53	0,11	0,0015	0,075	0,045
695,06	32,4	0,19	0,0048	0,134	0,052
707,13	56,22	0,34	0,0163	0,239	0,064
722,23	94,55	0,57	0,0589	0,427	0,081
731,3	120,23	0,72	0,1193	0,571	0,093
734,3	128,33	0,77	0,1486	0,622	0,098

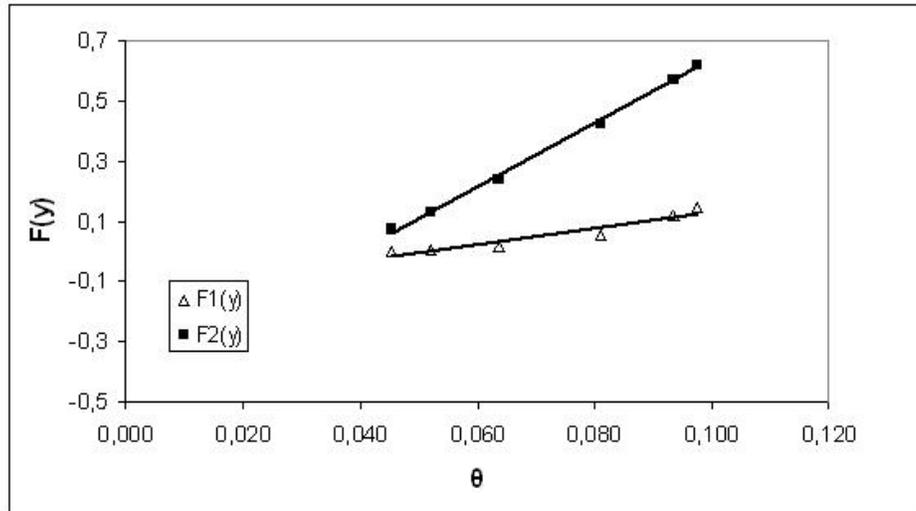


Figura 5.28: Gráfico de las funciones $F_1(y)$ y $F_2(y)$ en función de θ .

Tabla 5.67: Coeficiente de correlación de $F_1(y)$ y $F_2(y)$, para la etapa 2 de la aleación B.

Ley	r^2
$F_1(y)$	0,91
$F_2(y)$	0,99

Luego de realizar una regresión lineal a las dos curvas obtenidas en la figura 5.28, se obtiene el valor de r^2 respectivo a cada ley. De acuerdo a los resultados se asumió que la reacción de disolución o etapa 2 de la aleación B, presenta una difusión de los precipitados en forma tridimensional, dado que la ley $F_2(y)$ (ley cinética de difusión tridimensional) presenta una mayor linealidad con respecto a θ . Este resultado coincide con lo obtenido para la reacción de disolución de la aleación A.

5.4 Resultados de Microdureza, aleación A

Las mediciones de microdureza para la aleación A se realizaron para 2 condiciones diferentes; solo templado y un templado con posterior envejecimiento a distintas temperaturas.

Para realizar el templado, las probetas fueron calentadas a 1073 [K] por un tiempo de dos hora y luego fueron templadas en agua, con tal de evitar la difusión y lograr una solución sólida saturada de soluto.

Las temperaturas de envejecimiento fueron determinadas a partir de las curvas calorimétricas (ver figura 5.29), con tal de analizar la microdureza presentada por la matriz ante los distintos procesos de formación y disolución de precipitados. Finalmente, se realizaron procesos de envejecimiento para 4 temperaturas diferentes de 523, 623, 673 y 723 [K], para las cuales se fijaron tiempos de envejecimiento de 15, 30, 60, 90, 120 y 240 minutos⁵.

Las curvas de microdureza HV versus tiempo de envejecimiento para la aleación A, obtenidas para los distintos tratamientos térmicos, son presentadas en la figura 5.30. Cabe destacar que el tiempo $t=0$ minutos corresponde a las medidas de microdureza para la condición de solo templado de las muestras.

Las tablas de dureza para cada envejecimiento, incluyendo la condición de sólo templado, son incluidas en el Anexo B.1

En las curvas de microdureza se puede apreciar que existe endurecimiento por precipitación para la aleación A ya que en todas las curvas existe un incremento de la dureza en función del tiempo de envejecimiento. Se observa que para los tratamientos a 673 y 723[K] se alcanzan peaks de dureza, el cual determina el máximo de dureza del material y a partir del cual, ésta comienza a disminuir conforme avanza el tiempo de envejecimiento, hecho que podría asociarse a la disolución del precipitado recién formado. Estos peaks identificarían que el precipitado comienza a crecer, generando un incremento de la dureza de la matriz hasta alcanzar un máximo, donde el precipitado estaría formado por completo, y luego éste comenzaría a disolverse generando una disminución de la dureza de la matriz. Para los envejecimientos a 523 y 623 [K] no se alcanza un peak dentro del rango de tiempos estudiados, y para encontrar un máximo de dureza para estas curvas habría que realizar envejecimientos a tiempos mayores a 240 minutos, caso que no es estudiado debido a las limitaciones del análisis con respecto al tiempo de ejecución de los tratamientos.

De acuerdo a las curvas HV versus tiempo de envejecimiento, se observa que la máxima dureza se obtuvo para un tratamiento de envejecimiento a 723 [K] durante un tiempo de 30 minutos, llegando a ser un valor de 341 HV.

⁵Los tiempos de envejecimiento fueron fijados arbitrariamente, sin embargo, estos pueden aumentarse o disminuirse en caso de que no se alcancen los peaks de dureza en los tiempos pre-establecidos.

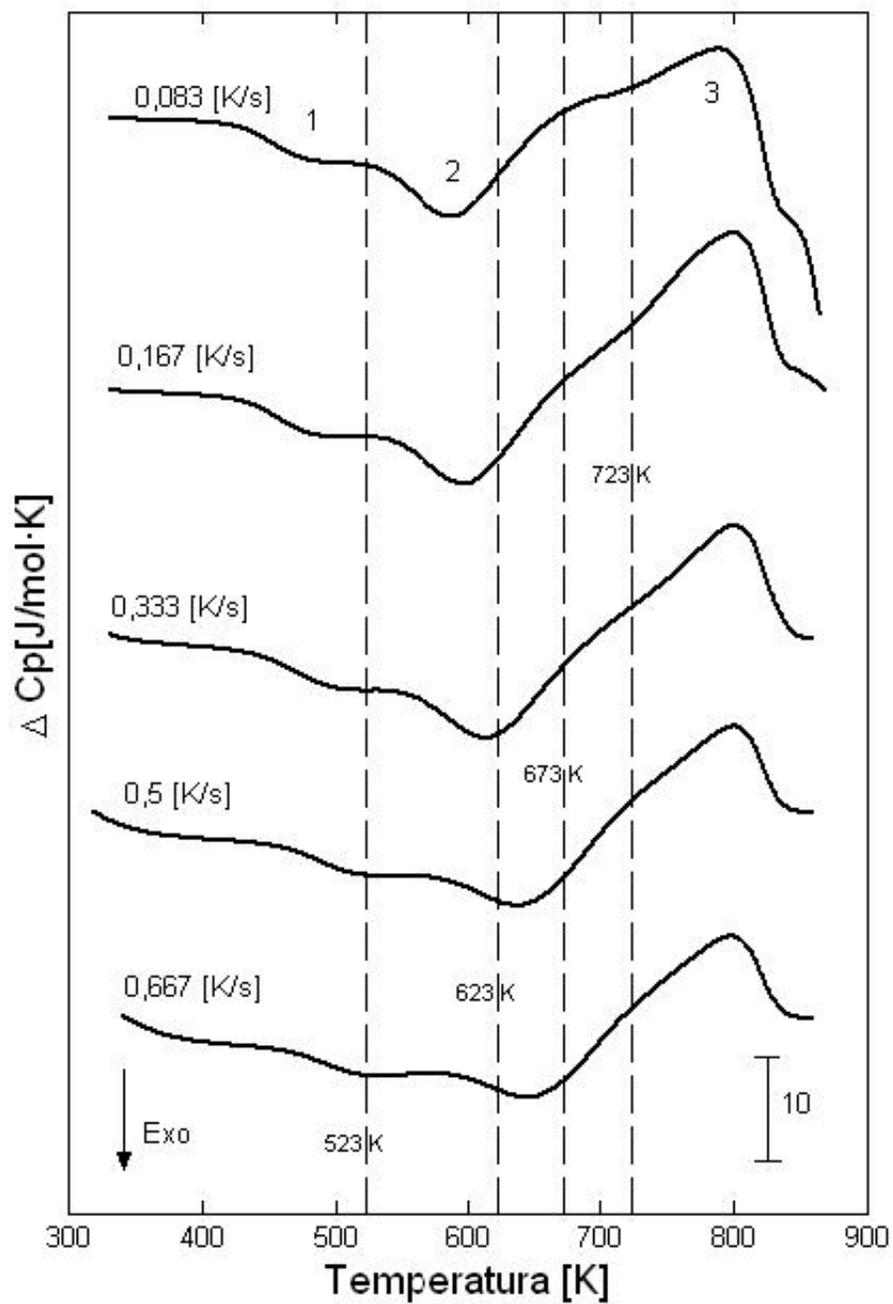


Figura 5.29: Curvas DSC y temperaturas de envejecimientos para la aleación A.

