



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

**INFLUENCIA DEL Co SOBRE LA
PRECIPITACIÓN EN UNA ALEACIÓN Cu-Ti**

**MEMORIA PARA OPTAR AL TÍTULO DE INGENIERO CIVIL EN
MATERIALES E INGENIERO CIVIL MECÁNICO**

FELIPE DAVID DONOSO OJEDA

PROFESOR GUÍA:
EDUARDO DONOSO CATALÁN

MIEMBROS DE LA COMISIÓN:
AQUILES SEPÚLVEDA OSSES
RODRIGO PALMA HILLERNS

SANTIAGO DE CHILE
AGOSTO 2007

Índice General

1. Introducción	1
1.1. Objetivos Generales	4
1.2. Objetivos Específicos	4
2. Antecedentes	5
2.1. Endurecimiento por precipitación	5
2.2. Consideraciones experimentales	9
2.2.1. Calorimetría diferencial de barrido (DSC)	9
2.2.2. Análisis de termogramas	11
2.2.3. Modelo de Mehl-Johnson-Avrami	12
2.2.4. Método de Kissinger	14
2.2.5. Microdureza Vickers	15
2.2.6. Análisis estadístico de Microdureza Vickers	17
2.3. Laminación	19
2.4. Herramientas de corte	20
2.5. Horno de envejecimientos	21
2.6. Microscopio Óptico	21
2.7. SEM	22
3. Procedimiento Experimental	23
3.1. Preparación de muestras	23
3.2. Calorimetría	24
3.3. Tratamiento de envejecimiento	25
3.4. Medición de microdureza	25
3.5. Metalografías	26
3.6. Microscopía electrónica de barrido y Microanálisis EDS	26
4. Resultados Experimentales	27
4.1. Calorimetría Diferencial de Barrido	27
4.2. Diferenciación de las etapas	30
4.3. Entalpías de formación	30
4.4. Energías de activación	31
4.5. Cinética	34
4.6. Microdurezas	42
4.7. Metalografías	44

4.8. Microscopía electrónica de barrido y Microanálisis EDS	46
5. Discusión	48
6. Conclusiones	53
7. Bibliografía	55

ANEXOS

ANEXO N°1: Microdurezas Vickers para Envejecimiento a 523 K.

ANEXO N°2: Microdurezas Vickers para Envejecimiento a 573 K.

ANEXO N°3: Microdurezas Vickers para Envejecimiento a 623 K.

ANEXO N°4: Microdurezas Vickers para Envejecimiento a 673 K.

ANEXO N°5: Microdurezas Vickers para Envejecimiento a 723 K.

ANEXO N°6: Microdurezas Vickers para Envejecimiento a 773 K.

ANEXO N°7: SEM y Microanálisis EDS para envejecimiento a 573 K y 2[h]
en borde de grano.

ANEXO N°8: SEM y Microanálisis EDS para envejecimiento a 573 K y 2[h]
en centro de grano.

ANEXO N°9: SEM y Microanálisis EDS para envejecimiento a 773 K y 3[h].

1. Introducción

El cobre es un elemento metálico con una gran diversidad de aplicaciones debido a sus múltiples propiedades, entre las cuales destacan: alta conductividad eléctrica, alto grado de conductividad térmica, excelente para proceso de maquinado, gran resistencia a la corrosión, alta capacidad de aleación metálica, muy buena capacidad de deformación en caliente y en frío, entre otras. Sin embargo, tiene una baja resistencia mecánica comparada con otros metales, en especial a temperaturas altas, lo que limita su uso a una menor cantidad de aplicaciones.

Hoy en día se está potenciando el desarrollo de aleaciones de cobre con alta resistencia mecánica y alta conductividad eléctrica, para satisfacer las necesidades de los mercados de electrónica, telecomunicaciones o para electrodos de soldaduras. De este modo, con el presente estudio se pretende contribuir con el desarrollo tecnológico del país, para que se pueda ofrecer productos de cobre con un mayor valor agregado para las diferentes aplicaciones industriales.

Entre las propiedades mecánicas del cobre, una de las más bajas es la dureza, hecho que se puede revertir en cierta medida aleándolo con otros elementos y/o aplicándole tratamientos mecánicos y térmicos. El endurecimiento por precipitación es uno de los tratamientos térmicos más usados para aumentar la dureza de las aleaciones de cobre, debido a su versatilidad y a que se obtienen buenos resultados de endurecimiento con pocos porcentajes de elementos aleantes [1-6].

En la búsqueda por mejorar las propiedades mecánicas del cobre en su reemplazo se han encontrado aleaciones ampliamente utilizadas hoy en día, tales como latones (Cu-Zn), bronce (Cu-Sn), cuproaluminios (Cu-Al), etcétera.

En general, las aleaciones de Cu-Be han sido ampliamente utilizadas como materiales con alta resistencia mecánica y alta conductividad eléctrica desde que se descubrió que pueden ser endurecidas por precipitación. Sin embargo, se necesitan nuevos materiales metálicos para reemplazar estas aleaciones, ya que éstas durante su proceso de manufactura pueden desprender vapores de berilio, los cuales son altamente tóxicos. Debido a esto, los costos en temas de seguridad laboral tienen como consecuencia una aleación de elevado precio. De este modo, las aleaciones de Cu-Ti han aparecido como un potencial sustituto de las aleaciones de Cu-Be, hecho que ha sido evidenciado en los estudios realizados por varios investigadores.

Con tratamientos de envejecimientos adecuados, las aleaciones de Cu-Ti, que contienen aproximadamente entre 0.8 y 4.6 % p. de Ti, desarrollan una excelente combinación de resistencia mecánica y alta conductividad eléctrica. Hasta la fecha se han realizado varios estudios acerca de la precipitación en aleaciones de Cu-Ti [1-13].

De acuerdo a la literatura [1-6], la secuencia de precipitación en las aleaciones de Cu-Ti sería:

- i. Solución sólida α consistente en una matriz de Cu con Ti disuelto sustitucionalmente.
- ii. Orden de corto alcance (SRO) u orden de largo alcance, dependiendo de la concentración de soluto [1,4].
Otros autores sugieren una descomposición espinodal [2,3] con fluctuaciones de la concentración de Ti a lo largo de las direcciones $\langle 100 \rangle$.
- iii. Precipitación coherente o semi-coherente de partículas β' , fase metaestable Cu_4Ti . β' es de estructura ($D1_\alpha$) tetragonal de cuerpo centrado con dimensiones $a = 0,584 \text{ nm}$ y $c = 0,362 \text{ nm}$.
- iv. Precipitación discontinua de la fase de equilibrio Cu_3Ti , β . La fase β tiene estructura ortorómbica ($a = 0,453 \text{ nm}$, $b = 0,435 \text{ nm}$ y $c = 0,517 \text{ nm}$).

Algunos autores han sugerido que durante el temple, desde la fase α estable, se producen modulaciones composicionales o precipitación de partículas muy finas de Cu_4Ti [1,5,6]. Por otra parte, la literatura indica que la máxima resistencia de las aleaciones Cu-Ti está asociada con la nucleación y crecimiento de las partículas de Cu_4Ti y que esta resistencia decrece como resultado de la precipitación discontinua de partículas estables de Cu_3Ti [1,2,6,7].

Investigadores han estudiado el efecto que producen dos diferentes porcentajes de Co (0,9 y 1,8 % en peso) en el endurecimiento por precipitación de una aleación Cu-4.5 %p.Ti. En este estudio se observó que el Co produce un refinamiento de grano y que mientras mayor porcentaje de Co, la dureza y el límite de fluencia de la aleación disminuyen. Las menores propiedades mecánicas fueron atribuidas a la menor participación del Ti en la matriz, debido a la mayor formación de precipitados Ti_2Co y TiCo .

Se sabe que el Ti diluido en aleaciones Cu-Ti en rangos de 2.5 a 5 % en peso, se descompone por un mecanismo espinodal [2,3]. Esta descomposición comienza durante el proceso de templado, desde la temperatura a la cual la aleación se encuentra en la etapa de solución sólida α homogénea. Investigaciones recientes en aleaciones ternarias Cu-Ti-Co, responsabilizan al Co de la supresión y control de esta descomposición, de manera que el Co influye sobre el proceso de precipitación y la definición de las propiedades de la aleación [12].

Durante el envejecimiento de esta aleación ternaria, se observó la formación de una fase metaestable Cu_4Ti sin el inicial ordenamiento en las regiones de titanio enriquecido [12]. También se encontró que la aleación ternaria, en condiciones envejecidas, es extremadamente resistente y dúctil. Por otra parte, al contrario que en la aleación binaria Cu-Ti, la aleación ternaria resultó ser resistente al sobre-envejecimiento.

En otra investigación se han encontrado resultados interesantes al estudiar el endurecimiento por envejecimiento en la aleación Cu-4.5Ti-0.5Co a diferentes temperaturas y tiempos de envejecimiento [13]. Se observó que esta aleación ternaria exhibe un considerable endurecimiento por envejecimiento con durezas que van desde 225 HV a 320 HV en el máximo esfuerzo del envejecido. El límite de fluencia aumenta de 360 a 710 MPa y la resistencia a la tracción máxima desde 610 a 890 MPa en el envejecimiento para el máximo esfuerzo. Además se observó que la adición de Co en la aleación Cu-4.5% p. Ti disminuye la temperatura y el tiempo de envejecimiento para alcanzar el máximo de dureza, siendo el precipitado metaestable y coherente Cu_4Ti el responsable de este máximo. En el sobre-envejecimiento se observó la presencia del precipitado Cu_4Ti y la ausencia de Cu_3Ti , esto último se atribuyó a la adición de Co en la aleación.

1.1 Objetivos Generales

El presente trabajo tiene como objetivo principal estudiar la influencia del Co sobre la precipitación en una aleación de Cu-Ti. Se analizará una aleación Cu-3.8 % p.Ti-0.5 % p. Co.

1.2 Objetivos Específicos

- Estudiar el proceso de formación de precipitados en la matriz de cobre.
- Estudiar la energética y cinética de los eventos de precipitación detectados.
- Estudiar los cambios microestructurales.
- Estudiar el endurecimiento de la matriz.

2. Antecedentes

2.1 Endurecimiento por precipitación

El endurecimiento por precipitación es uno de los mecanismos más utilizados para mejorar las propiedades mecánicas de un material. El objetivo del refuerzo por precipitación es crear, en una aleación tratada térmicamente, una dispersión densa de partículas finas y duras precipitadas en una matriz de material más blando y dúctil [14-17]. Las partículas precipitadas y los eventuales campos de deformación en su entorno, actúan como obstáculos del movimiento de las dislocaciones y, de este modo, refuerzan la aleación tratada.

Para que ocurra el endurecimiento por precipitación, él o los elementos aleantes deben poseer una fase sólida de solubilidad decreciente a medida que la temperatura disminuye. Es decir, a altas temperaturas, existen los elementos aleantes en única fase, mientras que a bajas temperaturas, coexisten dos fases en equilibrio (es decir, la solubilidad del soluto en la matriz es menor que a altas temperaturas).

Un gran número de aleaciones basadas en Aluminio, Magnesio, Titanio, Níquel y Cobre, cumplen con los requisitos para ser endurecidos por envejecimiento [14].

Este proceso consta de 3 etapas:

Tratamiento por solución: Se calienta la aleación a una temperatura por encima de la temperatura solvus y ahí se mantiene hasta que se produzca una solución sólida homogénea monofásica. En este paso se disuelve el precipitado, reduciendo cualquier segregación presente en la aleación.

