

**UNIVERSIDAD DE CHILE
FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICAS Y MATEMÁTICAS
DEPARTAMENTO DE CIENCIA DE LOS MATERIALES**

**INFLUENCIA DE LA ADICIÓN DE Cr EN EL ENDURECIMIENTO POR
PRECIPITACIÓN EN ALEACIONES DE Cu-Ti**

MEMORIA PARA OPTAR AL TÍTULO DE INGENIERO CIVIL EN MATERIALES

IVÁN ANDRÉS ELGUETA PONCE

**PROFESOR GUÍA:
EDUARDO DONOSO CATALÁN**

**MIEMBROS DE LA COMISIÓN:
ALEJANDRO ZÚÑIGA PÁEZ
GERARDO DÍAZ RODENAS**

**SANTIAGO DE CHILE
ENERO 2008**

RESUMEN DE LA MEMORIA
PARA OPTAR AL TÍTULO DE
INGENIERO CIVIL EN MATERIALES
POR : IVÁN ELGUETA PONCE
FECHA : ENERO 2008
PROF. GUÍA : Sr. EDUARDO DONOSO C.

INFLUENCIA DE LA ADICIÓN DE Cr EN EL ENDURECIMIENTO POR PRECIPITACIÓN EN ALEACIONES DE Cu-Ti

El cobre es uno de los materiales metálicos más utilizados hoy en día debido a sus excelentes propiedades eléctricas y térmicas, sin embargo, la baja resistencia mecánica que exhibe, ha llevado a alearlo con otros elementos como el Ti, con el cual se han logrado notables mejoras en las propiedades mecánicas luego de realizarle tratamientos de envejecimiento.

El presente trabajo de título pretende analizar la influencia de la adición de una pequeña concentración de Cr en el endurecimiento por precipitación de aleaciones binarias de Cu-Ti.

Con esta finalidad, sobre una aleación ternaria de Cu-5%wt.Ti-0.5%wt.Cr, se realizaron análisis calorimétricos (DSC), ensayos de microdureza Vickers y análisis TEM. El análisis energético y cinético de las curvas calorimétricas, fue realizado mediante los modelos de Kissinger modificado y Mehl-Johnson-Avrami (MJA), respectivamente. Los ensayos de dureza y el análisis TEM, fueron realizados para distintos tratamientos de envejecimiento, cada uno de ellos asociado a los diferentes procesos de transformación de fase presentados por el material.

Las curvas calorimétricas muestran la presencia de dos procesos exotérmicos, seguidos de una reacción endotérmica y una última exotérmica, las que fueron observadas para todas las velocidades de calentamiento utilizadas. Los procesos exotérmicos pueden ser asociados a la formación de las fases Cu_4Ti , Cr_2Ti y Cu_3Ti , respectivamente, mientras que el endotérmico corresponde a la disolución parcial de alguna de las dos primeras fases formadas, Cu_4Ti o Cr_2Ti . Se puede afirmar que los procesos de transformación y crecimiento son gobernados por difusión.

Las energías de activación obtenidas en los procesos exotérmicos fueron de 120, 93 y 179 [kJ/mol] para el Cu_4Ti , Cr_2Ti y Cu_3Ti , respectivamente. Los bajos valores obtenidos para los dos primeros procesos pueden atribuirse a la contribución de las vacancias introducidas por el temple. Para el proceso de disolución se obtuvo una energía de activación de 211 [kJ/mol].

Los resultados cinéticos establecen que el Cr_2Ti precipita por nucleación y crecimiento, mientras que el Cu_3Ti precipita en los bordes de grano.

El análisis TEM permitió observar una descomposición espinodal con fluctuaciones de la concentración de Ti, correspondiente a la precipitación continua de la fase metaestable Cu_4Ti .

Los resultados de la microdureza determinaron que la aleación es predominantemente reforzada por mecanismos de endurecimiento por precipitación, observándose un incremento de dureza de 171 HV, desde la condición templada, al peak de dureza alcanzado. Estos incrementos de dureza obtenidos, establecen una mejora en las propiedades mecánicas de la aleación ternaria con respecto a los presentados por la aleación binaria, donde el mayor reforzamiento de la matriz está asociado a la precipitación de partículas de Cu_4Ti .

ÍNDICE

CAPÍTULO 1:	INTRODUCCIÓN	7
CAPÍTULO 2:	OBJETIVOS	9
2.1	Objetivo General	9
2.2	Objetivos específicos	9
CAPÍTULO 3:	ANTECEDENTES GENERALES	10
3.1	Dislocaciones y deformación plástica	10
3.2	Mecanismos de endurecimiento	11
3.2.1	Endurecimiento por reducción del tamaño de grano	12
3.2.2	Endurecimiento por solución sólida	12
3.2.3	Endurecimiento por deformación	13
3.3	Proceso de envejecimiento o endurecimiento por precipitación	13
3.3.1	Tratamiento de solución	14
3.3.2	Templado	14
3.3.3	Envejecido	14
3.4	Sistemas binarios	15
3.4.1	Sistema de aleaciones Cu-Ti	15
3.4.2	Sistema de aleaciones Cu-Cr	17
3.4.3	Sistema de aleaciones Ti-Cr	17
3.5	Sistema ternario Cu-Ti-Cr	18
CAPÍTULO 4:	ANTECEDENTES TEÓRICOS Y EXPERIMENTALES	19
4.1	Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)	19
4.2	Análisis de curvas calorimétricas	20
4.3	Evaluación cinética. Modelo Mehl-Johnson-Avrami (MJA)	21
4.4	Evaluación energética. Modelo Kissinger y Kissinger modificado	23
4.5	Microdureza Vickers	24
4.6	Microscopía electrónica de transmisión (TEM)	25
4.6.1	El microscopio electrónico de transmisión	25
CAPÍTULO 5:	PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL	28
5.1	Obtención de la aleación	28
5.1.1	Preparación de los componentes	28
5.1.2	Fundición de la aleación	28
5.2	Homogeneización de la aleación	28
5.3	Análisis químico	29
5.4	Obtención de probetas	30
5.4.1	Proceso de laminación	30
5.4.2	Corte de los discos	30

5.5	Análisis Calorimétrico (DSC)	32
5.6	Ensayos de Microdureza	33
5.6.1	Tratamiento de envejecimiento	33
5.6.2	Medidas de Microdureza	33
5.7	Análisis microscópico TEM	34
5.7.1	Preparación de muestras	34
5.7.2	Observación en el equipo TEM	37
CAPÍTULO 6: RESULTADOS Y DISCUSIONES		39
6.1	Calorimetría	39
6.1.1	Curvas calorimétricas	39
6.1.2	Análisis energético	42
6.2	Análisis de microdureza	53
6.3	Análisis microscopía TEM	60
6.3.1	Temple inicial	60
6.3.2	Envejecimiento a 533 K por 90 minutos	63
6.3.3	Envejecimiento a 663 K por 60 minutos	66
6.3.4	Envejecimiento a 823 K por 60 minutos	68
CAPÍTULO 7: CONCLUSIONES		72
CAPÍTULO 8: BIBLIOGRAFÍA		74
ANEXOS		76
ANEXO A:	Metodologías Procedimiento Experimental	76
ANEXO B:	Medición de microdureza Vickers	83

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1:	Cantidades requeridas de elementos para la aleación Cu-5% wt.Ti-0,9% wt.Cr	28
Tabla 2:	Composición nominal de la aleación y su peso molecular	29
Tabla 3:	Temperaturas características de cada etapa	42
Tabla 4:	Calores de reacción por etapas para las distintas velocidades de calentamiento	43
Tabla 5:	Kissinger modificado aplicado a las etapas 1 y 2	44
Tabla 6:	Kissinger modificado aplicado a las etapas 3 y 4	44
Tabla 7:	Regresión lineal realizada a los valores entregados por Kissinger modificado	45
Tabla 8:	Energías de activación y parámetro k_0 obtenidos por Kissinger modificado	45
Tabla 9:	Energías de activación calculadas mediante la relación Brown-Ashby	46
Tabla 10:	Tabla comparativa para energías de activación experimentales y teóricas	46
Tabla 11:	Fracciones de vacancia para el Cu puro para distintas condiciones de temperatura	47
Tabla 12:	Tabla comparativa valores de E_a y k_0 para las etapas de formación de precipitados	48
Tabla 13:	Análisis cinético MJA para la velocidad de calentamiento de 0,5 [K/s]	50
Tabla 14:	Parámetros n y k_0 obtenidos mediante MJA para la velocidad de 0,5 [K/s]	51
Tabla 15:	Resumen de valores obtenidos por Kissinger modificado y MJA	51
Tabla 16:	Tabla comparativa valores de n y k_0 para las etapas de formación de precipitados	52
Tabla 17:	Resumen microdureza para los distintos tratamientos de envejecimiento	57
Tabla 18:	Composición química de la matriz para la condición de temple	62

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Representación de una dislocación helicoidal.	10
Figura 2. Representación de una dislocación de borde.	11
Figura 3. Diagrama de fases que esquematiza los tres pasos del tratamiento térmico de envejecimiento y las microestructuras obtenidas.	14
Figura 4. Gráfico Temperatura v/s tiempo para el proceso de envejecimiento: (1) Tratamiento de solución, (2) templado, (3) envejecido (tratamiento de precipitación).	15
Figura 5. Diagrama de fase del sistema Cu-Ti (ASM Handbook [18]).	16
Figura 6. Diagrama de Fases Cu-Ti. Muestra la zona de solución sólida (ASM Handbook [18]).	16
Figura 7. Diagrama de fase del sistema Cu-Cr (ASM Handbook [18]).	17
Figura 8. Diagrama de fase del sistema Ti-Cr (ASM Handbook [18]).	18
Figura 9. Equipo DSC Q20, TA Instruments.	19
Figura 10. Equipo DSC Q20, TA Instruments. Unidad porta-muestras.	20
Figura 11. Características de la indentación y fórmula de cálculo microdureza Vickers.	24
Figura 12. Microscopio Electrónico de Transmisión de Alta Resolución (HR-TEM).	25
Figura 13. Esquema funcional de un Microscopio Electrónico de Transmisión.	27
Figura 14. Horno tubular Lindberg para tratamientos térmicos.	29
Figura 15. Máquina laminadora utilizada para el trabajo en frío.	30
Figura 16. Máquina de corte por electroerosión “spark cutter” utilizada para el corte de probetas.	31
Figura 17. Herramientas de corte de discos. Izquierda: discos de 3 mm (TEM). Derecha: discos de 6 mm (DSC).	31
Figura 18. Izquierda: Equipo DSC Q20, TA Instruments. Derecha: Balanza de precisión utilizada.	32
Figura 19. Microdurómetro Struers, modelo Duramin-1.	34
Figura 20. Horno tubular Eurotherm usado para recristalizar el material.	35
Figura 21. Equipo de pulido Dimpling Grinder.	36
Figura 22. Izquierda: Equipo de pulido electroquímico. Derecha: Unidad Twin-Jet Electropolisher, modelo 110.	36

Figura 23. Equipo de erosión por iones: Low Angle Ion Milling & Polishing Sistem, modelo 1010.	37
Figura 24. Equipo HR-TEM, TECNAI F20. En la foto de la izquierda se aprecia la unidad EDS.	38
Figura 25. Curvas calorimétricas de la aleación Cu-5%wt.Ti-0.5%wt.Cr para distintas velocidades de calentamiento.	39
Figura 26. Curvas calorimétricas de las aleaciones Cu-3%at.Ti, Cu-4%at.Ti y Cu-5,9%at.Ti obtenidas para una velocidad de calentamiento lineal de 0,167 [K/s] [2].	40
Figura 27. Temperatura de los peaks en función de la velocidad de calentamiento lineal para las 4 etapas presentadas por la aleación.	41
Figura 28. Curvas obtenidas mediante Kissinger modificado para cada una de las etapas.	44
Figura 29. Curvas obtenidas mediante MJA para la velocidad de calentamiento de 0,5 [K/s].	50
Figura 30. Curva de microdureza HV para un envejecimiento a 493 K.	53
Figura 31. Curva de microdureza HV para un envejecimiento a 533 K.	54
Figura 32. Gráfico microdureza HV versus tiempo de envejecimiento para Etapa 1.	54
Figura 33. Curva de microdureza HV para un envejecimiento a 663 K.	54
Figura 34. Curva de microdureza HV para un envejecimiento a 753 K.	55
Figura 35. Curva de microdureza HV para un envejecimiento a 823 K.	55
Figura 36. Microdureza alcanzada para cada envejecimiento asociado a la curva calorimétrica.	56
Figura 37. Microdurezas Vickers para distintos tratamientos de envejecimientos en aleaciones Cu-4%at.Ti y Cu-5,9%at.Ti [7].	58
Figura 38. Curvas de Microdureza Vickers para las aleaciones ternaria y binaria para distintos envejecimientos. Izquierda: Aleación Cu-6.5%at.Ti-0,6%at.Cr normalizada a 147 HV para la condición templada. Derecha: Aleación Cu-5,9%at.Ti.	59
Figura 39. Imágenes TEM para la aleación templada. Izquierda: Patrón de difracción [100] para la muestra templada. Derecha: Estructura templada asociada al patrón de difracción, a 19500x.	60
Figura 40. Imágenes TEM para la aleación templada. Izquierda: Estructura a 7000x. Derecha: Estructura a 195000x.	61
Figura 41. Espectro de rayos-x para la estructura de la aleación (matriz) obtenida por EDS.	61
Figura 42. Izquierda: Conglomerado de partículas de Ti-Cr, 2550x. Derecha: Espectro de rayos-x partículas Ti-Cr.	62

Figura 43.	Imágenes TEM para la aleación envejecida a 533 K por 90 minutos. Izquierda: Patrón de difracción [100]. Derecha: Zona asociada al patrón de difracción [100], 5000x.	63
Figura 44.	Imágenes TEM para la aleación envejecida a 533 K por 90 minutos. Izquierda: Estructura del material, 43000x. Derecha: Estructura del material, 1050000x.	64
Figura 45.	Imágenes TEM para la aleación envejecida a 533 K por 90 minutos mostrando estructuras de dislocaciones presentes en la aleación bajo distintos aumentos: (a) 9900x, (b) 29000x, (c) 690000x, (d) 1050000x.	65
Figura 46.	Imágenes TEM para la aleación envejecida a 533 K por 90 minutos mostrando la estructura bajo condición cinemática. Izquierda: Estructura a 29000x. Derecha: Estructura a 97000x.	66
Figura 47.	Imágenes TEM para la aleación envejecida a 633 K por 60 minutos mostrando la estructura modulada del material bajo distintos aumentos: (a) patrón de difracción [110], (b) 29000x, (c) 97000x, (d) 97000x.	67
Figura 48.	Imágenes HR-TEM para la aleación envejecida a 663 K por 60 minutos para distintos aumentos. Izquierda: 1050000x. Derecha: 690000x.	68
Figura 49.	Imágenes TEM para la aleación envejecida a 823 K por 60 minutos: (a) patrón de difracción [110], (b) punto del patrón de difracción observado con mayor aumento, (c) estructura a 38000x, (d) HR-TEM a 1050000x.	69
Figura 50.	Imágenes TEM para la aleación envejecida a 823 K por 60 minutos mostrando descomposición espinodal bajo distintos aumentos: (a) 2550x, (b) 9900x, (c) 43000x, (d) 1050000x.	70
Figura 51.	Imágenes TEM para la aleación envejecida a 823 K por 60 minutos mostrando partículas. Izquierda: Estructura de partículas a 19500x. Derecha: HR-TEM de las partículas a 1050000x.	71

CAPÍTULO 1: INTRODUCCIÓN

El cobre es uno de los materiales metálicos más utilizados hoy en día debido a las buenas propiedades y características que presenta. Es por tradición y por excelencia usado como conductor en diversas aplicaciones eléctricas y térmicas, condición por la cual destaca de entre los otros elementos conocidos, sobre todo considerando su abundancia en la corteza terrestre y los bajos costos de producción que presenta, en relación a los materiales sustitutos.

Sin embargo, si bien sus propiedades eléctricas y térmicas lo han convertido en el material idóneo para satisfacer una amplia gama de necesidades de esta índole, muchas veces su resistencia mecánica ha sido el factor determinante en la falla del dispositivo o bien en que éste no cumpla con los requerimientos establecidos. Su gran ductilidad y maleabilidad, asociadas a una baja resistencia mecánica, sin duda se han convertido en la limitante para la utilización del cobre puro en diversas aplicaciones.

En este sentido se han estudiado una serie de aleaciones de cobre con tal de obtener una combinación de elementos que permita conservar las buenas propiedades físicas del material – mencionadas anteriormente- y mejorar sus propiedades mecánicas. Los rubros de la electrónica y telecomunicaciones, conjuntamente con el área metalúrgica dedicada a la fabricación 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.

Las aleaciones Cobre-Berilio (Cu-Be) vienen siendo utilizadas industrialmente hace bastante tiempo, exhibiendo las más altas resistencias dentro de la familia de aleaciones en base cobre y sin exhibir pérdidas considerables de conductividad. No obstante las buenas características presentadas por estas aleaciones, su toxicidad y altos costos de producción, han limitado su utilización y han favorecido la investigación con tal de desarrollar un sustituto más pasivo ambientalmente.

Estudios han propuesto al Cobre-Titanio (Cu-Ti), con composiciones entre 1 y 6%wt.Ti, como una alternativa de reemplazo del Cu-Be, debido a las buenas propiedades mecánicas que se obtienen en este material luego de haberle realizado un tratamiento de endurecimiento por precipitación [1, 2]. De acuerdo con la literatura, al realizar este tratamiento térmico en estas aleaciones, la precipitación comienza a partir una solución sólida β , rica en Cu y donde los átomos de Ti se encuentran solubles en una matriz de Cu. La secuencia de precipitación podría continuar con la formación de clusters, un ordenamiento de corto alcance (SRO) o bien uno de largo alcance (LRO), dependiendo de la concentración de soluto [3, 4]. Otros autores sugieren una descomposición espinodal con fluctuaciones de las concentraciones de Ti a lo largo de las direcciones $\langle 100 \rangle$ [5, 6]. De acuerdo con S. Nagarjuna, M. Srinivas, K. Balasubramanian, D.S. Sarma, entre otros, la precipitación coherente o semi-coherente de partículas β' , correspondientes a la fase metaestable Cu_4Ti , caracterizada por presentar una estructura (D1a) tetragonal de cuerpo centrado (parámetros $a = 0,584 \text{ nm}$ y $c = 0,362 \text{ nm}$) y la precipitación discontinua de la fase de equilibrio Cu_3Ti o fase β , la que presenta una estructura ortorrómbica (parámetros $a = 0,453 \text{ nm}$, $b = 0,435 \text{ nm}$ y $c = 0,517 \text{ nm}$), corresponden a las fases finales del envejecimiento de estas aleaciones y determinan el endurecimiento experimentado por éstas [7-9].

Muchas investigaciones adicionales han analizado la influencia de adicionar pequeñas concentraciones de un tercer elemento de aleación en el endurecimiento de las aleaciones Cu-Ti,

y en el comportamiento y la formación de los precipitados respectivos, con tal de lograr mejorar las propiedades presentadas por la aleación binaria. La presencia de un tercer elemento de aleación como el caso del B, Cd o el Co, han sido muy estudiados, encontrándose que su adición en general mejora la resistencia del material, bajo ciertas condiciones de composición y envejecimiento, pudiendo favorecer la inhibición o retardo de la formación de la fase de equilibrio, asociada a un reforzamiento leve de la matriz, y permitiendo la precipitación prioritaria de la fase metaestable, responsable de un mayor endurecimiento [10-13].

La adición de cromo, de acuerdo con los trabajos realizados por Markandeya, Nagarjuna y Sarma, favorece el endurecimiento por precipitación y, a su vez, permite obtener un incremento de la resistencia mecánica del material, en relación a la aleación binaria. De igual manera, la dureza del material aumenta luego del tratamiento de solución, como del envejecimiento, alcanzando valores similares a los presentados por las aleaciones Cu-Ti. Si bien se reporta la formación de la estructura Cr_2Ti [14], el reforzamiento de la matriz viene asociado a la precipitación ordenada y coherente de la fase Cu_4Ti , que en ensayos realizados sobre una aleación de Cu-4% wt.Ti-1% wt.Cr, permitió llevar la dureza desde los 224 HV (con carga de 10 kg), para el tratamiento de solución, hasta los 326 HV (10 kg) para el peak de envejecimiento, alcanzado a 723 K durante un tiempo de 24 horas. Lo mismo ocurre con la resistencia a la fluencia, donde su valor aumentó de 394 hasta 849 $[\text{N}/\text{mm}^2]$. Por su parte, la precipitación de la fase Cu_3Ti suele presentarse en un sobre-envejecimiento de la aleación, con una esperada disminución de las propiedades mecánicas [14, 15].

CAPÍTULO 2: OBJETIVOS

2.1 Objetivo General

- Analizar la influencia de la adición de Cromo en un 0.5%wt. en el endurecimiento por precipitación de una aleación binaria de Cu-5%wt.Ti.

2.2 Objetivos específicos

- Caracterizar la aleación ternaria mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC). Evaluar el proceso de formación de los precipitados.
- Estudiar, mediante microdureza Vickers, el endurecimiento de la matriz para distintos tratamientos de envejecimiento.
- Analizar la microestructura presentada mediante microscopía electrónica de transmisión (TEM).
- Comparar los resultados obtenidos en el presente trabajo con los presentados por la aleación binaria de Cu-4,4%wt.Ti en estudios anteriores.

CAPÍTULO 3: ANTECEDENTES GENERALES

3.1 Dislocaciones y deformación plástica

Todos los materiales presentan diversas irregularidades o defectos en el arreglo de los átomos, los cuales afectan directamente el comportamiento del material. Controlando estos defectos pueden mejorarse las propiedades, logrando materiales más resistentes.

Las dislocaciones son un tipo de defecto de la red cristalina y comúnmente reciben el nombre de defectos de línea. Es posible identificar tres tipos de dislocaciones, las dislocaciones de borde, las helicoidales y las mixtas, que corresponden a una mezcla de las dos mencionadas anteriormente. Las helicoidales pueden representarse como un corte parcial dentro de un cristal perfecto, sobre el cual se está aplicando un esfuerzo de cizalle que genera un desplazamiento atómico (Figura 1). Si se recorre el plano en igual número de espaciamentos atómicos en cada dirección, se terminaría un espaciamento atómico por debajo del punto de partida. El vector requerido para completar el giro corresponde al vector de Burgers (b). Si se continúa la rotación a través de los espaciamentos atómicos, se lograría una trayectoria de espiral, característica de estas dislocaciones, donde el eje de éste recibe el nombre de dislocación de borde. Así, este tipo de dislocaciones son paralelas al vector de Burgers [16].

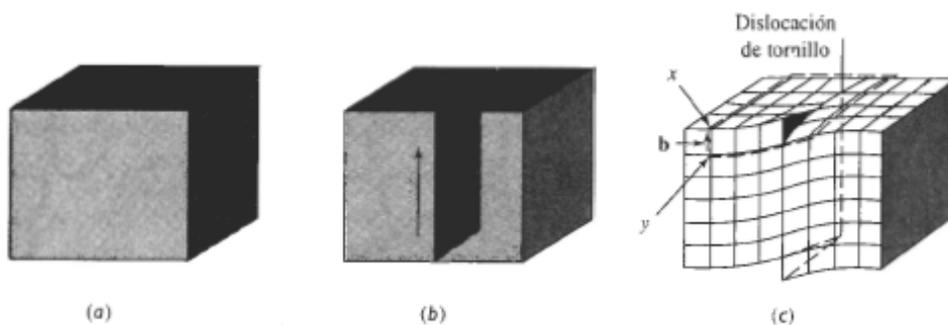


Figura 1. Representación de una dislocación helicoidal. El cristal perfecto (a) es cortado y deformado una distancia igual a un espaciamento atómico (b) y (c). La línea a lo largo de la cual ocurre el corte es a la dislocación.

Las dislocaciones de borde podrían representarse como un semiplano de átomos que se inserta dentro de un cristal perfecto, separándolo (Figura 2). El borde inferior de este semiplano corresponde a la dislocación de borde. Si se gira alrededor de la dislocación igual número de espaciamentos atómicos en todas las direcciones, se terminaría a un átomo de distancia del punto de partida. El vector requerido para completar el giro corresponde al vector de Burgers, que en este caso es perpendicular a la dislocación de borde [16].

La importancia de las dislocaciones radica en que el movimiento de éstas es el responsable de la deformación plástica presentada por los materiales. Estas dislocaciones se mueven o deslizan cuando los esfuerzos de corte a los que está sometido el material, orientados en la dirección del vector de Burgers, son lo suficientemente elevados para romper los enlaces atómicos.

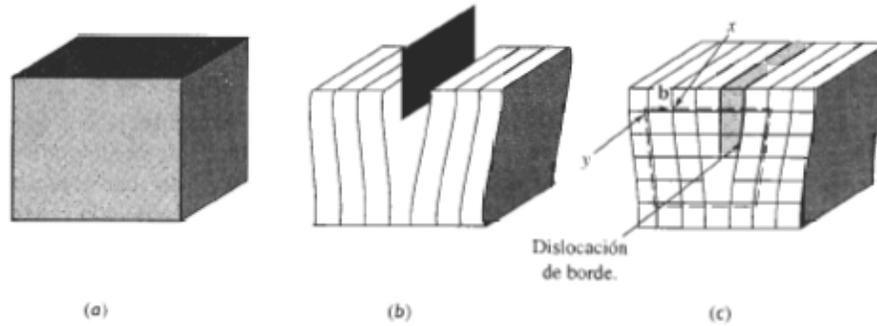


Figura 2. Representación de una dislocación de borde. El cristal perfecto (a) es cortado y se inserta un semiplano de átomos (b) y (c). El extremo inferior del plano es la dislocación de borde. El vector de Burgers permite cerrar el bucle.

Para ambos tipos de dislocaciones, el plano formado por el vector de Burgers y la línea de la dislocación, definen lo que se conoce como sistema de deslizamiento, por donde avanzarán las dislocaciones y que habitualmente corresponden a los planos y direcciones densas. La dirección de deslizamiento viene dada por el vector de Burgers, en el caso de las dislocaciones de borde y es perpendicular a este vector, para las helicoidales.

Los materiales y en general los metales, presentan elevadas concentraciones de defectos por unidad de volumen, hecho que permite mejorar las propiedades mecánicas debido a la distorsión generada en la red cristalina y a las trabas o barreras que estos defectos generan al avance de las dislocaciones. De esta manera, se evita el deslizamiento y el material no se deformará plásticamente, logrando resistir mayores esfuerzos. En consecuencia, una alta presencia de dislocaciones, si bien puede favorecer el deslizamiento primario, genera un efecto de endurecimiento del material debido al trabamiento de las dislocaciones entre sí, al activarse nuevos sistemas de deslizamiento.

3.2 Mecanismos de endurecimiento

Existen muchos mecanismos o procesos que permiten mejorar la resistencia de los metales, es decir, endurecerlos para que de esta manera puedan responder a los requerimientos de ciertas aplicaciones. Muy a menudo el endurecimiento del material va acompañado de una pérdida de la ductilidad.

Al analizar el endurecimiento, se debe reconocer la importancia de las dislocaciones presentes en el material y la influencia que estas tienen en el comportamiento mecánico del material. Como se ha mencionado anteriormente, las dislocaciones son las responsables de la deformación plástica que presentan los materiales, la cual se produce debido al deslizamiento experimentado por éstas ante el accionar de esfuerzos de corte. De esta manera, si se logra frenar el avance de las dislocaciones, podría generarse una menor deformación del material, disminuyendo con esto las probabilidades de fractura y logrando que éste soporte esfuerzos mayores, es decir, que el material se endurezca.

La presencia de defectos en la red cristalina favorece el endurecimiento de los materiales, debido a que estos se comportan como barrera al movimiento de las dislocaciones. El control de los defectos de la red permite establecer distintas resistencias en los metales, situación que esta asociada a la práctica de distintos mecanismos de endurecimiento.

3.2.1 Endurecimiento por reducción del tamaño de grano

El tamaño de los granos cristalinos en los policristales tiene una influencia importante en la resistencia y en las propiedades mecánicas presentadas por el material. Los granos entre sí, están separados por zonas de alta energía llamadas bordes de grano.

La importancia de estos defectos de superficie (bordes de grano) en el endurecimiento del material, radica en que éstos dificultan el normal avance de las dislocaciones en un proceso de deformación plástica. Por lo tanto, para poder deslizarse, las dislocaciones requerirán de esfuerzos mayores, lo que favorece el endurecimiento del material. Otra consideración que se debe tener en cuenta, es que los granos presentan distintas orientaciones cristalográficas, por lo que al avanzar una dislocación de un grano a otro, ésta deberá modificar su dirección de deslizamiento, favoreciendo el endurecimiento.

Una regla que establece una relación entre el tamaño de grano de un material y la resistencia mecánica que éste presenta, es la relación de Hall-Petch [17]:

$$\sigma_f = \sigma_0 + k(\sqrt{d})^{-1} \quad (1)$$

donde σ_f corresponde al esfuerzo de fluencia y d representa el tamaño de grano promedio del material. σ_0 y k son constantes que dependen del material.