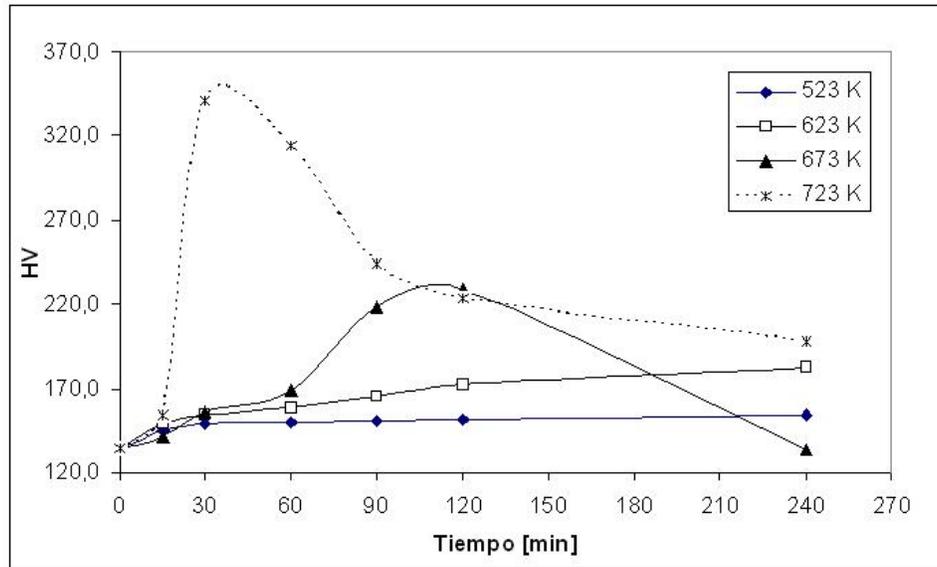


Figura 5.30: Curvas de microdureza HV de la aleación A, para los distintos tratamientos de envejecimientos.

Para el envejecimiento a 673 [K] se logra una dureza máxima de 228,4 HV para un tiempo de envejecimiento de 120 minutos. A partir de este tiempo se produce la disolución del precipitado, denotado por la disminución de la dureza.

El aumento de la dureza entre el tratamiento a 673 y 723 [K] podría asociarse a que a la temperatura de 723 [K] el precipitado estaría formado por completo, mientras que a 673 [K] el precipitado estaría en la etapa de crecimiento, de acuerdo a las curvas DSC que se muestran en la figura 5.29. Por otra parte al comparar ambas curvas de dureza (para el envejecimiento a 673 y 723 [K]), puede apreciarse que para un envejecimiento a mayores temperaturas, la máxima dureza se logra a tiempos menores, situación que concuerda con la teoría.

5.5 Resultados de Microdureza, aleación B

De manera análoga al caso de la aleación A, las mediciones de microdureza para la aleación B se realizaron para la condición de solo templado y templado con un posterior envejecimiento a distintas temperaturas.

El templado para las muestras de la aleación B se realizó en las mismas condiciones que para la aleación A (1073 [K] por 2 horas con un posterior templado en agua).

Las temperaturas de envejecimiento determinadas fueron las siguientes: 483, 583 y 773 [K] (figura 5.31). Los tiempos de envejecimiento para cada temperatura fueron de 15, 30, 60, 90, 120 y 240 minutos.

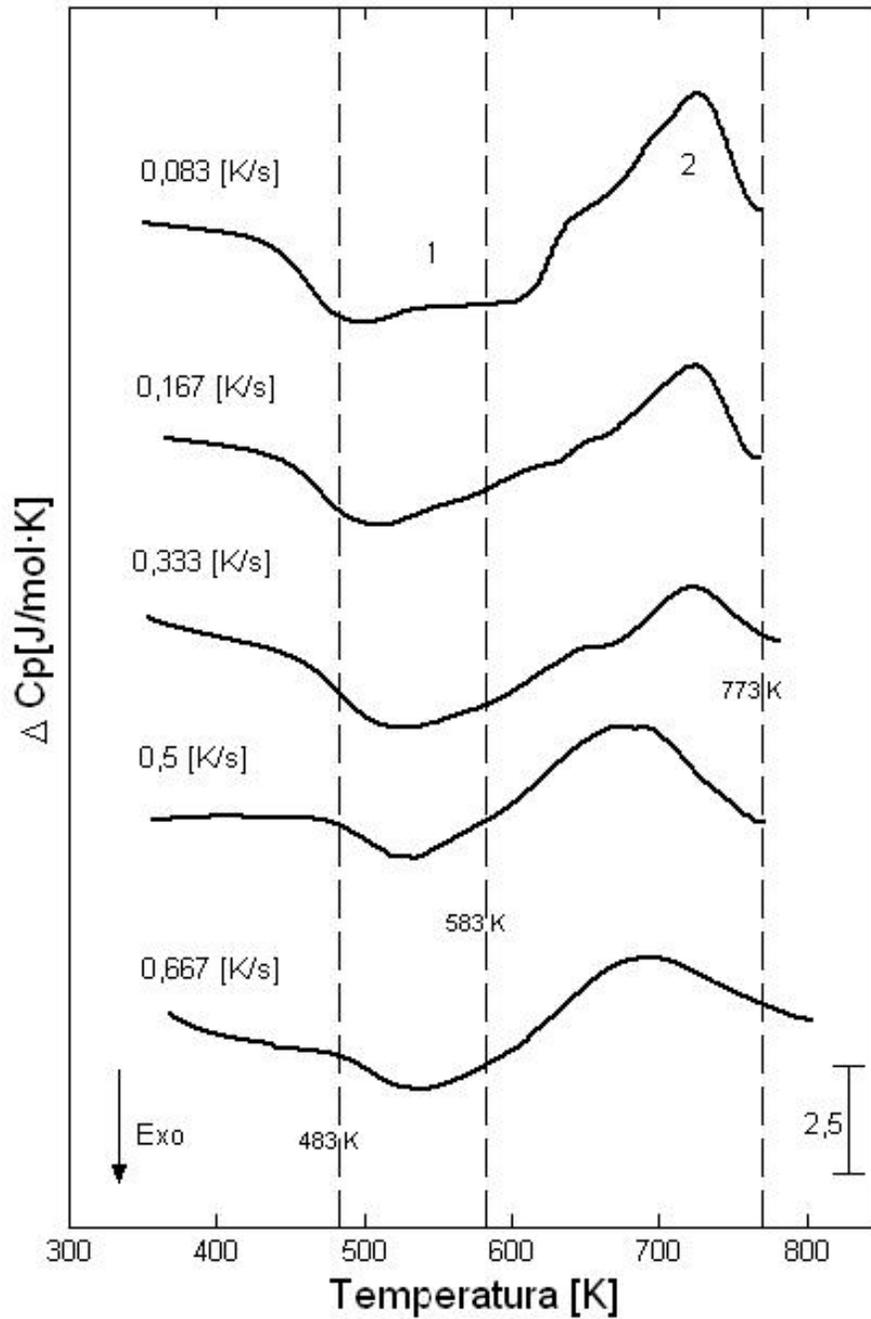


Figura 5.31: Curvas DSC y temperaturas de envejecimientos para la aleación B.

Las curvas de microdureza para la aleación B en función del tiempo de envejecimiento, que resultaron para las distintas temperaturas de envejecimiento, se muestran en la figura 5.32.⁶

⁶Las tablas de las medidas de microdureza se muestran en el anexo B.2.