Templado: Después de alcanzada la solución homogénea, la aleación, que en su estructura sólida sólo contiene una fase se enfría con rapidez (se temple). Los átomos no tienen tiempo de difundir a sitios potenciales de nucleación y, por tanto, no se forma el precipitado. Después del templado, la estructura aún contiene sólo una fase, la cual se encuentra como una solución sólida sobresaturada, que es rica en soluto, en una condición metaestable.

Envejecimiento: La solución monofásica supersaturada se calienta a una temperatura menor a la de solvus. A esta temperatura de envejecimiento, los átomos sólo pueden difundir a distancias cortas. Dado que la fase supersaturada no es estable, los átomos adicionales de soluto difunden a numerosos sitios de nucleación

y crecen los precipitados. Finalmente, si se mantiene la aleación durante un tiempo suficiente a una temperatura de envejecimiento, se produce el equilibrio.

Los precipitados pueden tener distintas formas geométricas: esféricos, en forma de discos, en forma de cilindros, etc. Además pueden ser coherentes o incoherentes (Figura 2.1). En los coherentes los ejes cristalográficos del precipitado coinciden con los de la matriz, en cambio, en los incoherentes existe una superficie interfacial entre el precipitado y la matriz.

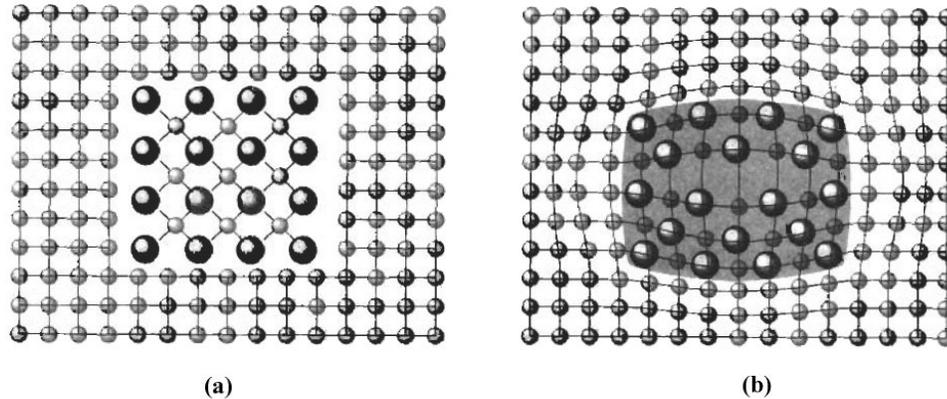


Figura 2.1: (a) Precipitado incoherente; (b) Precipitado coherente [14].

Los precipitados metaestables son precipitados coherentes [14-17]. La resistencia mecánica de una aleación se incrementa con el tiempo de envejecimiento conforme las fases coherentes crecen. Cuando están presentes estos precipitados coherentes, la aleación se encuentra en estado envejecido.

Al precipitar la fase no-coherente, la resistencia mecánica de la aleación comienza a decaer. En este momento la aleación se encuentra sobre-envejecida.

Una variable importante en el proceso de envejecimiento es la temperatura, ya que, una temperatura inferior en este proceso [14-17], tiene varias ventajas:

1. Al reducirse la temperatura de envejecimiento se incrementa la máxima resistencia de la aleación.
2. La aleación conserva su resistencia máxima durante un período mayor.
3. Las propiedades son más uniformes.

El envejecimiento a temperaturas mayores a la temperatura ambiente, se llama envejecimiento artificial, pues para producir la precipitación se calienta la aleación. Pero algunas aleaciones tratadas por solución y templadas, envejecen a temperatura ambiente, lo que se conoce como envejecimiento natural [14-17].

El envejecimiento natural requiere largos períodos para alcanzar la resistencia máxima [14]. Sin embargo, ésta es mayor que la obtenida con envejecimiento artificial y ocurre sobre-envejecimiento en un tiempo muy largo (varios años).

Para que se produzca endurecimiento por envejecimiento, la aleación debe cumplir con algunos requisitos:

1. La aleación debe formar una sola fase al calentarse por arriba de la línea solvus y luego pasar a una región bifásica al enfriarse.
2. La matriz deberá ser relativamente blanda y dúctil, y el precipitado duro y frágil.
3. La aleación debe ser templable.
4. Deberá formarse un precipitado coherente.

En el diagrama de fases Cu-Ti (Figura 2.2) se observa que, para bajas concentraciones de titanio, la línea solvus es decreciente con la temperatura; es decir, a medida que disminuye la temperatura, disminuye la solubilidad del titanio en la matriz de cobre. De acuerdo a la misma figura, bajo condiciones de equilibrio, a altas temperaturas la fase de Cu es capaz de solubilizar el titanio, mientras que cuando la temperatura baja (enfriamiento lento) el cobre no es capaz de mantener el titanio disuelto homogéneamente y éste precipita. Si se tiene la misma fase de Cu y se temple, entonces el diagrama de fases no es válido, pues se mantiene esta homogeneidad a baja temperatura, por lo que la fase resultante está en estado metaestable (está supersaturada de titanio). La aleación busca el equilibrio, y existe una fuerza impulsora que tiende a formar el precipitado y disminuir el potencial termodinámico, lo que a alta temperatura se realiza de manera más rápida (por debajo de la línea solvus).

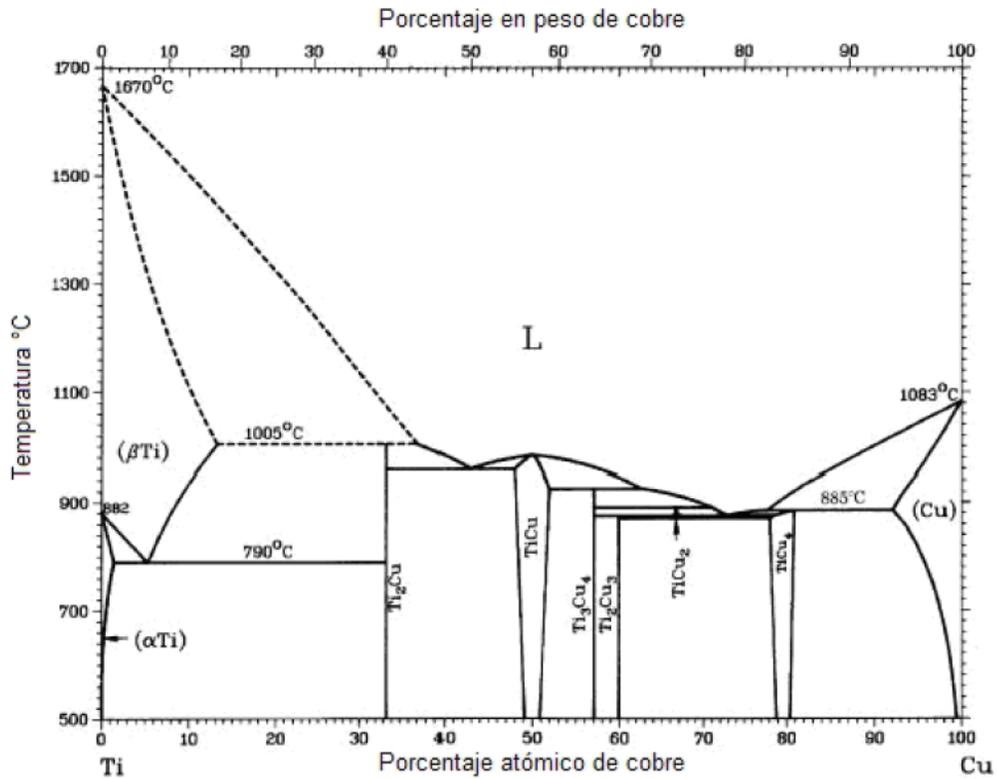


Figura 2.2: Diagrama de equilibrio de fases Cu-Ti [1].

El temple es un tratamiento necesario, pues si el enfriamiento ocurriera lentamente, el precipitado aparecería en el borde de grano, lo cual no representa ningún aumento en las propiedades mecánicas obtenidas, pues estos precipitados fragilizan la aleación (además que serían de gran tamaño). La idea del temple es formar precipitados finos en el seno del grano, donde el refuerzo se hace significativo.

2.2 Consideraciones experimentales

2.2.1 Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

Para realizar el análisis microcalorimétrico se utiliza la calorimetría diferencial de barrido (DSC) [10,11,18], la cual es definida por la sociedad internacional de calorimetría como:

“Técnica en la cual la razón de flujo de calor (potencia) de una muestra es monitoreado contra el tiempo o temperatura mientras la temperatura de la muestra, en una atmósfera específica, es monitoreada”.

El proceso permite, mediante dos termocuplas (Figura 2.3), medir la variación de potencia emitida por unidad de masa de la muestra analizada, comparada con una muestra de referencia, y luego expresarla en términos de la capacidad calórica.

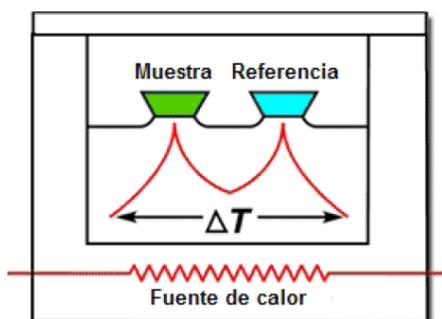


Figura 2.3: Esquema de la calorimetría por flujo de calor

Ésta es una técnica cuantitativa, debido a que el área encerrada bajo la curva generada por la señal del instrumento (Potencia/masa versus temperatura [W/g versus °C]) es directamente proporcional al cambio de energía involucrado en la reacción.

El laboratorio del Departamento de Ciencias de los Materiales de la Universidad de Chile, cuenta un calorímetro Du Pont 2000 (Figura 2.4), el cual actúa con un principio de flujo calórico. Este instrumento, mide la intensidad del intercambio de calor entre la muestra y la referencia, y es proporcional a la razón del flujo calórico. El calorímetro está conformado por un horno y un block de plata irradiador, en donde se ubica la cámara cilíndrica con un disco de constantán. Este disco posee dos plataformas, donde se deposita la muestra y la referencia. Para evitar el contacto entre las probetas y el horno, éstas se colocan sobre un canastillo de aluminio [13].



Figura 2.4: Calorímetro Du Pont 2000 [11,18].

Cuando el equipo posee la sensibilidad adecuada, pueden observarse todos los cambios energéticos mientras se produce el calentamiento. A pesar que los peaks energéticos pueden ocurrir a la misma temperatura de reacción, el área del peak y/o su forma pueden ser diferentes. De este modo, cada material tiene su curva calorimétrica característica.

En el método tradicional, la señal es amplificada 3000 veces para convertir la deflexión a milivolts y así poder obtener directamente la diferencia de potencia calórica. En la celda del DSC se pueden realizar termogramas de calentamiento lineal, en los que se registran variaciones de potencia calórica entre la referencia y la muestra, a medida que va aumentando la temperatura de la celda a una determinada velocidad de calentamiento.

Se debe notar que los datos entregados pueden ser alterados debido a una serie de factores externos, como son: la velocidad de calentamiento, la masa de la referencia, los parámetros geométricos y termofísicos de la celda, y otros parámetros independientes que no son susceptibles de ser cambiados durante el ensayo (que son el calor, constantes termodinámicas y cinéticas de la reacción). Además de vibraciones en el tendido eléctrico de alimentación del DSC puede provocar errores en la medición.