De esta ecuación se aprecia la proporcionalidad inversa existente entre el esfuerzo de fluencia y el tamaño de grano promedio, es decir, a menor tamaño de grano promedio, el material presenta una mayor resistencia a la deformación plástica, lo que se explica debido a que un material con tamaño de grano pequeño tendrá muchos bordes de grano por unidad de volumen, lo que dificulta el deslizamiento. De igual manera, un material con tamaño de grano grande presentará bajos esfuerzos de fluencia.

3.2.2 Endurecimiento por solución sólida

El endurecimiento por solución sólida es el método más efectivo para obtener un buen reforzamiento de la matriz a altas temperaturas.

Este mecanismo consiste en introducir partículas termodinámicamente estables dentro de la matriz que se quiere reforzar. Las mejores propiedades se obtienen para partículas muy finas y distribuidas homogéneamente en el material.

Generalmente los dispersoides utilizados corresponden a cerámicos que no reaccionan con el metal base, para evitar que estos se disuelvan, manteniendo el reforzamiento a elevadas temperaturas.

El reforzamiento es obtenido debido a que estas partículas se comportan como barreras al movimiento de las dislocaciones, favoreciendo que éstas se traben, lo que endurece el material.

3.2.3 Endurecimiento por deformación

El trabajo en frío es el proceso de deformación de un material en la región plástica del diagrama esfuerzo-deformación, sin la aplicación deliberada de calor.

El trabajo en frío significa la conformación de un metal a baja temperatura (por lo general, la temperatura del ambiente). Este procedimiento da por resultado un gran incremento en la resistencia de fluencia, acrecienta la resistencia última y la dureza, y disminuye la ductilidad.

El efecto de endurecimiento generado por el trabajo en frío se puede explicar por el proceso de multiplicación de dislocaciones ocurrida al deformar plásticamente el material (mecanismo de Frank-Read). Conjuntamente con esto, en un proceso de deformación se generan muchas tensiones internas en el material, que favorecen el endurecimiento.

El laminado es un proceso de conformado cuyo objetivo es obtener chapas finas por medio de la reducción de espesor en frío controlada, garantizando al producto homogeneidad de espesor, superficie plana y rugosidad adecuada a las etapas siguientes. La reducción del espesor se obtiene a través de los esfuerzos de compresión y tracción realizados por cilindros de laminación.

3.3 Proceso de envejecimiento o endurecimiento por precipitación

El endurecimiento por precipitación es el método más importante para aumentar la resistencia mecánica de los metales no ferrosos por reacción en el estado sólido.

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

El grado de endurecimiento presentado por el material dependerá de la coherencia con respecto a la estructura cristalina que presente el precipitado, es decir, si forma parte de la red cristalina.

El endurecimiento por precipitación consta de 3 etapas: Tratamiento de solución, templeado y envejecido.

3.3.1 Tratamiento de solución

Tratamiento que consiste en calentar la aleación a una temperatura superior a la temperatura del solvus¹ (T_s) y mantener a esta temperatura hasta obtener una solución sólida homogénea (α en la Figura 3). La finalidad de esta etapa es eliminar una segunda fase y reducir la segregación presente [17].

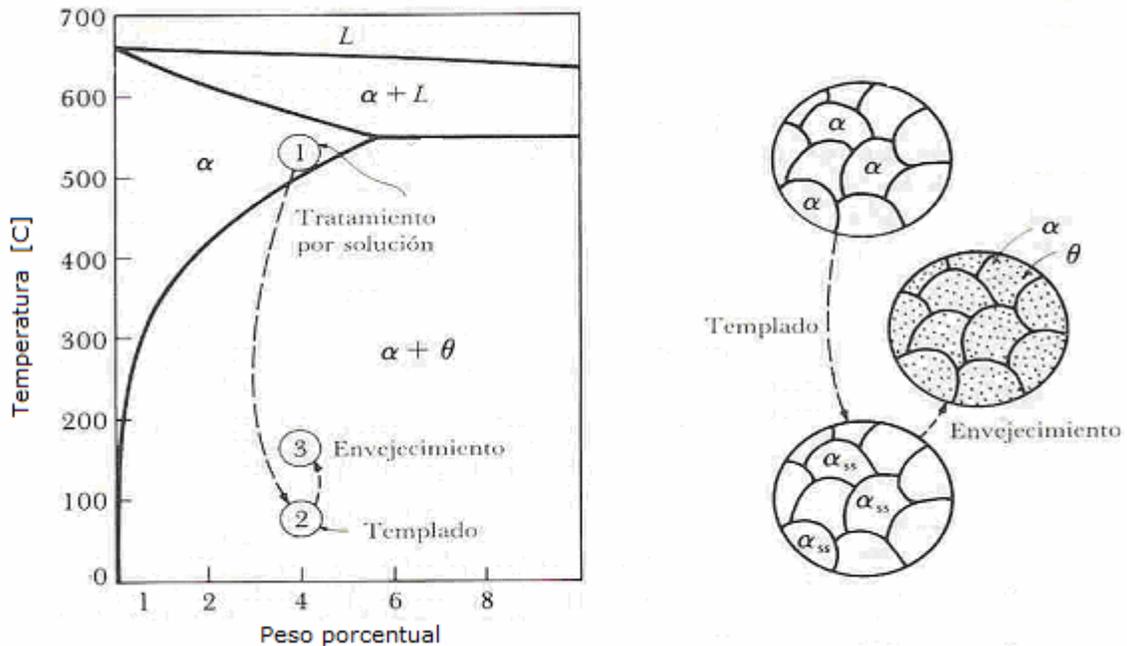


Figura 3. Diagrama de fases que esquematiza los tres pasos del tratamiento térmico por envejecimiento y las microestructuras obtenidas.

3.3.2 Templado

Tratamiento térmico que consiste en enfriar rápidamente la aleación, luego del tratamiento de solución. Como este enfriamiento es tan rápido, los átomos no tienen tiempo de difundir a lugares potenciales de nucleación y no se forma la segunda fase. Luego de este temple, sólo se tiene estructura alfa no de equilibrio (solución sólida supersaturada del metal base).

3.3.3 Envejecido

Última etapa del proceso de endurecimiento por precipitación y consiste en calentar esta fase α sobresaturada a una temperatura inferior a la temperatura del solvus (T_s). 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 y se

¹ Límite entre una región monofásica y una bifásica sólidas.

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

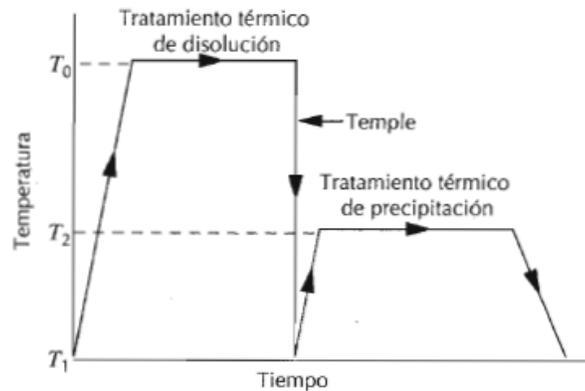


Figura 4. Gráfico Temperatura v/s tiempo para el proceso de envejecimiento: (1) Tratamiento de solución, (2) templado, (3) envejecido (tratamiento de precipitación).

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.

La coherencia de una segunda fase depende del tamaño que éstas presenten, existiendo un radio crítico a partir del cual el precipitado deja de ser coherente. Cuando se forma un precipitado, generalmente es coherente con la matriz, pero una vez que crece, debido a altas temperaturas o tiempos prolongados, se vuelve incoherente, lo que se conoce como un sobre-envejecimiento del material y está asociado a una pérdida de dureza y resistencia.

3.4 Sistemas binarios

3.4.1 Sistema de aleaciones Cu-Ti

En la Figura 5 se muestra el diagrama de equilibrio de fases de la aleación Cu-Ti, en el cual se puede observar la línea de solubilidad del Ti en el Cu (extremo derecho de la figura), resultando una situación muy similar a la presentada en el punto 3.3, por lo que estas aleaciones pueden ser endurecidas por precipitación (envejecimiento).

En el diagrama de equilibrio de fases presentado en la Figura 6, se puede observar el rango de concentraciones que pueden ser endurecidas por solución sólida, que corresponde a la zona de interés para el desarrollo del presente trabajo, debido a que se trabajará con aleaciones de Cu con una concentración de 5% wt.Ti. En la figura puede apreciarse un límite de solubilidad para el Ti en el Cu, cercano al 7% wt.Ti, el cual se presenta a una temperatura de 1153 K.

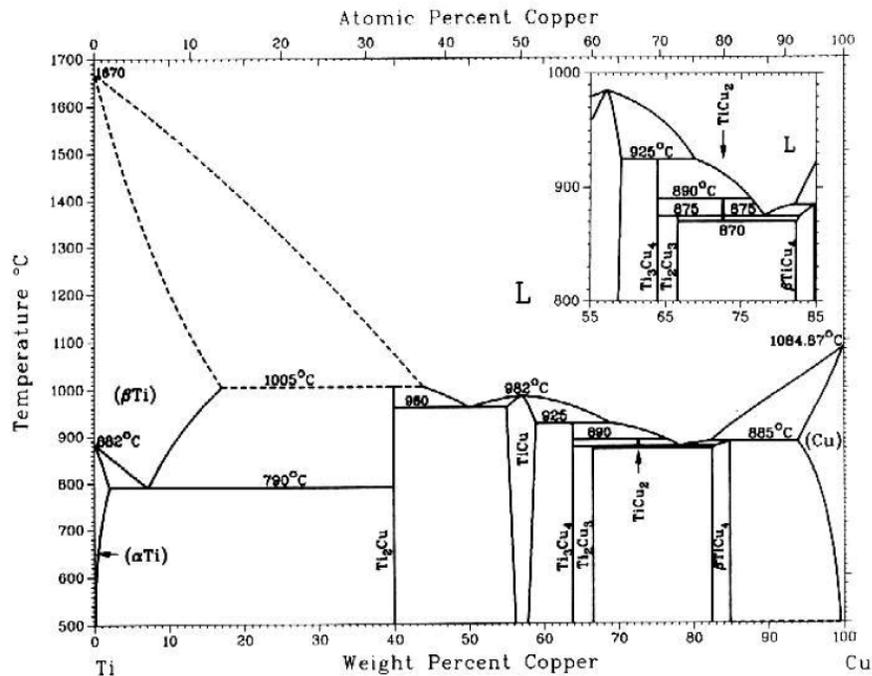


Figura 5. Diagrama de fase del sistema Cu-Ti (ASM Handbook [18]).

La literatura asociada a este sistema de aleaciones es muy amplia, en los cuales se ha encontrado que para bajas concentraciones de Ti, se muestran dos procesos exotérmicos sucesivos y traslapados, seguidos de dos procesos endotérmicos [1]. Los dos procesos exotérmicos están asociados a la precipitación de las fases Cu_4Ti y Cu_3Ti , respectivamente, donde el primer precipitado refuerza de mayor manera el material. Para concentraciones mayores de Ti, las reacciones ocurren a temperaturas más altas y las durezas reportadas son mayores [2].

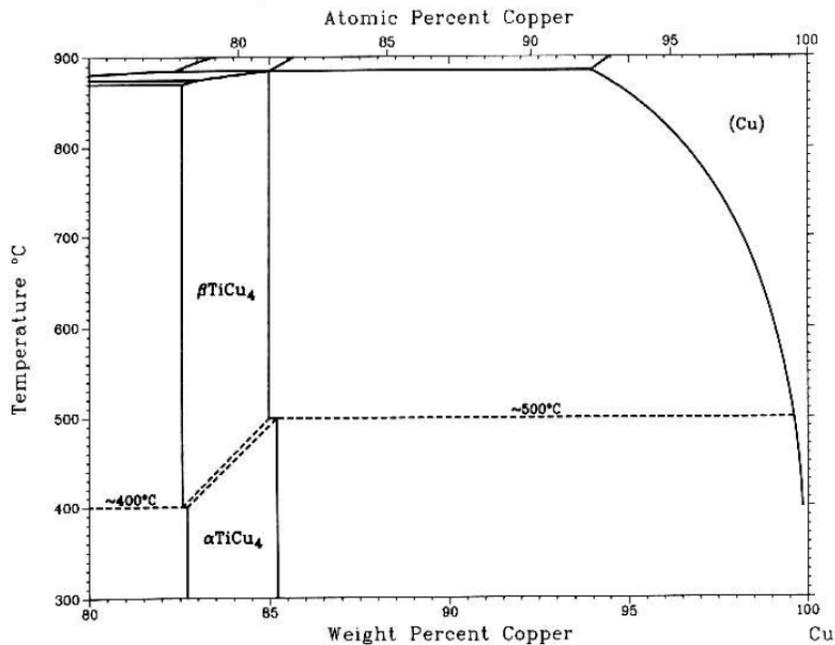


Figura 6. Diagrama de Fases Cu-Ti. Se muestra claramente la zona de solución sólida (ASM Handbook [18]).

3.4.2 Sistema de aleaciones Cu-Cr

En la Figura 7 puede observarse el diagrama de fases para las aleaciones de Cu-Cr. En el extremo izquierdo del diagrama puede observarse la zona de solución sólida rica en Cu, la cual presenta un límite de solubilidad de aproximadamente 1,5 % wt.Cu, alcanzado a 1100 C.

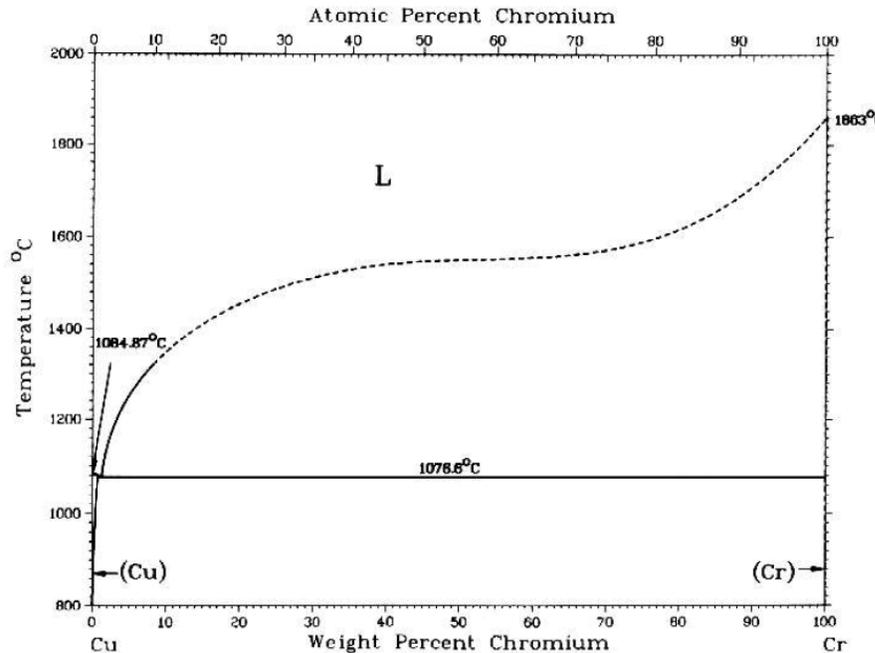


Figura 7. Diagrama de fase del sistema Cu-Cr (ASM Handbook [18]).

Estas aleaciones han sido ampliamente utilizadas debido a la alta conductividad eléctrica que presentan y resistencia a la corrosión, proporcionada por el Cr. En el peak de endurecimiento se presentan nano partículas ricas en Cr, dentro de una matriz de Cu [14].

3.4.3 Sistema de aleaciones Ti-Cr

La Figura 8 muestra el diagrama de fases para aleaciones de Ti-Cr. En el extremo izquierdo, para bajas concentraciones de Cr, se observa una pequeña zona de solución sólida. Del diagrama puede observarse la presencia de un compuesto intermetálico de Cr_2Ti , por lo que se espera que para aleaciones con mayores concentraciones de Ti, para temperaturas inferiores a 600 C, pueda precipitar esta fase, con un consiguiente aumento de la resistencia del material [14]. Investigar la influencia de estas partículas en el endurecimiento por precipitación de aleaciones binarias de Cu-Ti, fue uno de los motivos que llevó a estudiar las aleaciones Cu-Ti-Cr.

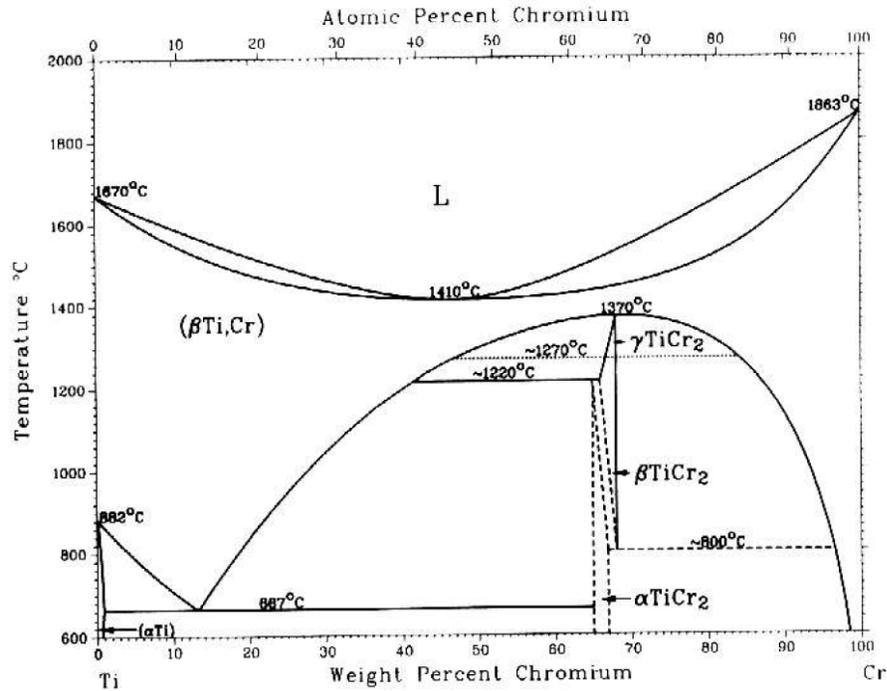


Figura 8. Diagrama de fase del sistema Ti-Cr (ASM Handbook [18]).

3.5 Sistema ternario Cu-Ti-Cr

Son pocos los estudios referentes a las aleaciones ternarias de Cu-Ti-Cr, sin embargo, se ha reportado que la presencia en pequeñas cantidades de Cr en las aleaciones binarias de Cu-Ti, permite el endurecimiento por precipitación de la matriz, presentándose durezas máximas mayores que para el caso de las aleaciones binarias. Resultados similares se obtienen para procesos de trabajo en frío, en relación con los presentados por la aleación binaria [14, 15].

En estas aleaciones se observó la precipitación de las fases Cu_4Ti , Cu_3Ti y Cr_2Ti , donde el endurecimiento viene dado por la precipitación coherente de la fase metaestable Cu_4Ti , en mayor cantidad que los precipitados de la fase Cu_3Ti , la cual se asocia a un sobre-envejecimiento del material y por ende a pérdidas de las propiedades mecánicas de la aleación. La mejora en las propiedades mecánicas con respecto a las aleaciones de Cu-Ti, en especial a temperaturas bajas, podría responder a una aceleración de la precipitación de la fase metaestable, influenciada por la presencia de Cr [14, 15].

En el caso particular de la aleación Cu-4%wt.Ti-1%wt.Cr, se obtuvo un incremento de la dureza desde los 224 HV (carga de 10 kg), para el material templado, hasta los 326 HV luego del envejecimiento, valor que correspondió a la máxima dureza presentada por el material. Por otra parte, para la aleación Cu-4%wt.Ti, se observó un incremento desde los 150 hasta los 320 HV [14].

CAPÍTULO 4: ANTECEDENTES TEÓRICOS Y EXPERIMENTALES

4.1 Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)

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.

El funcionamiento del DSC se basa en la medición de la diferencia entre la temperatura de la muestra y la de la referencia utilizada, asociada a las diversas reacciones que ocurren en ambos probetas.

El Departamento de Ciencia de los Materiales cuenta con un equipo DSC Q20 de la marca TA Instruments en sus dependencias, el que puede apreciarse en la Figura 9. 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 ubicarse sobre un canastillo de Aluminio o Cobre, con tal de evitar el contacto directo entre ellas con el horno.



Figura 9. Equipo DSC Q20, TA Instruments. A la izquierda puede observarse el “cooler”.

Un disco de cromel se conecta bajo cada plataforma, y de esta manera las termoplas 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 termocupa de cromel-alumel es usada para medir la temperatura de ésta. Por otra parte, la termocupa que esta conectada al block de plata, permite controlar proporcionalmente la temperatura de éste, utilizándose además para programar la velocidad de calentamiento del block. En la Figura 10 puede observarse la unidad portamuestras del equipo DSC Q20.



Figura 10. Equipo DSC Q20, TA Instruments. Unidad porta-muestras.

Esta técnica entrega la potencia calorífica por unidad de masa, a partir de las cuales se pueden construir termogramas para distintas velocidades de calentamiento. De los termogramas se puede 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 en las cuales estos procesos comienzan y finalizan. Así, es muy útil para estudiar la energía y la cinética de las reacciones presentadas.

4.2 Análisis de 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 a su vez 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, es necesario 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 las unidades requeridas. Esta transformación se puede obtener mediante la siguiente ecuación [19]:

$$\frac{P}{m} \left[\frac{W}{g} \right] = \frac{P}{m} \cdot \frac{P_m}{\phi} \left[\frac{(J/s)(g/mol)}{g(K/s)} \right] = \Delta C_p \left[\frac{J}{mol K} \right] \quad (2)$$

donde

P = potencia,

m = masa,

P_m = peso molecular de la aleación,

f = velocidad de calentamiento lineal del DSC.

De la gráfica de los termogramas se puede obtener directamente el calor de reacción de la aleación para cada uno de los procesos involucrados, el cual corresponde al área comprendida entre el peak y la línea base. 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.

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

Por medio del modelo cinético desarrollado por Mehl-Johnson-Avrami (MJA), puede obtenerse la fracción transformada de una reacción mediante las siguientes relaciones [20, 21]:

$$f(t) = 1 - \exp\left(-(kt)^n\right) \quad (3)$$

$$k(T) = k_0 \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \quad (4)$$

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 [s^{-1}],

E_a = energía de activación,

T = temperatura del proceso,

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

Si se combinan las ecuaciones presentadas anteriormente, es posible obtener una expresión dependiente del tiempo. Al derivar esta expresión con respecto al tiempo y reordenar los términos, se obtiene:

$$\frac{df}{1-f} = -n \left(k_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \right)^n t^{n-1} dt \quad (5)$$

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

$$f(t) = 1 - \exp\left\{-n \int_0^{t_f} \left(k_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \right)^n t^{n-1} dt\right\} \quad (6)$$

En una curva calorimétrica, la fracción 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:

$$f(t) = \frac{\int_{-\infty}^t \frac{dQ}{dt} dt}{\int_{-\infty}^{+\infty} \frac{dQ}{dt} dt} \quad (7)$$

donde Q corresponde al Calor y 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:

$$\frac{dQ}{dt} = \sum_{i=1}^n A_i \frac{dF_i}{dt} \quad (8)$$

donde

A_i = área total bajo el peak del evento i ,

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

Para poder 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 [19]:

$$\theta = \frac{RT^2}{\phi E} \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (9)$$

donde ϕ es la velocidad de calentamiento para el caso no isotermal. De esta manera, la expresión para la fracción transformada y , corresponde a:

$$y = 1 - \exp\left(- (k_0 \theta)^n\right) \quad (11)$$

la cual, al ser desarrollada, equivale a:

$$\ln\left(\ln\left(\frac{1}{1-y}\right)\right) = n \ln(\theta) + n \ln(k_0) \quad (12)$$

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

4.4 Evaluación energética. 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 [21, 22].

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

$$\frac{df}{dt} = \frac{df}{dT} \frac{dT}{dt} \quad (13)$$

con lo cual se obtiene:

$$\frac{df}{dt} = n \left[k_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \right]^n (1-f) [-\ln(1-f)]^{1-1/n} \quad (14)$$

Al derivar nuevamente la expresión anterior con respecto al tiempo, reemplazando df/dt , simplificando e igualando a cero, se obtiene:

$$\frac{E_a \phi}{RT_p^2} = nk_0 \left\{ [-\ln(1-f_p)]^{n-1/n} - \frac{n-1}{n} [-\ln(1-f_p)]^{1-1/n} \right\} \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (15)$$

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:

$$\ln\left(\frac{\phi}{T_p^2}\right) = -\frac{E_a}{RT_p} + B \quad (16)$$

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 [21]:

$$\ln\left(\frac{T_p^2}{\phi}\right) = \frac{E_a}{RT_p} + \ln\left(\frac{E_a}{Rk_0}\right) \quad (17)$$

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 .

4.5 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 ninguna propiedad fundamental de la materia. Sin embargo, es un método muy útil para evaluar propiedades de los diferentes componentes microestructurales del material.

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.

El procedimiento emplea un penetrador de diamante en forma de pirámide de base cuadrada. Tal penetrador es aplicado perpendicularmente a la superficie cuya dureza se desea medir, bajo la acción de una carga P . Esta carga es mantenida durante un cierto tiempo, después del cual es retirada y se mide la diagonal d de la impresión que quedó sobre la superficie de la muestra. La Figura 11 muestra la fórmula utilizada para obtener la microdureza Vickers [12].

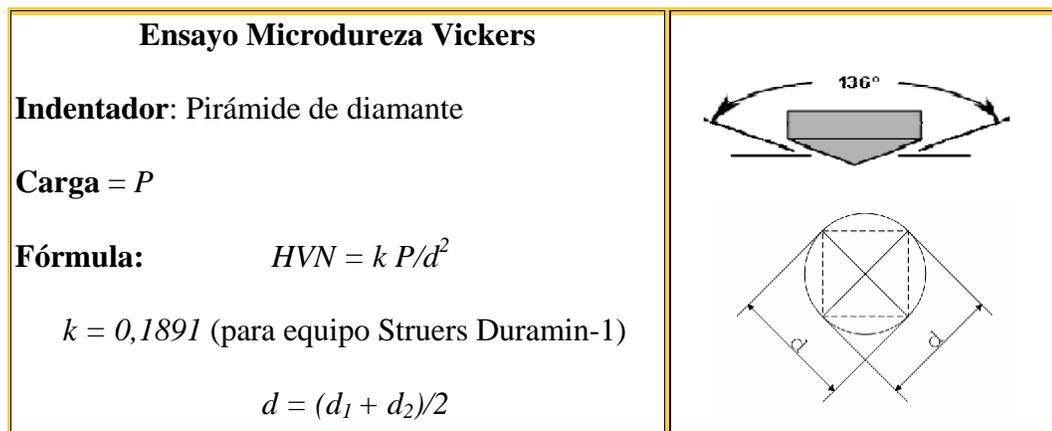


Figura 11. Características de la indentación y fórmula de cálculo microdureza Vickers.

4.6 Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

La microscopía electrónica de transmisión se basa en un haz de electrones que manejado a través de lentes electromagnéticas se proyecta sobre una muestra muy delgada situada en una columna de alto vacío. El haz de electrones atraviesa la muestra, que ha sido contrastada con átomos pesados, y se pueden dar dos situaciones básicas, que los electrones del haz atraviesen la muestra o que choquen con un átomo de la muestra y terminen su viaje. De este modo se obtiene información estructural específica de la muestra según las pérdidas específicas de los diferentes electrones del haz. El conjunto de electrones que atraviesan la muestra son proyectados sobre una pantalla fluorescente formando una imagen visible. Este tipo de equipos permite evaluar detalladamente las estructuras físicas y biológicas proporcionando hasta 1.000.000 de aumentos sobre la muestra (TEM de alta resolución).

Las muestras a estudiar requieren una preparación compleja y específica para el material a observar, además de la obtención de secciones ultrafinas mediante diversos métodos. La idoneidad de estas técnicas de preparación, son decisivas en la calidad final de la imagen observada. La Figura 12 muestra el equipo HR-TEM con el que cuenta la Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas de la Universidad de Chile.



Figura 12. Microscopio Electrónico de Transmisión de Alta Resolución (HR-TEM).

4.6.1 El microscopio electrónico de transmisión

El sistema óptico-electrónico del microscopio electrónico de transmisión está constituido por las siguientes partes:

- Cañón de electrones
- Sistema de lentes
- Pantalla fluorescente

Estos componentes están ensamblados en una columna vertical la cual se encuentra en alto vacío.

El cañón de electrones, es la fuente emisora del haz de electrones. Éste está constituido por un filamento de emisión por efecto de campo, FEG (field emission gun).

El sistema de lentes está formado por lentes condensadores, objetivo, intermedio y proyector. El primer lente condensador, proyecta la imagen punto de entrecruzamiento demagnificada, mientras que el segundo controla su diámetro y el ángulo de convergencia en que incide sobre la muestra y limita al haz que incide sobre la muestra.