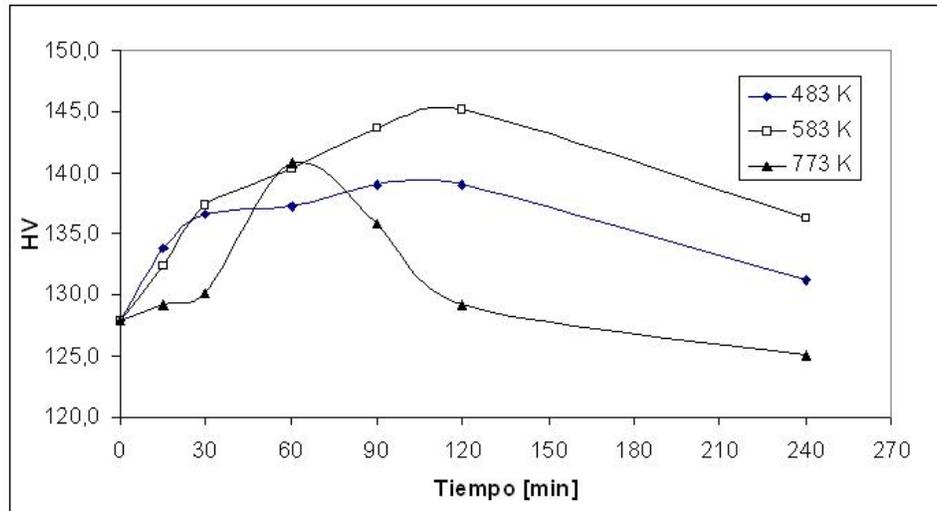


Figura 5.32: Curvas de microdureza HV de la aleación B, para los distintos tratamientos de envejecimientos.

Según el gráfico HV versus t para la aleación B, existe endurecimiento por precipitación para el material ya que se observa un incremento de la dureza en función del tiempo de envejecimiento, para todos los tratamientos, alcanzándose peaks que denotan un máximo de dureza para cada una de las 3 temperaturas de envejecimiento, lo que estaría asociado al crecimiento del precipitado y luego a la disolución del mismo.

La máxima dureza para la aleación B, se obtuvo para un tratamiento de envejecimiento a 583 [K] durante un tiempo de 120 minutos, resultando un valor de 145,2 HV. Este valor es menor que el máximo presentado por la aleación A (341 HV para un envejecimiento a 723[K] durante 30 minutos).

Para el envejecimiento a 483 [K] se obtuvo un máximo de dureza con un tiempo igual que para el tratamiento térmico a 583 [K], es decir durante 120 minutos, pero con un valor menor de microdureza (139 HV). Lo anterior se puede explicar observando las curvas DSC(figura 5.31); se destaca que a una temperatura de 483 [K] el precipitado estaría comenzando a crecer según las curvas DSC, mientras que a 583 [K] el precipitado estaría en plena etapa de crecimiento y casi llegando al fin de la reacción de formación, lo que denotaría la menor dureza presentada en el caso del precipitado comenzando a crecer (envejecimiento a 483 [K]), que la resultante en el caso del precipitado formado casi por completo (envejecimiento a 583 [K]).

Por otra parte se destaca que al aumentar las temperaturas de envejecimiento, los máximos de dureza se alcanzan a tiempos mas cortos, al igual que para la aleación A.

5.6 Resultados Nuevo análisis DSC post microdureza, para la aleación A

De los resultados obtenidos en las curvas HV en función del tiempo de envejecimiento para la aleación A (figura 5.30), se desprenden dos curvas que presentan un máximo de dureza (peaks), para los tratamientos a 673 y 723 [K], lo que identificaba el crecimiento del precipitado asociado a un incremento de la dureza de la matriz, y luego la disolución del mismo denotando la posterior disminución de dureza, como se explicó anteriormente. Para confirmar la explicación de éste fenómeno es que se realizaron nuevos análisis DSC a las muestras que en el análisis de microdureza, identificaron los peaks en las curvas HV. Para facilitar la comprensión de lo anterior, se muestran las figuras 5.33 y 5.34.

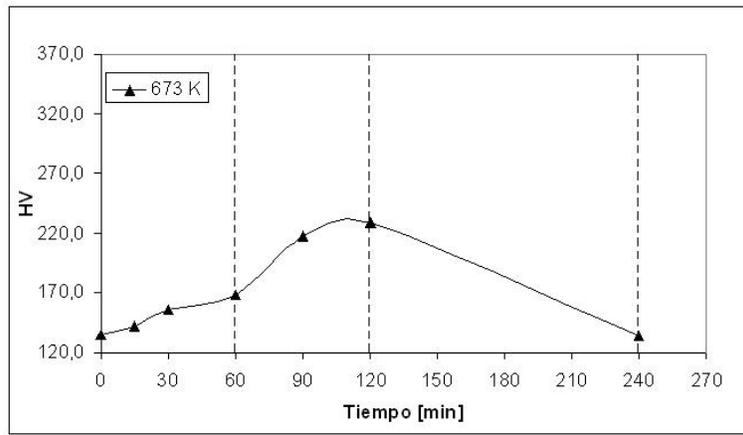


Figura 5.33: Curva de microdureza HV de la aleación A para el tratamiento a 673 [K], e identificación de las muestras para el nuevo análisis DSC.

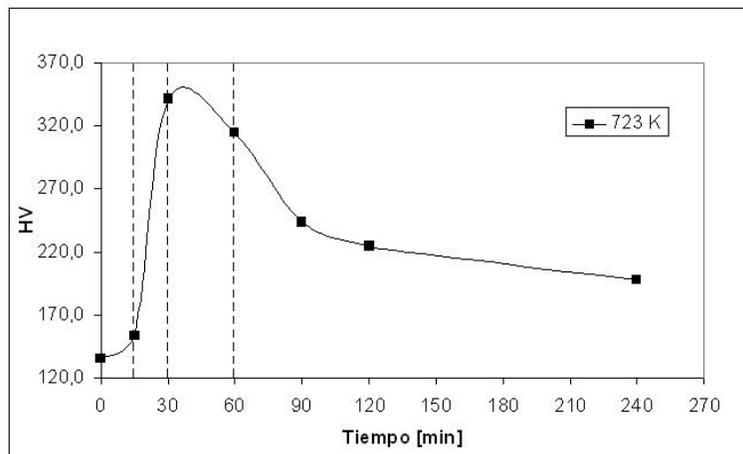


Figura 5.34: Curva de microdureza HV de la aleación A para el tratamiento a 723 [K], e identificación de las muestras para el nuevo análisis DSC.

De acuerdo a la figura 5.33, se observa que el peak de dureza para el tratamiento a 673 [K] aproximadamente comienza en el tratamiento durante 60 minutos, alcanza el máximo en los 120 minutos y termina en los 240 minutos. De acá se desprende que las muestras a estudiar con un nuevo análisis DSC son las muestras que se les realizó el envejecimiento a 673 [K], durante 60, 120 y 240 minutos.

Análogamente para el tratamiento a 723 [K], las muestras a estudiar corresponden a las que se les realizó el tratamiento de envejecimiento a 723 [K], durante 15, 30 y 60 minutos⁷.

Las curvas DSC que resultaron para cada caso se muestran a continuación. La velocidad de calentamiento lineal fue arbitrariamente elegida por $\phi=0,167$ [K/s], igual para cada uno de los análisis DSC.