Para minimizar la oxidación de las probetas y así no alterar los resultados, se hace pasar nitrógeno gaseoso seco y desoxigenado a través del calorímetro mediante un tren de purificación. Para tal efecto, también es posible la utilización de helio o argón.

2.2.2 Análisis de termogramas

Las curvas calorimétricas que se pueden obtener pueden ser muy distintas, sin embargo, existen algunas características comunes tales como:

- Línea base: Es representada por una línea en donde se asume que no existe transformación en la muestra analizada. Corresponde entonces a la forma característica del elemento solvente.
- Peaks: Pueden ser exotérmicos (que se traducen en entalpías de formación negativas, es decir $\Delta h < 0$) o endotérmicos (entalpías de formación positivas, $\Delta h > 0$). Estos aparecen cuando existe un máximo en la producción o absorción, respectivamente, de energía en la muestra, lo que indicaría que está ocurriendo una transformación (formación o disolución, respectivamente).
- Construcción de la línea base: Si las transformaciones son irreversibles, la línea base puede ser obtenida mediante calorimetría de una muestra cuyas reacciones han finalizado.

Como la muestra está recocida, no se observarían los precipitados característicos, y se podría diferenciar claramente gracias a la diferencia entre las curvas. Para poder realizar los análisis energéticos y cinéticos de las trazas calorimétricas, se debe considerar que la potencia por unidad de masa (W/g) obtenida debe expresarse en unidades de energía por mol de aleación y por unidad de temperatura (J/mol K). Con esto, se obtiene la diferencia de calor específico de la aleación ΔC_p .

La transformación mencionada en el párrafo anterior se realiza multiplicando la potencia por unidad de masa, W/g, por el peso molecular de la aleación, P_m , y dividiendo por la velocidad de calentamiento, Φ . Esto es:

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

De la curva entregada por el DSC, se puede obtener el calor de reacción de la aleación, el cual viene dado por el área encerrada por la curva y la línea base. Si se identifican los peaks de reacción, entonces se puede calcular el calor de reacción para cada proceso, junto con la temperatura de inicio de la reacción y de fin de la misma.

2.2.3 Modelo de Mehl-Johnson-Avrami

Mediante el modelo cinético isothermal de MJA, se puede obtener la fracción transformada de la reacción mediante las siguientes ecuaciones:

$$f(t) = 1 - \exp(-(kt)^n) \quad (2.1)$$

$$k(T) = k_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (2.2)$$

donde f es la fracción instantánea transformada, k un factor respecto del tiempo que varía con la temperatura, n el índice de reacción que da cuenta del orden de la reacción, E_a la energía de activación, T la temperatura del proceso, R es la constante universal de los gases (8,314 J/mol K) y k_0 una constante.

Si se combinan las ecuaciones anteriores, se obtiene una ecuación que depende del tiempo. Si se deriva con respecto al tiempo, reordenando los términos se obtiene:

$$\frac{df}{1-f} = -n \left(k_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \right)^n t^{n-1} dt \quad (2.3)$$

Si se integra la expresión anterior desde el tiempo inicial ($t = 0$) hasta que se completa la reacción ($t = t_f$), se obtiene:

$$f(t_f) = 1 - \exp\left(-n \int_0^{t_f} \left(k_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \right)^n t^{n-1} dt\right) \quad (2.4)$$

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

$$f(t) = \frac{\int_{-\infty}^t \frac{dQ}{dt} dt}{\int_{-\infty}^{+\infty} \frac{dQ}{dt} dt} \quad (2.5)$$

donde dQ/dt es el flujo de calor que se produce en el tiempo t .

En transformaciones donde ocurran m fenómenos superpuestos, se asume que el calor de absorción que es detectado por el instrumento corresponde a la suma del flujo calórico de cada transformación, es decir:

$$\frac{dQ}{dT} = \sum_{i=1}^m \frac{dQ_i}{dt} \quad (2.6)$$

El flujo de calor que detecta el DSC corresponde a:

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

donde A_i corresponde al área total bajo el peak del evento i y f_i es el calor de la fracción total transformada del evento i .

En condiciones no isotermales, para poder utilizar el método de MJA, sin la dependencia con el tiempo, se introduce el concepto de tiempo reducido θ [20], lo cual se calcula por la expresión:

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

de donde Φ implica la condición no isothermal. De esta forma, la ecuación de la fracción transformada y es:

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

que al ser reordenada, equivale a:

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

lo que es una ecuación de una recta en función de $\ln(\theta)$, de pendiente n y coeficiente de posición $n \ln(k_0)$.

2.2.4 Método de Kissinger

Para determinar el valor de la energía de activación de un proceso E_a , es necesario obtener la temperatura en la cual la curva asociada a la reacción toma un valor extremo, es decir donde

$$\frac{d^2 f}{dt^2} = 0 \quad (2.11)$$

Se debe considerar además que la velocidad de calentamiento,

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

es constante para cada uno de los termogramas, y que se cumple que:

$$\frac{df}{dt} = \frac{df}{dT} \frac{dT}{dt} \quad (2.13)$$

Con lo anterior se obtiene:

$$\frac{df}{dt} = n \left(k_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \right)^n (1-f)(-\ln(1-f))^{1-\frac{1}{n}} \quad (2.14)$$

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

$$\frac{E_a}{R} \frac{\phi}{T_p^2} = n \cdot k_0 \left((-\ln(1-f_p))^{n-\frac{1}{n}} - \frac{n-1}{n} (-\ln(1-f_p))^{\frac{1}{n}} \right) \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (2.15)$$

donde T_p es la temperatura del peak, y f_p es la fracción transformada para dicha temperatura.

Al considerar que f_p no varía significativamente al utilizar diferentes velocidades de calentamiento, se puede tomar logaritmo natural en la ecuación, con lo que resulta:

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

lo que se conoce como método de Kissinger.

Si se incluye la función cinética, se obtiene el modelo de Kissinger modificado:

$$\ln\left(\frac{T_p^2}{\phi}\right) = \frac{E_a}{RT_p} + \ln\left(\frac{E_a}{Rk_0}\right) \quad (2.17)$$

Al graficar $\ln(T_p^2 / \Phi)$ versus $1/T_p$, se obtiene una recta de pendiente E_a/R , que intersecta al eje de las ordenadas en el punto $\ln(E_a/Rk_0)$, lo que permite encontrar el valor de E_a y k_0 .

2.2.5 Microdureza Vickers

Se define la dureza como la resistencia a la deformación plástica localizada. Los ensayos de dureza siempre son realizados en la superficie del material, por lo que se le considera como no destructivo y permite realizar múltiples mediciones.

Al ser un ensayo superficial, existen diferentes tipos de indentadores y cargas asociadas, los cuales determinan el tipo de ensayo de dureza que se está realizando y su respectiva escala. La dureza Brinell utiliza un indentador esférico de acero o carburo de 10 mm de diámetro; la dureza Rockwell puede utilizar un indentador esférico de acero o cono de punta de diamante; y la dureza Vickers utiliza un indentador del tipo pirámide de diamante. La indentación que produce el ensayo de dureza Vickers se ilustra en la Figura 2.5.

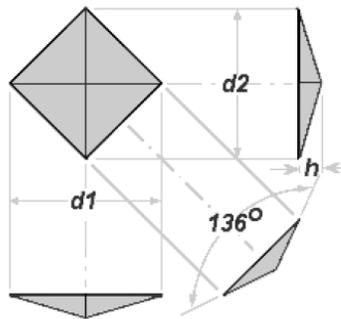


Figura 2.5: Huella de la indentación Vickers [11].

El indentador Vickers deja una huella rómbica sobre la muestra, la cual es pequeña y sólo puede verse en un microscopio. La medición de las diagonales de la indentación conduce al valor de microdureza Vickers: al ingresar al microdurómetro

los valores de dichas diagonales, éste calcula automáticamente el valor de la microdureza HV . La ecuación 2.18 es la que resuelve el instrumento.

$$HV = \frac{2F \sin(136/2)}{d^2} = 1,854 \frac{F}{d^2} \quad (2.18)$$

donde F es la carga aplicada y d es la longitud promedio de las diagonales de la indentación. La constante 1,854 corresponde al caso ideal, y generalmente varía según la máquina que se utilice. En el caso del microdurómetro Struers Duramin, el cual pertenece al Laboratorio Docente del Departamento de Ciencia de los Materiales de la Universidad de Chile (ver Figura 2.6), la constante equivale a 0,1891[14].



Figura 2.6: Microdurómetro Struers Duramin [11].

2.2.6 Análisis estadístico de Microdurezas Vickers [21]

La dispersión estadística de las medidas de microdureza Vickers es posible analizarlas para comprobar la confiabilidad de éstas. Este análisis sirve para n mediciones de microdureza Vickers realizado para cada tratamiento térmico. Claro que estas indentaciones deben ser realizadas bajo las mismas condiciones (carga de 1,9N y durante 10 s.).

Para este análisis, es necesario convertir los datos obtenidos de microdurezas Vickers a longitudes de las diagonales d de las huellas, mediante la ecuación 2.19.

$$H_V = \frac{kP}{d^2} \quad (2.19)$$

Donde: $k = 1.89 \times 10^5$

$P = 1.96 \text{ N}$

En algunos estudios, se ha encontrado que la función de distribución de probabilidades de las longitudes de las diagonales de las marcas de las indentaciones es del tipo Gaussiana y se representa mediante la ecuación 2.20.

$$g(d) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma_d} \exp\left[-\frac{1}{2}\left(\frac{d - \mu_d}{\sigma_d}\right)^2\right] \quad (2.20)$$

De la ecuación 2.20, es posible obtener la función de distribución de probabilidades de las medidas de microdurezas (ecuación 2.21).

$$f(H_V) = \frac{\sqrt{kP}}{2\sqrt{2\pi}\sigma_d} H_V^{-3/2} \exp\left[-\frac{1}{2}\left(\frac{\sqrt{\frac{kP}{H_V}} - \mu_d}{\sigma_d}\right)^2\right] \quad (2.21)$$

De la ecuación 2.21 se desprende el caso general para n indentaciones (ecuación 2.22).

$$f_n(H_V) = \frac{\sqrt{kP}}{2\sqrt{2\pi} \frac{\sigma_d}{\sqrt{n}}} H_V^{-3/2} \exp \left[-\frac{1}{2} \left(\frac{\sqrt{\frac{kP}{H_V}} - \mu_d}{\frac{\sigma_d}{\sqrt{n}}} \right)^2 \right] \quad (2.22)$$

El valor medio, la moda y la variación de las microdurezas se encuentran a través de las ecuaciones 2.23, 2.24 y 2.25 respectivamente.

$$\mu_{HV} = \frac{kP}{\mu_d^2} \left[1 + 3 \left(\frac{\sigma_{d,n}}{\mu_d} \right)^2 + 15 \left(\frac{\sigma_{d,n}}{\mu_d} \right)^4 + \dots \right] \quad (2.23)$$

$$H_{V,\text{moda}} = \frac{kP}{\mu_d^2} 4 \left[1 + \sqrt{1 + 12 \left(\frac{\sigma_{d,n}}{\mu_d} \right)^2} \right]^{-2} \quad (2.24)$$

$$\sigma_{HV}^2 = \left(\frac{kP}{\mu_d^2} \right)^2 \left[4 \left(\frac{\sigma_{d,n}}{\mu_d} \right)^2 + 57 \left(\frac{\sigma_{d,n}}{\mu_{Fd}} \right)^4 + \dots \right] \quad (2.25)$$

Se encuentra que el análisis estadístico se realiza a través de distribuciones Gaussianas, así se obtiene un nivel de confianza que depende del número de indentaciones. De este modo, es posible encontrar el intervalo de confianza de las longitudes de las diagonales de las huellas, mediante la ecuación 2.26.

$$d_{\max}^{\min} = \mu_d \mp u_\alpha \sigma_{d,n} \quad (2.26)$$

Donde u_α es el valor reducido del nivel de confianza α ($u_\alpha = 1.96, 2.33, \text{ y } 2.56$ para $\alpha = 95, 98, \text{ y } 99\%$ respectivamente).