El lente objetivo forma la primera imagen, localizada debajo del espécimen. Es considerado el componente más importante del microscopio electrónico. Cualquier defecto en éste, será magnificado y transmitido al resto del sistema óptico. Por lo tanto, de él dependen, en gran medida, la resolución final y la corrección de las aberraciones. Los lentes intermedio y proyector son las encargadas de amplificar la imagen dada por el lente objetivo y proyectarla sobre la pantalla fluorescente.

La pantalla del microscopio electrónico de transmisión está recubierta por una pintura de fluoruros de Zn y Cd, que fluoresce cuando es bombardeada por electrones, generando una imagen en el rango de las longitudes de onda del visible. En la Figura 13 se presenta un esquema funcional de un TEM.

Mediante el microscopio electrónico de transmisión se puede estudiar la microestructura de un material orgánico o inorgánico. Para esto, existen diferentes formas de operación que posibilitan el estudio de una característica en particular. Entre las aplicaciones del TEM para el estudio de materiales no- biológicos se puede nombrar:

- Determinación de estructura cristalina en minerales, metales, etc.
- Determinación de impurezas, precipitados, etc.
- Identificación de bordes de grano e interfaces en metales.
- Estudio de fases y zonas cristalinas en polímeros.
- Determinación de tamaño de partícula en catalizadores, minerales, etc.
- Identificación de planos cristalinos.
- Cambios estructurales de materiales sometidos a diferentes tratamientos térmicos.
- Realización de estudios de histoquímica para identificar compuestos específicos.
- Estudios de estructuras moleculares.

Microscopio Electrónico de Transmisión



Figura 13. Esquema funcional de un Microscopio Electrónico de Transmisión.

CAPÍTULO 5: PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

5.1 Obtención de la aleación

Para desarrollar el presente trabajo de memoria, el primer paso consistió en determinar los materiales y las cantidades a utilizar para poder conformar la aleación de trabajo, que inicialmente correspondió a la aleación Cu-5%wt.Ti-0.9%wt.Cr.

5.1.1 Preparación de los componentes

Los materiales requeridos para fabricar la aleación correspondían a Cu, Ti y Cr puros, en concentraciones tales que permitieran obtener 0.5 kg. de la aleación a estudiar. El Cu y el Cr fueron proporcionados por el Dpto. de Ciencia de los Materiales. El Cu provenía de alambres con un 99.999% de pureza y el Cr provenía de granalla con una pureza del 99.7%. Por su parte el Ti, debido a su escasez en el mercado nacional, sería proporcionado por una institución especializada, encargada de fabricar la aleación.

Las cantidades requeridas de cada metal para obtener la aleación, fueron obtenidas por regla de tres con tal de obtener los 0,5 kg. de aleación y las concentraciones respectivas de cada material, los que pueden apreciarse en la Tabla 1. Una vez conocidas estas cantidades, se procedió a pesar cada elemento con la balanza de precisión con la que cuenta el Dpto. El Cu es un material que se oxida fácilmente, por lo cual, para eliminar el óxido antes de pesar el material, fue necesario realizar un de decapado del material en ácido nítrico al 20%, diluido en agua.

Tabla 1: Cantidades requeridas de elementos para la aleación Cu-5%wt.Ti-0,9%wt.Cr

	Cu	Ti	Cr	Aleación
% peso	94,1	5	0,9	100
masa [g]	470,05	25	4,5	500

5.1.2 Fundición de la aleación

Una vez obtenidos los materiales con sus masas respectivas se procedió a fundir la aleación para lo cual se enviaron los elementos a la Comisión Chilena de Energía Nuclear (CCHEN), organismo encargado de suministrar la cantidad requerida de Ti y de fabricar la aleación respectiva².

5.2 Homogeneización de la aleación

Luego de la llegada del lingote de aleación obtenido por fundición en la CCHEN, se procedió a realizarle un tratamiento térmico de homogeneización para eliminar la segregación y

² La aleación fue fundida en CCHEN, para evitar posibles pérdidas de material ante fallas en el proceso de fundición.

la reyección de soluto características del proceso de fundición y así lograr un material lo más homogéneo posible. Para tales efectos, se llevó el lingote a un horno tubular donde se le hizo un recocido a 1173 K por 24 horas, dejando enfriar el material en el horno para favorecer la difusión. La Figura 14 muestra el horno utilizado para la realización de los distintos tratamientos térmicos.



Figura 14. Horno tubular Lindberg para tratamientos térmicos.

5.3 Análisis químico

Para realizar el análisis químico de la aleación se procedió a cortar un extremo del lingote y se sometió este trozo a un análisis en microsonda.

El resultado del análisis entregó el siguiente resultado para la aleación: Cu-5.29%wt.Ti-0.45%wt.Cr, donde los valores de concentración de Ti y Cr difirieron de los esperados inicialmente, hecho que puede atribuirse al proceso de fundición. De esta manera, para motivos de análisis, se consideró la composición del material como Cu-5%wt.Ti-0.5%wt.Cr. La Tabla 2 muestra las composiciones real y nominal de la aleación en estudio, junto con su peso molecular.

Tabla 2: Composición nominal de la aleación y su peso molecular

	Cu	Ti	Cr	Aleación
% peso real	94,26	5,29	0,45	100
% peso nominal	94,5	5	0,5	100
P.Molecular [g/mol]	63,54	47,9	52,71	67,7

El peso molecular³ de la aleación fue calculado mediante la regla de las mezclas, de acuerdo con las proporciones en peso de cada elemento.

³ El peso molecular de la aleación será utilizado en el análisis calorimétrico para obtener ΔC_p .

5.4 Obtención de probetas

5.4.1 Proceso de laminación

El proceso de laminación es el primer paso para la obtención de las probetas. El lingote de aleación previamente homogeneizado es sometido a procesos sucesivos de laminado en frío y recocidos para lograr disminuir su espesor. El espesor inicial del lingote era de aproximadamente de 1,2 cm, y con tal de aprovechar mejor el material, éste debía llevarse a medidas cercanas a 1,5 mm, para proceder a cortar las probetas. La Figura 15 muestra la laminadora con la que cuenta el Dpto. de Ciencia de los materiales, la cual fue utilizada para realizar el proceso de trabajo en frío.



Figura 15. Máquina laminadora utilizada para el trabajo en frío.

El procedimiento consistió en 3 procesos de laminación, cada uno de ellos seguido de un tratamiento de recocido a 1173 K por un periodo de 1 hora. La finalidad de estos tratamientos térmicos era ablandar el material endurecido por el proceso de trabajo en frío, logrando la liberación de tensiones y la recrystalización de la aleación, entregando ductilidad al material para continuar con el proceso de laminación.

El excesivo agrietamiento del lingote luego de la última laminación impidió continuar con el proceso, motivo por el cual fue necesario cortar el lingote por la mitad del espesor para continuar con el trabajo en frío y lograr los espesores requeridos. El espesor final obtenido fue de 1,3 mm.

5.4.2 Corte de los discos

Las probetas obtenidas deben tener una geometría y dimensiones específicas para poder ser utilizadas posteriormente en el equipo DSC. Por este motivo, en la aleación laminada se cortaron discos de 6 mm de diámetro con la máquina de corte por electroerosión “spark cutter” con la que cuenta el Departamento de Ciencia de los materiales de la Universidad de Chile, mostrada en la Figura 16.



Figura 16. Máquina de corte por electroerosión “spark cutter” utilizada para el corte de probetas.

Esta máquina 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, mostradas en la Figura 17, corresponden a cilindros de bronce que van montados en el brazo de la máquina y cuyo diámetro interno determina el diámetro de los discos.



Figura 17. Herramientas de corte de discos. Izquierda: discos de 3 mm (TEM). Derecha: discos de 6 mm (DSC).

Luego de obtener los discos, éstos fueron calentados a 1173 K por 1 hora en el horno tubular de tratamientos térmicos. Luego de este tiempo los discos son templados en agua. La finalidad de este proceso de recocido es elevar la temperatura de las muestras hasta llegar a la zona de solución sólida, para homogeneizarlas luego de las últimas laminaciones y del corte. El temple permite enfriar los discos rápidamente para evitar la difusión, generando así una solución sólida saturada de soluto (estructura metaestable) que es el punto de partida para la formación de precipitados en el envejecimiento. Este tratamiento es el primer paso para la realización de los ensayos de DSC y de microdureza, por lo que los discos templados son utilizados en ambos procesos.

5.5 Análisis Calorimétrico (DSC)

Para realizar los ensayos de calorimetría fue necesario contar con discos previamente templados a 1173 K, de 6 mm de diámetro, para poder montarlos en la unidad porta muestra del equipo DSC. Es importante que los discos estén libres de óxidos en las superficies de contacto, pues esto puede ser perjudicial para las mediciones de ΔC , pudiendo obtenerse resultados no representativos de las muestras estudiadas. Con esta finalidad los discos fueron pulidos con lijas de diferente granulometría, N° 500 y N° 1000, para eliminar el óxido formado por los tratamientos térmicos. El pulido se realiza en agua para evitar el calentamiento de las muestras. Luego del pulido, las muestras fueron pesadas con la balanza de precisión, pues este parámetro es requerido para obtener la potencia calorífica por unidad de masa.

El equipo DSC utilizado, mostrado en la Figura 18, es el TA Instruments, modelo Q20 con el que cuenta el Departamento de Ciencia de los materiales. En este equipo se obtuvieron las curvas calorimétricas de la aleación para 4 velocidades de calentamiento lineal ϕ . Las velocidades consideradas fueron de 0,167; 0,333; 0,5 y 0,667 [K/s] respectivamente. Durante los ensayos se hizo pasar Nitrógeno por el calorímetro (40 ml/min) para minimizar la oxidación de las muestras. La metodología detallada de la utilización del equipo puede encontrarse en el Anexo A.



Figura 18. Izquierda: Equipo DSC Q20, TA Instruments. Derecha: Balanza de precisión utilizada.

Las trazas calorimétricas entregan información acerca de los procesos de formación y disolución de precipitados en la aleación, a través de los peaks presentados. Para analizarlas fue necesario corregir la línea base de las reacciones hacia la horizontal en cada una de las curvas, manteniendo constantes los valores de la temperatura.

Para formalizar los resultados y fabricar el termograma, se realizó un cambio de escala en el eje de las ordenadas, de potencia calorífica por unidad de masa ([W/g]) a calor específico ([J/mol K]) mediante la relación (2):

$$\Delta C_p = \Delta P \cdot \frac{P_m}{\phi}$$

donde

ΔP = Potencia calórica [W/g],

P_m = Peso molecular de la aleación = 67.7 [g/mol] (Tabla 2),

ϕ = Velocidad de calentamiento lineal [K/s].

5.6 Ensayos de Microdureza

5.6.1 Tratamiento de envejecimiento

De acuerdo con las curvas calorimétricas obtenidas, es posible determinar las temperaturas relevantes a las cuales realizar los tratamientos de envejecimiento en el material.

Los peaks observados en las curvas indican la presencia de formación o disolución de precipitados, lo que permitió fijar un programa de tratamientos de envejecimiento para 5 temperaturas asociadas a esos peaks. Los tratamientos de envejecimiento se establecieron a 493, 533, 663, 753 y 823 K, por tiempos de 30, 60, 90, 120 y 150 minutos, para cada una de las temperaturas.

Los tiempos de envejecimiento se establecen de acuerdo a los resultados que se van obteniendo en los análisis de microdureza. De esta manera, el tiempo máximo de envejecimiento depende de si se ha alcanzado o no el peak de dureza y el comienzo del sobre-envejecimiento de la aleación. De no ser así, se sigue aumentando el tiempo.

En el caso particular del envejecimiento a 753 K, fue necesario establecer tiempos de envejecimiento menores que 30 minutos para poder observar la disminución de dureza asociada al proceso de disolución. Los tiempos adicionales fijados fueron de 1, 2, 3, 5, 10 y 15 minutos.

Los tratamientos térmicos mencionados se realizaron en el horno tubular Lindberg (Figura 14), sobre discos de la aleación previamente templados desde los 1173 K. Para cada condición de envejecimiento se destinaron 2 muestras de la aleación.

Cabe mencionar que una vez realizado cada tratamiento de envejecimiento, se debe templar en agua el material para evitar la difusión y mantener la microestructura formada.

5.6.2 Medidas de Microdureza

Los ensayos de microdureza se realizaron para las condiciones de templado desde los 1173 K y templado más los tratamientos de envejecido mencionados en el punto anterior.

Para tales efectos, fue necesario eliminar el óxido de las probetas mediante un pulido en agua, con lijas de 3 diferentes granulometrías, N° 500, N° 1000 y N° 1200, respectivamente. El pulido se realizó por ambas caras de los discos, con ángulos de 90° para eliminar el rayado y dejar una superficie apta para observar las indentaciones, favoreciendo la medición de la dureza.



Figura 19. Microdurómetro Struers, modelo Duramin-1.

El equipo utilizado para medir dureza correspondió al microdurómetro Struers modelo Duramin-1, mostrado en la Figura 19, con el cual se realizaron medidas con una carga de 0.981 N por 10 segundos. Se indentó cada disco en 5 puntos por cara, uno al centro del disco y 4 ortogonales al centro en forma de cruz. En total se realizaron 10 indentaciones por probeta, lo que da un total de 20 indentaciones por condición de envejecimiento. La metodología utilizada en la operación del microdurómetro se presenta en el Anexo A.

Cabe mencionar la importancia del agua en el proceso de pulido, pues ésta impide que se calienten los discos y que puedan perder el envejecido al que fueron sometidos.

5.7 Análisis microscópico TEM

5.7.1 Preparación de muestras

La preparación de las muestras para el análisis microscópico TEM resulta un punto fundamental en el éxito de la observación y de los análisis respectivos.

El primer paso en la preparación de las muestras fue obtener una lámina muy delgada de la aleación para poder cortar las muestras. A partir de un trozo de la aleación cortado a la mitad del espesor se procedió a realizar laminaciones en caliente, para lograr espesores menores que los obtenidos con la laminación en frío. Como en el departamento de Ciencia de los Materiales no se contaba con un equipo que permitiera realizar este tipo de conformado, se implementó un sistema que permitiera realizar un proceso similar. Después de cada laminación en frío, realizada en la máquina laminadora presentada anteriormente (Figura 15), se procedió a calentar el material a 1023 K por un tiempo de 20 minutos, con tal de lograr el ablandamiento y la recristalización de la lámina, para, luego de esto, laminar el material rápidamente. Este proceso se realizó sucesivamente hasta llegar a un espesor de 400 μm . El horno utilizado en el proceso de recristalización del material es mostrado en la Figura 20.



Figura 20. Horno tubular Eurotherm usado para recristalizar el material.

Como las muestras para TEM deben ser discos de 3 mm de diámetro, el corte de las probetas se efectuó en la máquina de corte por electroerosión “spark cutter”, con una herramienta cilíndrica de 3 mm de diámetro interno.

Una vez cortadas las muestras se procedió a realizarles el tratamiento de solución, para lo cual fueron llevadas a los 1173 K por 1 hora, en el horno Lindberg (Figura 14), para ser templadas en agua posteriormente. Luego de este proceso se realizaron los tratamientos de envejecimiento respectivos.

Dada la complejidad y tiempo que demora la preparación de muestras para TEM, se decidió preparar muestras sólo para dos condiciones: templado desde los 1173 K y templado más envejecimiento a 533 K por un tiempo de 90 minutos.

El pulido de las muestras se realizó hasta llegar a espesores de 80 μm aproximadamente. Este procedimiento se realizó con lijas N° 1000 y N° 1500, y junto con eliminar el óxido formado en los tratamientos térmicos, permite dejar una superficie lisa y limpia, hecho que aumenta las posibilidades de lograr una buena observación en el TEM.

Para realizar la última etapa de pulido se utilizó el equipo Dimpling Grinder, modelo 200 de la marca Fischione Instruments, mostrado en la Figura 21. Este equipo permite generar un desgaste esférico en la superficie de la muestra, desgaste que luego favorece la formación del orificio a través de alguno de los procedimientos establecidos. Básicamente consiste en una rueda metálica la que desgasta las muestras mediante la aplicación de patas abrasivas.

De esta manera, los discos de la condición sólo templado fueron pulidos en esta máquina hasta un espesor central de 30 μm (espesor en la zona central del cráter formado). Los discos de la condición de templado más envejecido, hasta un espesor central de 10 μm .



Figura 21. Equipo de pulido Dimpling Grinder.

Para obtener la perforación de la muestra se utilizaron dos métodos: pulido electroquímico y erosión por iones. Estos métodos desgastan la muestra por ambas caras mediante el impacto de flujos de electrolito y de iones, respectivamente.

Para las muestras sólo templadas se utilizó el electropulido o electroerosión química, con el equipo Twin-Jet Electropolisher, modelo 110 y la fuente de poder automática, modelo 120, ambos de la marca Fischione Instruments. Como electrolito se utilizó una solución al 70% vol. Metanol – 30% vol. ácido Nítrico. Las condiciones de operación fueron de -35°C y 30 V. El equipo de electropulido utilizado es presentado en la Figura 22.



Figura 22. Izquierda: Equipo de pulido electroquímico. Derecha: Unidad Twin-Jet Electropolisher, modelo 110.

En las muestras envejecidas se utilizó la erosión por iones a través del equipo Low Angle Ion Milling & Polishing Sistem, modelo 1010, de la marca Fischione Instruments, el cual es mostrado en la Figura 23. Este equipo utiliza una atmósfera de Argón y trabaja a una presión de vacío de 10^{-5} bar. Los parámetros de operación fueron de 3 kV y 4 mA, de voltaje y corriente

respectivamente. El ángulo de incidencia del haz de iones fue de 12° , con una rotación de 360° . La sensibilidad del láser ante el orificio se fijó en 3 (laser threshold).



Figura 23. Equipo de erosión por iones: Low Angle Ion Milling & Polishing Sistem, modelo 1010.

Todos los equipos de preparación de muestras mencionados en este punto, pertenecen al laboratorio HR-TEM de la FCFM de la Universidad de Chile. La metodología detallada de los procesos de preparación de muestras para TEM es presentada en el Anexo A.

5.7.2 Observación en el equipo TEM

Las muestras perforadas, previamente limpiadas en el caso del pulido electroquímico, son montadas en la unidad porta muestras del TEM, el cual se dispone para realizar la observación de la muestra. Cabe mencionar la importancia de una debida manipulación y limpieza de las muestras, ya que cualquier elemento extraño como óxidos o grasa, puede perjudicar la observación.

La Figura 24 muestra el equipo utilizado para la observación, el que correspondió a un Microscopio Electrónico de Transmisión de Alta Resolución (HR-TEM), con el que cuenta la FCFM de la Universidad de Chile. Este equipo es un TECNAI F20, de la marca FEI, que alcanza una resolución de 0.2 nm. El voltaje de operación del microscopio es de 200 kV de aceleración. Este equipo cuenta, además, con una unidad EDS de marca EDAX, para realizar análisis químicos.



Figura 24. Equipo HR-TEM, TECNAI F20. En la foto de la izquierda puede apreciarse la unidad EDS.

CAPÍTULO 6: RESULTADOS Y DISCUSIONES

6.1 Calorimetría

6.1.1 Curvas calorimétricas

Las curvas calorimétricas realizadas en el presente estudio, fueron obtenidas para las velocidades de calentamiento lineal de 0,167; 0,333; 0,5 y 0,667 [K/s]. Estas curvas debieron ser normalizadas llevando la línea base a la horizontal, para posteriormente poder analizarlas.

Obteniendo los calores específicos de reacción (ΔC_p) en eje de las ordenadas y graficando todas las curvas en una misma figura, pueden analizarse las variaciones presentadas por éstas debido a las diferentes velocidades de calentamiento. El termograma con las curvas normalizadas obtenidas para las 4 velocidades, puede apreciarse en la Figura 25.

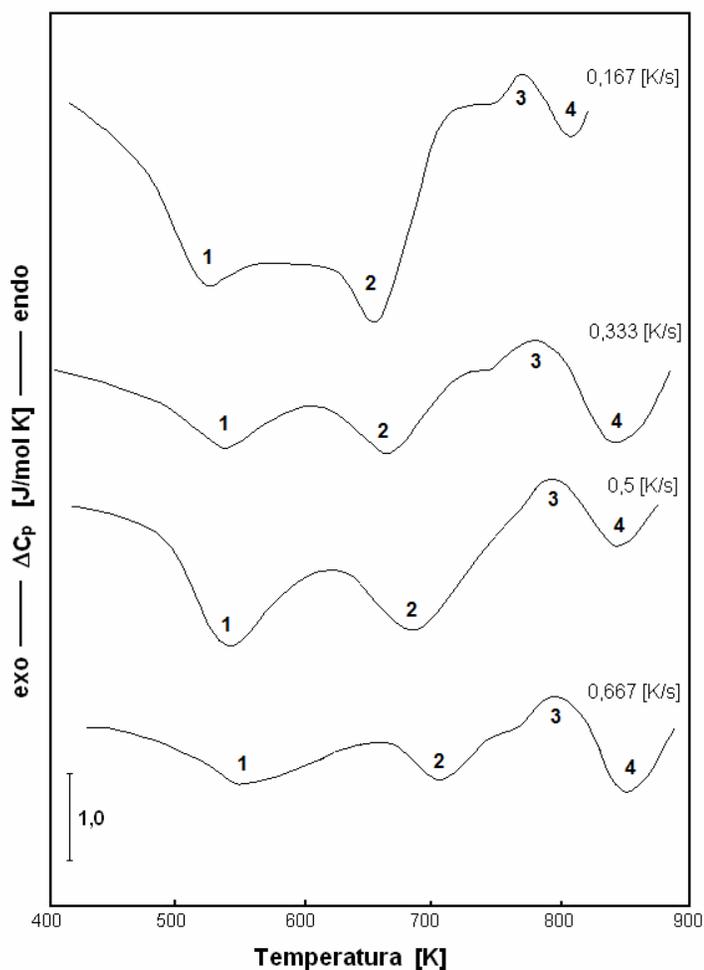


Figura 25. Curvas calorimétricas de la aleación Cu-5%wt.Ti-0.5%wt.Cr para distintas velocidades de calentamiento.

De las curvas presentadas en la Figura 25, pueden apreciarse cuatro procesos o reacciones bien definidas, identificadas por los números del 1 al 4.

Los procesos exotérmicos, pueden observarse en las etapas 1, 2 y 4, donde además, para las primeras dos etapas se observan las reacciones traslapadas, es decir, existe un rango de temperatura para el cual ambas reacciones están ocurriendo.

Cada uno de estos peak exotérmicos está asociado a la formación de un precipitado específico, pudiendo ser, de acuerdo con la literatura, las fases Cu_3Ti , Cu_4Ti o Cr_2Ti [1, 2, 14, 15], o bien alguno podría tratarse de una instancia inicial de formación de estructuras, ya sea de clusters o un ordenamiento de corto alcance (SRO) [3, 4]. Sin embargo, la formación primaria de uno u otro de estos precipitados o estructuras, sólo podrá determinarse al obtener los resultados energéticos y cinéticos de las reacciones, de la microdureza y del análisis de TEM.

Por su parte, las reacciones endotérmicas determinan procesos de disolución de precipitados, situación que puede apreciarse en la etapa 3 de las respectivas curvas, donde se espera la disolución total o parcial de alguna de las fases formadas en 1 y 2.

A fin de analizar el efecto del Cr en la precipitación de aleaciones de Cu-Ti, en la Figura 26 se muestran las curvas calorimétricas para aleaciones Cu-Ti con diferentes concentraciones de soluto, obtenidas de la literatura [2].

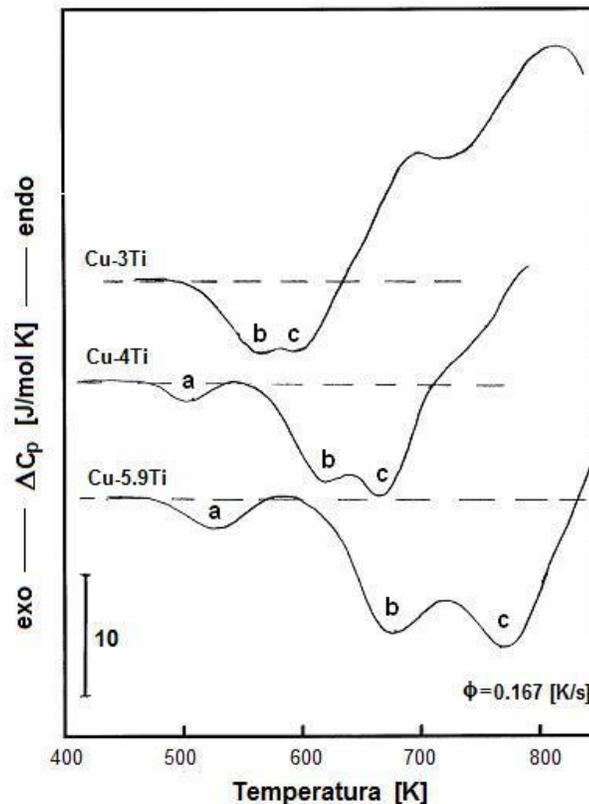


Figura 26. Curvas calorimétricas de las aleaciones Cu-3%at.Ti, Cu-4%at.Ti y Cu-5,9%at.Ti obtenidas para una velocidad de calentamiento lineal de 0,167 [K/s] [2].

La Figura 26 muestra, para la aleación más diluida, la presencia de dos reacciones exotérmicas seguidas de dos procesos endotérmicos. Las reacciones exotérmicas corresponderían a la formación de partículas metaestables de Cu_4Ti y a la precipitación celular de la fase de equilibrio Cu_3Ti , respectivamente, y las reacciones endotérmicas estarían asociadas a la disolución de dichas partículas [1, 2]. Por otra parte, en las aleaciones Cu-4\%at.Ti y Cu-5,9\%at.Ti se observa la presencia de tres reacciones exotérmicas, la primera asociada a la aniquilación de defectos puntuales y desarrollo de orden de corto alcance (SRO) y las otras dos corresponderían a la formación de precipitados de Cu_4Ti y Cu_3Ti , respectivamente [2].

Claramente pueden notarse diferencias en las reacciones presentadas por las aleaciones de Cu-Ti y las de Cu-Ti-Cr , en cuanto al tipo de reacciones y la forma en que éstas se presentan, lo que podría atribuirse a la presencia de pequeñas cantidades de Cr . En particular si se comparan las curvas con concentraciones similares de Ti , es decir, las curvas de las aleaciones $\text{Cu-5\%wt.Ti-0,5\%wt.Cr}$ con Cu-5,9\%at.Ti , para esta última aleación, la primera reacción “a”, podría no tener relación alguna con las etapas 1 y 2 presentadas por la aleación ternaria, donde los dos procesos se encuentran traslapados, situación mucho más parecida a la observada en las etapas “b” y “c” de la aleación binaria. Por otra parte, en la aleación ternaria se observa un proceso de disolución seguido de la formación de una nueva fase, situación que no se observa en el caso de la aleación binaria.

Al analizar la Figura 25, se puede observar un pequeño desplazamiento de las curvas con respecto a las temperaturas, cuando las muestras son ensayadas a distintas velocidades de calentamiento. De esta manera, los peaks se desplazan a temperaturas más altas a medida que aumenta la velocidad ϕ , como puede apreciarse en la Figura 27.

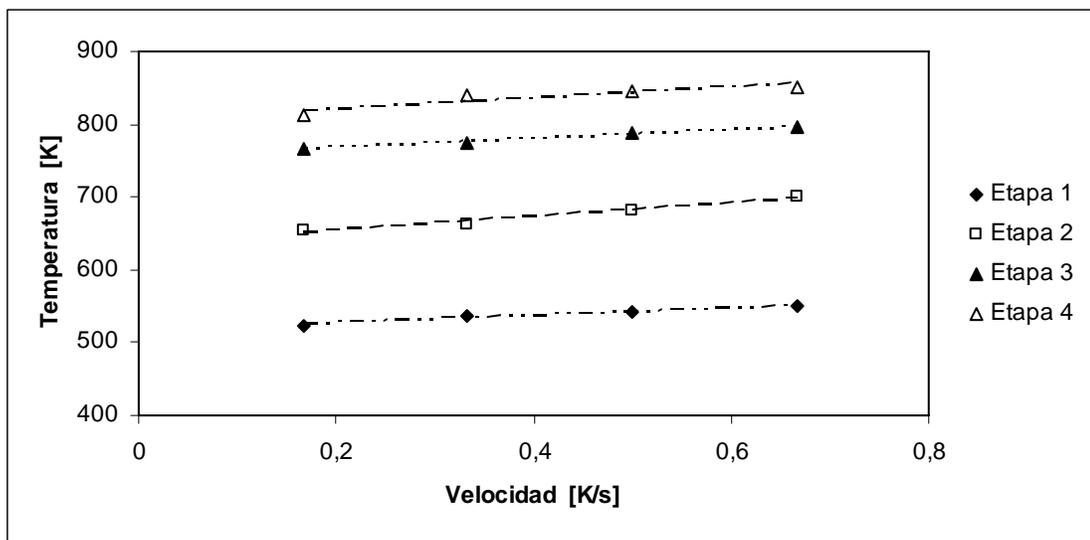


Figura 27. Temperatura de los peaks en función de la velocidad de calentamiento lineal para las 4 etapas presentadas por la aleación.