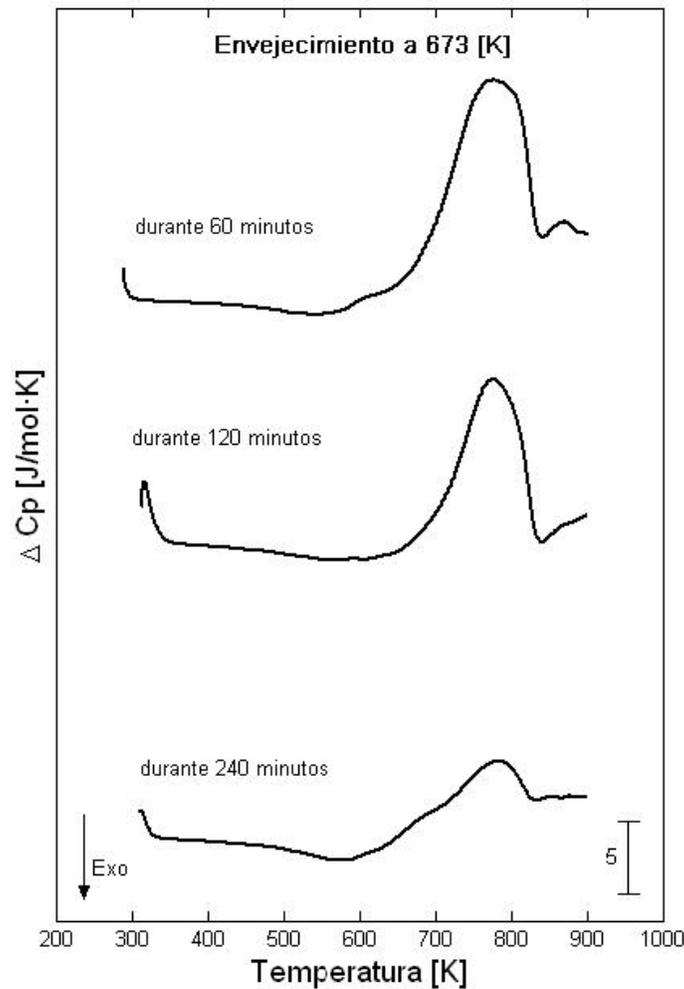


Figura 5.35: Curvas DSC para las muestras envejecidas a 673 [K] durante 60, 120 y 240 minutos, para la aleación A.

⁷Para el caso del envejecimiento a 723 [K] se observa que el peak de dureza finaliza en el caso 120 minutos, aproximadamente. Se realizó el análisis DSC para las muestras que se expusieron al tratamiento a 723 [K] durante los 90 y 120 minutos, pero las curvas resultaron erróneas, por lo que no serán expuestas en los resultados respectivos

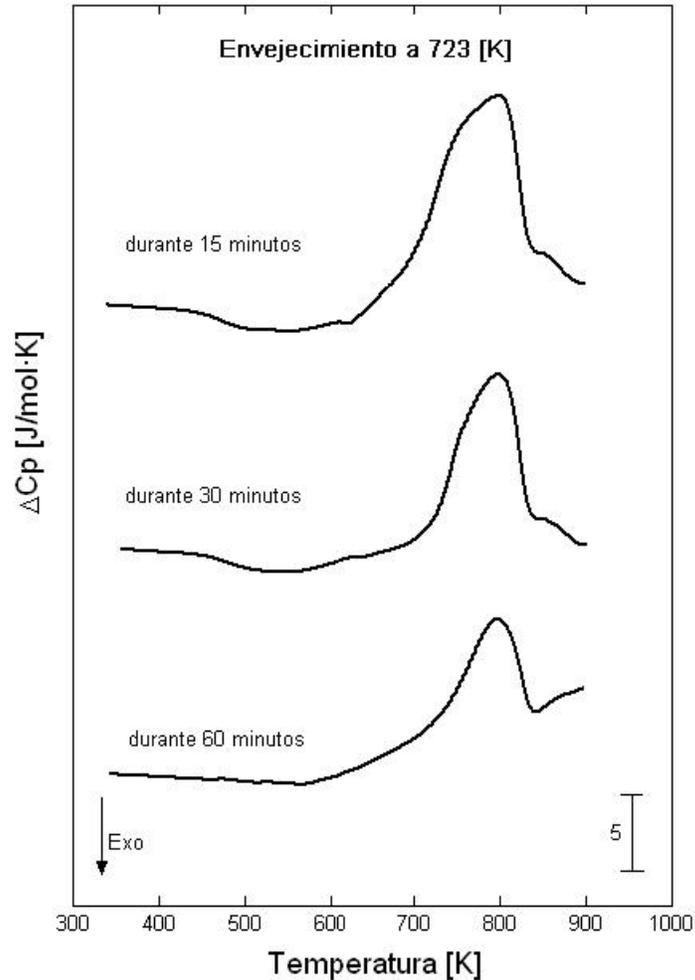


Figura 5.36: Curvas DSC para las muestras envejecidas a 723 [K] durante 15, 30 y 60 minutos, para la aleación A.

De las curvas DSC para los dos envejecimientos estudiados para la aleación A, se observa que en cada curva existe una reacción exotérmica o de formación, seguido de una reacción endotérmica asociada a una disolución del precipitado.

A primera vista si se analiza el caso del envejecimiento a 673 [K], se observa que el peak exotérmico que identifica una formación de precipitado es notorio a los 60 minutos de envejecimiento, casi desaparece a los 120 minutos, y aparece un peak muy poco notorio para los 240 minutos. Para el caso del envejecimiento a 723 [K] este efecto es menos notorio para los tiempos de 15, 30 y 60 minutos, pero aun así se alcanza a identificar que el peak exotérmico aparece en la primera curva (15 minutos), se hace menos notorio para los 30 minutos y tendría que ser mas notorio en la curva correspondiente a los 60 minutos.

De las curvas calorimétricas, se calcularon las entalpías de reacción para cada etapa y cada curva, resul-

tados que son mostrados en las tablas 5.68 y 5.69.

Tabla 5.68: Entalpías de reacción obtenidas de las curvas DSC correspondientes al envejecimiento a 673 [K], durante 60, 120 y 240 minutos, para la aleación A.

Tratamiento Térmico	ΔH formación [J/mol]	ΔH disolución [J/mol]	ΔH total [J/mol]	Dureza HV
673 [K] por 60 minutos	322,3	1380,4	1058,1	168,4
673 [K] por 120 minutos	125,2	1134,5	1009,3	228,4
673 [K] por 240 minutos	269,4	360,7	91,4	134

Tabla 5.69: Entalpías de reacción obtenidas de las curvas DSC correspondientes al envejecimiento a 723 [K], durante 15, 30 y 60 minutos, para la aleación A.

Tratamiento Térmico	ΔH formación [J/mol]	ΔH disolución [J/mol]	ΔH total [J/mol]	Dureza HV
723 [K] por 15 minutos	643,8	1178,0	534,3	154
723 [K] por 30 minutos	458,1	822,2	364,1	341
723 [K] por 60 minutos	104,9	635,6	530,7	314

La entalpía de formación para el envejecimiento a 673 [K], concuerda con lo expuesto anteriormente; el valor de ΔH para 60 minutos de envejecimiento es de 322,3 [J/mol](el peak es notorio), disminuye a 125,2 [J/mol] para los 120 minutos(el peak casi desaparece) y aumenta a 269,4 [J/mol] para los 240 minutos de envejecimiento(el peak vuelve a aparecer).

Lo explicado en el párrafo anterior esta asociado a lo que se dedujo de las curvas HV versus tiempo; para el envejecimiento a 673 [K] y durante los 60 minutos de tratamiento, el precipitado esta en la etapa de crecimiento identificado por el valor de $\Delta H=322,3$ [J/mol] y la dureza del material que resultó igual a 168,4 HV; luego a los 120 minutos de envejecimiento el precipitado esta formado casi por completo, fenómeno que esta identificado por el bajo valor de la entalpía de formación (125,2 [J/mol]) y ademas porque en éste instante la dureza del material alcanza un máximo (228,4 HV); por último para los 240 minutos de tratamiento de envejecimiento el precipitado se habría disuelto y comenzaría a formarse nuevamente (se asume que a partir de este instante comienza un nuevo proceso de formación), dado el aumento de la entalpía de formación a 269,4 [J/mol] y a la disminución del valor de la dureza del material, que resulto igual a 134 HV.

Para el envejecimiento a 723 [K], el comportamiento de las entalpías de formación no es el mismo que para el caso anterior. El valor de ΔH de la reacción de formación para el tratamiento a 723 [K] durante 15, 30 y 60 minutos disminuye a medida que aumenta el tiempo del tratamiento térmico (tabla 5.69). Esto implica realizar un análisis DSC a muestras que posean un mayor tiempo de envejecimiento a 723 [K], análisis que fue realizado pero las curvas resultaron erróneas como se explico en un párrafo anterior. La entalpía de reacción de disolución se comporta de la misma forma en función del tiempo de envejecimiento, es decir,

disminuye a medida que el tiempo de envejecimiento aumenta.

Si el análisis (para el envejecimiento a 723 [K]) se enfoca en los resultados obtenidos en las entalpías de reacción Total(que corresponde a la diferencia entre la entalpía de disolución y la entalpía de formación respectiva), se observa que el valor de ΔH para los 15 minutos de tratamiento es de $\Delta H= 534,3$ [J/mol], luego para el tiempo de 30 minutos ΔH disminuye a 364,1 [J/mol] alcanzando un mínimo, y por último para el tiempo de 60 minutos vuelve a aumentar, resultando un valor de 530,7 [J/mol].