Y el intervalo de confianza de las microdurezas se determina a través de la ecuación 2.27.

$$H_{V,\text{max}}^{\min} = \frac{kP}{\mu_d^2} \left(1 \pm u_\alpha \frac{\sigma_{d,n}}{\mu_d} \right)^{-2} \quad (2.27)$$

El valor central del intervalo de confianza se encuentra a través de la ecuación 2.28.

$$H_{V,\text{center}} = \frac{kP}{\mu_d^2} \left[1 + 3 \left(u_\alpha \frac{\sigma_{d,n}}{\mu_d} \right)^2 + 5 \left(u_\alpha \frac{\sigma_{d,n}}{\mu_d} \right)^4 + \dots \right] \quad (2.28)$$

El ancho del intervalo se encuentra a través de la ecuación 2.29.

$$\Delta H_V = \frac{kP}{\mu_d^2} \left[4 \left(u_\alpha \frac{\sigma_{d,n}}{\mu_d} \right) + 8 \left(u_\alpha \frac{\sigma_{d,n}}{\mu_d} \right)^3 + 12 \left(u_\alpha \frac{\sigma_{d,n}}{\mu_d} \right)^5 + \dots \right] \quad (2.29)$$

Se presenta un método de cálculo del número de las indentaciones necesarias para alcanzar cierto nivel de la exactitud. El número mínimo de indentaciones para una confiabilidad α , se determina a través de la ecuación 2.30.

$$n \geq \left(\frac{2u_\alpha \sigma_d}{(1-\alpha) \mu_d} \right)^2 \quad (2.30)$$

2.3 Laminación

Para realizar de la laminación al material, el Departamento de Ciencia de los Materiales cuenta con el laminador Siemens Bühler Pforzheim (Figura 2.7), el cual mediante dos rodillos aplica la reducción de la sección de paso de la aleación.



Figura 2.7: Laminadora para deformaciones en frío [11].

2.4 Herramienta de corte

Para la obtención de las probetas a estudiar, el laboratorio cuenta con la electroerosionadora Servomet Spark Machine Sparkcutter (Figura 2.8). El corte se realiza mediante una descarga eléctrica proporcionada por una fuente de voltaje, la cual es conectada a la herramienta de corte y al material que se quiere cortar. La erosión superficial desgasta continuamente el metal hasta traspasarlo.

Con esta máquina se logran obtener probetas en forma de discos de 3 y 6 milímetros de diámetro.



Figura 2.8: Máquina de electroerosión [11].

2.5 Horno de envejecimientos

Para realizar los envejecimientos, homogeneizaciones y recocidos, se cuenta con el horno tubular Lindberg (Figura 2.9), que tiene un control de temperatura adecuado para mantener la temperatura objetivo estable.



Figura 2.9: Horno tubular Lindberg [11].

2.6 Microscopio Óptico

Para observar los granos en las probetas templadas y envejecidas en los máximos de dureza, se utilizará el Microscopio Óptico, perteneciente al Departamento de Ciencia de los Materiales de la Universidad de Chile.

2.7 SEM

Para observar la distribución de Ti y Co en las probetas con los tratamientos térmicos donde se obtengan las mayores durezas, se utilizará el Microscopio Electrónico de Barrido LEO 1420VP (Figura 2.10), perteneciente al Departamento de Física de la Pontificia Universidad Católica de Chile.



Figura 2.10: Microscopio Electrónico de Barrido LEO 1420VP.

3. Procedimiento Experimental

3.1 Preparación de muestras

Para lograr aproximadamente 500 g de una aleación de composición nominal Cu-3.8 %p.Ti-0.5 %p.Co, se realizó un balance másico en el que se determinó que son necesarios 472.5 g de Cu electrolítico (99.95 % de pureza), 25 g de Ti de alta pureza y 2.5 g de Co de alta pureza, para obtener la aleación deseada.

En el Departamento de Ciencia de los Materiales se contó con el Cu y el Co, el cual se pesó y etiquetó para ser enviado a fundir. Los pesos obtenidos fueron 472.68 g de Cu y 2.5 g de Co.

El Ti fue pesado e incorporado a la aleación en el proceso de fundición, el cual fue realizado en la CCHEN (Comisión Chilena de Energía Nuclear) en un horno de inducción, en atmósfera inerte (Ar).

Para la obtención de las probetas, el lingote se recoció a 1123 K durante 24 horas a fin de homogeneizarlo, luego se realizaron los tratamientos de laminado en frío, con recocidos intermedios de 1 h a 1173 K. Estos recocidos intermedios se hicieron necesarios pues el lingote presentó un pronunciado agrietamiento en su superficie, debido a la cantidad de dislocaciones que se generaron durante la deformación. El recocido provoca la recrystalización de la aleación y reduce la cantidad de tensiones internas del metal, con el fin de poder continuar con el trabajo en frío.

Se realizaron 3 procesos de recocido junto al laminado, donde la aleación presentó gran agrietamiento. El espesor inicial del lingote fue de 12 mm aproximadamente (Figura 3.1). Después de la primera etapa de laminado, el espesor fue de 9 mm; luego de la segunda etapa 6 mm. Finalmente, se efectuaron cortes con sierra manual para obtener las probetas de un espesor aproximado de 1.5 mm.

Después del análisis químico de la aleación se encontró que su composición fue Cu-3.8 %p.Ti-0.55 %p.Co.



Figura 3.1: Lingote obtenido.

Luego, se cortaron las probetas con la máquina de electro erosión. La herramienta de corte permite obtener discos de 6 mm de diámetro (probetas).

Con estos trabajos realizados, se procede a temprar las aleaciones, con el fin de obtener una estructura supersaturada a temperatura ambiente. Para ello, se calienta la aleación a 1173 K por 1 h en el horno Lindberg, y luego se extraen rápidamente. El enfriamiento rápido se realiza en agua a 280 K, aproximadamente.

De los discos obtenidos, algunos son utilizados en el equipo DSC para la obtención de termogramas y otros para realizar el envejecimiento.

3.2 Calorimetría

El análisis microcalorimétrico de las muestras se realizó en un analizador térmico Dupont 2000, para lo cual se prepararon y pesaron 4 muestras templadas.

Las trazas calorimétricas se obtuvieron a velocidades de calentamiento lineal Φ de 0.083, 0.167, 0.333 y 0.500 K/s, desde la temperatura ambiente hasta 873 K.

A objeto de aumentar la sensibilidad de las medidas, se utilizó como referencia un disco de cobre de alta pureza.

Para minimizar la oxidación de las muestras, se hizo pasar por el calorímetro un flujo de argón (10^{-4} m³/min).

3.3 Tratamientos de envejecimiento

Luego de identificar las principales transformaciones mediante las curvas calorimétricas, es posible determinar las temperaturas de envejecimiento donde se espera encontrar los resultados más interesantes para el estudio. Después de haber obtenidas las curvas calorimétricas, se determinó que las temperaturas relevantes para el estudio son: 523, 573, 623, 673, 723 y 773 K.

Como los tiempos de envejecimiento son parámetros que no se pueden determinar a priori. Entonces se deben realizar la cantidad de tratamientos térmicos necesarios para obtener una tendencia clara de las microdurezas de la aleación. En los tratamientos térmicos de menor temperatura se midieron microdurezas para envejecimientos de cada 0.5 h, pero para los tratamientos de mayor temperatura no hubo mayores cambios de un tiempo a otro, por esta razón se realizaron las medidas para envejecimientos de cada 1 h.

3.4 Medición de microdureza

Después del templado y una vez realizado el envejecimiento, se procedió con la medición de la microdureza Vickers de las probetas en el microdurómetro Struers. El microdurómetro se configuró para aplicar una carga de 1,9 N durante 10 s.

Antes de proceder con las indentaciones se pulió cada una de las probetas con lija 400, con el fin de eliminar suciedad, residuos u óxidos superficiales que pudieran alterar los resultados. Este pulido se hizo bajo enfriamiento con agua, para evitar excesos de temperatura que pudieran provocar cambios en la microestructura y modificar el tratamiento térmico a analizar.

Se tomaron 15 mediciones por cada cara de la probeta. Se debió tener criterio para eliminar los errores en la medición, como por ejemplo: los de excesivas diferencias de microdureza, o bien de indentaciones amorfas. De este modo, se tomaron los registros de microdureza y fue posible calcular así el promedio, la desviación estándar y el intervalo de confianza de ellas. Esto permitió tener un registro lo más fiable posible de la microdureza de la aleación.

Las temperaturas de envejecimiento fueron 523, 573, 623, 673, 723 y 773 K durante diferentes tiempos. Estos tiempos fueron variables de una temperatura a otra, de modo que sean observables cambios sustanciales.

3.5 Metalografías

Una de las etapas en el estudio de las aleaciones corresponde a la toma de metalografías de las probetas estudiadas. Para este fin, se tomaron probetas templadas y con máxima dureza luego del envejecimiento, las cuales fueron embutidas en resina epóxica.

El proceso de pulido se hizo con lija rotatoria. La primera que se utilizó fue una lija 300, luego una lija 500, para finalmente haber pulido con lija 1000. El pulido a espejo se hizo mediante un disco rotatorio suave y utilizando una solución acuosa con alúmina de 50 nm.

El ataque químico se realizó con una solución de alcohol (25-50 ml), ácido clorhídrico (15-30 ml) y cloruro férrico (1 g). La detención del ataque se realizó mediante dilución de la solución atacante con alcohol.

3.6 Microscopía electrónica de barrido y Microanálisis EDS

El análisis en el microscopio electrónico de barrido y Microanálisis EDS se realizó sobre las probetas en las cuales se obtuvo el máximo esfuerzo en el tratamiento de envejecimiento. Las condiciones del equipo fueron 15000 Volts y un vacío de $5e^{-6}$ mbar.

4. Resultados Experimentales

4.1 Calorimetría Diferencial de Barrido

En la Figura 4.1 se muestran las trazas calorimétricas típicas para la aleación Cu-3,8%p.Ti-0,5%p.Co (templada desde 1173 K) en forma de capacidad calórica diferencial versus temperatura, a diferentes velocidades de calentamiento lineal (detalladas en dicha figura).

Se observan cinco máximos correspondientes a consiguientes etapas de transformación, los cuales fueron numerados secuencialmente, como 1, 2, 3, 4 y 5 según temperaturas crecientes.

Las etapas 2, 3 y 5 corresponden a fenómenos exotérmicos, lo que sugiere formación de precipitados [10,11,18]. Por otro lado, las etapas 1 y 4 son endotérmicas, lo que sugiere disolución de precipitados [10,11,18].

La etapa 4 no es muy pronunciada, mientras que las demás etapas son más definidas. Las etapas 2 y 3 están superpuestas, lo que hace que no se pueda calcular la entalpía de formación en forma directa. Para resolver esta dificultad, se deberá realizar un procedimiento de deconvolución para separar las áreas encerradas por las curvas y así realizar dicho cálculo.