Esta dependencia de la temperatura de los peaks con respecto a la tasa de calentamiento, evidenciada en la Figura 27, indica que los procesos de transformación y crecimiento están

gobernados por difusión [1, 2, 23, 24]. Esta situación podría explicarse debido a que el aumento de las tasas de calentamiento genera un menor tiempo para la difusión, retrasando los procesos de transformación, los que ocurrirán a mayores temperaturas.

Para realizar la evaluación energética de los procesos de transformación, es necesario conocer las temperaturas características de cada reacción, es decir, aquellas temperaturas para las cuales la reacción comienza, presenta un peak y termina. Estas temperaturas pueden obtenerse mediante una simple inspección de los termogramas, sin embargo, ante la presencia de dos reacciones traslapadas, como es el caso de las etapas 1 y 2, se dificulta la determinación de las temperaturas de término e inicio de estas etapas respectivamente. Para determinar estos valores se realizó una deconvolución⁴ de la reacción original [1, 2], separándola en dos reacciones independientes.

La deconvolución de las reacciones fue realizada tomando algunas consideraciones como el mantener constantes las temperaturas de las reacciones involucradas (peaks, temperaturas iniciales y finales), que la altura entre la línea base y el punto de intersección de las reacciones independientes, sea igual a la altura entre el punto de intersección y la curva original, y por último, que se mantenga el área, es decir, que la suma las de áreas de las reacciones independientes sea igual al área de la curva original, con tal de conservar el valor de la entalpía de reacción (área entre el peak y la línea base) [12]. La Tabla 3 presenta las temperaturas inicial, del peak y final de cada reacción, determinadas mediante el procedimiento de deconvolución.

Tabla 3: Temperaturas características de cada etapa

ϕ	Etapa 1			Etapa 2			Etapa 3			Etapa 4		
	Ti [K]	Tp [K]	Tf [K]	Ti [K]	Tp [K]	Tf [K]	Ti [K]	Tp [K]	Tf [K]	Ti [K]	Tp [K]	Tf [K]
0,167	415,5	523,4	650,2	525,1	654,6	726,9	746,2	766,7	788,4	788,4	811,9	823,8
0,333	403,8	536,3	637,4	573,9	662,3	732,1	741	774,9	806,5	806,5	839,9	884,4
0,5	411,5	542,9	653,1	554,6	680,2	770,5	770,5	788,9	815,8	815,8	844,7	874,5
0,667	429,4	549,5	677,7	640,3	700,5	764,7	764,7	796	822,4	822,4	851,3	888,4

6.1.2 Análisis energético

Una primera etapa del análisis energético corresponde al cálculo de los calores de reacción.

Las entalpías o calores de reacción, ΔH , asociadas a cada una de las reacciones presentadas por la aleación, se obtienen a partir de las curvas calorimétricas como el área entre cada peak y la línea base. Los valores de ΔH para cada etapa se muestran en la tabla 4.

⁴ La deconvolución es una operación para obtener funciones originales a partir de funciones compuestas.

Tabla 4: Calores de reacción por etapas para las distintas velocidades de calentamiento

ϕ	ΔH por Etapa			
	$\Delta H1$	$\Delta H2$	$\Delta H3$	$\Delta H4$
[K/s]	[J/mol]	[J/mol]	[J/mol]	[J/mol]
0,333	89,28	70,33	14,28	42,13
0,5	149,32	149,42	9,59	18,22
0,667	75,25	32,79	13,93	29,81

De los valores entregados por la Tabla 4, puede observarse que en general los calores de reacción para las dos primeras etapas son muy superiores a los presentados por las dos últimas.

Al comparar los calores de las primeras etapas se observan valores bastante semejantes, a excepción de los resultados obtenidos a la velocidad de 0,667 [K/s], lo que hace pensar que se está en presencia de dos fases totalmente independientes, es decir, que los precipitados formados en la etapa 2 se obtienen por nucleación y crecimiento. Con respecto a los valores de ΔH para la etapa 3, se puede notar una gran diferencia con los valores presentados por las etapas 1 y 2, lo que hace notar que el proceso endotérmico corresponde sólo a una disolución parcial de alguno de los dos precipitados formados en 1 y 2. De igual manera, si se analizan los valores de ΔH para la etapa 4, en relación a las etapas de formación 1 y 2, podría esperarse que el precipitado asociado a la última etapa se forme a partir de alguno de los precipitados formados con anterioridad.

Los calores de reacción asociados a la velocidad de calentamiento de 0,167 [K/s] no fueron calculados debido a las complicaciones presentadas para trazar la línea base de las reacciones, lo que derivó en la obtención de una curva poco representativa de las transformaciones, al menos desde el punto de vista de las entalpías. Si bien entre distintas reacciones pueden variar las magnitudes de ΔH , al observar la Figura 26 se aprecia que la curva para la velocidad de 0,167 [K/s] presenta entalpías considerablemente diferentes entre las dos primeras etapas y las dos finales, diferencias mucho más marcadas que las presentadas para las otras velocidades, hecho que motivó el no calcular estos calores, dado lo poco confiable del resultado esperado.

Los cálculos de las energías de activación⁵, E_a , y de la constante preexponencial, k_0 , se realizaron mediante la expresión del modelo de Kissinger modificado, presentada anteriormente, ecuación (17).

De la Tabla 3 pueden obtenerse los valores de la temperatura del peak, T_p , para cada etapa, los cuales están asociados a las distintas velocidades de calentamiento. Estos valores permiten calcular $\ln(T_p^2/\phi)$ y $1/T_p$. En las Tablas 5 y 6 se muestran los resultados obtenidos mediante Kissinger modificado para la aleación en estudio.

⁵ La energía de activación corresponde a la energía requerida para que comience la difusión en los procesos de formación.

Tabla 5: Kissinger modificado aplicado a las etapas 1 y 2

ϕ	Etapa 1			Etapa 2		
	T_p	$\ln(T_p^2/\phi)$	$1000(1/T_p)$	T_p	$\ln(T_p^2/\phi)$	$1000(1/T_p)$
0,167	523,4	14,310	1,911	654,6	14,758	1,528
0,333	536,3	13,669	1,865	662,3	14,091	1,510
0,5	542,9	13,287	1,842	680,2	13,738	1,470
0,667	549,5	13,023	1,820	700,5	13,509	1,428

Tabla 6: Kissinger modificado aplicado a las etapas 3 y 4

ϕ	Etapa 3			Etapa 4		
	T_p	$\ln(T_p^2/\phi)$	$1000(1/T_p)$	T_p	$\ln(T_p^2/\phi)$	$1000(1/T_p)$
0,167	766,7	15,074	1,304	811,9	15,189	1,232
0,333	774,9	14,405	1,290	839,9	14,566	1,191
0,5	788,9	14,034	1,268	844,7	14,171	1,184
0,667	796	13,764	1,256	851,3	13,898	1,175

Graficando $\ln(T_p^2/\phi)$ versus $1/T_p$, de acuerdo con los valores entregados en las Tablas 5 y 6, y de acuerdo a la ecuación (17), se obtienen rectas cuyas pendientes corresponden a E_a/R y el coeficiente de posición a $\ln(E_a/Rk_0)$, lo que permite determinar los valores de E_a y k_0 . Las curvas obtenidas se muestran en la Figura 28.

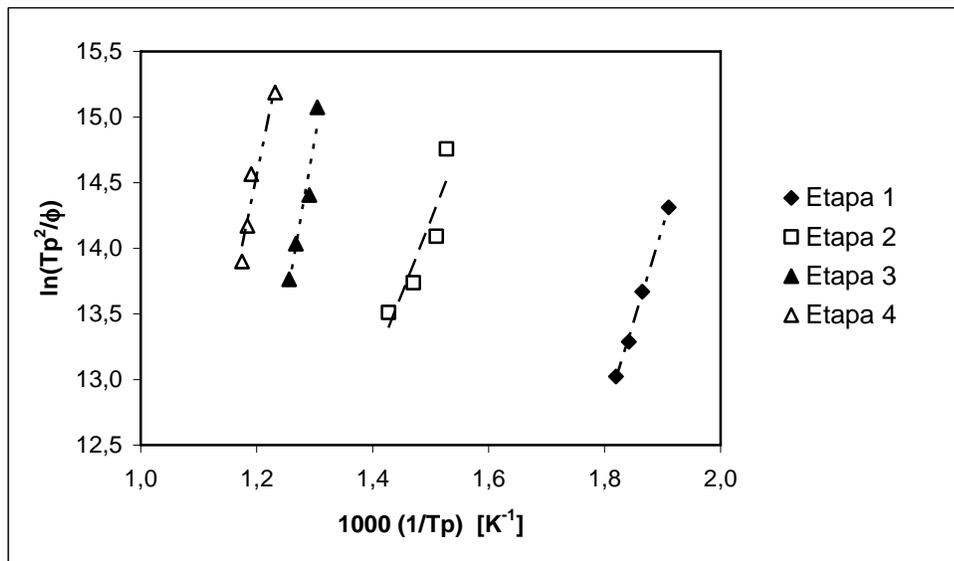


Figura 28. Curvas obtenidas mediante Kissinger modificado para cada una de las etapas.

Para determinar los valores de las energías de activación fue necesario realizar una regresión lineal a los datos entregados por el modelo de Kissinger modificado en la Figura 28. Los resultados de la regresión lineal se entregan en la Tabla 7.

Tabla 7: Regresión lineal realizada a los valores entregados por Kissinger modificado

	Etapa 1	Etapa 2	Etapa 3	Etapa 4
E_a/R	14,391	11,224	25,373	21,502
$\ln(E_a/Rk_0)$	-13,184	-2,631	-18,149	-11,244
r^2	0,9978	0,8423	0,9437	0,9347

De la Tabla 7 puede notarse que los valores del coeficiente de correlación asociados a cada una de las etapas establecen un alto grado de linealidad entre los datos obtenidos. La menor correlación puede observarse para el caso de la etapa 2, hecho que se aprecia en la Figura 28.

A partir de los datos entregados por la Tabla 7 se pueden obtener los valores para las energías de activación y los parámetros k_0 asociados a cada etapa.

Tabla 8: Energías de activación y parámetro k_0 obtenidos por Kissinger modificado

	Etapa 1	Etapa 2	Etapa 3	Etapa 4
E_a [kJ/mol]	119,6	93,3	210,9	178,8
k_0 [s ⁻¹]	$7,7 \times 10^9$	$1,6 \times 10^5$	$1,9 \times 10^{12}$	$1,6 \times 10^9$

Por otra parte, es posible calcular las energías de activación para la difusión de solutos en una matriz mediante la correlación de Brown y Ashby para estructuras fcc [25]:

$$\frac{E}{RT_M} = 17.78 \quad (18)$$

donde T_M corresponde a la temperatura de fusión para la composición específica de la aleación, la cual se puede determinar como la media entre la línea del sólido y la del líquido.

Utilizando la ecuación (18) se puede estimar la energía de activación en forma teórica, para cada sistema binario involucrado en este estudio, es decir, del Ti en el Cu, del Cr en el Cu y del Cr en el Ti. Los resultados se presentan en la Tabla 9⁶.

⁶ La composición equivalente presentada en la Tabla 9 fue obtenida considerando la presencia de sólo dos de los elementos de la aleación y estableciendo una proporción entre ellos con respecto a su concentración.

Tabla 9: Energías de activación calculadas mediante la relación Brown-Ashby

Sistema	Composición Equivalente	T _M [K]	E [kJ/mol]
Cu-Ti	Cu-5,03%wt.Ti	1250,1	184,8
Cu-Cr	Cu-0,53%wt.Cr	1353,5	200,1
Ti-Cr	Ti-9,1%wt.Cr	1845,8	272,9

La Tabla 10 resume los valores de las energías de activación obtenidos por Kissinger modificado para cada una de las etapas y los obtenidos de acuerdo con la ecuación (18) para los distintos sistemas de difusión.

Tabla 10: Tabla comparativa para energías de activación experimentales y teóricas

Etapas	E [kJ/mol]	Sistema	E [kJ/mol]
1	119,6	Cu-Ti	184,8
2	93,3	Cu-Cr	200,1
3	210,9	Ti-Cr	272,9
4	178,8	***	***

Si se comparan las energías de activación mostradas en la Tabla 10, se aprecia que las evaluadas mediante Kissinger modificado para cada etapa de la aleación Cu-Ti-Cr, son menores que las energías de activación de difusión de Ti en Cu, Cr en Cu y Cr en Ti obtenidas mediante la correlación de Brown y Ashby, a excepción de los valores presentados por la etapa 4 de la aleación ternaria, la cual es similar a la energía de difusión del Ti en Cu, lo que llevaría a pensar inicialmente, que la fase formada en esta etapa correspondería a un precipitado de Cu-Ti. Estudios previos, estipulan que la energía de difusión para el Ti en el Cu, se encuentra entre los 176 y 226 [kJ/mol] [3], y en este caso de acuerdo con Brown y Ashby la energía bordea los 185 [kJ/mol], valores superiores a los obtenidos por Kissinger, y que incluso pueden ser mayores aún para el caso de la difusión del Ti en el Cr.

Sin embargo, los bajos valores de las energías presentadas, podrían explicarse en gran medida, por la presencia de vacancias fuera de equilibrio introducidas por el temple [1, 2], las cuales difunden hacia el equilibrio a medida que aumenta la temperatura del material, haciendo menores las energías presentadas. Esta situación que ocurre debido a un efecto de aniquilación de vacancias, que proporciona una contribución insignificante en el calor de reacción [12].

Para estimar la fracción de vacancias presentadas por la aleación, para ciertas condiciones de temperatura, se utiliza la siguiente relación:

$$f_v = \exp\left(\frac{-\Delta H}{RT}\right) \quad (19)$$

donde

ΔH = Calor molar de reacción necesario para crear una vacancia,

R = Constante de los gases,

T = Temperatura.

Si para el Cu puro se tiene $\Delta H = 20000$ [cal/mol] [26], se puede estimar la fracción de vacancias para la aleación en estudio como la fracción de vacancias para el Cu puro, dada la poca cantidad de soluto presente en esta aleación. La Tabla 11 muestra los valores de fracción de vacancias para el Cu puro, asociados a las temperaturas de los peaks de cada etapa presentada por la aleación en estudio, a la velocidad de calentamiento lineal de 0,5 [K/s].

De la Tabla 11 puede notarse que el temple inicial introduce una alta concentración de vacancias en el material, comparada con la cantidad que debería existir en la aleación en condiciones de recocido (temperatura ambiente). Esto se debe a que el alto número de vacancias que existen a los 1173 K, quedan retenidas en el material por el proceso de templado. De esta manera, al aumentar la temperatura de la aleación, esta concentración de vacancias inicial debe disminuir hasta llegar al equilibrio presentado a una temperatura determinada. Esta situación establece que para todas las etapas debería existir un efecto asociado a la difusión de vacancias, que favorezca la obtención de valores de energía más bajos que los esperados, aunque bien, este fenómeno debería ser mucho más marcado en las primeras etapas, es decir, a bajas temperaturas.

Tabla 11: Fracciones de vacancia para el Cu puro para distintas condiciones de temperatura

Condición	T [K]	f_v
Recocido	298	$2,1 \times 10^{-15}$
Etapa 1	542,9	$8,8 \times 10^{-9}$
Etapa 2	680,2	$3,7 \times 10^{-7}$
Etapa 3	788,9	$2,9 \times 10^{-8}$
Etapa 4	844,7	$6,6 \times 10^{-8}$
Temple inicial	1173	$1,9 \times 10^{-4}$

Lo presentado anteriormente estaría en concordancia con los valores de energía presentados en la Tabla 8, donde las bajas de las energías en las primeras etapas pueden asociarse a la presencia de altas concentraciones de vacancias, sin embargo, para la ultima etapa de formación de partículas, donde el efecto de la difusión de vacancias es menor, la energía presentada es muy cercana a la energía teórica para la difusión del Ti en el Cu, lo que daría la tendencia a pensar que se estaría en presencia de partículas de Cu_3Ti o Cu_4Ti . Los altos valores teóricos de las energías de difusión para los sistemas Cu-Cr y Ti-Cr, en relación a las energías experimentales obtenidas, dificultan el pensar en la posibilidad que precipite alguna fase asociada a estos sistemas.

El hecho que la segunda etapa presente una energía tan baja, menor que la primera, no esta del todo claro, aunque bien se podría atribuir a la influencia de las vacancias.

La energía de migración de vacancias es del orden de 80 a 90 [kJ/mol] [27, 28] y si bien la energía presentada por la segunda etapa es cercana a estos valores, no se puede atribuir esta etapa a la migración de vacancias, pues la etapa anterior, que ocurre a menor temperatura y que presenta una energía mayor a la de migración, debe tener asociado este proceso.

Por su parte, para el proceso de disolución se encontró una energía de activación de 209 [kJ/mol], que es mayor que la energía teórica de difusión para los sistemas Cu-Ti y Cu-Cr. Esta situación podría esperarse debido a que la energía de activación es influenciada por la velocidad de calentamiento, debido a que en las disoluciones la concentración del solvus cambia durante el calentamiento, lo que lleva a obtener una energía de activación mucho mayor al utilizar métodos energéticos como el de Kissinger [29]. Lo anterior permitiría asumir que la etapa 3 corresponde a la disolución parcial de partículas de Cu-Ti o bien de Cu-Cr, formadas en las etapas 1 ó 2 ($\Delta H_3 < \Delta H_1$ ó ΔH_2).

En la Tabla 12 se comparan los resultados energéticos de los procesos de formación de precipitados de la aleación ternaria de Cu-%5wt.Ti-0,5% wt.Cr con los obtenidos por aleaciones binarias de Cu-Ti, con distintas concentraciones de Ti [2]. Cabe mencionar que la aleación en estudio, fue trasformada a % atómico para poder ser comparada con las aleaciones binarias. En % atómico la aleación de estudio corresponde a Cu-6,5%at.Ti-0,6%at.Cr.

Tabla 12: Tabla comparativa valores de E_a y k_0 para las etapas de formación de precipitados

Aleación	E_a [kJ/mol]	k_0 [s ⁻¹]	E_a [kJ/mol]	k_0 [s ⁻¹]	E_a [kJ/mol]	k_0 [s ⁻¹]
	Etapa a		Etapa b		Etapa c	
Cu-3%at.Ti	***	***	151	$1,1 \times 10^{10}$	173	$1,3 \times 10^{11}$
Cu-4%at.Ti	97	$9,1 \times 10^7$	137	3×10^9	153	$4,5 \times 10^9$
Cu-5,9%at.Ti	85	$2,3 \times 10^7$	120	1×10^8	132	$3,7 \times 10^7$
	Etapa 1		Etapa 2		Etapa 4	
Cu-6,5%at.Ti-0,6%at.Cr	120	$7,7 \times 10^9$	93	$1,6 \times 10^5$	179	$1,6 \times 10^9$

De la Tabla 12 puede apreciarse que los valores de las energías para las etapas 1 y 4 de la aleación ternaria son bastante similares a los presentados por las etapas “b” y “c” de aleaciones binarias. Es importante mencionar que las energías mostradas por las aleaciones binarias resultaron menores que la energía de difusión del Ti en Cu (aproximadamente 200 [kJ/mol]) lo que se asoció a la influencia de las vacancias introducidas por el temple [1, 2].

En estricto rigor, para estudiar la influencia del Cr en las aleaciones de Cu-Ti, se deben comparar la aleación ternaria con aquella binaria que con la cual presenten concentraciones similares de Ti⁷. Ya que no hay mayor información en la literatura, la comparación se realizó con la de Cu-5,9%at.Ti. En esta situación, si se observa la etapa 1 y la “b”, el valor de la energía de activación es el mismo (o bien, bastante cercanos) lo que permitiría inferir, en un primera instancia, que la primera etapa de la aleación Cu-%5wt.Ti-0,5% wt.Cr correspondería a la formación de la fase metaestable Cu₄Ti [2].

Por su parte, entre la etapa 4 y la “c” podría establecerse una concordancia, aunque si bien no presentan valores de energía tan cercanos, este aspecto podría atribuirse a la mayor temperatura a la que ocurre la etapa 4 con respecto a la “c”, lo que favorecería en ésta una menor influencia de las vacancias introducidas por el temple, permitiéndole alcanzar energías mayores

⁷ Para poder comparar las aleaciones, fue necesario llevar la aleación en estudio a porcentajes atómicos.

que en el caso de la etapa “c”. De esta manera podría esperarse que en la etapa 4 precipiten partículas de la fase de equilibrio Cu_3Ti [2].

Con respecto a la etapa 2, se descarta de antemano el buscar una relación existente entre esta etapa y la “a” presentada por la aleación binaria, aunque presenten energías similares, puesto que esta última correspondería a un proceso de aniquilación de vacancias y desarrollo de orden de corto alcance [2], mientras que la etapa 2, como segunda reacción presentada por la aleación ternaria, debería corresponder a la formación de un precipitado, que de acuerdo a lo discutido anteriormente, podría ser independiente del formado en la etapa 1. Si bien no se podría descartar de antemano que las reacciones exotérmicas presentadas por la aleación ternaria correspondan a una secuencia de formación de fases metaestables, la literatura existente reporta la precipitación de partículas de Cr_2Ti , junto con las dos fases de Cu-Ti ya mencionadas [14, 15], situación que permitiría pensar que esta etapa estaría asociada a la precipitación de Cr_2Ti .

6.1.3 Análisis cinético

Para realizar los análisis de la cinética no isothermal se utilizó el modelo de Mehl-Johnson-Avrami, MJA.

De acuerdo con este modelo, se puede considerar la ecuación (12) como la ecuación de una recta, donde la variable independiente es $\ln(\theta)$. De esta manera se tiene:

$$\ln\left(\ln\left(\frac{1}{1-y}\right)\right) = n \ln(\theta) + n \ln(k_0) \quad (12)$$

donde la pendiente de la recta corresponde al factor n y el coeficiente de posición es $n \ln(k_0)$.

La variable y corresponde a la fracción transformada, la que se obtiene en forma empírica a partir de las curvas calorimétricas, para cada una de las reacciones presentadas (Figura 25). Esta variable se define como la razón entre el área encerrada entre la línea base y la curva calorimétrica hasta la temperatura T , y el área total encerrada entre la línea base y la curva calorimétrica de la reacción o etapa a analizar.

Para realizar el análisis MJA, se escogió una curva calorimétrica de las cuatro obtenidas para las distintas velocidades de calentamiento. La curva seleccionada correspondió a la obtenida para la velocidad de 0,5 [K/s], pues era en la que se presentaban de manera más clara las reacciones. Para cada una de las etapas exotérmicas presentadas a esta velocidad, se calculó la fracción transformada para 5 temperaturas distintas⁸, las que se ubicaron entre el 30 y el 70 % de la reacción, con tal de evitar las medidas cercanas a los límites de las reacciones, donde generalmente se obtienen resultados erróneos. La Tabla 13 resume los valores obtenidos para el análisis MJA.

⁸ El utilizar 5 temperaturas en cada etapa para calcular las fracciones transformadas, es sólo un valor arbitrario que permitió obtener tendencias claras en las curvas de MJA. Podría escogerse un número mayor de temperaturas.

Cabe mencionar que el método sólo se aplicó a las etapas de formación de precipitados, que es para las cuales está definido, pues, para analizar las disoluciones existen otros modelos, los que no serán utilizados en este estudio.

Tabla 13: Análisis cinético MJA para la velocidad de calentamiento de 0,5 [K/s]

Etapa 1				Etapa 2				Etapa 4			
T [K]	y	ln(θ)	ln[-ln(1-y)]	T [K]	y	ln(θ)	ln[-ln(1-y)]	T [K]	y	ln(θ)	ln[-ln(1-y)]
458,2	0,02	-28,02	-3,88	616	0,08	-14	-2,42	842,9	0,53	-21,32	-0,28
494,5	0,10	-25,56	-2,22	633,1	0,15	-13,46	-1,81	846,6	0,61	-21,2	-0,05
531	0,38	-23,42	-0,74	669,5	0,43	-12,38	-0,56	853,8	0,79	-20,97	0,46
567,3	0,76	-21,56	0,36	705,8	0,77	-11,41	0,40	857,5	0,87	-20,85	0,71
585,5	0,88	-20,71	0,76	742,2	0,96	-10,53	1,16	864,7	0,96	-20,63	1,14

Si se grafica $\ln[-\ln(1-y)]$ versus $\ln(\theta)$, Figura 29, y se le aplica una regresión lineal a los puntos obtenidos, pueden determinarse los valores de n y k_0 .

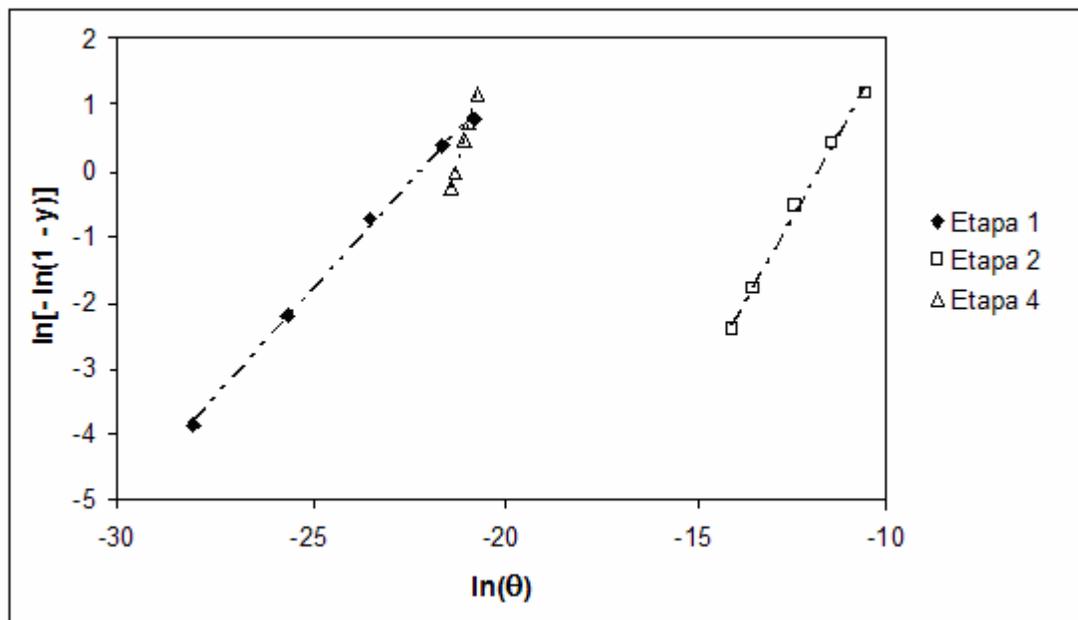


Figura 29. Curvas obtenidas mediante MJA para la velocidad de calentamiento de 0,5 [K/s].

La Tabla 14 resume los valores obtenidos mediante MJA para la aleación Cu-5% wt.Ti-0,5% wt.Cr a la velocidad de calentamiento lineal de 0,5 [K/s]. De esta tabla puede observarse que la correlación presentada por los datos referentes a cada etapa es bastante cercana a 1, lo que determina un alto grado de linealidad de los puntos, hecho que puede corroborarse en la Figura 29.

Tabla 14: Parámetros n y k_0 obtenidos mediante MJA para la velocidad de 0,5 [K/s]

	n	$n \ln(k_0)$	k_0 [s^{-1}]	r^2
Etapa 1	0,64	14,153	4×10^9	0,9977
Etapa 2	1,04	12,232	$1,3 \times 10^5$	0,9967
Etapa 4	2,07	43,847	$1,6 \times 10^9$	0,9991

Los valores de n obtenidos se encuentran dentro de los rangos esperables de acuerdo con los estudios de J. W. Christian [30]. De esta manera, para el caso de la etapa 1, un n aproximado a 0,67 denota la posibilidad de una precipitación en las dislocaciones. En el caso de la etapa 2, un valor de n cercano a 1 está asociado a un proceso de precipitación por nucleación y crecimiento, lo que corroboraría los resultados expuestos anteriormente que permitiría inferir que para las etapas 1 y 2, precipitan partículas totalmente independientes. Finalmente, para el caso de la etapa 4, un n cercano a 2 indicaría que se trata una precipitación en los bordes de grano, resultado que concuerda con la menor entalpía de reacción presentada por esta etapa en relación a las otras [30].

En la Tabla 15 se presenta un resumen de los parámetros obtenidos por los métodos de Kissinger modificado y de MJA.

Tabla 15: Resumen de valores obtenidos por Kissinger modificado y MJA

Etapa	Kissinger modificado			MJA		
	E [kJ/mol]	k_0 [s^{-1}]	r^2	n	k_0 [s^{-1}]	r^2
Etapa 1	119,6	$7,7 \times 10^9$	0,9978	0,64	4×10^9	0,9977
Etapa 2	93,3	$1,6 \times 10^5$	0,8423	1,04	$1,3 \times 10^5$	0,9967
Etapa 4	178,8	$1,6 \times 10^9$	0,9347	2,07	$1,6 \times 10^9$	0,9991

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.