5.7 Resultados Nuevo análisis DSC post microdureza, para la aleación B

De las curvas HV versus tiempo de envejecimiento para la aleación B (figura 5.32) y realizando un análisis análogo al caso de la aleación A, las muestras que fueron analizadas mediante DSC fueron las envejecidas a 583 [K] durante 30, 120 y 240 minutos, y las muestras envejecidas a 773 [K] durante 15, 60 y 120 minutos. Las curvas DSC para el envejecimiento a 773 [K], resultaron erróneas, por lo que no serán mostradas en los resultados. Esto último también se puede deber a que a una temperatura igual a 773 [K], la aleación B se encuentra en el estado final de la etapa 2 o de disolución del precipitado, según las curvas DSC expuestas e la figura 5.31.

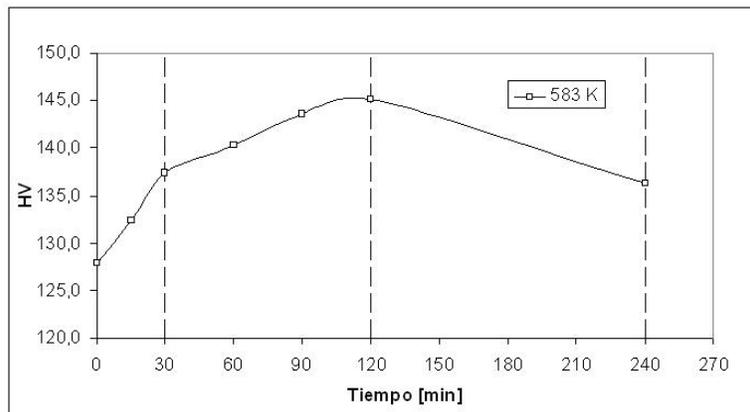


Figura 5.37: Curva de microdureza HV de la aleación B para el tratamiento a 583 [K], e identificación de las muestras para el nuevo análisis DSC.

Las curvas DSC que resultaron del análisis a las muestras anteriormente identificadas para la aleación B, se muestran en la figura 5.38. Al igual que para la aleación A, la velocidad de calentamiento lineal fue arbitrariamente elegida por $\phi=0,167$ [K/s], para cada análisis DSC realizado.

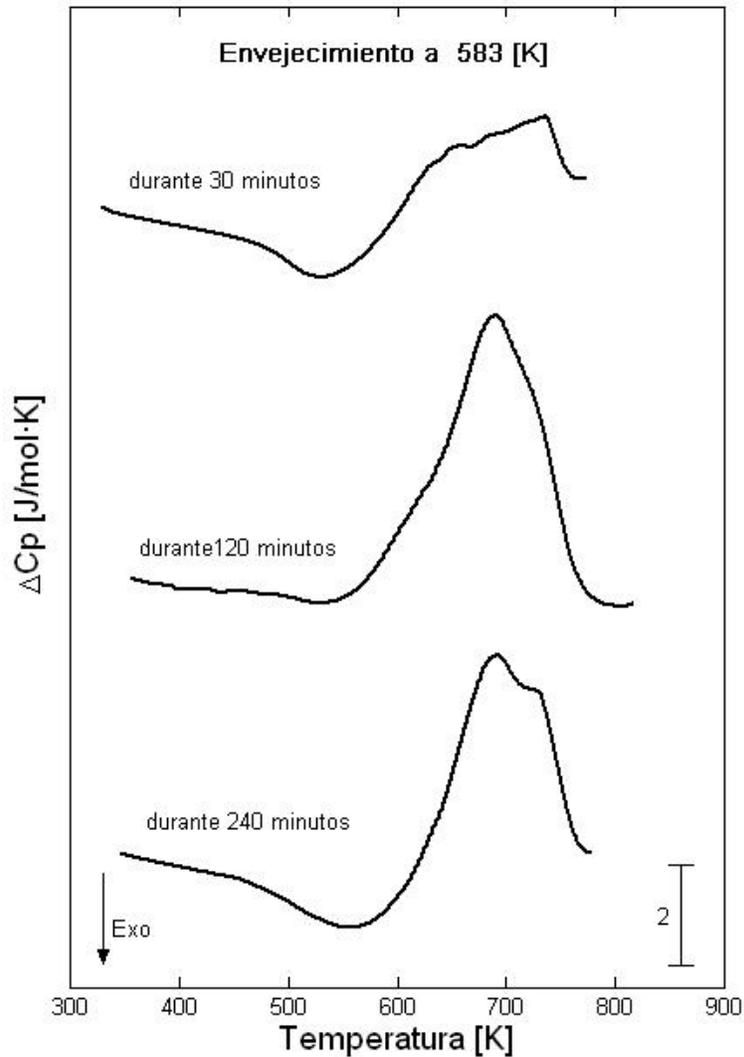


Figura 5.38: Curvas DSC para las muestras envejecidas a 583 [K] durante 30, 120 y 240 minutos, para la aleación B.

La figura 5.38, muestra un peak exotérmico asociado a una formación de un precipitado, seguido de un peak endotérmico que determina la disolución del mismo; esto ocurre para las 3 curvas. Además se observa que el peak exotérmico es notorio a los 30 minutos de envejecimiento, desaparece casi por completo a los 120 minutos, para volver a mostrarse a los 240 minutos.

Se calcularon las entalpías de reacción para cada proceso (formación y disolución) y cada curva. Los resultados son mostrados en la tabla 5.70.

Tabla 5.70: Entalpías de reacción obtenidas de las curvas DSC correspondientes al envejecimiento a 583 [K], durante 30, 120 y 240 minutos, para la aleación B.

Tratamiento Térmico	ΔH formación [J/mol]	ΔH disolución [J/mol]	ΔH total [J/mol]	Dureza HV
583 [K] por 30 minutos	131,2	142,6	11,4	137,4
583 [K] por 120 minutos	11,6	663,9	652,3	145,2
583 [K] por 240 minutos	202,8	363,6	160,8	136,3

Los valores de las entalpías de formación para los tres envejecimientos a 583 [K], exponen que para el tratamiento de envejecimiento durante 30 minutos, el precipitado esta en su etapa de crecimiento, identificado por el valor de $\Delta H=131,2$ [J/mol] y que la dureza del material en tal estado es de 137,4 HV; posteriormente al aumentar el tiempo de envejecimiento a 120 minutos, la entalpía de formación disminuye de manera abrupta alcanzando un pequeño valor de 11,6 [J/mol], valor que se asocia al hecho de que en ésta situación el precipitado estaría formado casi por completo, lo que se confirma por el máximo de dureza alcanzado (145,2 HV; máximo que es mostrado en la figura 5.37); por ultimo al llegar a 240 minutos de envejecimiento del material, el precipitado se habría disuelto y estaría comenzando un nuevo proceso de formación del mismo, dado el aumento de la entalpía de formación a 202,8 [J/mol] y la disminución de la dureza del material a 136,3 HV.

Capítulo 6

Conclusiones

En el presente trabajo se realizó un estudio de la precipitación de las aleaciones Cu-10,1 %p.Ni-5,5 %p.Sn y Cu-8,8 %p.Ni-3,1 %p.Sn. Se emplearon los métodos de Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) y microdureza Vickers.

De acuerdo con los resultados obtenidos se formulan las siguientes conclusiones:

- Los termogramas obtenidos para la aleación A(Cu-10,1 %p.Ni-5,5 %p.Sn) mediante el análisis DSC, denotan la presencia de tres reacciones, las que se observan para todas las velocidades de calentamiento lineal utilizadas. Estos eventos corresponden a dos efectos exotérmicos y uno endotérmico, donde las dos primeras reacciones de formación de precipitados son seguidas por la etapa de disolución.
- Las curvas que se obtuvieron del análisis DSC para la aleación B(Cu-8,8 %p.Ni-3,1 %p.Sn), muestran dos reacciones visibles para todas las velocidades de calentamiento lineal utilizadas en este caso, curvas que corresponden a un efecto exotérmico o de formación de precipitados, seguido de un efecto endotérmico o de disolución de precipitados.
- De los termogramas obtenidos, se observó que las reacciones (formación y disolución de precipitados) para el caso de la aleación B aparecieron a temperaturas menores que para la aleación A. La disolución de los precipitados para la aleación A finaliza a temperaturas cercanas a los 830 [K] mientras que para la aleación B las reacciones de disolución terminan a temperaturas cercanas a los 770 [K].
- El desplazamiento de los peaks de las reacciones de formación hacia temperaturas mayores, al aumentar la velocidad de calentamiento lineal, indica que los procesos de formación son gobernados por factores cinéticos.
- La evaluación energética para cada proceso de formación fue realizada mediante el método de Kissinger Modificado. Para los procesos de disolución se planteó el método que permite calcular las energías de activación para reacciones disolutivas. Debido a que no se posee un método de corroboración del modelo planteado para la evaluación energética de reacciones de disolución, se asume que los resultados

son correctos. Las energías de activación para las reacciones de disolución de precipitados resultaron menores que para los procesos de formación, en ambas aleaciones en estudio.