La deconvolución es la operación matemática que permite separar dos curvas que se encuentran traslapadas en dos curvas independientes que originan el traslape. Las condiciones de borde que satisfacen la deconvolución son: igualar la suma de las áreas encerradas por las curvas independientes con el área de las curvas traslapadas, mantener fijo el valor de las temperaturas características (de inicio, final y peak de la transformación) y considerar que entre los puntos de inflexión centrales de las curvas traslapadas está el punto de intersección de las curvas.

En la figura 4.2 se muestra una comparación de las curvas calorimétricas de las aleaciones Cu-3,8 %p.Ti-0,5 %p.Co, Cu-3 %p.Ti [11] y Cu-5 %p.Ti [11], para una velocidad de calentamiento de 0,167 K/s. En esta figura es posible observar que la influencia de Co es más factible analizarla sólo con la curva de la aleación Cu- 3 %wt. Ti, debido a que las transformaciones que se producen en las aleaciones Cu-3,8 %p.Ti-0,5 %p.Co y Cu-3 %p.Ti aparecen en rangos similares de temperatura y de calor específico.

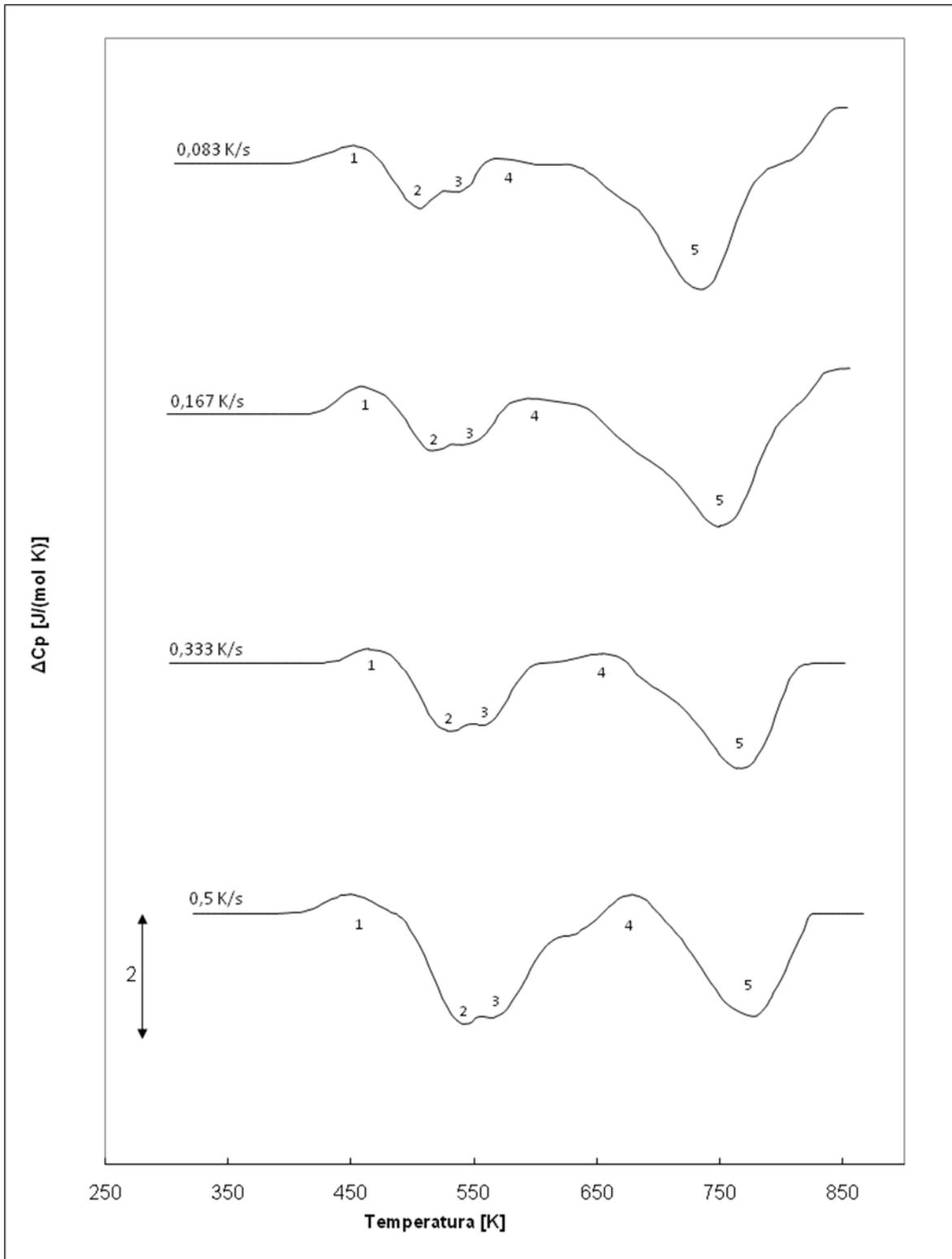


Figura 4.1: Curvas calorimétricas para la aleación Cu-3,8 %p.Ti-0,5 %p.Co, a las velocidades de calentamiento lineal que se indican.

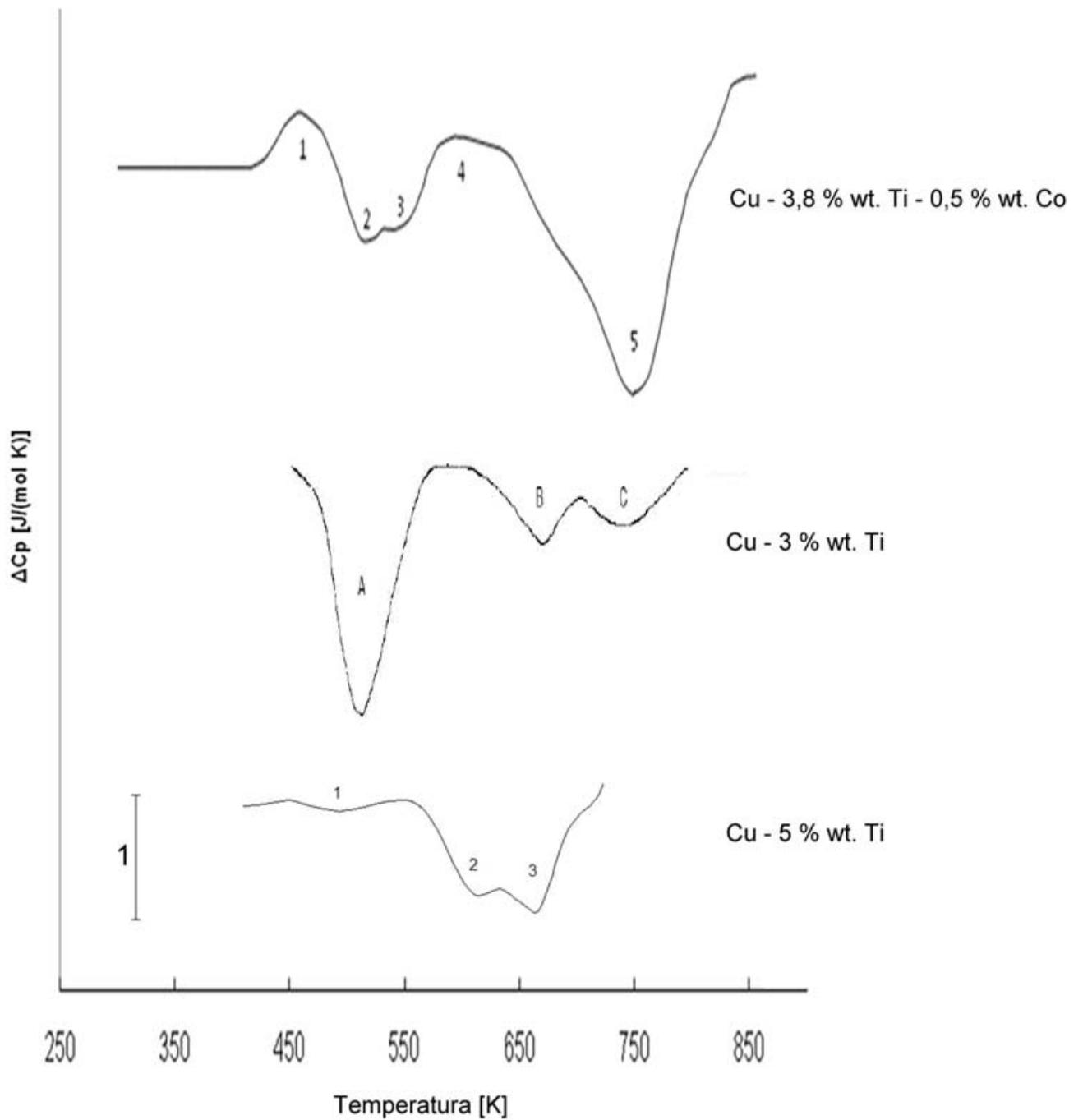


Figura 4.2: Comparación de Curvas calorimétricas para la aleación Cu-3,8 %p.Ti-0,5 %p.Co, Cu-3 %p.Ti [11] y Cu-5 %p.Ti [11] para una velocidad de calentamiento de 0,167 K/s.

4.2 Diferenciación de las etapas

Este proceso tiene como finalidad deconvolucionar las curvas. Al eliminar el traslape de las etapas 2 y 3 de dichas curvas, se obtienen las temperaturas de inicio T_0 o final T_f de las transformaciones, para las diferentes velocidades de calentamiento. La temperatura de los peaks T_p aparecen de forma directa. De este modo, los resultados se muestran en la Tabla 4.1.

Tabla 4.1: Valores de Temperaturas de inicio (T_0), de peak (T_p) y final (T_f) de cada etapa para la aleación Cu-3,8 %p.Ti-0,5 %p.Co para las diferentes velocidades de calentamiento.

K/s	Etapa 1 [K]			Etapa 2 [K]			Etapa 3 [K]			Etapa 4 [K]			Etapa 5 [K]		
	T_{01}	T_{p1}	T_{f1}	T_{02}	T_{p2}	T_{f2}	T_{03}	T_{p3}	T_{f3}	T_{04}	T_{p4}	T_{f4}	T_{05}	T_{p5}	T_{f5}
0,083	407,0	454,1	474,9	474,9	505,1	529,0	519,0	537,2	557,9	557,9	571,1	597,5	597,5	733,4	795,6
0,167	419,7	461,1	491,2	491,2	513,8	534,0	524,0	544,0	572,1	572,1	598,4	649,2	649,2	750,7	803,4
0,333	393,4	464,8	489,3	489,3	528,8	548,0	542,0	555,1	604,0	604,0	654,8	675,5	675,5	766,4	818,5
0,500	402,8	449,8	487,4	487,4	542,0	561,0	549,0	564,5	652,9	652,9	677,4	701,8	701,8	780,8	826,0

4.3 Entalpías de formación

Las entalpías de formación fueron obtenidas directamente de las curvas ΔC_p versus T como el área encerrada entre las curvas en cada etapa y la línea base. Los resultados se muestran en la Tabla 4.2. Los valores negativos corresponden a las etapas exotérmicas y los valores positivos a las etapas endotérmicas.

Tabla 4.2: Entalpías de reacción obtenidas para la aleación Cu-3,8 %p.Ti-0,5 %p.Co para las diferentes velocidades de calentamiento.