Si se observan los valores de k_0 obtenidos mediante ambos modelos, se aprecia una concordancia con respecto a los ordenes de magnitud presentados para cada etapa, lo que establece que no existirían errores en los análisis llevados a cabo para cada uno de los métodos.

Observando los valores de k_0 para las distintas etapas, se aprecian valores mayores para las etapas 1 y 4 que para la etapa 2. Si se utiliza la expresión (4) para determinar la rapidez de reacción y se considera el rango de temperaturas en el que se presenta cada etapa, se desprende que la formación de los precipitados asociados a las etapas 1 y 4, se desarrolla con mayor rapidez que la formación del precipitado de la etapa 2. Con respecto a la rapidez con que se forman los

precipitados de las etapas 1 y 4, si para el caso de la etapa 1 se considera un promedio entre los valores de k_0 obtenidos por Kissinger modificado y MJA, se encuentra que las partículas formadas en la etapa 1 lo hacen con mayor rapidez que las formadas en la etapa 4. De igual manera, se puede determinar que la rapidez de la reacción de disolución presentada por la etapa 3, es mayor a la de todos los procesos de formación, hecho que se debe a los altos valores de energía de actuación y k_0 que presenta esta etapa.

En la Tabla 16, al comparar los resultados cinéticos presentados por la aleación ternaria⁹ de Cu-5%wt.Ti-0,5%wt.Cr, con las binarias de Cu-Ti [2], se aprecia una cierta concordancia entre los valores de n presentados para la etapa 4 y la “c” de la aleación Cu-5,9%at.Ti, respectivamente (cerca de 2), donde ambas reacciones se asocian a procesos de formación de partículas por precipitación en los bordes de grano [30], lo que dejaría en evidencia la posible precipitación de la fase Cu_3Ti [2], de acuerdo con los análisis cinéticos y energéticos realizados. Sin embargo, para las etapas 1 y 2 no existiría una relación entre los procesos de precipitación con aquellos de las aleaciones binarias, debido a la diferencia de los n obtenidos.

Tabla 16: Tabla comparativa valores de n y k_0 para las etapas de formación de precipitados

Aleación	n	k_0 [s^{-1}]	n	k_0 [s^{-1}]	n	k_0 [s^{-1}]
	Etapa a		Etapa b		Etapa c	
Cu-3%at.Ti	***	***	1,15	$1,1 \times 10^{10}$	1,86	$1,3 \times 10^{11}$
Cu-4%at.Ti	***	$9,1 \times 10^7$	1,56	3×10^9	1,8	$4,5 \times 10^9$
Cu-5,9%at.Ti	***	$2,3 \times 10^7$	1,48	1×10^8	1,92	$3,7 \times 10^7$
	Etapa 1		Etapa 2		Etapa 4	
Cu-6,5%at.Ti-0,6%at.Cr	0,64	4×10^9	1,04	$1,3 \times 10^5$	2,07	$1,6 \times 10^9$

Por su parte si se analizan los valores de k_0 presentados, se observan valores mayores para las etapas 4 en relación a la “c” de la aleación Cu-5,9%at.Ti, hecho que puede deberse a las diferencias entre las energías de activación para cada etapa, donde una mayor energía está asociada a un mayor k_0 , situación que ocurre con la etapa 4 (ver Tabla 16), sin embargo esta diferencia de energía podría atribuirse a la influencia de las vacancias en el material, como se analizó en el punto 6.1.2.

El valor de k_0 para la etapa 1 es bastante cercano al presentado por la etapa “b”, lo que se podía esperar debido a la similitud de las energías de activación presentadas en la Tabla 11, lo que corroboraría la posibilidad de que sea la fase Cu_4Ti la que se está formando en ambos procesos (6.1.2).

Los resultados presentados por la etapa 2 de la aleación ternaria no son comparables con los mostrados por las aleaciones binarias de Cu-Ti, lo que alimenta la teoría de que se trate de un precipitado independiente, diferente a los de Cu-Ti, donde, de acuerdo a la literatura pudiera tratarse de Cr_2Ti [14, 15].

⁹ La aleación Cu-5%wt.Ti-0,5%wt.Cr fue llevada a porcentajes atómicos para poder ser comparada con las binarias.

6.2 Análisis de microdureza

Las mediciones de dureza fueron realizadas bajo dos condiciones: sólo templado y templado con posterior tratamiento de envejecimiento.

Para realizar el templado, las probetas fueron calentadas a 1173 K por un tiempo de una 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, 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 5 temperaturas diferentes de 493, 533, 663, 753 y 823 K, para las cuales se fijaron tiempos de envejecimiento de 30, 60, 90, 120 y 150 minutos¹⁰.

Las curvas de microdureza HV versus tiempo de envejecimiento, obtenidos para los distintos tratamientos realizados sobre la aleación Cu-5%wt.Ti-0,5%wt.Cr, son presentadas en las Figuras 30 a 35.

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

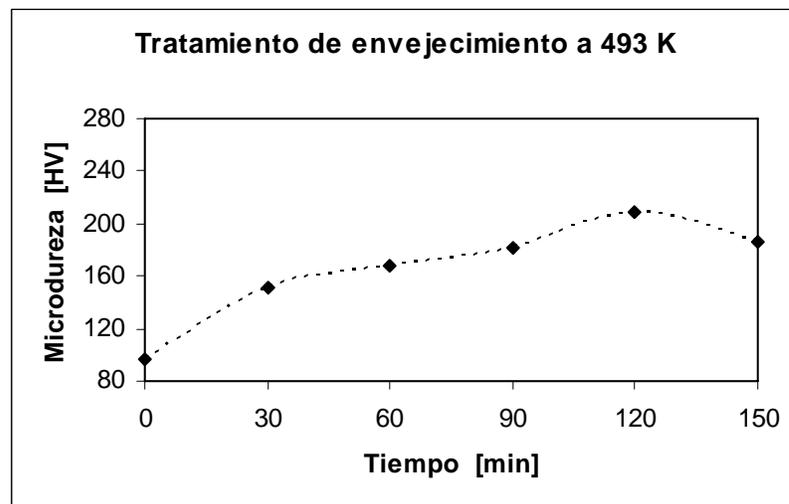


Figura 30. Curva de microdureza HV para un envejecimiento a 493 K.

¹⁰ Los 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.

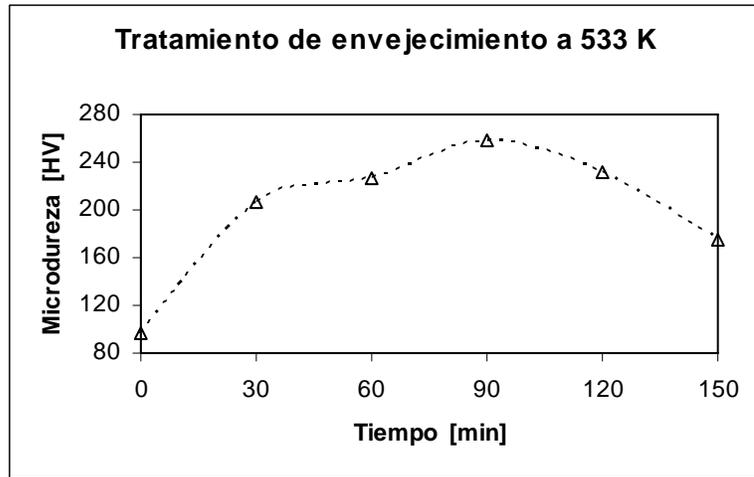


Figura 31. Curva de microdureza HV para un envejecimiento a 533 K.

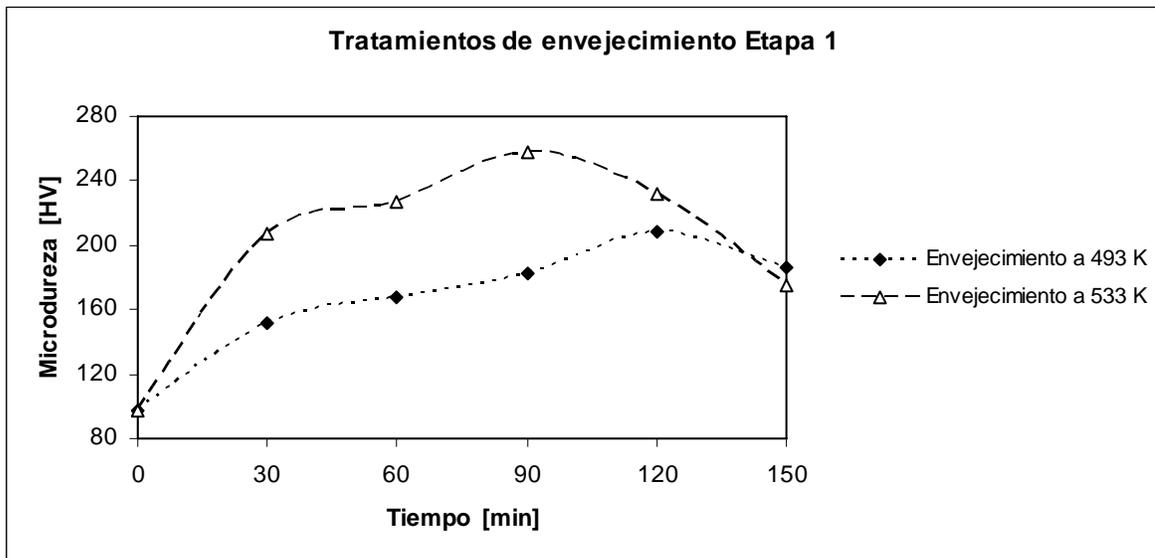


Figura 32. Gráfico microdureza HV versus tiempo de envejecimiento para Etapa 1.

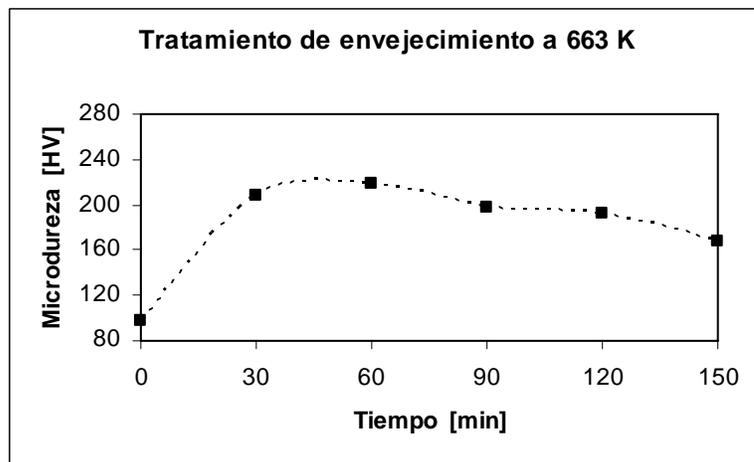


Figura 33. Curva de microdureza HV para un envejecimiento a 663 K.

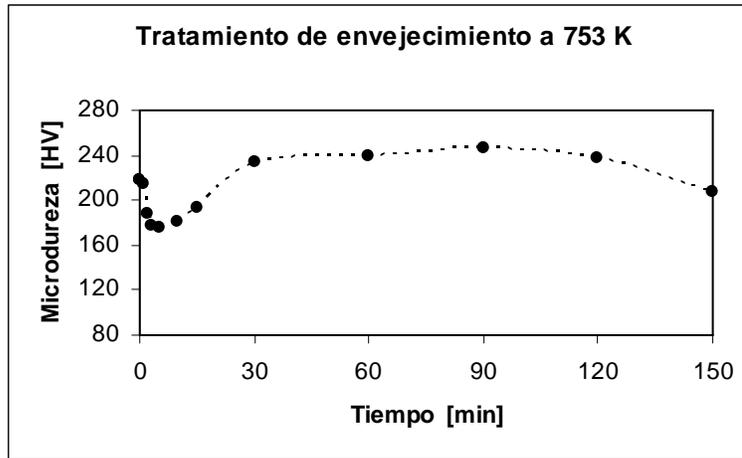


Figura 34. Curva de microdureza HV para un envejecimiento a 753 K.

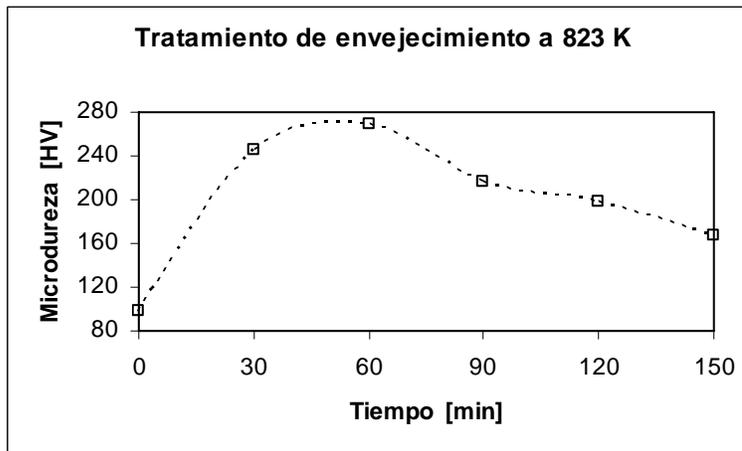


Figura 35. Curva de microdureza HV para un envejecimiento a 823 K.

En las figuras presentadas puede apreciarse que la aleación se endurece por precipitación, alcanzando elevados incrementos de dureza para todas las curvas. En cada una de estas curvas se alcanza un peak de dureza, el cual determina la máxima dureza del material y a partir del cual, ésta comienza a disminuir conforme avanza el tiempo de envejecimiento, hecho que podría asociarse a un sobre-envejecimiento de la matriz, es decir, los precipitados pierden la coherencia con la red cristalina.

De las Figuras 30, 31 y 32, asociadas a la etapa 1, puede apreciarse que la máxima dureza alcanzada se obtuvo para un envejecimiento a 533 K por un tiempo de 90 minutos, llegando a un valor de 258 HV. El aumento de la dureza entre el tratamiento a 493 y 533 K podría esperarse debido a que a esta última temperatura los precipitados o estructuras formadas han logrado conformarse prácticamente en su totalidad, endureciendo la matriz. Esto puede corroborarse al observar las curvas calorimétricas a la temperatura mencionada (Figura 36), donde prácticamente se encuentra en el peak exotérmico. Por otra parte, al comparar ambas curvas puede apreciarse que para un envejecimiento a mayores temperaturas, la máxima dureza se logra a tiempos menores, situación que concuerda con la teoría.

Para el envejecimiento a 663 K (Figura 33) se logra una dureza máxima de 218 HV para un tiempo de envejecimiento de 60 minutos. A partir de este tiempo se produce un sobre-envejecimiento del material, denotado por la disminución de la dureza. La dureza obtenida en este envejecimiento está asociada a la presencia del precipitado formado en la etapa 2, el cual genera una notoria disminución de la dureza con respecto al endurecimiento logrado por las partículas formadas en la etapa 1.

La Figura 34, correspondiente al envejecimiento a 753 K, muestra la microdureza presentada en el proceso de disolución de precipitados, asociada a la etapa 3 de las curvas calorimétricas. Para poder observar la disminución de dureza esperada para este proceso, fue necesario realizar envejecimientos a tiempos bastante más cortos (los tiempos considerados y las durezas asociadas pueden observarse en la Tabla 16), hecho que se justifica con lo analizado en el punto 6.1.3, donde se determinó que esta reacción se desarrolla con una rapidez superior a la de los procesos exotérmicos involucrados. Como podría esperarse, los valores de dureza comienzan muy cercanos al máximo de dureza alcanzado en la etapa anterior (envejecimiento a 663 K) y disminuyen hasta los 175 HV, para luego alcanzar valores cercanos a los máximos obtenidos para el último envejecimiento (Figura 35). El valor mínimo de dureza alcanzado en este proceso es bastante superior al valor de la dureza para el templado (97, 4 HV), lo que denota que se trata de un proceso de disolución parcial de una de las fases formadas en la etapa 1 y 2, como fue discutido en 6.1.2. Considerando la disminución de dureza presentada, podría asumirse que se disuelve el precipitado formado en la etapa 1, es decir, el precipitado que más refuerza la matriz.

El envejecimiento a 823 K, mostrado en la Figura 35, presenta una dureza máxima de 269 HV para un tiempo de envejecimiento de 60 minutos. Si bien ésta corresponde a la máxima dureza alcanzada por el material para los distintos tratamientos de envejecimiento, la desviación estándar de las mediciones asociadas a esta condición es aproximadamente 10, lo que podría llevar a que la máxima dureza del material podría alcanzarse en el envejecimiento a 533 K por 90 minutos, es decir, en la etapa 1 de las curvas calorimétricas, donde el peak de dureza es de 258 HV, con una dispersión de 8. Esta situación referente a la desviación estándar presentada por las medidas, puede originar cierta ambigüedad con respecto a la determinación del peak de dureza para el material.

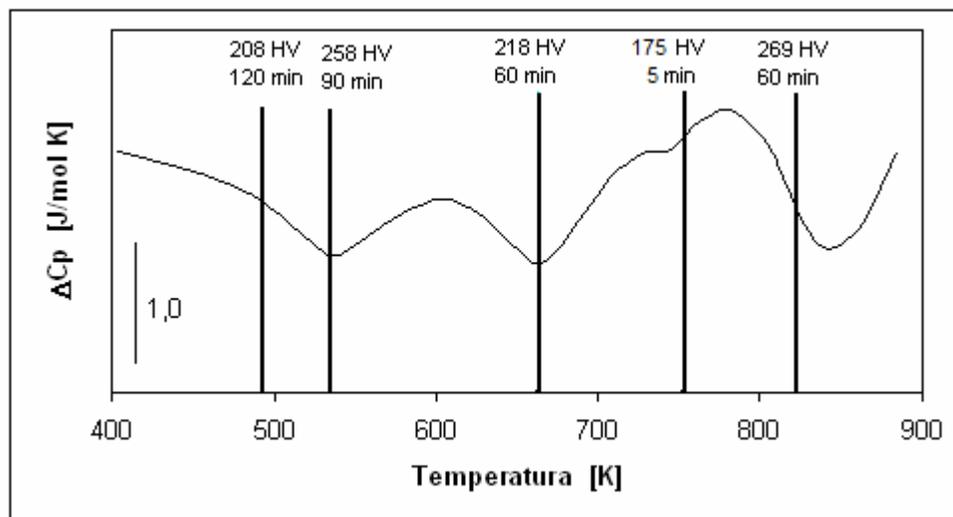


Figura 36. Microdureza alcanzada para cada envejecimiento asociado a la curva calorimétrica.

La Figura 36 muestra los valores de la máxima dureza alcanzada para cada envejecimiento, donde las temperaturas de los tratamientos se encuentran marcadas sobre la curva calorimétrica obtenida para la velocidad de calentamiento lineal de 0,333 [K/s]. Es importante mencionar que para el cuarto envejecimiento, cuya temperatura coincide con el proceso de disolución, la dureza de 175 HV se obtuvo para un tiempo de 5 minutos y corresponde al mínimo valor presentado en estas condiciones, pues es un proceso de endotérmico lo que interesa determinar es la dureza alcanzada debido a la disolución.

La Tabla 17 muestra un resumen de los valores obtenidos para la medición de la dureza. En esta tabla se presentan los promedios de dureza HV para cada condición de envejecimiento, con su respectiva desviación estándar.

Tabla 17: Resumen microdureza para los distintos tratamientos de envejecimiento

Tiempo [min]	Microdureza [HV]									
	Envejec. 493 K		Envejec. 533 K		Envejec. 663 K		Envejec. 753 K		Envejec. 823 K	
	HV	Desv. est	HV	Desv. est	HV	Desv. est	HV	Desv. est	HV	Desv. Est
0	97,4	7,4	97,4	7,4	97,4	7,4	217,7	10,5	97,4	7,4
1	***	***	***	***	***	***	215,2	9,7	***	***
2	***	***	***	***	***	***	188,2	8,3	***	***
3	***	***	***	***	***	***	177,2	7,3	***	***
5	***	***	***	***	***	***	174,8	12,0	***	***
10	***	***	***	***	***	***	180,1	11,0	***	***
15	***	***	***	***	***	***	193,3	8,3	***	***
30	150,9	10,0	206,9	7,4	208,4	8,1	233,6	10,9	245,2	8,2
60	167,3	9,1	226,5	9,0	217,7	10,5	240	5,5	268,6	10,2
90	182,3	4,7	258,1	7,8	196,8	7,4	247,1	10,6	216,4	8,1
120	208,2	5,1	231,4	6,0	193,2	6,0	237	6,8	198,3	5,3
150	186,1	4,0	174,7	7,4	167,5	9,7	206,8	8,7	167	8,7

La literatura establece que el máximo reforzamiento de las aleaciones ternarias de Cu-Ti-Cr se alcanza con la precipitación ordenada y coherente de la fase metaestable Cu₄Ti, presentándose un sobre-envejecimiento de la aleación debido a la precipitación discontinua de la fase Cu₃Ti, disminuyendo la dureza [14, 15]. De acuerdo con lo anterior, y considerando los resultados energéticos y cinéticos obtenidos en 6.1.2 y 6.1.3, podrían atribuirse las condiciones de máximas durezas de la aleación a la presencia de Cu₄Ti y Cu₃Ti, es decir, que estas fases precipiten en la etapa 1 o bien en la 4. Sin embargo, de acuerdo con los resultados de la dureza, no se podría asegurar fehacientemente cual de las partículas estaría asociada a la etapa 1 (envejecimiento a 533 K) y a la 4 (envejecimiento a 823 K), debido a la ambigüedad existente referida a la desviación estándar de las mediciones. Las durezas menores presentadas por el envejecimiento a 663 K, podrían deberse a la formación de la fase Cr₂Ti, para el cual se ha reportado un endurecimiento menor al generado por los precipitados de Cu-Ti [14].

Para comparar los valores de dureza obtenidos por la aleación ternaria Cu-5%wt.Ti-0,5%wt.Cr, con los presentados por aleaciones binarias de Cu-4%at.Ti y Cu-5,9%at.Ti [2], es

necesario llevar la aleación en estudio a porcentajes atómicos, donde la concentración equivalente sería Cu-6,5%at.Ti-0,6%at.Cr.

En estas condiciones, en la Figura 37 podría observarse que la aleación ternaria alcanza durezas similares a la aleación Cu-4%at.Ti (cerca de 270 HV), pero menores que los logrados por la aleación Cu-5,9%at.Ti (aproximadamente 283 HV a 650 K). Si se considera que la concentración de Ti en la aleación ternaria es superior a la concentración presentada por ambas aleaciones binarias, y además que una mayor concentración de Ti (sin superar el límite de solubilidad) aumenta la dureza en las aleaciones binarias [1, 2, 23, 24], la adición de Cr generaría una influencia negativa en el material, disminuyendo sus propiedades mecánicas.

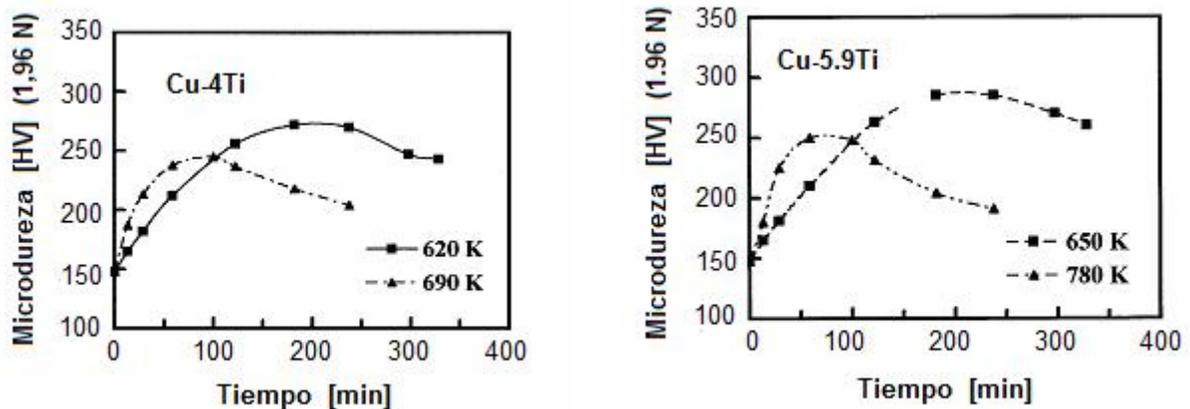


Figura 37. Microdurezas Vickers para distintos tratamientos de envejecimientos en aleaciones Cu-4%at.Ti y Cu-5,9%at.Ti [7].

Sin embargo, cabe notar que los incrementos de la dureza, desde el temple a la condición del peak, fue de aproximadamente 136 HV para el caso de la aleación Cu-5,9%at.Ti y de 171 HV para la aleación ternaria. De igual manera, para el envejecimiento a 533 K se observa un incremento de la dureza de 161 HV, superior al presentado por aleación binaria, lo que pondría de manifiesto que la adición de Cr mejoraría las propiedades mecánicas de las aleaciones Cu-Ti [14, 15], aunque para concluir con respecto a esta situación debería realizarse la comparación para aleaciones con igual concentración de Ti. En este sentido, los análisis de TEM realizados determinaron que la aleación en estudio presenta una concentración de Ti cercana a los 5,9%at, debido a que el Ti restante no entró en solución con la matriz producto de una mala homogeneización. Este nuevo escenario permite comparar directamente ambas aleaciones, ratificando las mejores propiedades mecánicas presentadas por la aleación ternaria.

El notable aumento de los incrementos de la dureza observados en la aleación ternaria, con respecto a las binarias, se deben a la gran diferencia presentada entre los valores de dureza en la condición de templado, que van de 97,4 HV a 147 HV para el caso ternario y binario, respectivamente. Esta diferencia puede generarse por el diferente procedimiento experimental realizado para cada aleación, donde los diferentes tratamientos térmicos y mecánicos a los que es sometido el material, pueden generar diferencias en los tamaños de grano del material, con su consiguiente efecto en las propiedades mecánicas, de acuerdo con la ecuación (1). En el caso particular de este estudio, el espesor de las probetas indentadas fue de 1,3 mm, bastante más

pequeño que los 3 mm utilizados en [2], lo que determina los menores valores de la dureza. Cabe mencionar que el espesor de las probetas utilizado en este estudio, sólo obedeció a la escasa cantidad de material con el que se contaba.

Si se normalizan los valores de la dureza presentada por la aleación en estudio, llevándolas al mismo valor mostrado por la aleación Cu-5%at.Ti para la condición del temple, con tal de no considerar los efectos de los distintos procedimientos experimentales, se observa una mayor dureza presentada por la aleación ternaria por sobre la binaria, tanto para el envejecimiento a 823 K, como para el a 533 K, con durezas cercanas a los 319 y 309 HV, respectivamente. La Figura 38 muestra estos resultados.

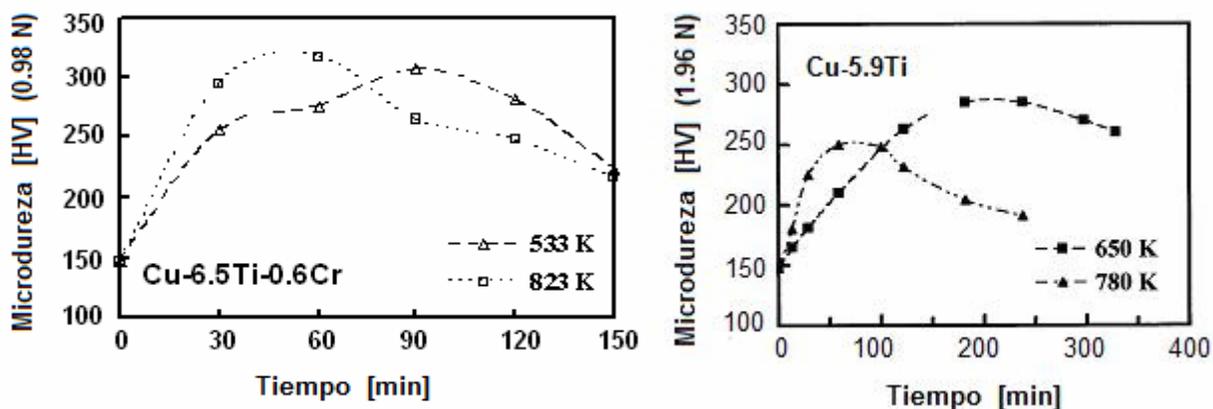


Figura 38. Curvas de Microdureza Vickers para las aleaciones ternaria y binaria para distintos envejecimientos. Izquierda: Aleación Cu-6.5%at.Ti-0.6%at.Cr normalizada a 147 HV para la condición templada. Derecha: Aleación Cu-5.9%at.Ti.