- Los resultados de la constante pre-exponencial k_0 obtenidos mediante Kissinger modificado, presentan una concordancia con los obtenidos mediante el modelo MJA para el análisis cinético, estableciendo una coherencia en los análisis realizados mediante ambos métodos.
- De los valores del parámetro n obtenidos mediante el modelo de MJA para la aleación A, se asume que las reacciones de formación (etapas 1 y 2) estarían asociadas a un proceso inicial de descomposición espinodal, seguida de un proceso de crecimiento de precipitados a partir de núcleos pre-formados, por lo que la etapa 2 depende del precipitado formado en la etapa 1. Para la aleación B, el resultado del parámetro n obtenido para la etapa de formación (etapa1), permite asumir que la reacción de formación estaría asociada a una precipitación dominada por la descomposición espinodal. Cabe destacar que con un análisis de microscopia TEM se podrían confirmar los resultados anteriormente mencionados.
- Para ambas aleaciones en estudio, se determinó que las etapas de disolución de precipitados están dominadas por una difusión en tres dimensiones, ya que la ley cinética de difusión tridimensional presenta mayor linealidad con respecto al parámetro θ .
- Los resultados de las mediciones de microdureza Vickers muestran que ambas aleaciones presentan un endurecimiento por precipitación, registrando mejoras en las propiedades mecánicas para todos los procesos de envejecimiento realizados.
- Para la aleación A se obtuvo una dureza máxima de 341 HV, con un incremento de 206 HV con respecto a la dureza del temple. Este máximo es alcanzado en el envejecimiento a 723 [K] por un tiempo de 30 minutos, lo cual debería estar asociado a la presencia del precipitado que se formó por nucleación y crecimiento en la etapa 2, a partir de la descomposición espinodal en la etapa 1.
- Para la aleación B se obtuvo una dureza máxima de 145,2 HV, con un aumento de solo 17,3 HV con respecto a la dureza del temple, máximo que es alcanzado en el envejecimiento a 583 [K] durante un tiempo de 120 minutos. Lo anterior debería estar asociado a la presencia de la descomposición espinodal que se habría formado en la etapa 1.
- Era de esperar que el aumento de Sn mejore las propiedades mecánicas de las aleaciones Cu-9 %Ni-Sn, de acuerdo con los resultados entregados por el análisis de microdureza Vickers, ya que la aleación que presentó un mayor porcentaje de Sn en su composición, fue la que mostró mejores resultados de dureza. Para hacer mas fiable el resultado anterior, el análisis debería extenderse a aleaciones con porcentajes de Sn distintos a los analizados en este trabajo.
- Finalmente se estudió a cabalidad el proceso de precipitación para las aleaciones Cu-9 %p.Ni-6 %p.Sn y Cu-9 %p.Ni-3 %p.Sn, analizando en cada etapa el crecimiento de precipitados para las aleaciones en estudio mediante el analisis de Calorimetria Diferencial de Barrido.

- Mediante microdureza vickers, se registraron mejoras en la dureza de la matriz del material en estudio para todos los tratamientos de envejecimiento.

Bibliografía

- [1] J.Rhu, S.Kim, Y.Yung, S.Han, C.Kim. *Tensile Strength of Thermomechanically Processed Cu-9Ni-6Sn Alloys*, vol. 30A, (1999) , pp.2649-2657.
- [2] N.Lourenco, H.Santos. *Using differential Scanning Calorimetry to Characterize the Precipitation Hardening Phenomena in a Cu-9Ni-6Sn Alloy*, (November 2003) , pp.480-486.
- [3] P.Virtanen, T.Tiainen, T.Lepistö. *Precipitation at faceting grain boundaries of CuNiSn alloys*, (January 1997) , pp.269-275.
- [4] W.D.Callister. *Introducción a la Ciencia e Ingeniería de los Materiales*, (1995) , Editorial Reverte S.A., Barcelona, España.
- [5] M.F.Ashby, D.Jones. *Engineering Materials vol. 2, An Introduction to Microstructures, Processing and Design*, Segunda Edición, Editorial BH. Capítulo 10.
- [6] R.Bórquez. *Endurecimiento por Precipitación de Aleación de Cu- 2 % wt. Co*, Memoria para optar al título de Ingeniero Civil Mecánico, Universidad de Chile (2008).
- [7] A. Varschavsky, E. Donoso. *Modelling the kinetics of solute segregation to partial dislocations for isothermal microcalorimetric evaluations*, (1997),J.Thermal Anal, pp.533.
- [8] J. Burke. *The kinetics of Phase Transformation in Metals*, (1965),Pergamon Press, Oxford.
- [9] E. J. Mittemeijer, L. Cheng, P. J. van der Schaaf, C. M. Brakman, B. M. Korevaar. *Analysis of non-isothermal transformation kinetics; Tempering of Iron-Carbon and Iron-Nitrogen martensites*, Vol. 19 A, (1988),Metallurgical Transactions A, pp.925-932.
- [10] A. Varschavsky, E. Donoso. *The influence of particle shape on the Non-Isothermal kinetics of precipitate dissolution*, (1983),Thermochimica Acta, pp.341-348.
- [11] A. Varschavsky, E. Donoso, G.Díaz. *Análisis microcalorimétrico de una aleación Cu-6%wt.Sn*,Universidad de Chile, Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas, Núcleo de Ingeniería de los Materiales.
- [12] A. Varschavsky, E. Donoso, G.Díaz. *Análisis estadístico de la microdureza Vickers en una aleación Cu-10%wt.Ni-3%wt.Al mediante la función de distribución de Weibull* (2004),Universidad de Chile, Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas, Congreso Conamet/Sam.

- [13] A. Varschavsky, E. Donoso. *Energetic and Kinetic evaluations conducted in a Quasi-Binary Cu – 1at %Co₂Si Alloy trough DSC, (2001)*, J. Thermal Anal, pp.231-241.
- [14] K.P.Gupta *An Expanded Cu-Ni-Sn System (Copper-Nickel-Tin)* , pp.479-484.
- [15] F.Sadi, C.Servant *Phase Transformations and phase diagram at equilibrium in the Cu-Ni-Sn System, vol.90, (2007)* , pp.319-323.
- [16] P. Kratochvil, J.Pesicka *Strengthening in the Cu-9Ni-1.2Sn alloy, (1989)*, Journal of Material Science, pp.2433-2436.
- [17] A. Varschavsky, E. Donoso. *Mater. Sci. Eng.A, 145 (1991)*95.
- [18] A. Varschavsky, E. Donoso. *Análisis microestructural en una aleación de Cu-3% at.Ti, mediante Calorimetría Diferencial de Barrido*, Universidad de Chile, Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas, Programa de Doctorado en Ciencias de la Ingeniería mención Ciencia de los Materiales, Santiago-Chile.
- [19] J.W.Christian, *The theory of transformation of metals and alloys*, Pergamon Press, 1971.
- [20] A. Varschavsky, M. Rios. *ID 51A, Metalurgia Física*, Universidad de Chile, Facultad de Cs. Físicas y Matemáticas, Depto. de Ingeniería de los Materiales.

Anexo A

Cálculo de $\frac{dy}{dT}$ para el análisis del proceso de disolución.