ϕ	ΔH [J/mol]				
[K/s]	Etapa 1	Etapa 2	Etapa 3	Etapa 4	Etapa 5
0,083	12,21	-23,14	-11,31	2,20	-151,36
0,167	18,15	-16,97	-15,57	13,27	-144,74
0,333	8,34	-40,23	-33,30	6,19	-122,78
0,500	13,71	-72,36	-82,15	8,85	-116,43

4.4 Energías de activación

Para el cálculo de las energías de activación de las diferentes reacciones, se aplica el método de Kissinger modificado. Para esto, es importante considerar la temperatura peak T_p de cada etapa y la velocidad de calentamiento Φ . Los ajustes de Kissinger modificado para las etapas 1, 2, 3 y 5, se muestran en las figuras 4.3, 4.4, 4.5 y 4.6 respectivamente.

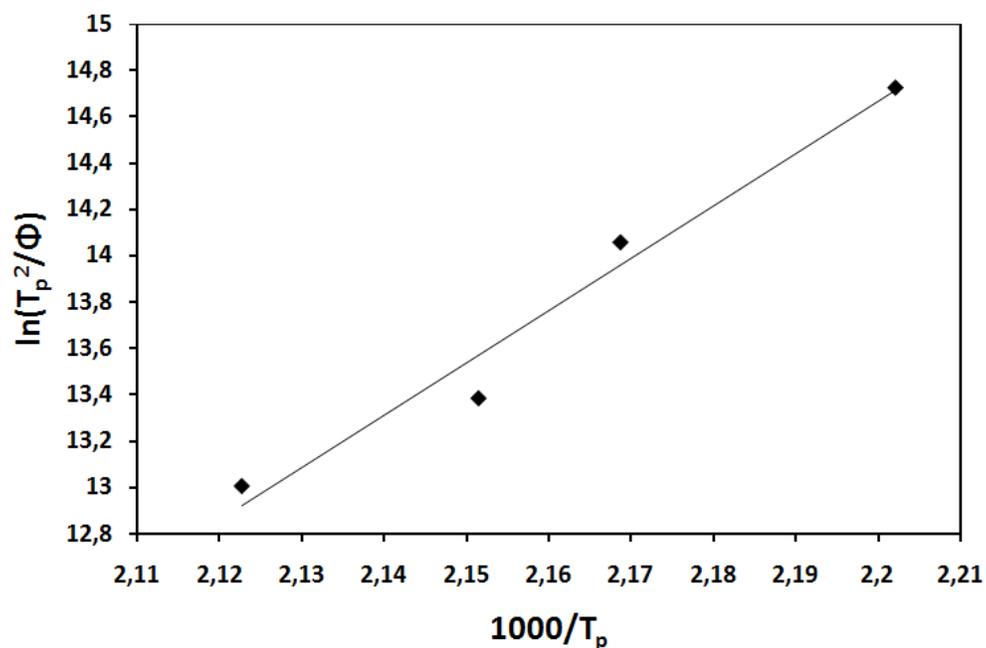


Figura 4.3: Ajuste de Kissinger modificado para la Etapa 1.

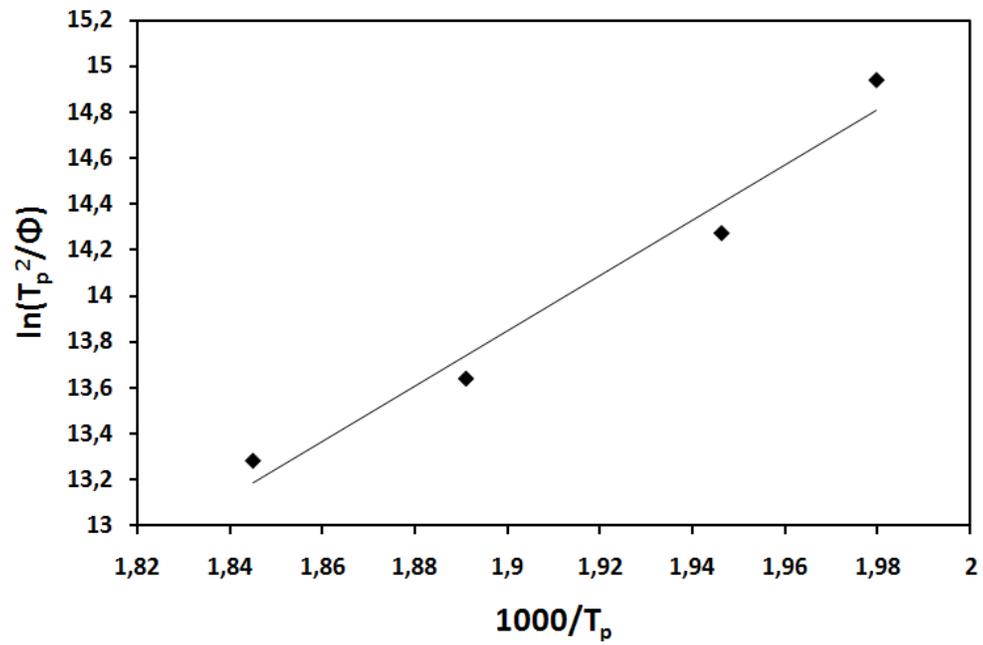


Figura 4.4: Ajuste de Kissinger modificado para la Etapa 2.

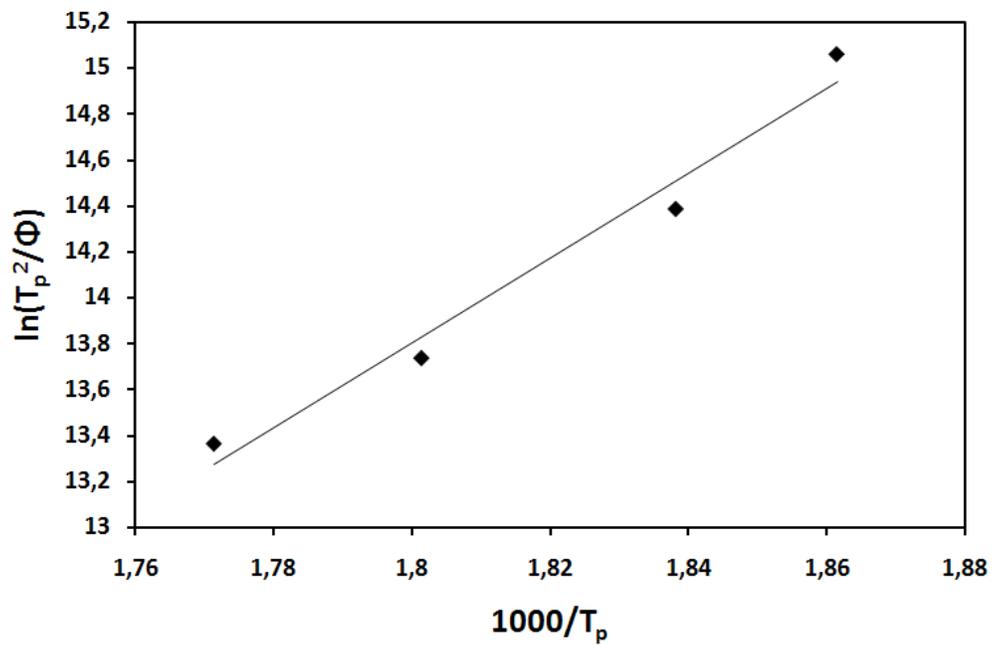


Figura 4.5: Ajuste de Kissinger modificado para la Etapa 3.

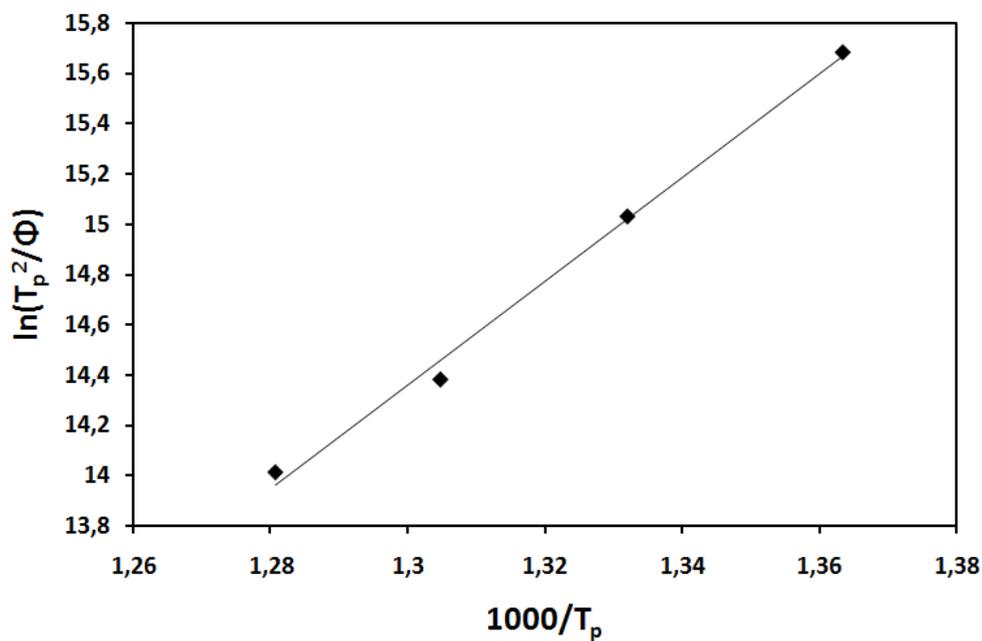


Figura 4.6: Ajuste de Kissinger modificado para la Etapa 5.

Las energías de activación y el factor pre-exponencial fueron evaluadas a partir de la ecuación 2.17 y las figuras 4.3 a 4.6, cuyos valores se muestran en la tabla 4.3

Tabla 4.3: Energías de activación y factor pre-exponencial para las diferentes etapas de transformación para la aleación Cu-3,8 %p.Ti-0,5 %p.Co.

	E_a [kJ/mol]	k_0 [1/s]
Etapa 1	187,2	$3,17 \times 10^{19}$
Etapa 2	100,0	$9,72 \times 10^7$
Etapa 3	154,0	$5,72 \times 10^{12}$
Etapa 5	171,3	$5,08 \times 10^9$

4.5 Cinética

El análisis cinético de la precipitación se hace mediante el formalismo de Mehl-Johnson-Avrami, ayudado por con la deconvolución de las trazas calorimétricas.

Las etapas son estudiadas por separado, para obtener el índice de reacción n y el factor pre-exponencial k_0 de acuerdo a lo señalado en la ecuación 2.10. Este modelo sólo sirve para el estudio de las reacciones exotérmicas, por lo tanto el análisis se realiza sólo para las etapas 2, 3 y 5 para todas las velocidades de calentamiento. En las figuras 4.7 a 4.18 se muestran representadas las determinaciones de los parámetros cinéticos n y k_0 para cada etapa y velocidad de calentamiento lineal.

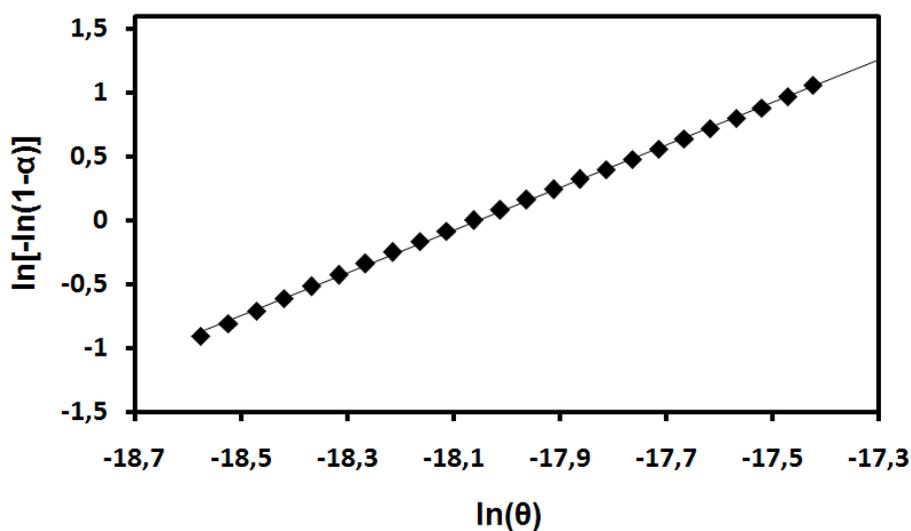


Figura 4.7: Ajuste de Mehl-Johnson-Avrami para la etapa 2 y $\Phi=0,083$ K/s.