El análisis anterior permitiría establecer que la presencia de Cr mejoraría las propiedades mecánicas de las aleaciones de Cu-Ti, en especial para temperaturas más bajas, debido a que acelera la precipitación de la fase metaestable Cu_4Ti , asociada a la primera reacción exotérmica. Esta situación se explicaría debido a que la máxima dureza de la aleación binaria se obtiene para 650 K, sin embargo, para temperaturas más bajas no alcanza a precipitar el Cu_4Ti , responsable de las altas durezas (ver Figura 26), en cambio, en la aleación ternaria, el envejecimiento a 533 K genera un incremento de la dureza de 161 HV, asociado a la formación de Cu_4Ti . Por otra parte, para temperaturas elevadas, cercanas a los 823 K, el gran endurecimiento presentado por la matriz se debería a la presencia de las tres fases precipitadas, Cu_4Ti , Cr_2Ti y Cu_3Ti , donde el indicio de que el peak de dureza ocurra a cortos tiempos de envejecimiento, determina que el mayor reforzamiento de la matriz debe a la presencia de la fase metaestable. Finalmente, el sobre-envejecimiento de la aleación podría asociarse a la formación y crecimiento de la fase Cu_3Ti .

6.3 Análisis microscopía TEM

6.3.1 Temple inicial

El análisis de microscopía electrónica de transmisión (TEM) realizado sobre una muestra de la aleación de Cu-5wt.Ti-0,5wt.Cr para la condición templada desde los 1173 K, entregó información importante acerca de la microestructura presentada por el material. Cabe mencionar que la muestra presentó algunas imperfecciones (Figura 40), las que pueden atribuirse al proceso de pulido electroquímico utilizado en su preparación.

En la Figura 39 puede observarse el patrón de difracción asociado al material, para el eje de zona [100], el cual denota la presencia de una sola fase, es decir, una solución sólida homogénea sin presencia de partículas o segundas fases. Si bien este patrón de difracción está asociado a la zona del material que aparece en la Figura 39, esta condición de solución sólida pudo observarse en gran parte de la muestra.

En la Figura 40 puede observarse la estructura del material bajo distintos aumentos. Los contornos de flexión (líneas oscuras) y los distintos contrastes observados en estas imágenes, corresponden sólo a la curvatura presentada por la muestra, hecho que fue corroborado mediante el análisis de los patrones de difracción. De esta manera, puede apreciarse la estructura homogénea de la aleación, libre de segundas fases, situación que queda más clara para mayores aumentos, como el presentado por la imagen de la derecha de la Figura 40.

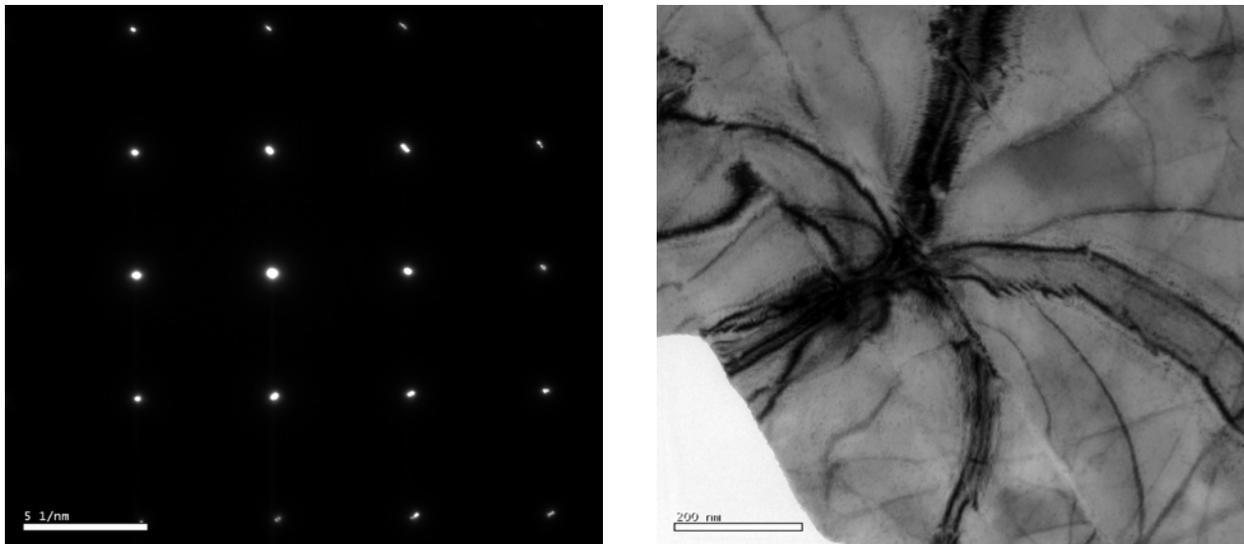


Figura 39. Imágenes TEM para la aleación templada. Izquierda: Patrón de difracción [100] para la muestra templada. Derecha: Estructura templada asociada al patrón de difracción, 19500x.

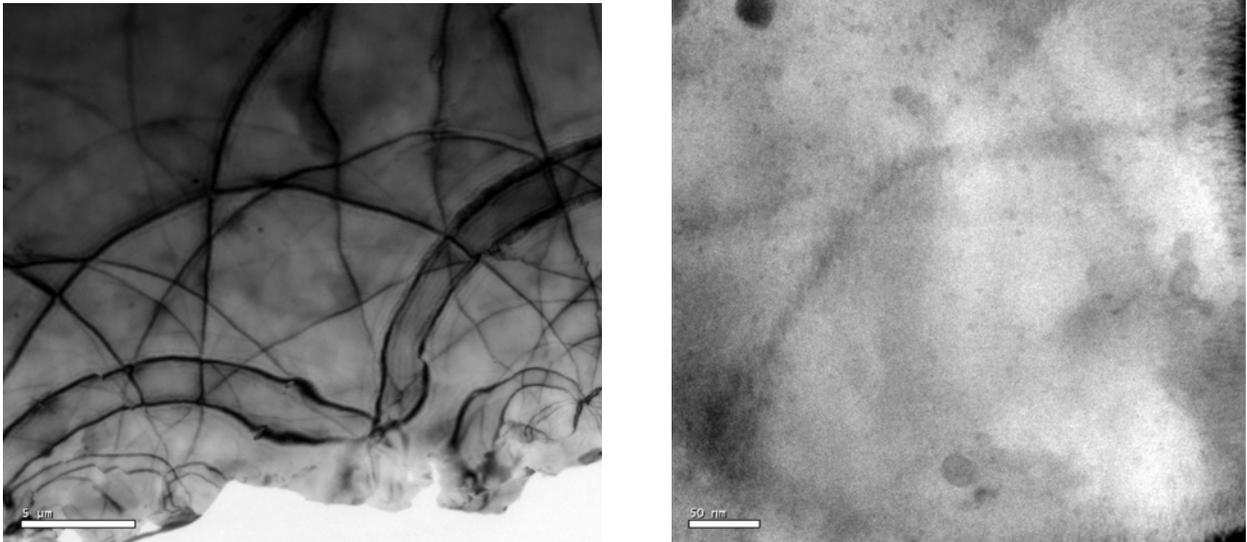


Figura 40. Imágenes TEM para la aleación templada. Izquierda: Estructura a 7000x. Derecha: Estructura a 195000x.

De acuerdo con lo esperado, el temple debiese generar una solución sólida de Cu saturada de soluto, en este caso de Ti y Cr, situación que fue corroborada mediante análisis EDS, como puede observarse en la Figura 41.

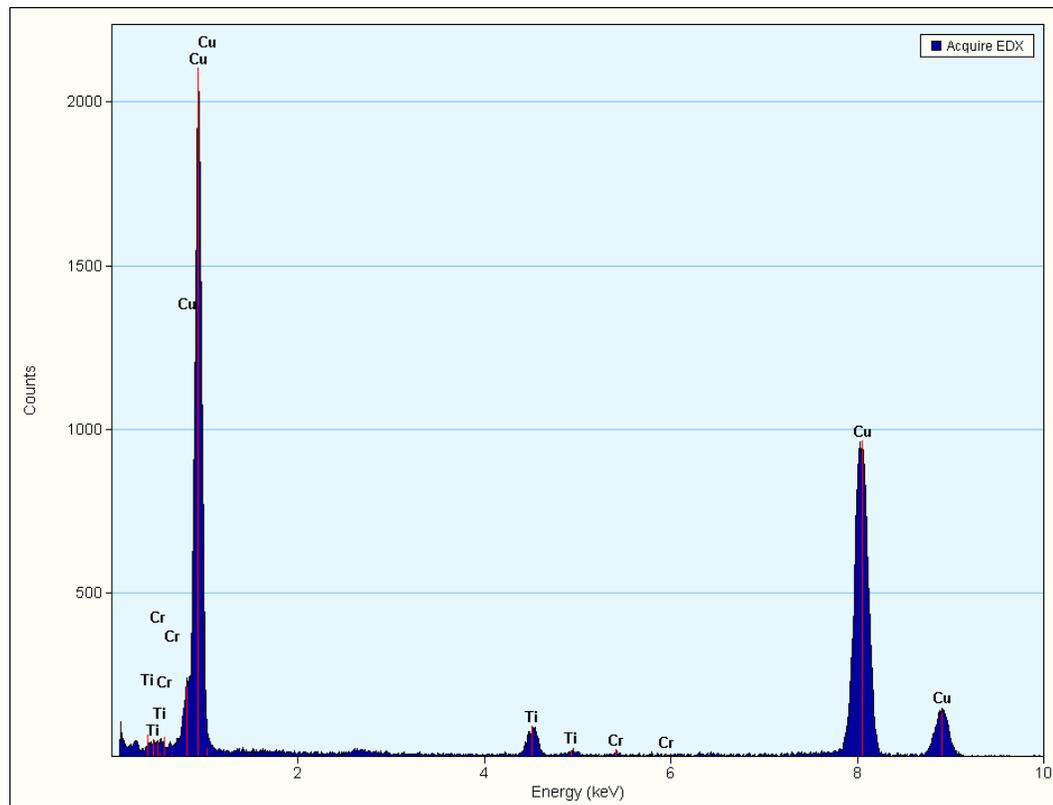


Figura 41. Espectro de rayos-x para la estructura de la aleación (matriz) obtenida por EDS.

El análisis EDS se realizó sobre una estructura homogénea, es decir, sobre la matriz libre de segundas fases, como la presentada en la Figura 39. Las concentraciones de los elementos se muestran en la Tabla 18.

Tabla 18: Composición química de la matriz para la condición de temple

Elemento	% peso	% atómico
Cu	95,31	93,89
Ti	4,53	5,92
Cr	0,15	0,18

El análisis de las concentraciones determina la presencia de una solución sólida de cobre saturada de soluto, que era lo que se esperaba obtener. Sin embargo, se observa una disminución de la cantidad de Ti y de Cr, en relación a los valores nominales de la aleación.

Esta disminución en 0,5%wt.Ti y 0,35%wt.Cr de la matriz, se debe a la presencia de conglomerados de pequeñas partículas de Ti y Cr en toda la aleación, como se observa en la Figura 42, las que posiblemente provienen de un proceso de homogeneización incompleto. Esta situación es perjudicial para el endurecimiento del material, pues limita la cantidad de Ti presente para formar las fases de Cu_4Ti y Cu_3Ti . De igual manera, la baja presencia de Cr en la matriz, desfavorece el estudio del efecto generado por este elemento en las aleaciones de Cu-Ti. Por consiguiente, esta situación podría favorecer las bajas durezas presentadas por la matriz para la condición templada, pues limita la cantidad de soluto presente en la solución sólida, lo que conlleva a un menor reforzamiento de la matriz.

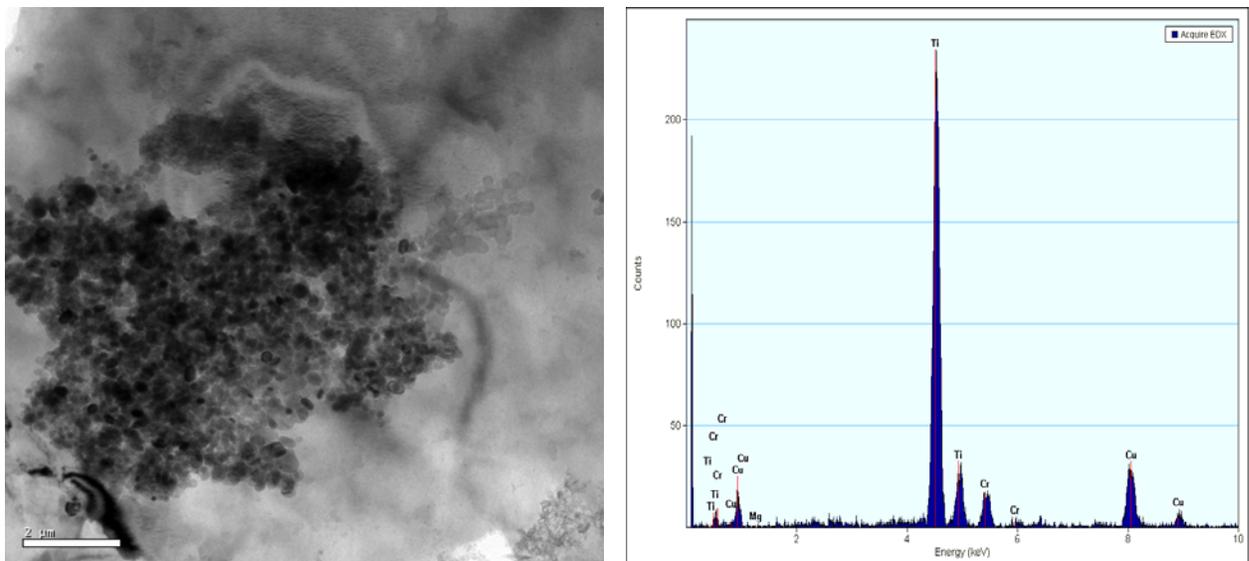


Figura 42. Izquierda: Conglomerado de partículas de Ti-Cr, 2550x. Derecha: Espectro de rayos-x partículas Ti-Cr.

Del espectro de difracción mostrado en la Figura 42 se observa que las partículas encontradas en la matriz presentan altas concentraciones de Ti, es decir, prácticamente son Ti puro, situación que descarta la posibilidad de que se trate de la precipitación de la fase de Cr_2Ti , como podría esperarse de acuerdo con el diagrama de fases del Ti-Cr (Figura 8). Este hecho corrobora la hipótesis de responsabilizar sobre la presencia de estos conglomerados al proceso de homogeneización deficiente.

Finalmente, si bien se presentan estas partículas de Ti y Cr en la aleación, la estructura predominante corresponde a la solución sólida Cu saturada de soluto, descartándose la formación de precipitados de Cu_4Ti durante el temple, como se reporta en la literatura [14, 15], resultado que se corrobora con los bajos valores de dureza obtenidas para esta condición.

6.3.2 Envejecimiento a 533 K por 90 minutos

El presente análisis TEM se realizó sobre una muestra envejecida a 533 K por un tiempo de 90 minutos, condición para la cual se obtuvo la máxima dureza a esta temperatura de tratamiento. Los ensayos calorimétricos revelan que a esta temperatura se forma un precipitado (Figura 25), sin embargo, este no pudo ser observado claramente mediante microscopía TEM.

La Figura 43 muestra un patrón de difracción y la zona de la muestra a la cual éste corresponde (zona encerrada). Si bien la imagen de la zona difractada presenta ciertos contrastes que podrían hacer pensar que se está en presencia de partículas, el patrón de difracción tiende a descartar esta posibilidad, evidenciando la presencia de una solución sólida. Sin embargo, pequeñas distorsiones de los puntos difractados podrían sugerir la presencia de segundas fases.

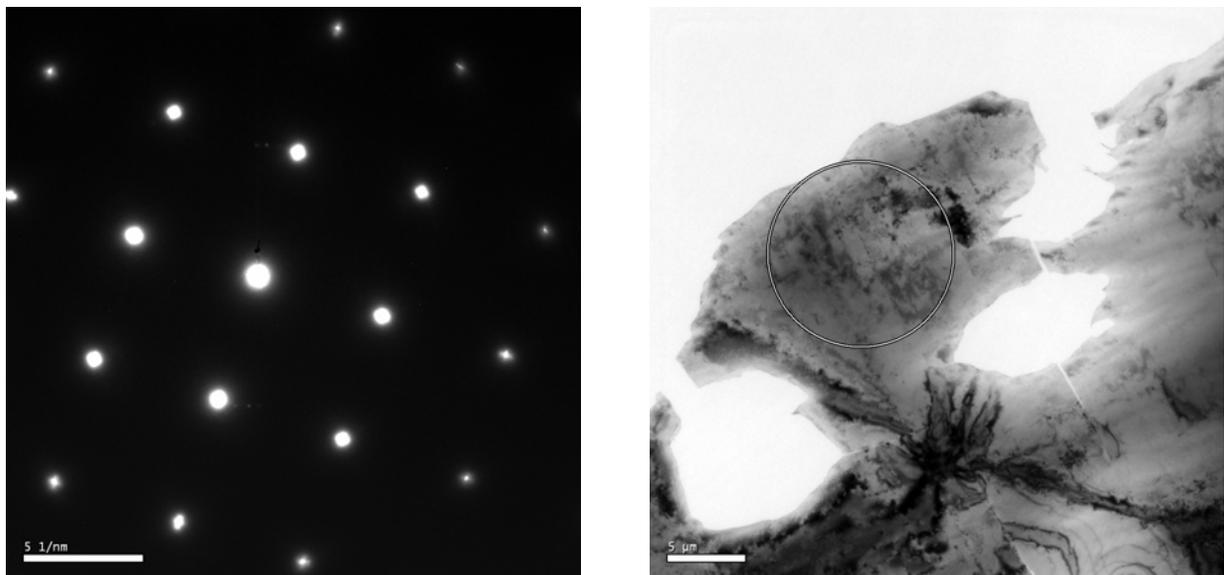


Figura 43. Imágenes TEM para la aleación envejecida a 533 K por 90 minutos. Izquierda: Patrón de difracción [100]. Derecha: Zona asociada al patrón de difracción [100], 5000x.

En la Figura 44 se observa la estructura del material envejecido para distintos aumentos. En la imagen de la izquierda puede observarse ciertos contrastes en la zona central que podrían atribuirse a la presencia de modulaciones de composición (descomposición espinodal), situación que podría asociarse a la precipitación de Cu_4Ti [1, 2, 23, 24]. Sin embargo, esta situación no es clara, y en la imagen a 1050000x, si bien pueden observarse ciertas ondulaciones de la red, no podría establecerse con seguridad la presencia de modulaciones asociadas a la formación de partículas.

En particular, la evidencia calorimétrica obtenida en este estudio propone una precipitación discontinua para las fases presentes, lo que limita las posibilidades de pensar en una descomposición espinodal, aunque bien, ésta no puede ser descartada.

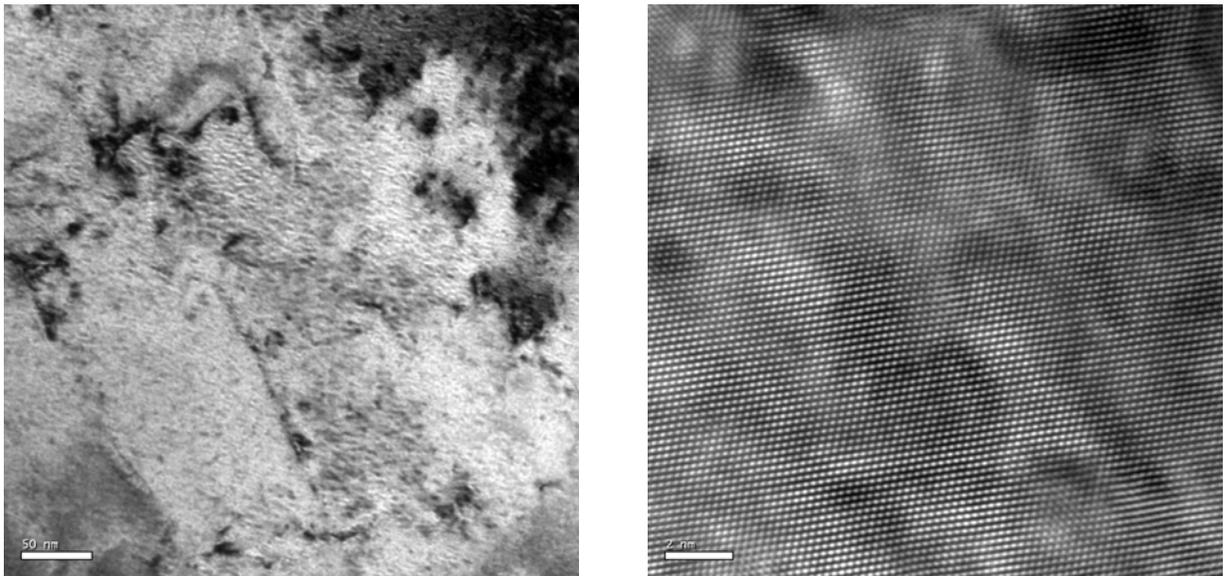


Figura 44. Imágenes TEM para la aleación envejecida a 533 K por 90 minutos. Izquierda: Estructura del material, 43000x. Derecha: Estructura del material, 1050000x.

En la Figura 45 se muestran estructuras de dislocaciones observadas en la muestra bajo distintos aumentos. Estos defectos fueron encontrados con facilidad en la aleación, dando a entender que la densidad de dislocaciones en el material era alta.

En la Figura 45 (b) puede observarse la presencia de ciertas zonas similares a las mostradas en la Figura 44, que denotarían la presencia de posibles modulaciones en las cercanías de las dislocaciones. No obstante, al observar la zona de las dislocaciones con alta resolución en (c) y (d), no es posible determinar con claridad estas modulaciones como para confirmar la descomposición espinodal. Por otra parte, las imágenes de alta resolución tampoco permiten notar la presencia fehaciente de partículas de Cu_4Ti en las dislocaciones, impidiendo corroborar los resultados obtenidos en el análisis cinético (punto 6.1.3.).

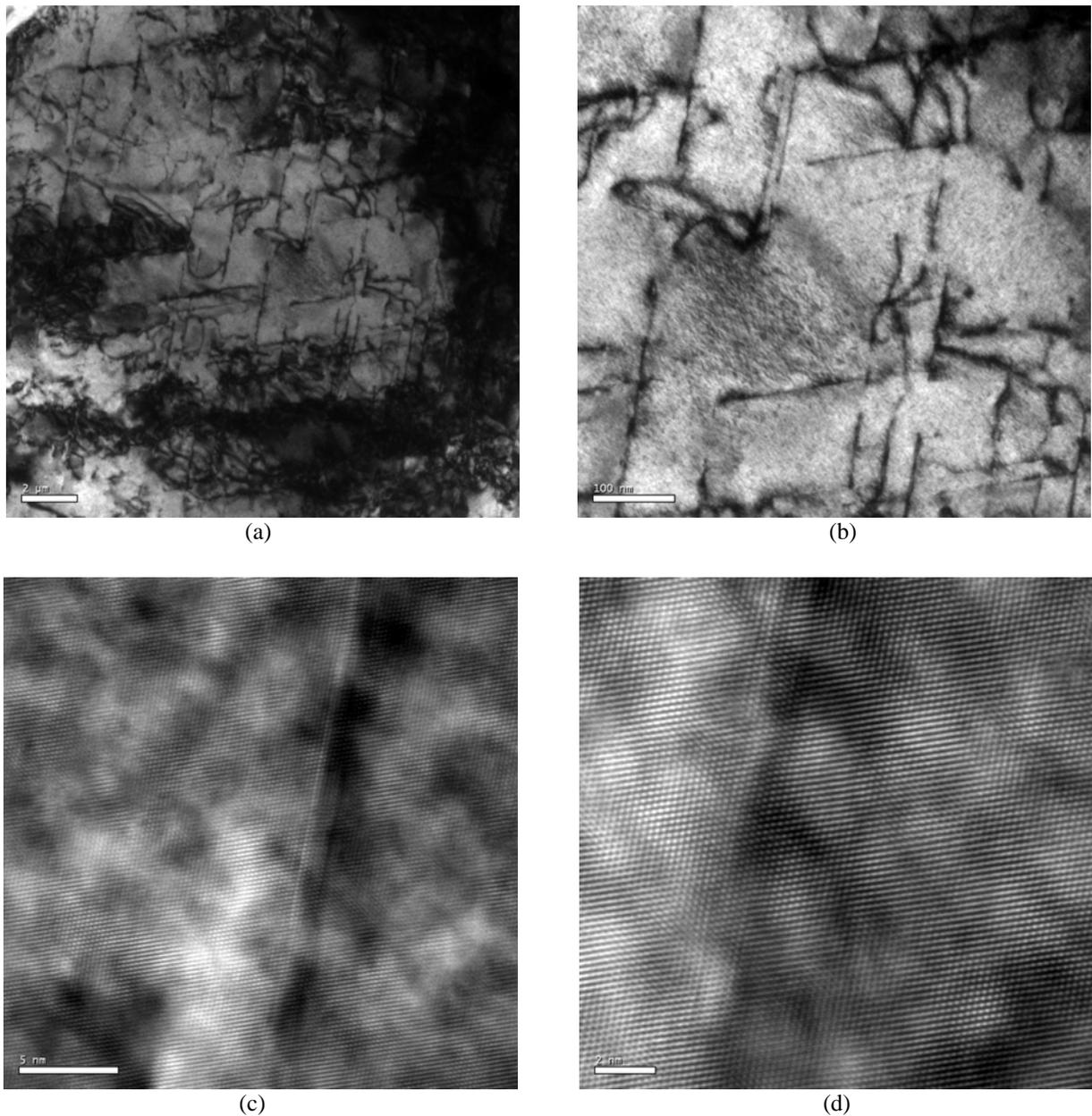


Figura 45. Imágenes TEM para la aleación envejecida a 533 K por 90 minutos mostrando estructuras de dislocaciones presentes en la aleación bajo distintos aumentos: (a) 9900x, (b) 29000x, (c) 690000x, (d) 1050000x.

Con tal de visualizar las partículas se realizó un análisis TEM de la muestra bajo condiciones cinemáticas de difracción. Este análisis mejora el contraste por masa, lo que permite diferenciar visualmente aquellas zonas de la muestra que presenten una masa diferente a la de la matriz. La Figura 46 presenta la estructura del material bajo condiciones cinemáticas, donde se observaron pequeños puntos oscuros, los cuales presentarían masa diferente a la matriz. El análisis de los patrones de difracción determinó que estas zonas oscuras no correspondían a segundas fase formadas, por lo que podría tratarse de óxidos o agrupaciones de vacancias presentes en el material.

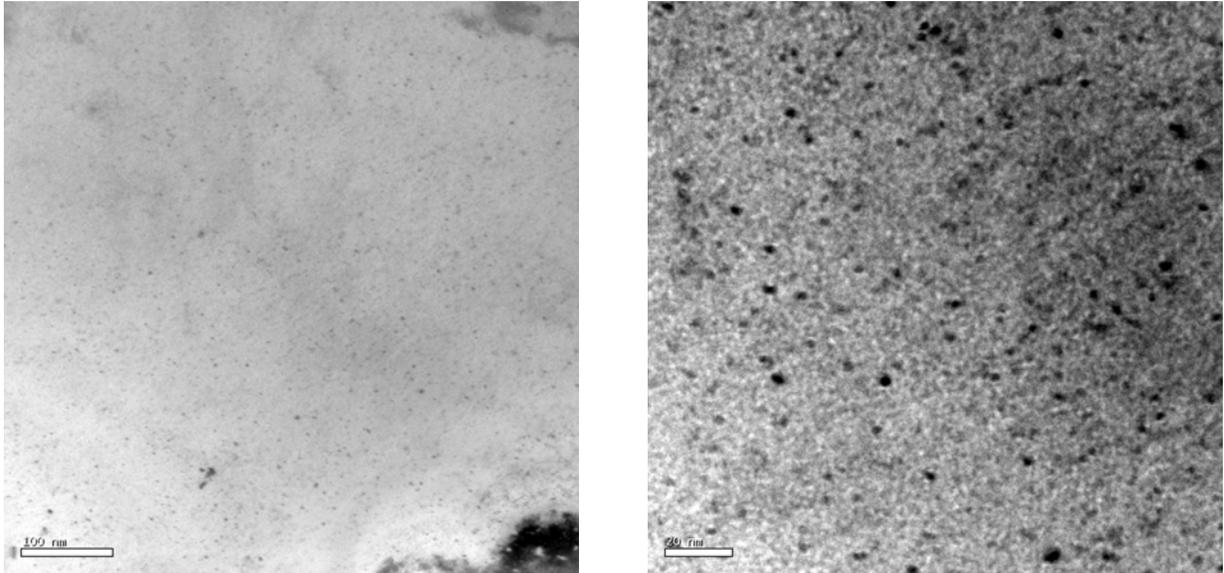
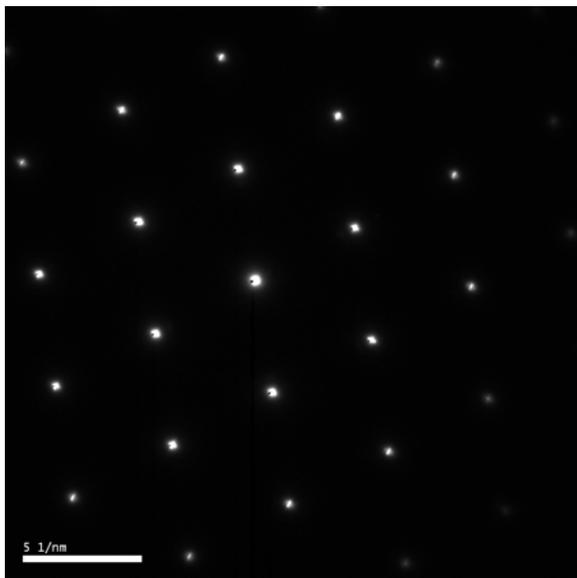


Figura 46. Imágenes TEM para la aleación envejecida a 533 K por 90 minutos mostrando la estructura bajo condición cinemática. Izquierda: Estructura a 29000x. Derecha: Estructura a 97000x.