A.1 Aleación A

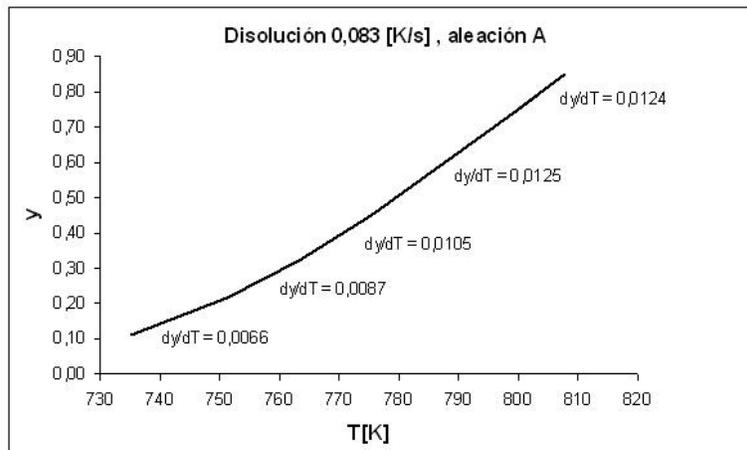


Figura A.1: Gráfico de "y" en función de T para el cálculo de $\frac{dy}{dT}$, dentro del análisis energético de la etapa de disolución, con $\phi=0,083$ [K/s], para la aleación A.

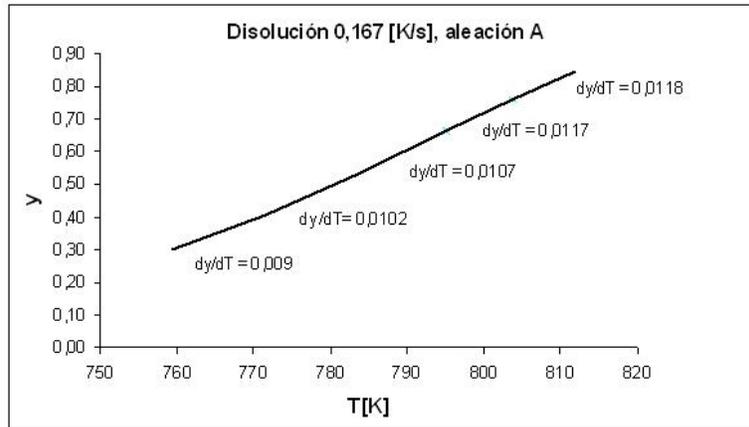


Figura A.2: Gráfico de "y" en función de T para el cálculo de dy/dT , dentro del análisis energético de la etapa de disolución, con $\phi=0,167$ [K/s], para la aleación A.

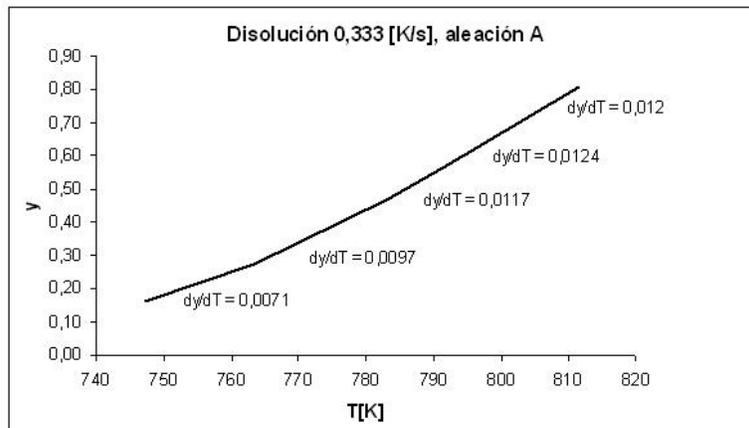


Figura A.3: Gráfico de "y" en función de T para el cálculo de dy/dT , dentro del análisis energético de la etapa de disolución, con $\phi=0,333$ [K/s], para la aleación A.

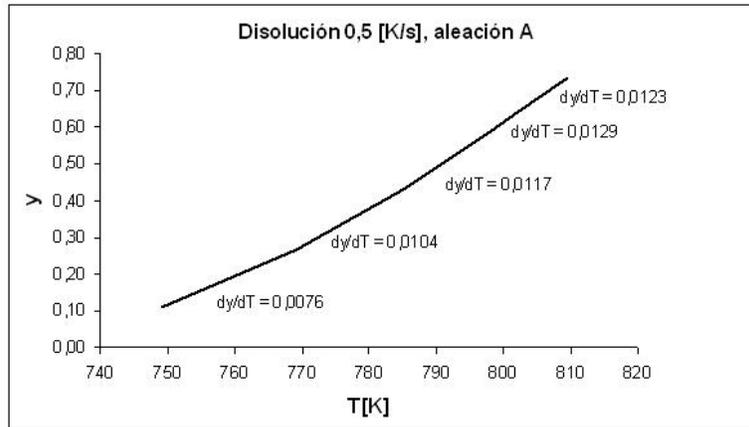


Figura A.4: Gráfico de "y" en función de T para el cálculo de dy/dT , dentro del análisis energético de la etapa de disolución, con $\phi=0,5$ [K/s], para la aleación A.

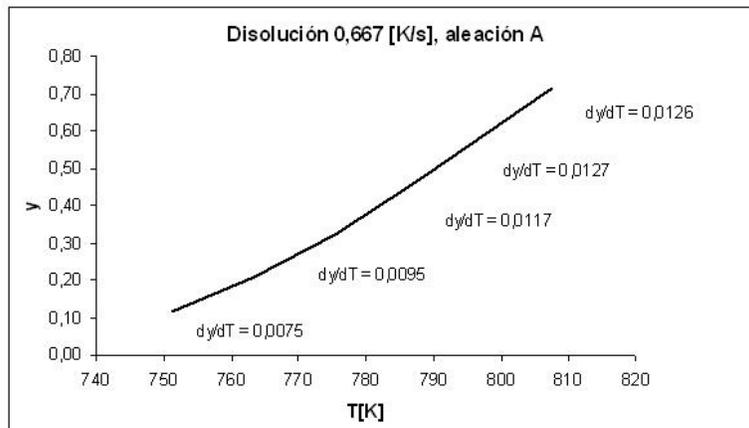


Figura A.5: Gráfico de "y" en función de T para el cálculo de dy/dT , dentro del análisis energético de la etapa de disolución, con $\phi=0,667$ [K/s], para la aleación A.

A.2 Aleación B

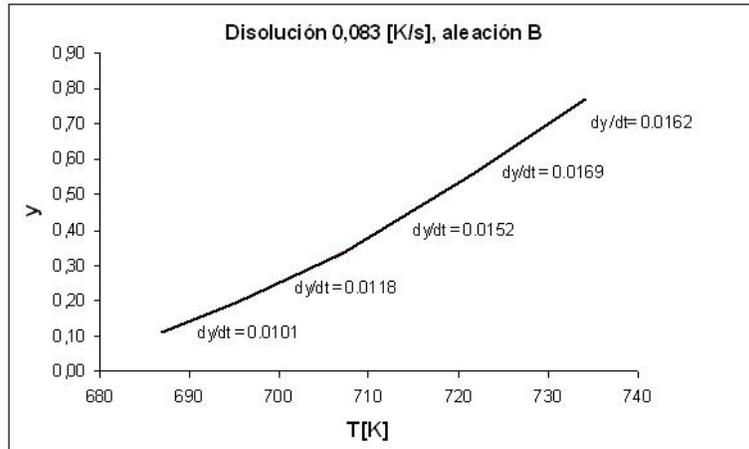


Figura A.6: Gráfico de "y" en función de T para el cálculo de dy/dT , dentro del análisis energético de la etapa de disolución, con $\phi=0,083$ [K/s], para la aleación B.

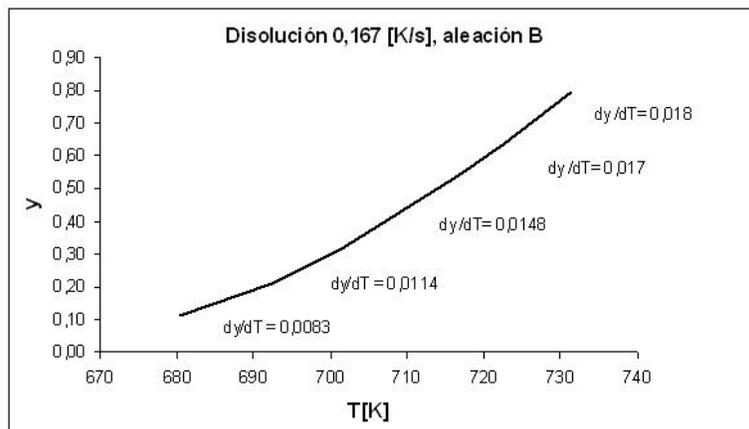


Figura A.7: Gráfico de "y" en función de T para el cálculo de dy/dT , dentro del análisis energético de la etapa de disolución, con $\phi=0,167$ [K/s], para la aleación B.