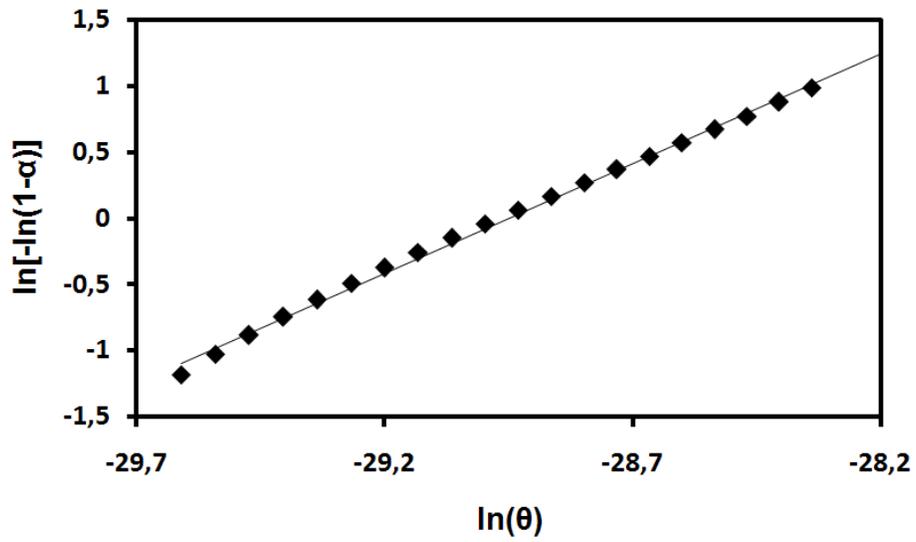


Figura 4.8: Ajuste de Mehl-Johnson-Avrami para la etapa 3 y $\Phi=0,083$ K/s

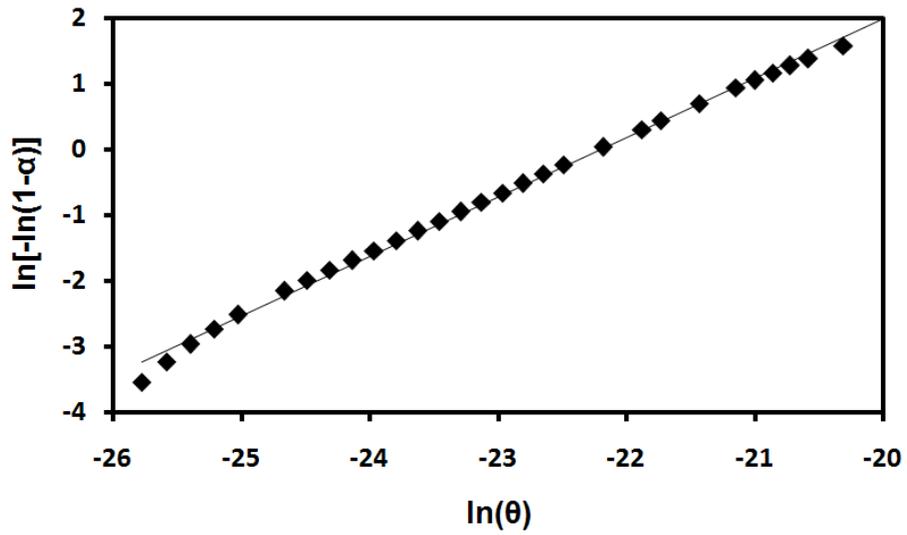


Figura 4.9: Ajuste de Mehl-Johnson-Avrami para la etapa 5 y $\Phi=0,083$ K/s

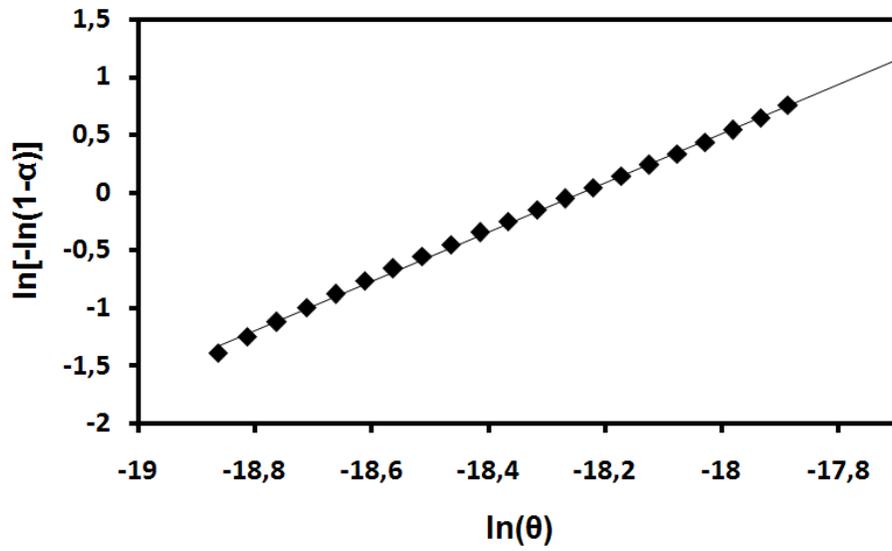


Figura 4.10: Ajuste de Mehl-Johnson-Avrami para la etapa 2 y $\Phi=0,167$ K/s.

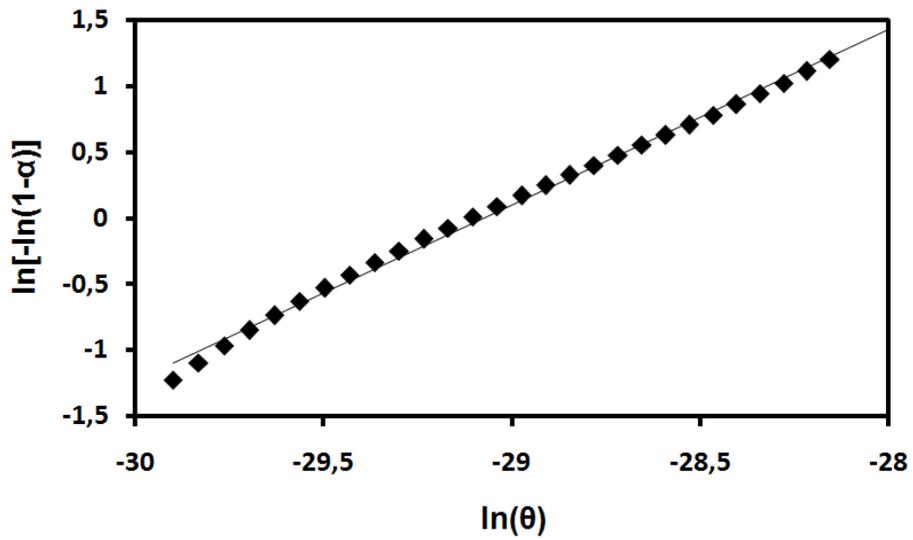


Figura 4.11: Ajuste de Mehl-Johnson-Avrami para la etapa 3 y $\Phi=0,167$ K/s.

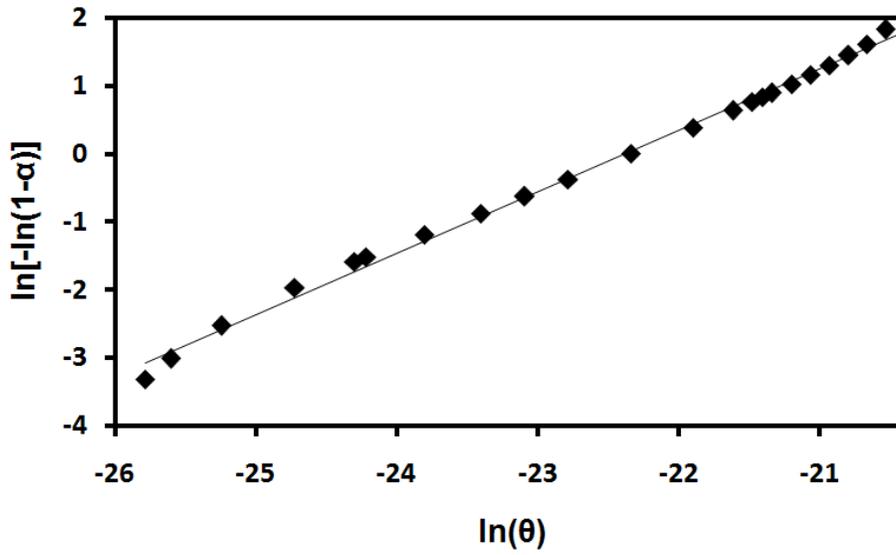


Figura 4.12: Ajuste de Mehl-Johnson-Avrami para la etapa 5 y $\Phi=0,167$ K/s.

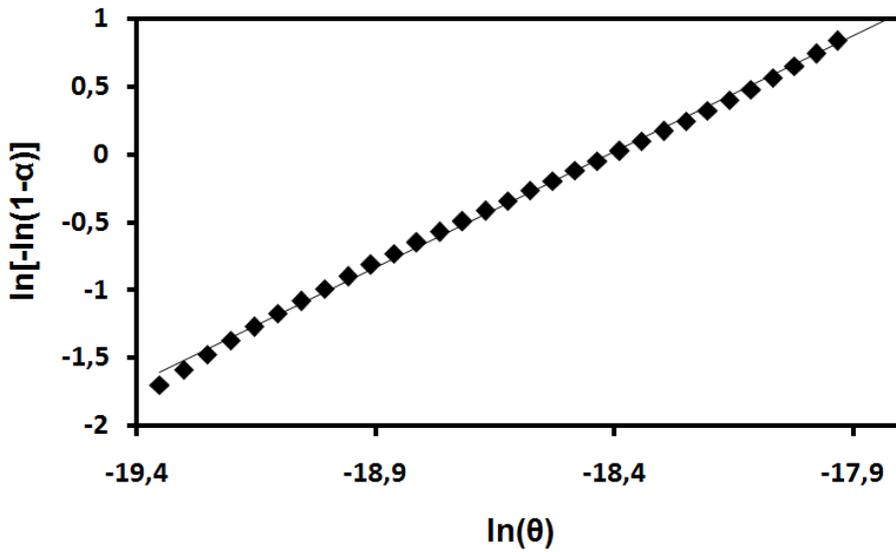


Figura 4.13: Ajuste de Mehl-Johnson-Avrami para la etapa 2 y $\Phi=0,333$ K/s.