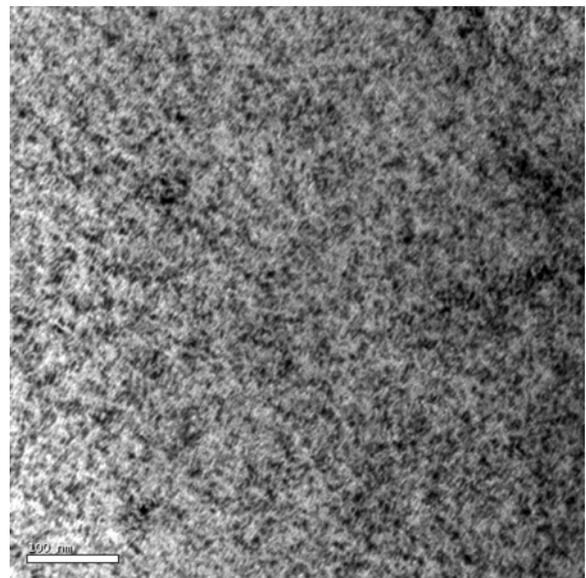
Según la literatura, es posible que durante el temple inicial del material, precipiten partículas finas de Cu_4Ti no observables por TEM [14, 15], situación que no fue percibida en este estudio. Sin embargo, de acuerdo con las medidas de microdureza presentadas en el punto 6.2, hay un incremento considerable de la dureza del material entre la condición de templado y el envejecimiento a 533 K, por lo que podría asumirse que las finas partículas de Cu_4Ti no observables por TEM, no se formaron en el temple, sino que en el envejecimiento a 533 K.

6.3.3 Envejecimiento a 663 K por 60 minutos

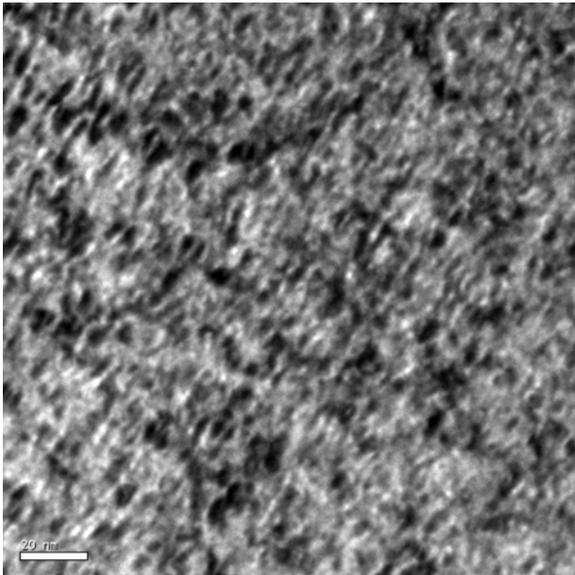
La Figura 47 muestra la estructura presentada por el material luego del tratamiento de envejecimiento a 663 K por 60 minutos. La imagen (a) de la figura muestra el patrón de difracción para el eje de zona [110], el cual se obtuvo de las zonas mostradas en las imágenes (b), (c) y (d). La forma ovalada de los puntos del patrón de difracción denota la existencia de partículas con un distanciamiento atómico muy similar al de la solución sólida, que difractan muy cerca de los puntos correspondientes a la matriz y que determinan la forma ovalada de los puntos del patrón de presentado. Los contrastes presentados por la estructura mostrada en las imágenes (b) y (c), permiten inferir que se está en presencia de una descomposición espinodal [31], la que de acuerdo con la literatura, puede atribuirse a la formación de la fase Cu_4Ti y que corroboraría los resultados entregados en el análisis TEM realizado al material envejecido a 533 K y que fue discutido en el punto 6.3.2. La imagen (d) muestra la estructura girada, dejando aún más clara las modulaciones características de la descomposición espinodal.



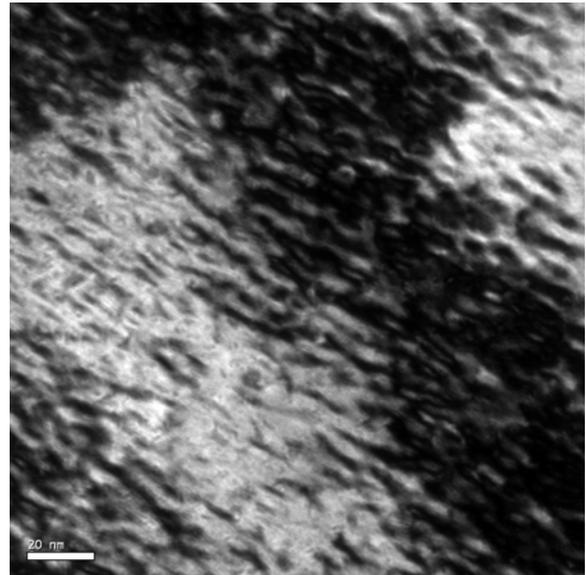
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 47. Imágenes TEM para la aleación envejecida a 633 K por 60 minutos mostrando la estructura modulada del material bajo distintos aumentos: (a) patrón de difracción [110], (b) 29000x, (c) 97000x, (d) 97000x.

La figura 48 muestra imágenes obtenidas por HR-TEM sobre la zona donde se exhibía la posible estructura modulada. Si bien no es muy claro observar estas modulaciones en las imágenes de alta resolución, existen ciertas zonas donde si es posible advertir esta estructura, dejando de manifiesto la existencia de esta descomposición espinodal y concluyendo en la presencia de partículas finas de Cu_4Ti [14, 15].

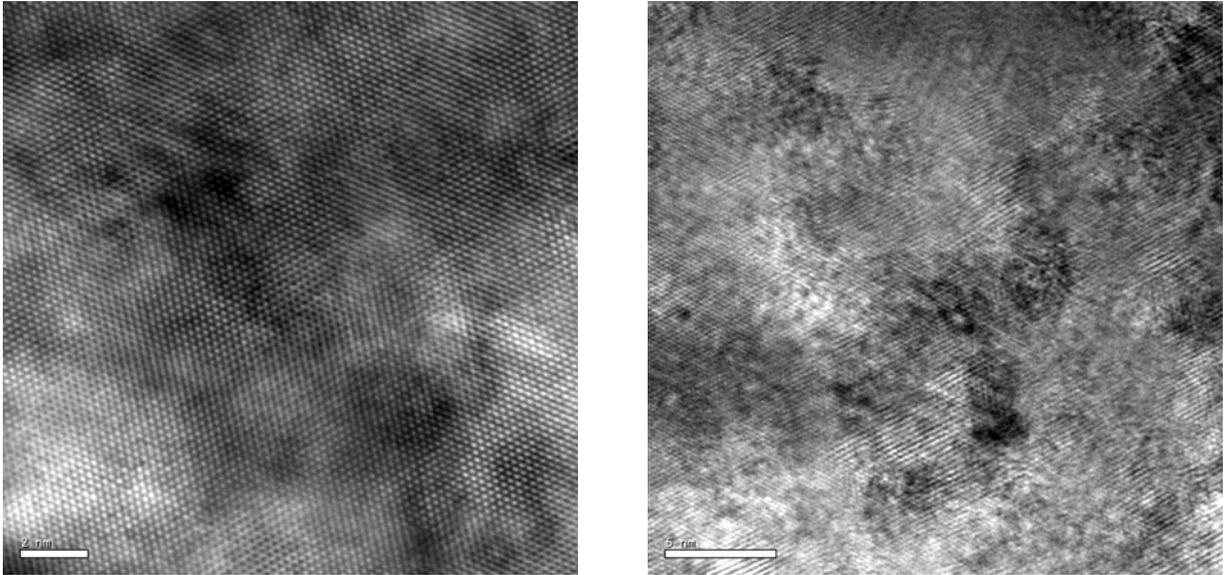


Figura 48. Imágenes HR-TEM para la aleación envejecida a 663 K por 60 minutos para distintos aumentos. Izquierda: 105000x. Derecha: 690000x.

Las curvas calorimétricas mostradas en la Figura 25 determinan la formación de una nueva fase, distinta de Cu_4Ti , para estas condiciones de envejecimiento, la que de acuerdo con la literatura y con los análisis cinéticos y energéticos, podría corresponder a precipitados de Cr_2Ti [14, 15]. Sin embargo, estas partículas no pudieron ser observadas mediante TEM.

Por otra parte, la ratificación de la existencia de una descomposición espinodal, asociada a la precipitación continua de Cu_4Ti , y cuyos primeros indicios fueron observados en el envejecimiento a 533 K por 90 minutos, descarta de plano la posibilidad de que las partículas de Cu_4Ti precipiten en las dislocaciones (precipitación discontinua), como arrojaron los resultados cinéticos obtenidos en el punto 6.1.3.

6.3.4 Envejecimiento a 823 K por 60 minutos

Las Figuras de la 49 a la 51 muestran imágenes obtenidas por TEM sobre la aleación en estudio para el envejecimiento a 823 K por un tiempo de 60 minutos.

La Figura 49 (a) muestra un patrón de difracción para el eje de zona [110]. La forma ovalada de los puntos difractados, determina la presencia de partículas en la matriz, situación que puede confirmarse al observar con mayor aumento uno de los puntos centrales del patrón de difracción, como se muestra en la imagen (b). Esta imagen pone de manifiesto la presencia de segundas fases en el material. Al observar una imagen de campo claro en (c) se observa una estructura de descomposición espinodal, acompañada de ciertos contrastes oscuros que podrían atribuirse a partículas precipitadas en la matriz. La imagen (d) corresponde a un HR-TEM asociado a la estructura mostrada en (c), sin embargo, si bien pueden observarse ciertas zonas moduladas, no es posible observar con claridad la presencia de partículas.

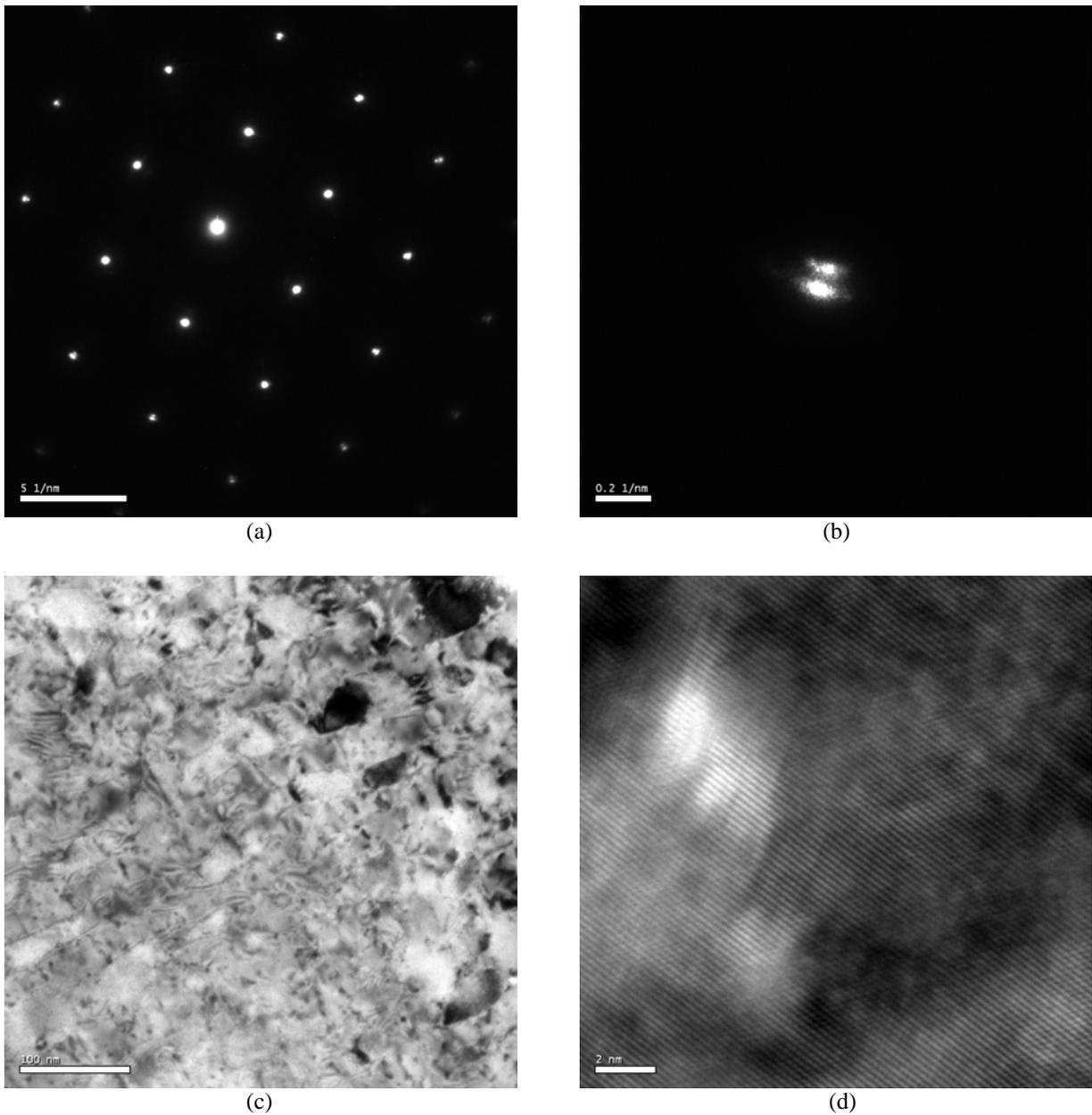


Figura 49. Imágenes TEM para la aleación envejecida a 823 K por 60 minutos mostrando la estructura del material: (a) patrón de difracción [110], (b) punto del patrón de difracción observado con mayor aumento, (c) estructura a 38000x, (d) HR-TEM a 1050000x.

En la Figura 50 puede observarse una estructura de modulaciones para distintos aumentos. En la zona central de la imagen (a) se aprecia la estructura modulada, la cual se puede observar más claramente en la imagen (b), para un aumento de 9900x. La imagen (c) muestra los contrastes característicos de una descomposición espinodal [31], asociada a la precipitación del Cu_4Ti , situación que puede corroborarse al observar la imagen de alta resolución (d), donde es fácil notar las modulaciones.

Los análisis EDS realizados en la zona de la descomposición espinodal, arrojaron una leve variación de la concentración de Ti entre las zonas con contraste claro y oscuro, como la estructura observada en la Figura 50 (c), característico de la formación del Cu_4Ti .

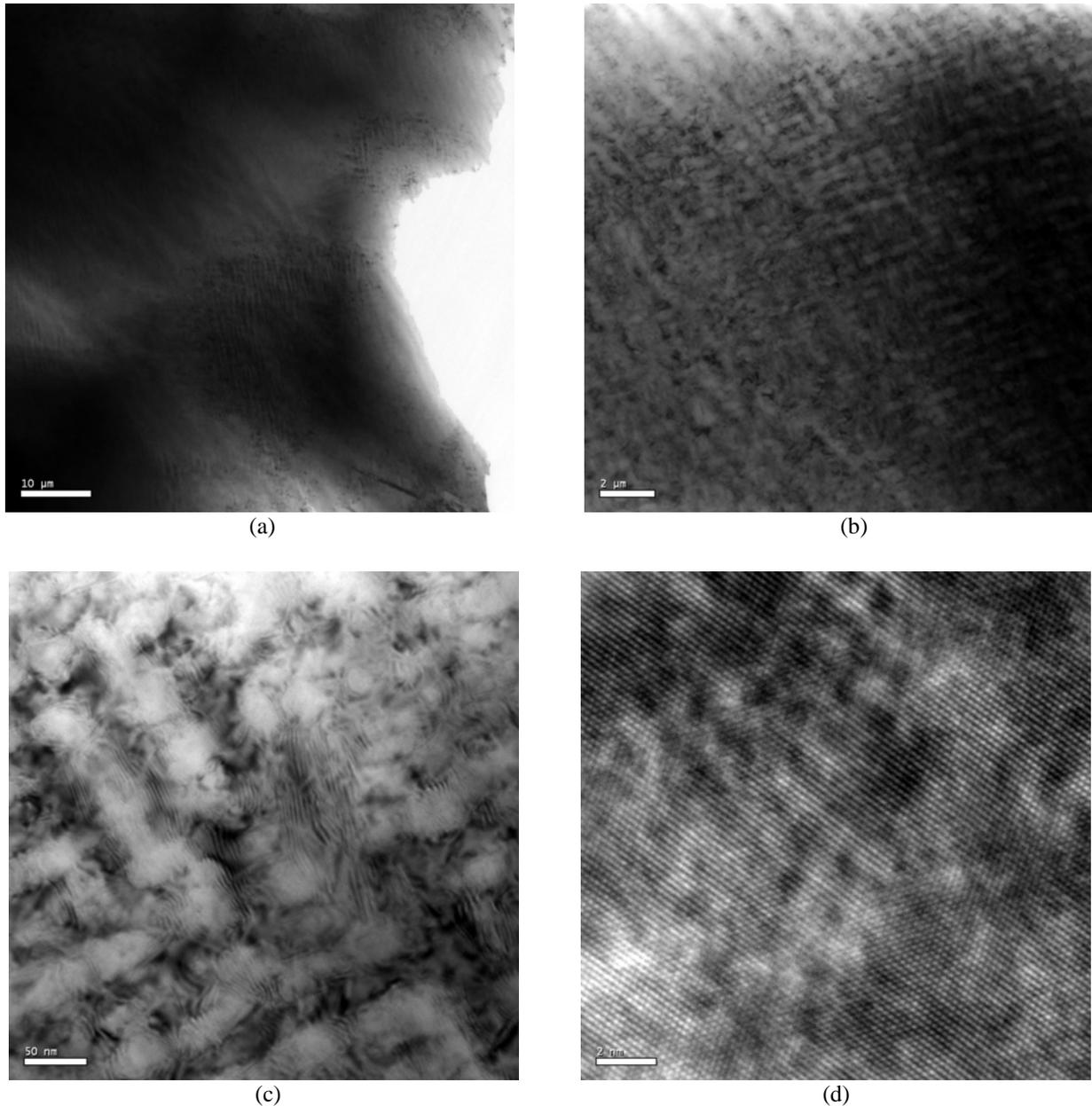


Figura 50. Imágenes TEM para la aleación envejecida a 823 K por 60 minutos mostrando descomposición espinodal bajo distintos aumentos: (a) 2550x, (b) 9900x, (c) 43000x, (d) 1050000x.

Si se comparan las imágenes obtenidas para este envejecimiento, con las presentadas por los tratamientos a 533 y 663 K, se puede observar que las estructuras moduladas se encuentran más crecidas que para temperaturas inferiores, situación que establecería la presencia de partículas más gruesas de Cu_4Ti , las que serían las principales responsables de las buenas

propiedades mecánicas presentadas por la aleación para esta condición, es decir, a temperaturas más elevadas.

Con tal de favorecer la observación de partículas, en especial de Cr_2Ti y las de Cu_3Ti , las que deberían precipitar para estas condiciones de envejecimiento, se realizó un análisis para una condición cinemática de difracción, con tal de favorecer el contraste por masa de las partículas.

En la Figura 51, la imagen de la izquierda muestra la estructura observada bajo esta condición cinemática de difracción, donde queda en evidencia la presencia de partículas, las que se observan con un contraste más oscuro. Además de mostrar las pseudo partículas, se observan claramente las zonas de modulaciones, como podría esperarse.

La imagen de la derecha de la Figura 51 muestra un HR-TEM con un aumento de 1050000x, obtenido sobre una zona donde se encuentra una posible partícula (contraste oscuro). El diferente distanciamiento atómico observado entre la zona de la posible partícula y la matriz, determina la presencia real de un precipitado. Por otra parte, la pequeña diferencia entre estos espaciamentos, podría suponer que se trata de una partícula de Cu_3Ti .

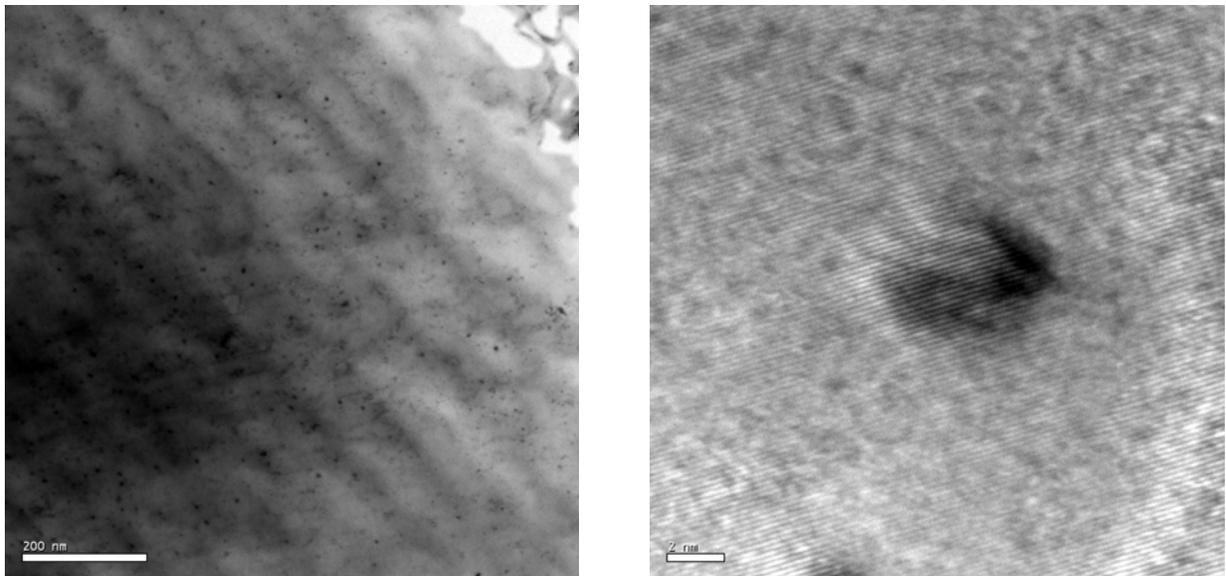


Figura 51. Imágenes TEM para la aleación envejecida a 823 K por 60 minutos mostrando partículas. Izquierda: Estructura de partículas a 19500x. Derecha: HR-TEM de las partículas a 1050000x.

CAPÍTULO 7: CONCLUSIONES

De acuerdo con los resultados obtenidos en el presente estudio se puede concluir lo siguiente:

1. Los termogramas obtenidos para la aleación Cu-5%wt.Ti-0,5%wt.Cr mediante análisis DSC, denotan la presencia de 4 reacciones, las que se observan para todas las velocidades de calentamiento utilizadas. Estos eventos corresponden a 3 procesos exotérmicos y uno endotérmico, donde los dos primeros procesos de formación son seguidos por la etapa de disolución, la cual da paso al último proceso exotérmico.
2. De acuerdo con los análisis realizados, se podría inferir que las fases formadas en las dos primeras reacciones corresponderían a Cu_4Ti y Cr_2Ti , respectivamente. Luego, el proceso endotérmico estaría asociado a una disolución de las fases formadas anteriormente, y finalmente, el último proceso exotérmico correspondería a la formación de la fase de equilibrio Cu_3Ti .
3. El desplazamiento de los peaks de las reacciones hacia temperaturas mayores, al aumentar la velocidad de calentamiento, determina que los procesos de transformación y crecimiento son gobernados por difusión.
4. Dentro del análisis energético, los valores de las entalpías de reacción presentados por la aleación ternaria, permiten inferir que las partículas formadas en el segundo proceso son independientes de las obtenidas en primero, y que el último precipitado se forma a partir de las fases ya existentes. La reacción endotérmica correspondería a una disolución parcial de alguno de los precipitados formados en las primeras etapas.
5. Las energías de activación para cada proceso, fueron obtenidas mediante el modelo de Kissinger modificado. Para las etapas de formación se obtuvieron energías de 119,6; 93,3 y 178,8 [kJ/mol], respectivamente, valores que son menores a la energía de difusión del Ti en Cu, que de acuerdo con Brown y Ashby es aproximadamente 185 [kJ/mol]. Esta situación podría atribuirse a la presencia de altas concentraciones de vacancias fuera de equilibrio, introducidas por el temple. En el caso particular de la segunda reacción, la baja energía presentada en relación con el alto valor teórico para la energía de difusión del Ti en Cr, también podría asociarse a las altas concentraciones de vacancias introducidas por el temple, hecho que fue corroborado mediante TEM. Por su parte, para la disolución se obtuvo un valor de 210,9 [kJ/mol], superior al valor de la energía teórica para la difusión del Ti en Cu, sin embargo, este fenómeno es esperable para los procesos de disolución analizados mediante el modelo de Kissinger.
6. Los valores del parámetro preexponencial 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.
7. Los valores del parámetro n obtenidos mediante el modelo MJA, permiten inferir que la segunda reacción ocurre por nucleación y crecimiento, reafirmando la postura de que esta

fase, Cr_2Ti , es totalmente independiente de primera, Cu_4Ti . Por su parte, para el tercer proceso de formación, la precipitación ocurriría en los bordes de grano, situación característica de la fase Cu_3Ti .

8. Los resultados de microdureza Vickers muestran que la aleación presenta un endurecimiento por precipitación, registrando mejoras en las propiedades mecánicas para todos los procesos de envejecimiento realizados. Se reporta una dureza máxima de 269 HV, con un incremento de 171 HV con respecto a la dureza del temple. Este máximo es alcanzado en el envejecimiento a 823 K por un tiempo de 60 minutos, y estaría asociado a la presencia de las tres fases, Cu_4Ti , Cr_2Ti y Cu_3Ti , siendo la primera la principal responsable del reforzamiento experimentado. Por otra parte, la precipitación de sólo Cu_4Ti en el envejecimiento a 533 K por 90 minutos, genera un endurecimiento similar.
9. El análisis de microscopía TEM, permitió comprobar la presencia de una solución sólida de Cu saturada de Ti y Cr luego del temple, sin embargo permitió encontrar conglomerados de Ti y Cr, que no estaban en solución con la matriz y que podrían provenir de un proceso incompleto de homogeneización. Por otra parte, se pudo establecer que no se formó ningún precipitado en el temple, situación que se corrobora con la baja dureza mostrada para esta condición.
10. El análisis TEM para el envejecimiento a 533 K por 90 minutos permitió asumir la presencia de partículas muy finas de Cu_4Ti , no observables por TEM y que son las responsables del alto endurecimiento presentado por el material. El envejecimiento a 663 y a 823 K, por 60 minutos, evidenciaron la precipitación continua de la fase Cu_4Ti , mediante una descomposición espinodal. Por último, el tratamiento a 823 K mostró la presencia de partículas, posiblemente asociadas a Cu_3Ti .
11. Al comparar los resultados obtenidos en este estudio con los presentados por la aleación Cu-5,9%at.Ti, se observan diferencias en las reacciones presentadas, donde el aspecto más significativo es que en la aleación ternaria se observa la formación de la fase Cu_4Ti a temperaturas más bajas. Con respecto a las propiedades mecánicas, si bien las durezas máximas presentadas por la aleación binaria (283 HV) son superiores a las presentadas por la ternaria (269 HV), el incremento de la dureza, desde la condición templada, al peak, es mucho mayor para el caso de la aleación ternaria (171 contra 136 HV), ratificando la mejora en las propiedades mecánicas.
12. Finalmente, podría esperarse que la adición de Cr en pequeñas cantidades mejore las propiedades mecánicas de las aleaciones de Cu-Ti, tanto a bajas como altas temperaturas, debido a que acelera la precipitación de la fase metaestable Cu_4Ti , partículas que se mantienen a elevadas temperaturas, generando el reforzamiento de la matriz.