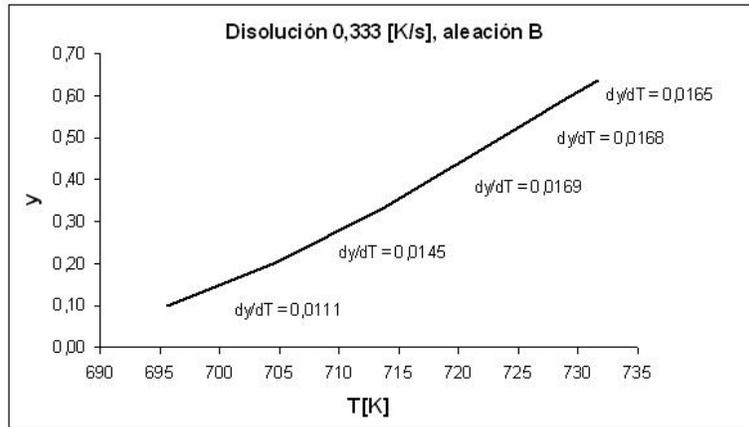


Figura A.8: Gráfico de "y" en función de T para el cálculo de dy/dT , dentro del análisis energético de la etapa de disolución, con $\phi=0,333$ [K/s], para la aleación B.

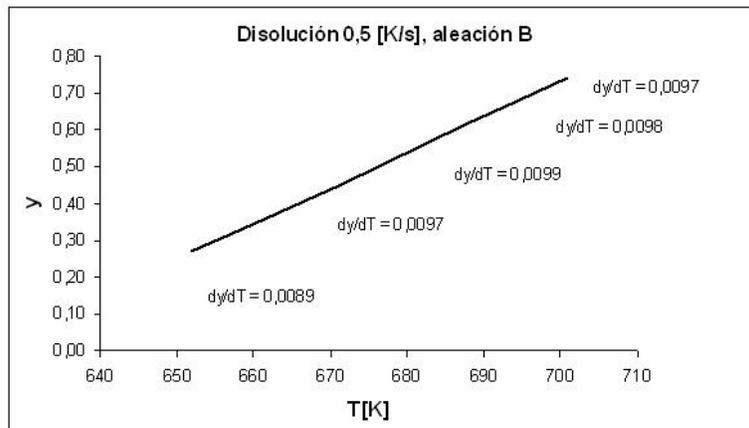


Figura A.9: Gráfico de "y" en función de T para el cálculo de dy/dT , dentro del análisis energético de la etapa de disolución, con $\phi=0,5$ [K/s], para la aleación B.

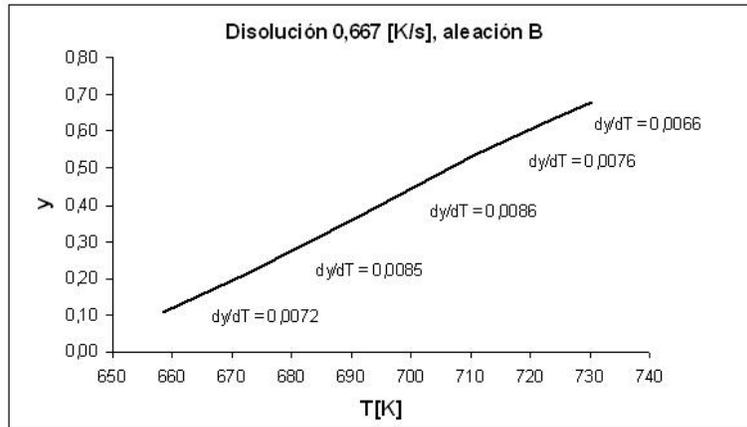


Figura A.10: Gráfico de “y” en función de T para el cálculo de dy/dT , dentro del análisis energético de la etapa de disolución, con $\phi=0,667$ [K/s], para la aleación B.

Anexo B

Tablas de mediciones de microdureza Vickers

(Algunas medidas resultaron fuera del rango, por lo que se omitieron del análisis.)

B.1 Aleación A

Tabla B.1: Microdureza probetas templadas a 1073 K, sin tratamiento de envejecimiento, para la aleación A.

Medida	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	promedio
HV	135	139	133	131	141	141	124	-	-	-	134,86

Tabla B.2: Microdureza probetas templadas a 1073 K y con un envejecimiento a 523 [K], para la aleación A.

Tiempo [min]	[HV]										promedio
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	
15	145	141	153	141	137	153	148	139	148	147	145,2
30	154	142	151	150	148	149	143	154	151	145	148,7
60	146	145	158	148	146	158	-	-	-	-	150,2
90	148	151	151	149	156	150	-	-	-	-	150,8
120	149	154	156	152	152	152	146	-	-	-	151,6
240	157	157	154	149	154	158	153	155	149	-	154,0

Tabla B.3: Microdureza probetas templadas a 1073 K y con un envejecimiento a 623 [K], para la aleación A.

Tiempo [min]	[HV]										promedio
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	
15	151	151	138	143	155	149	138	158	153	159	149,5
30	147	158	155	159	149	151	161	150	157	157	154,4
60	157	165	159	-	151	168	157	155	158	159	158,8
90	164	166	169	158	164	169	158	172	-	-	165,0
120	173	166	179	160	176	172	175	177	171	-	172,1
240	183	184	174	190	-	-	189	197	162	183	182,8

Tabla B.4: Microdureza probetas templadas a 1073 K y con un envejecimiento a 673 [K], para la aleación A.

Tiempo [min]	[HV]										promedio
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	
15	-	145	154	-	141	-	139	141	131	-	141,8
30	154	149	157	155	157	159	162	-	-	-	156,1
60	162	-	162	175	-	164	171	179	162	172	168,4
90	208	-	185,5	186	239	228	-	211	231	260	218,6
120	225	277	-	269	206	208	211	203	-	-	228,4
240	145	-	-	134	135	126	-	-	-	130	134,0

Tabla B.5: Microdureza probetas templadas a 1073 K y con un envejecimiento a 723 [K], para la aleación A.

Tiempo [min]	[HV]										promedio
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	
15	154	-	156	161	151	149	153	-	-	-	154,0
30	355	341	315	354	342	-	-	-	-	-	341,4
60	302	320	305	327	300	334	331	310	299	-	314,2
90	283	252	227	250	264	230	224	233	237	-	244,4
120	219	215	-	232	-	-	220	-	-	238	224,8
240		205	197	194	196		190	191	203	210	198,3

B.2 Aleación B

Tabla B.6: Microdureza probetas templadas a 1073 K, sin tratamiento de envejecimiento, para la aleación B.

Medida	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	promedio
HV	126	132	124	124	128	131	135	123	-	-	127,9

Tabla B.7: Microdureza probetas templadas a 1073 K y con un envejecimiento a 483 [K], para la aleación B.

Tiempo [min]	[HV]										promedio
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	
15	134	135	139	143	135	135	122	126	136	133	133,8
30	135	135	139	135	140	138	133	143	133	135	136,6
60	-	-	136	-	140	-	135	-	138	-	137,3
90	140	133	133	152	141	142	147	135	131	136	139,0
120	138	-	145	139	134	-	143	143	140	130	139,0
240	129	132	129	125	127	134	132	132	139	133	131,2

Tabla B.8: Microdureza probetas templadas a 1073 K y con un envejecimiento a 583 [K], para la aleación B.

Tiempo [min]	[HV]										promedio
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	
15	131	129	134	130	135	133	136	131	136	129	132,4
30	137	138	148	164	128	135	126	134	129	135	137,4
60	141	134	144	137	149	145	139	135	135	144	140,3
90	143	-	144	145	-	145	145	140	-	143	143,6
120	144	140	143	149	145	148	146	154	143	140	145,2
240	130	135	138	144	129	136	133	137	145	136	136,3

Tabla B.9: Microdureza probetas templadas a 1073 K y con un envejecimiento a 773 [K], para la aleación B.

Tiempo [min]	[HV]										promedio
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	
15	128	133	126	134	128	130	129	123	134	127	129,2
30	125	130	134	131	127	124	140	135	125	131	130,2
60	137	152	147	144	132	135	141	141	141	138	140,8
90	143	127	147	137	139	133	134	131	130	137	135,8
120	117	126	120	126	127	132	145	135	129	135	129,2
240	123	125	124	132	136	119	126	122	127	117	125,1