CAPÍTULO 8: BIBLIOGRAFÍA

- [1] E. Donoso, M. L. Cerón, G. Díaz y A. Varschavsky, *Análisis microestructural en una aleación de Cu-3%at.Ti, mediante calorimetría diferencial de barrido*. *cabierta.uchile.cl*, N° 27.
- [2] E. Donoso, G. Diaz. *Cinetica no isothermal del proceso de precipitación en aleaciones de Cu-Ti*. Congreso SAM/CONAMET 2007, San Nicolas, 2007.
- [3] W. A. Soffa, D. E. Laughlin. *Progress in Materials Science*, 49 (2004) 347.
- [4] T. Abbas, A. B. Ziya. *Journal of Materials Science*, 28 (1993) 5010.
- [5] A. A. Hamed, L. Blaz. *Materials Science and Engineering*, a 254 (1998) 83.
- [6] I. S. Batra, G. K. Dey, U. D. Kulcarni, S. Banerjee. *Materials Science and Engineering*, A 360 (2003) 220.
- [7] W. A. Soffa, D. E. Laughlin, *High-strength age hardening copper-titanium alloys: redivivus*. *Progress in Materials Science*, N° 49, 2004, p. 347-366.
- [8] S. Nagarjuna, M. Srinivas, K. Balasubramanian, D. S. Sarma, *On the variation of mechanical properties with solute content in Cu-Ti alloys*. *Materials Science and Engineering*, A 259, 1999, p. 34-42.
- [9] S. Nagarjuna y D.S. Sarma, *On de variation of lattice parameter of Cu solid solution with solute content in Cu-Ti alloys*. *Scripta Materialia*, Vol 41, N° 4, 1999, p. 359-363.
- [10] S. Nagarjuna, K. K. Sharma, I. Sudhakar, D. S. Sarma, *Age hardening studies in a Cu-4.5Ti-0.5Co alloy*. *Materials Science and Engineering*, A 313, 2001, p. 251-260.
- [11] E. Donoso y A. Varschavsky, *Precipitación no isothermal de Cu-2%wt.Be-0,3%wt.Co*. *Jornadas SAM – CONAMET – AAS 2001*, Septiembre de 2001. Pág. 351-358.
- [12] M. Henríquez Arratia. *Estudio microcalorimétrico de aleaciones ternarias Cu-Co-Ti*. Tesis, FCFM, Universidad de Chile, 2006.
- [13] M. Silva A. *Influencia del Cadmio en un aleación Cu-5%wt.Ti*. Tesis, FCFM, Universidad de Chile, 2006.
- [14] R. Markandeya, S. Nagarjuna, D. S. Sarma, *Precipitation hardening of Cu-Ti-Cr alloys*. *Materials Science and Engineering*, A 371, 2004, p. 291-305.
- [15] R. Markandeya, S. Nagarjuna, D. S. Sarma, *Effect of prior cold work on age hardening of Cu-4Ti-1Cr alloy*. *Materials Science and Engineering*, A 404, 2005, p. 305-313.
- [16] W. D. Callister, *Introducción a la Ciencia e Ingeniería de los Materiales*. Editorial Reverté, S.A. 1995. Barcelona, España. Capítulo 11, p. 349-355.
- [17] Donald R. Askeland. *La Ciencia e Ingeniería de los Materiales*. Grupo Editorial Iberoamérica S.A. 1987, México D.F., México. Capítulo 9, p. 203-213.
- [18] ASM Handbook. *Alloy Phase Diagrams*. 1992, Vol. 3, p. 140 – 165.
- [19] A. Varchavsky, E. Donoso, *J. Thermal Anal. Cal.*, 50 (1997) 533.
- [20] Burke, J. Pergamon, Oxford. *The kinetics of Phase Transformation in Metals*. 1961.
- [21] E. J. Mittemeijer, L. Cheng, P. J. van der Schaaf, C. M. Brakman, B. M. Korevaar. *Analysis of nonisothermal transformation kinetics; Tempering of Iron-Carbon and Iron-Nitrogen martensites*. *Metallurgical Transactions A*, April 1988, Vol. 19 A, p. 925-932.
- [22] D. Rodríguez Figueroa. *Endurecimiento por precipitación en aleaciones Cu-Ti*. Tesis, FCFM, Universidad de Chile, 2006.
- [23] E. Donoso, G. Díaz y A. Varchavsky. *Endurecimiento por precipitación de la aleación Cu-2.3%wt.Ti*. Congreso CONAMET/SAM 2006, Santiago, 2006.

- [24] R. Chamorro Vera. *Caracterización de aleaciones Cu-Ti*. Tesis, FCFM, Universidad de Chile, 2004.
- [25] A. M. Brown and M. F. Ashby. *Correlations for diffusion Constants*. Acta Metallurgica 28 (1980) 1085-1101.
- [26] E. Donoso. *ID32A Ciencia de los Materiales (apuntes del curso)*. Universidad de Chile. 1999.
- [27] A. Varchavsky and E. Donoso, J. Thermal Anal. Cal., 73 (2003) 167.
- [28] E. Donoso and A. Varchavsky, Mater. Sci. Eng. A, 369 (2004) 10.
- [29] A. T. Adorno, R. A. G. Silva, T. B. Neves. *Ag precipitation and dissolution reactions in the Cu-3wt.%Al-4wt.%Ag alloy*. Materials Science and Engineering. A 441 (2006) p. 259-265.
- [30] J. W. Christian. *The theory of transformations in metals and alloys*. Pergaman Press, 1975, ppcc. 542.
- [31] A. Datta and W. A. Soffa. *The structure and properties of age hardened Cu-Ti alloys*. Acta Metallurgica, Vol. 24, pp. 987-1001. Pergamon Press, 1976.

ANEXOS

ANEXO A: Metodologías Procedimiento Experimental

A 1. Metodología Operacional Equipo DSC Q20

Uno de los equipos DSC con los que cuenta el Departamento de Ciencia de los Materiales corresponde a un TA Instruments, modelo Q20. Este equipo utiliza una atmósfera controlada de Nitrógeno en su funcionamiento y cuenta con un sistema de enfriamiento automático (cooler) que le permite llegar a temperaturas máximas de 500 C, lo que es una temperatura alta si se considera que este equipo está principalmente orientado al trabajo con polímeros. Sin embargo, si se le saca este dispositivo pueden alcanzarse temperaturas cercanas a los 700 C, favoreciendo el análisis de elementos metálicos.

Si se desea llegar a temperaturas inferiores a 580 C se recomienda utilizar canastillos porta muestra de Aluminio. Si se desea llegar a temperaturas cercanas a los 700 C se recomienda utilizar canastillos de Cobre o de algún otro material conductor que resista esta temperatura sin fundirse.

A 1.1 Guía para utilizar el equipo DSC

- Encender el equipo (interruptor ubicado en la parte posterior) y el computador.
- Esperar un tiempo aproximado de media hora para que se inicialice el equipo.
- Abrir la unidad porta muestras y colocar los canastillos con las probetas en su interior sobre los dispositivos de la unidad porta muestra. La muestra patrón o referencia se ubica en el dispositivo superior izquierdo de la unidad. La muestra a analizar se ubica en la posición inferior derecha. Cabe mencionar que las muestras deben estar pulidas, sin presencia de óxidos en sus caras, tal que se maximice el área de contacto entre la muestra y el canastillo, para favorecer la conducción del calor. El canastillo no debe presentar deformación plástica, para que éste no influya en los resultados obtenidos. La manipulación de las muestras y canastillos se debe realizar con pinzas.
- Abrir la válvula de paso del gas.
- Abrir el programa TA Instruments Explorer.
- Ingresar el nombre de la muestra.
- Ingresar el elemento del canastillo a utilizar (Pan).
- Ingresar el peso de la muestra a analizar. Este parámetro permite obtener como resultado la potencia por unidad de masa, facilitando en análisis posterior de las curvas. Si bien el programa no pide ingresar el peso de la referencia, se recomienda utilizar una referencia o patrón de peso similar a la muestra.
- Guardar los datos.
- Ir a procedimiento en el programa e ingresar la temperatura máxima del ensayo y la velocidad de calentamiento. El flujo de Nitrógeno se establece en 40 [ml/min].
- Fijarse que no esté funcionando el cooler (extremo derecho de las herramientas).
- Presionar aplicar (comienza el ensayo).

- Una vez terminado el ensayo se debe esperar que se enfríen las muestras para poder sacarlas (la temperatura debe estar en 40 C para abrir la unidad porta muestras). Una vez retiradas las muestras se corta el paso del gas y se apaga el equipo.

Es probable que el equipo no llegue a temperaturas superiores a 620 C y se pare, es decir, que el ensayo termine a esta temperatura. Esto se debe a que el equipo cuenta con un dispositivo automático de control que detiene el equipo cuando la temperatura del flange llega a 395 C. Para alcanzar temperaturas más altas, cercanas a los 680 C (como las alcanzadas en este trabajo de memoria), se recomienda utilizar velocidades de calentamiento mayores a 10 [C/min].

A 2. Metodología Operacional Microdurómetro Struers Duramin-1

Uno de los microdurómetros con los que cuenta el Departamento de Ciencia de los Materiales corresponde a un Struers Duramin-1. Este equipo permite medir dureza Vickers (HV) en una gran variedad de materiales, independientemente del espesor de la probeta (permite medir dureza en materiales muy delgados).

A 2.1 Guía para utilizar el Microdurómetro

- Encender el equipo (interruptor ubicado en parte posterior del equipo).
- Aparece un menú donde se debe fijar el aumento del lente (generalmente 40x) y la carga a utilizar.
- Ubicar la probeta en el porta muestra y enfocarla (utilizar tornillo lateral).
- Cambiar el revolver desde el lente al indentador.
- Presionar start (comienza el ensayo).
- Esperar que termine el ensayo (vuelve a aparecer un menú).
- Cambiar el revolver a lente.
- Ubicar el cero inicial. Se debe ubicar la línea horizontal del lente sobre la horizontal de la indentación. Luego se deben hacer coincidir los segmentos verticales de medición con la vertical de la indentación. Todas deben llegar a ser una sola línea. Los segmentos verticales se regulan con los tornillos superiores ubicados en el dispositivo óptico. Finalmente se debe presionar el cero inicial.
- Establecer largo de L_1 (diagonal horizontal de la indentación). Se realiza ubicando los segmentos verticales de medición en los extremos de la diagonal a medir. Una vez establecido el largo se debe presionar el botón seteador (botón negro ubicado en el dispositivo óptico).
- Girar dispositivo óptico para establecer el largo de L_2 (diagonal vertical de la indentación). Se realiza de igual manera que con L_1 . Una vez establecido el largo se debe presionar el botón seteador.
- El equipo entrega el valor de la dureza Vickers (HV). Anotar el valor de L_1 , L_2 y la dureza.
- Presionar el botón para reestablecer el sistema y realizar una nueva medición.
- Apagar el equipo (interruptor).

A 3. Metodología Preparación de Muestras para Análisis TEM

La preparación de muestras para TEM comienza con la obtención de una lámina delgada de material. Si bien el espesor de la lámina debe ser pequeño, no se recomiendan espesores menores a 200 μm , pues debido a los tratamientos térmicos y de conformado previos a los que pudo ser sometida la lámina, el tamaño de grano puede ser muy grande, lo que puede fragilizar demasiado el material al momento de realizar el tratamiento de temple desde los 1173 K, imposibilitando su uso. Así, el espesor recomendado para la lámina se encuentra entre los 400 y los 200 μm .

Una vez obtenido el espesor adecuado de la lámina, que en este caso fue de 400 μm y que se obtuvo por procesos sucesivos y rápidos de laminado en frío, seguidos de calentamientos a 750 C por 20 minutos, para permitir la recristalización del material, se procedió a cortar discos con la máquina de corte por electroerosión “spark cutter” con la que cuenta el Departamento de Ciencia de los Materiales. Se utilizó una herramienta de corte cilíndrica para obtener discos de 3 mm de diámetro. Este diámetro es crítico para que la muestra pueda ser observada en el TEM.

Los discos de 3 mm de diámetro fueron calentados a 1173 K por una hora, para luego ser templadas en agua. El desprendimiento del óxido formado debido en este tratamiento, dejó los discos con un espesor cercano a los 200 μm , sin embargo, disminuyó también el diámetro de éstos, perjudicando y casi inhabilitando los discos para ser montados en las unidades porta muestras del equipo Ion Mill y del TEM. Para evitar este inconveniente, se recomienda realizar los tratamientos térmicos a la lámina de material y después de realizado este proceso, cortar los discos.

Como las condiciones establecidas para analizar en el TEM fueron sólo templado desde los 1173 K y templado más envejecimiento a 533 K por un tiempo de 90 minutos, se procedió a realizarle este último tratamiento a algunos discos previamente templados. Los tratamientos térmicos fueron realizados en el horno tubular Lindberg.

Una vez obtenidos los discos, estos fueron pulidos en agua con lijas N° 1000 y N° 1500, hasta alcanzar espesores cercanos a los 80 μm . Con estos espesores, se está en condiciones de realizar el desgaste en el equipo Dimpling Grinder (Dimpler).

A 3.1 Operación del equipo Dimpling Grinder

El dimpler consiste en una rueda metálica que mediante su giro que va generando un desgaste esférico o cráter en la muestra. La idea de este cráter es favorecer la formación posterior del orificio en la muestra.

Los pasos para operar el equipo son los siguientes:

- Pegar la muestra en el cilindro porta muestra. Para esto, primero se debe calentar el porta muestra. Una vez caliente, se aplica la resina para pegar muestras Cristal Bond 509, se pega la muestra en la zona central del cilindro y se deja enfriar para endurecer la resina.
- Se instala el porta muestra sobre el plato del equipo y se atornilla.
- Se prende el equipo (interruptor en la parte posterior).

- Verificar que la muestra esté centrada (para generar el cráter centrado). Para esto se utiliza la lupa con la que cuenta el equipo.
- Se baja suavemente el cabezal con la rueda y se presiona “zero”, para establecer la altura cero en el equipo.
- Una vez establecido el cero, se ingresa el valor del espesor a desgastar (en negativo). En el caso particular de esta memoria, como las muestras estaban en 80 μm , se ingresó el valor -50, para que la muestra quedara con un espesor central de 30 μm .
- Presionar “start” para comenzar el desgaste. Las velocidades de giro del plato y de la rueda se pueden controlar para aumentar la tasa de desgaste del equipo.
- Una vez terminado el desgaste, se apaga el equipo, se desmonta el porta muestras y se pone a calentar para poder retirar la muestra desgastada.
- La muestra se sumerge en acetona para eliminar los residuos de resina y de pasta abrasiva. Habitualmente, las muestras sumergidas en acetona, se someten a algunos minutos de vibración por ultrasonido, para desprender todo tipo de residuos.
- Las muestras son secadas y guardadas. A partir de este proceso, toda manipulación que se haga con las muestras debe realizarse con pinzas, para evitar la contaminación.

Para obtener un desgaste efectivo, se diluye pasta abrasiva de diamante de diferentes granulometrías en alcohol y se aplica en forma constante sobre la rueda de desgaste.

Cabe mencionar que las muestras de la condición de sólo templado fueron desgastadas hasta un espesor central de 30 μm , pues éstas, posteriormente, serían sometidas a un pulido electroquímico para formar el orificio. Por su parte, las muestras de la condición de templado más envejecido se desgastaron hasta un espesor de 10 μm , para luego ser tratadas con el equipo Ion Milling.

A 3.2 Operación del equipo de pulido electroquímico Twin-Jet

El Twin-Jet es un equipo que bajo ciertas condiciones de voltaje y corriente, hace impactar un electrolito a una temperatura determinada, por ambas caras de la muestra, corroyéndola y disminuyendo su espesor, hasta que se forma la perforación. Este equipo cuenta con un detector luminoso que acciona una alarma al momento de captar el paso de la luz por la muestra, es decir, cuando se forma el orificio.

Para realizar este procedimiento se requiere establecer el electrolito a utilizar. En este caso particular y mediante consulta bibliográfica, se determinó utilizar como electrolito una solución al 70% vol. de Metanol y 30% vol. de ácido Nítrico [1]. Debido a lo tóxico de los vapores de estas sustancias, la preparación de esta solución se realizó en una campana de absorción de gases, donde se preparó un litro de electrolito. Es recomendable ir mezclando los elementos de a poco, siempre comenzando por el Metanol. Cabe mencionar que el electrolito puede volver a ser utilizado, por lo que se recomienda guardarlo en un envase con tapa para evitar su evaporación.

Otras variables determinantes dentro del proceso de pulido electroquímico son el voltaje a utilizar y la temperatura de operación del electrolito. El establecimiento adecuado de estos parámetros, conjuntamente con la elección del electrolito, determinan el éxito del proceso de pulido, el cual se ve reflejado si las muestras pueden ser observadas en el TEM.

Debido a las muchas variables involucradas en este proceso, las probabilidades de éxito no son muy altas, por lo que es recomendable preparar un gran número de muestras, variando los parámetros mencionados anteriormente.

En este caso particular, las condiciones de voltaje y temperatura se fijaron en 30V y -35 C, respectivamente, obteniéndose resultados favorables.

Los pasos a seguir para operar el equipo de pulido electroquímico Twin-Jet son los siguientes:

- Ubicar el equipo en una campana para absorber los gases.
- Conectar el equipo Twin-Jet y la fuente de poder.
- Verter el electrolito en el recipiente del equipo hasta la mitad (aproximadamente medio litro).
- Colocar el disco desgastado en el dimpler en la unidad porta muestras, atornillándola para evitar que se caiga.
- Sumergir la unidad en el electrolito y verificar que la muestra quede alineada con las boquillas que impulsarán el electrolito (tal que la muestra sea impactada por el chorro).
- Agregar Nitrógeno líquido al electrolito para enfriarlo. Se debe verter en pequeñas cantidades, debido a las reacciones generadas. Conjuntamente, se debe controlar la temperatura del electrolito con un termocupla. Una vez utilizada la termocupla debe ser limpiada con agua destilada, para eliminar el electrolito.
- Una vez que el sistema esté a la temperatura requerida, se prende la fuente de poder y se accionan los interruptores de la alarma y del pulido. Las velocidades del flujo se establecen generalmente entre 6 y 8. En este caso, se utilizó una velocidad de 6.
- Una vez que suene la alarma se desactivan los 3 interruptores accionados anteriormente. Este paso es de suma importancia, pues, exponer la muestra al chorro de electrolito más tiempo, puede generar un orificio muy grande, dejando inservible la muestra. Habitualmente, el tiempo de pulido dura sólo algunos segundos.
- Se saca el porta muestras y se sumerge en agua destilada para limpiarlo.
- Se saca la muestra tomándola con las pinzas desde los costados (pues en zona central está muy frágil) y se limpia siguiendo la siguiente secuencia: agua destilada, metanol, acetona, agua destilada y metanol. La limpieza consiste en sumergir la muestra en cada una de estas soluciones, con un movimiento vertical.
- Una vez limpia la muestra, se seca y se guarda prioritariamente en desecadores, para evitar la oxidación. En caso de ser muestras que se oxidan muy rápido, se recomienda observarlas en el TEM de inmediato.
- Una vez finalizado el proceso, se limpia el porta muestras con agua destilada y metanol. Se guarda el electrolito y se hace funcionar el equipo con agua, para eliminar residuos de ácido que pudieran quedar en el equipo.

Para realizar este proceso se recomienda usar guantes quirúrgicos, mascarillas y gafas, para minimizar las probabilidades de presentar algún accidente.

A 3.3 Operación del equipo de erosión por iones Ion Mill

La erosión por iones es uno de los métodos utilizados para lograr la formación del orificio en la muestra para análisis TEM. El equipo Low Angle Ion Milling and Polishing System, habitualmente conocido como Ion Milling, genera un bombardeo de iones por ambas caras de la muestra, con un ángulo de incidencia previamente establecido. Este bombardeo de iones va erosionando la superficie de la muestra hasta formar la perforación. El equipo cuenta con un detector luminoso que detiene el proceso cuando capta el laser atravesando la muestra, indicio de la formación del orificio.

Este proceso generalmente entrega muestras óptimas para la observación en el TEM. Es más, podría hablarse de una probabilidad cercana al 90% de obtener éxito, sin embargo, es un proceso mucho más demoroso que el pulido electroquímico, partiendo del proceso de preparación de muestras previo, donde el espesor central de la muestra, luego del desgaste con el dimpler, no debe ser mayor a 10 μm . Por su parte el proceso de Ion Milling para muestras metálicas sólidas con un espesor como el mencionado, debiera ser cercano a 4 horas, tiempo notablemente superior a los segundos que puede tomar el pulido electroquímico y que muchas veces hacen preferir esta última alternativa.

De esta manera, para el desarrollo del presente trabajo de memoria, los parámetros de operación utilizados en el proceso de Ion Milling, correspondieron a un voltaje de 3 kV y una corriente de 4 mA, con un ángulo de incidencia del flujo de iones de 12° y con una rotación de la muestra de 360° . Debido a que la muestra a pulir era opaca, se estableció un nivel de sensibilidad de láser “laser threshold” de 3.

Los pasos a seguir para operar el equipo Ion Milling son los siguientes:

- Encender el equipo. Habitualmente el equipo se encuentra encendido para no perder la presión de vacío requerida por el sistema, que corresponde a 10^{-5} bar.
- Ubicar el disco en la unidad porta muestras del equipo, cerciorándose que éste quede firme para evitar que se desprenda durante el proceso. Cabe mencionar la importancia de del diámetro de la muestra, pues si éstos son mayores o menores que 3 mm, puede que los discos no puedan ser montados en la unidad.
- Sacar el vacío del equipo.
- Abrir la compuerta del equipo y montar el porta muestras dentro del mismo, chequeando el ajuste adecuado de los engranajes, que permitirán el giro de la muestra.
- Cerrar el equipo e iniciar el vacío, preocupándose de apretar la compuerta para evitar la pérdida de vacío.
- Una vez alcanzado el vacío de operación se procede a ingresar los parámetros de operación al programa computacional del equipo.
- Se inicializan ambos flujos de iones (superior e inferior) por separado, ingresando los valores de voltaje y corriente para cada uno de ellos. Se establece el ángulo de incidencia de los flujos y el ángulo de rotación de la muestra. Por último, se establece el nivel de sensibilidad a la luz del proceso, parámetro que determinará el término del proceso y la detención del equipo, una vez que se alcance el nivel establecido. El nivel de sensibilidad (laser threshold) tiene valores que van del 1 al 10, que crecen a medida que se requiera que pase mayor cantidad de luz por la muestra, con tal de favorecer la formación del orificio. Para muestras opacas se usan niveles entre 2 y 3, pues estos valores ya aseguran

la formación de la perforación. Niveles superiores se utilizan en muestras con alto grado de transparencia. También es posible imponer un tiempo máximo de operación, para el cual el proceso se detenga, sin embargo, el equipo se detendrá siempre y cuando no se haya alcanzado el nivel de sensibilidad de láser, pues éste es el parámetro que manda el término del proceso.

- Una vez concluido el pulido, se extrae el vacío del equipo y se saca el porta muestras. Cuidadosamente, se guarda la muestra en desecadores para evitar su oxidación, o bien, se observa de inmediato en el TEM, en caso de tratarse de una muestra muy propensa a oxidarse.
- Se debe tener presente que una vez sacado el porta muestras del equipo, se debe cerrar la compuerta e iniciar el nuevamente el vacío, para evitar que el equipo pierda toda la presión, hecho que puede dificultar su posterior uso. Se recomienda que el tiempo sin vacío del equipo no supere los 10 minutos.

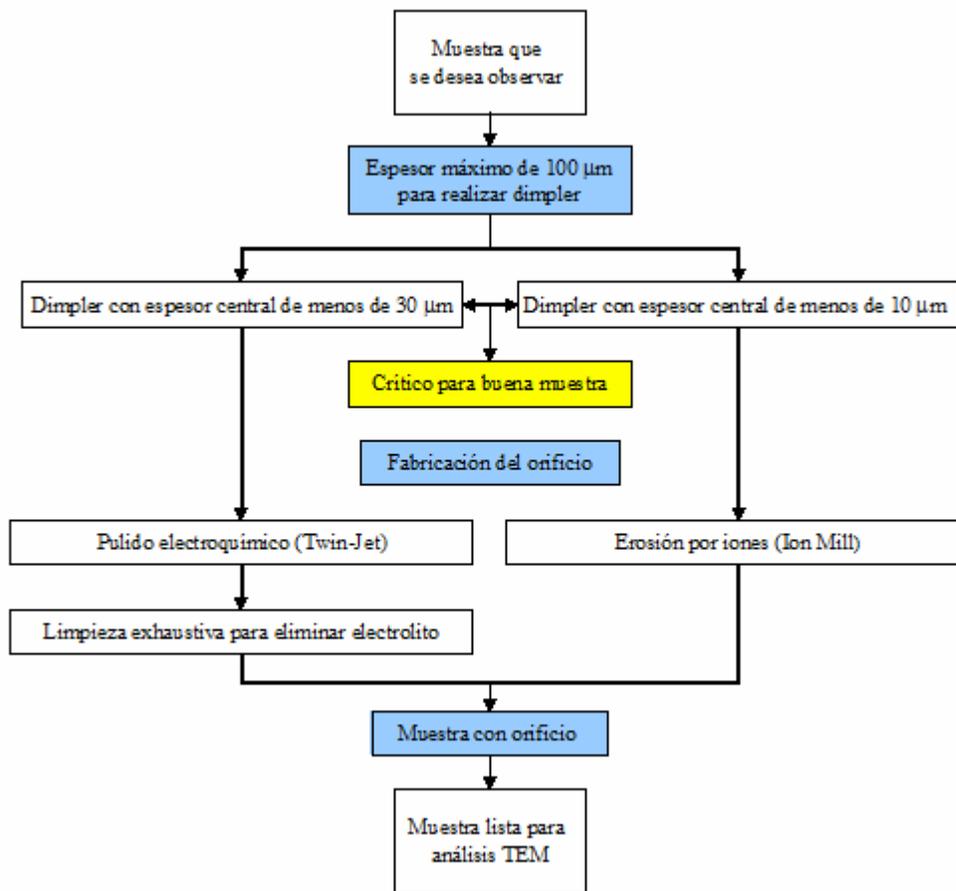


Figura . Esquema resumen para la elaboración de muestras para análisis TEM.

ANEXO B: Medición de microdureza Vickers

Microdureza probetas templadas desde los 1173 K, sin tratamiento de envejecimiento

	Microdureza [HV]											
Medida	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	Promedio	Desv. Est.
HV	87,2	97,2	102	107	86,4	102	88,5	98,6	101	104	97,4	7,4

Microdureza probetas templadas desde los 1173 K con tratamiento de envejecimiento a 493 K

Tiempo	Microdureza [HV]											
[min]	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	Promedio	Desv. Est.
30	161	167	149	154	145	141	144	163	148	137	150,9	10,0
60	160	178	168	170	154	168	179	177	164	155	167,3	9,1
90	174	183	187	184	185	182	189	179	176	184	182,3	4,7
120	207	199	215	208	201	212	213	206	210	211	208,2	5,1
150	186	184	189	178	183	191	190	189	187	184	186,1	4,0

Microdureza probetas templadas desde los 1173 K con tratamiento de envejecimiento a 533 K

Tiempo	Microdureza [HV]											
[min]	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	Promedio	Desv. Est.
30	209	210	199	212	196	198	208	205	219	213	206,9	7,4
60	225	209	232	237	229	226	213	229	230	235	226,5	9,0
90	254	266	254	264	252	255	259	258	273	246	258,1	7,8
120	226	242	224	233	229	237	236	232	223	232	231,4	6,0
150	184	169	182	185	179	174	164	167	173	170	174,7	7,4

Microdureza probetas templadas desde los 1173 K con tratamiento de envejecimiento a 663 K

Tiempo	Microdureza [HV]											
[min]	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	Promedio	Desv. Est.
30	213	222	203	201	205	219	211	201	198	211	208,4	8,1
60	211	226	212	215	204	206	230	232	229	212	217,7	10,5
90	197	190	202	185	202	191	206	202	189	204	196,8	7,4
120	202	201	195	191	188	193	197	191	182	192	193,2	6,0
150	181	176	177	154	166	166	174	169	157	155	167,5	9,7

Microdureza probetas templadas desde los 1173 K con tratamiento de envejecimiento a 753 K

Tiempo [min]	Microdureza [HV]										promedio	Desv. Est.
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10		
1	206	221	205	203	209	230	224	225	219	210	215,2	9,7
2	178	191	186	185	202	182	179	185	200	194	188,2	8,3
3	188	181	173	172	190	180	172	168	173	175	177,2	7,3
5	170	178	188	186	190	167	165	185	161	158	174,8	12,0
10	197	165	171	175	175	185	176	175	183	199	180,1	11,0
15	203	196	194	189	203	181	185	198	201	183	193,3	8,3
30	232	245	237	224	248	245	219	232	217	237	233,6	10,9
60	248	235	236	232	243	236	240	245	247	238	240	5,5
90	255	259	229	247	249	242	257	258	233	242	247,1	10,6
120	242	226	234	233	247	240	229	235	239	245	237	6,8
150	220	222	213	201	207	198	205	202	199	201	206,8	8,7

Microdureza probetas templadas desde los 1173 K con tratamiento de envejecimiento a 823 K

Tiempo [min]	Microdureza [HV]										Promedio	Desv. Est.
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10		
30	245	237	229	238	255	249	250	253	250	246	245,2	8,2
60	273	259	266	269	265	258	261	263	287	285	268,6	10,2
90	218	225	209	205	220	230	223	213	211	210	216,4	8,1
120	190	189	202	204	199	202	199	200	203	195	198,3	5,3
150	165	181	167	184	162	163	160	158	162	168	167	8,7