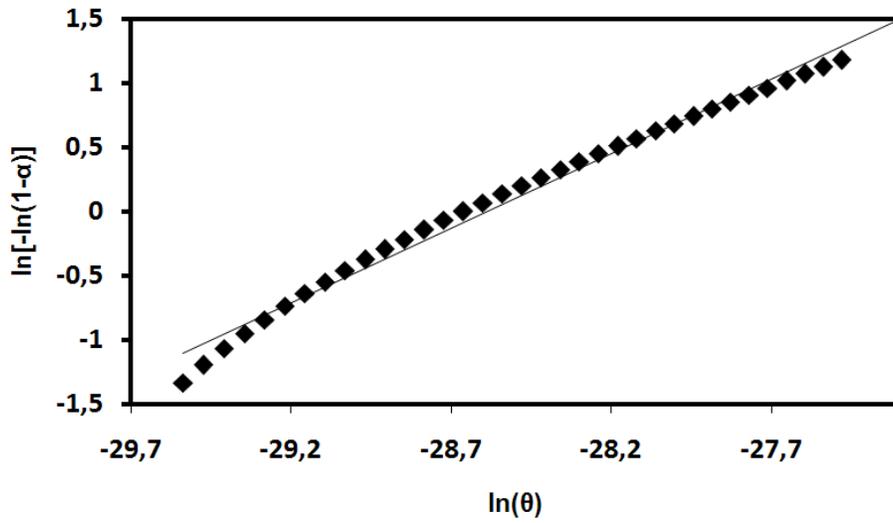


Figura 4.14: Ajuste de Mehl-Johnson-Avrami para la etapa 3 y $\Phi=0,333$ K/s.

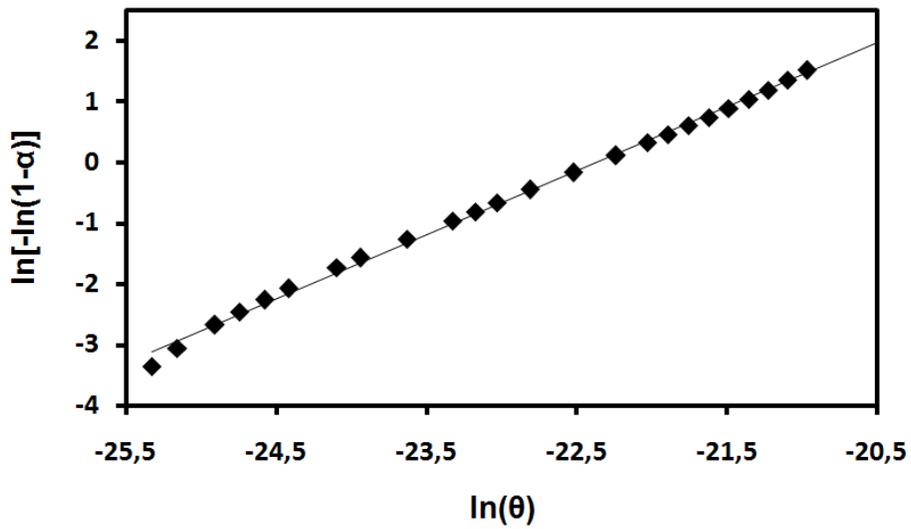


Figura 4.15: Ajuste de Mehl-Johnson-Avrami para la etapa 5 y $\Phi=0,333$ K/s.

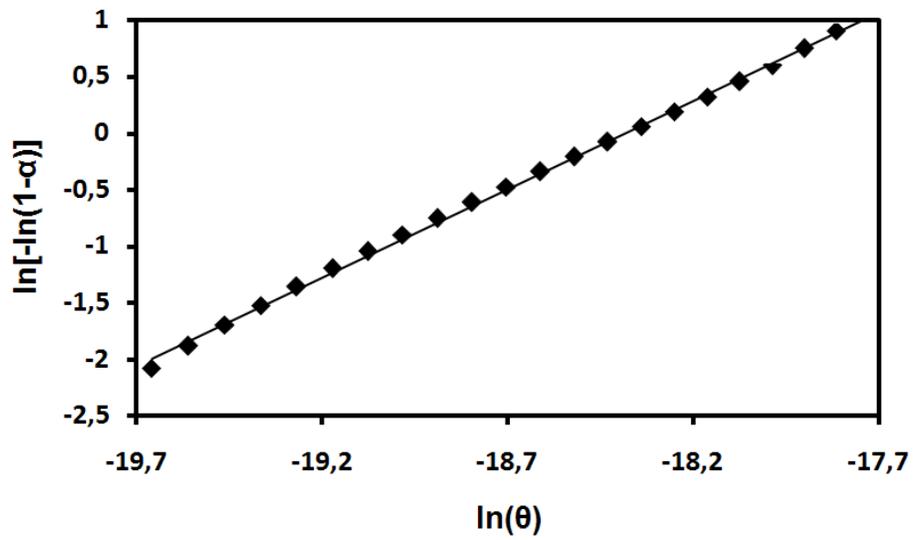


Figura 4.16: Ajuste de Mehl-Johnson-Avrami para la etapa 2 y $\Phi=0,500$ K/s.

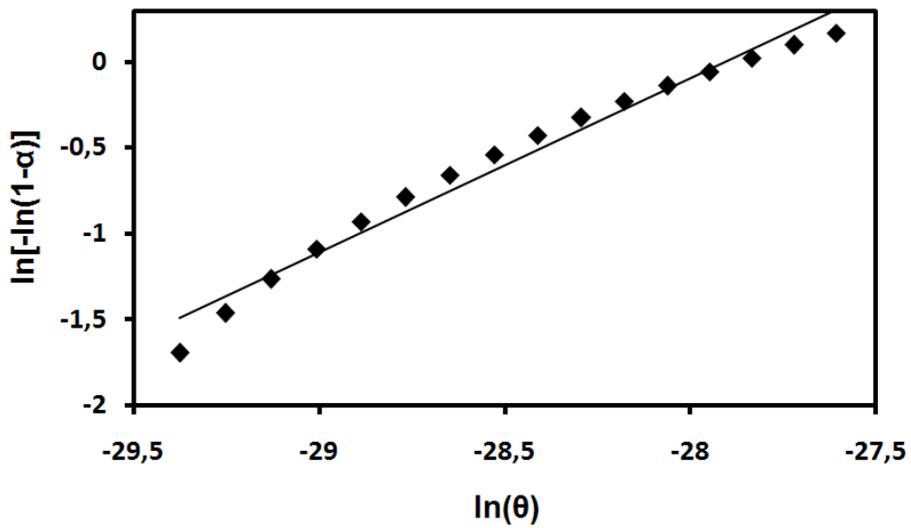


Figura 4.17: Ajuste de Mehl-Johnson-Avrami para la etapa 3 y $\Phi=0,500$ K/s.

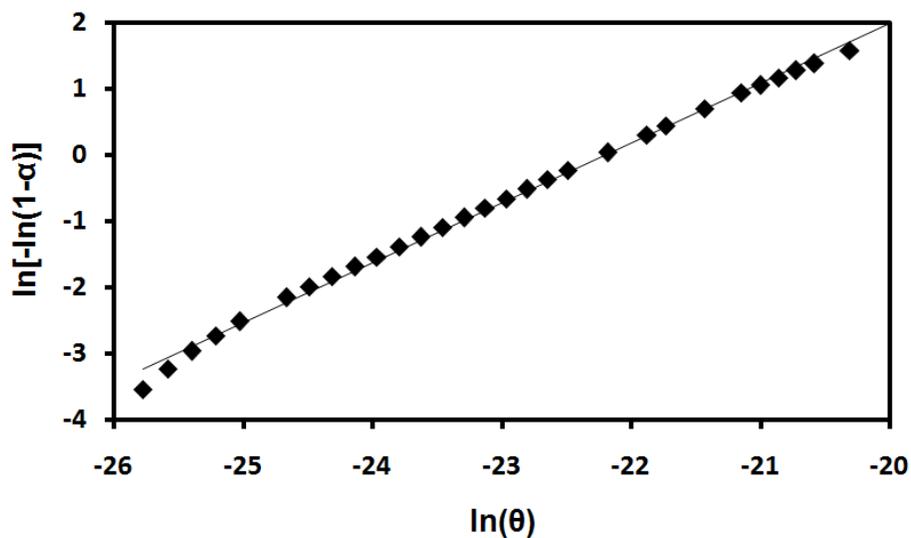


Figura 4.18: Ajuste de Mehl-Johnson-Avrami para la etapa 5 y $\Phi=0,500$ K/s.

Las expresiones de las regresiones lineales de las figuras 4.7 a 4.18, se muestran en la tabla 4.4.

Tabla 4.4: Regresiones lineales necesarias para encontrar los parámetros cinéticos por el formalismo de Mehl-Johnson-Avrami.

Φ [K/s]	Etapa 2	Etapa 3	Etapa 5
0,083	$y = 1,67x + 30,09$; $R^2 = 0,999$	$y = 1,66x + 47,97$; $R^2 = 0,997$	$y = 0,91x + 20,10$; $R^2 = 0,996$
0,167	$y = 2,13x + 38,83$; $R^2 = 0,998$	$y = 1,33x + 38,64$; $R^2 = 0,996$	$y = 0,90x + 20,23$; $R^2 = 0,996$
0,333	$y = 1,73x + 31,41$; $R^2 = 0,998$	$y = 1,16x + 33,26$; $R^2 = 0,987$	$y = 1,05x + 23,57$; $R^2 = 0,997$
0,500	$y = 1,56x + 28,69$; $R^2 = 0,998$	$y = 1,01x + 28,30$; $R^2 = 0,975$	$y = 1,19x + 26,62$; $R^2 = 0,993$

Los valores de los parámetros cinéticos obtenidos de las figuras 4.7 a 4.18, se muestran en la tabla 4.5.

Tabla 4.5: Índices de reacción n y factores preexponenciales k_0 de la aleación Cu-3.8 %p. Ti-0.5 % p. Co obtenidas por el formalismo de Mehl-Johnson-Avrami.

Φ	n			k_0 [1/s]		
[K/s]	Etapas 2	Etapas 3	Etapas 5	Etapas 2	Etapas 3	Etapas 5
0,083	1,67	1,66	0,91	$6,91 \times 10^7$	$3,74 \times 10^{12}$	$4,42 \times 10^9$
0,167	2,13	1,33	0,90	$8,34 \times 10^7$	$4,24 \times 10^{12}$	$5,36 \times 10^9$
0,333	1,71	1,16	1,05	$9,91 \times 10^7$	$2,63 \times 10^{12}$	$5,26 \times 10^9$
0,500	1,56	1,01	1,19	$9,71 \times 10^7$	$1,32 \times 10^{12}$	$5,00 \times 10^9$
Promedio	1,77	1,29	1,01	$8,71 \times 10^7$	$2,98 \times 10^{12}$	$5,01 \times 10^9$

4.6 Microdurezas

En la figura 4.19 se muestran las microdurezas obtenidas para diferentes temperaturas y tiempos de envejecimiento de la aleación Cu-3.8 %p. Ti-0.5 % p. Co, en el rango de temperaturas de las etapas 2 y 3 de las trazas calorimétricas, las cuales corresponden a reacciones exotérmicas que indican una formación de precipitados. El rango de temperaturas de las etapas 2 y 3 está comprendido entre 523 y 623 K aproximadamente.

En los anexos 1, 2 y 3 se muestran todos los valores de microdurezas obtenidos para las temperaturas de envejecimiento: 523, 573 y 623. En estos anexos además se encuentran los resultados de análisis estadísticos para cada temperatura, los cuales arrojan como resultado que para un nivel de confianza de un 95%, los errores estadísticos son inferiores a un $\pm 2,3\%$ de la microdureza promedio.

Los parámetros estadísticos fueron calculados utilizando las ecuaciones del capítulo 2.2.6.

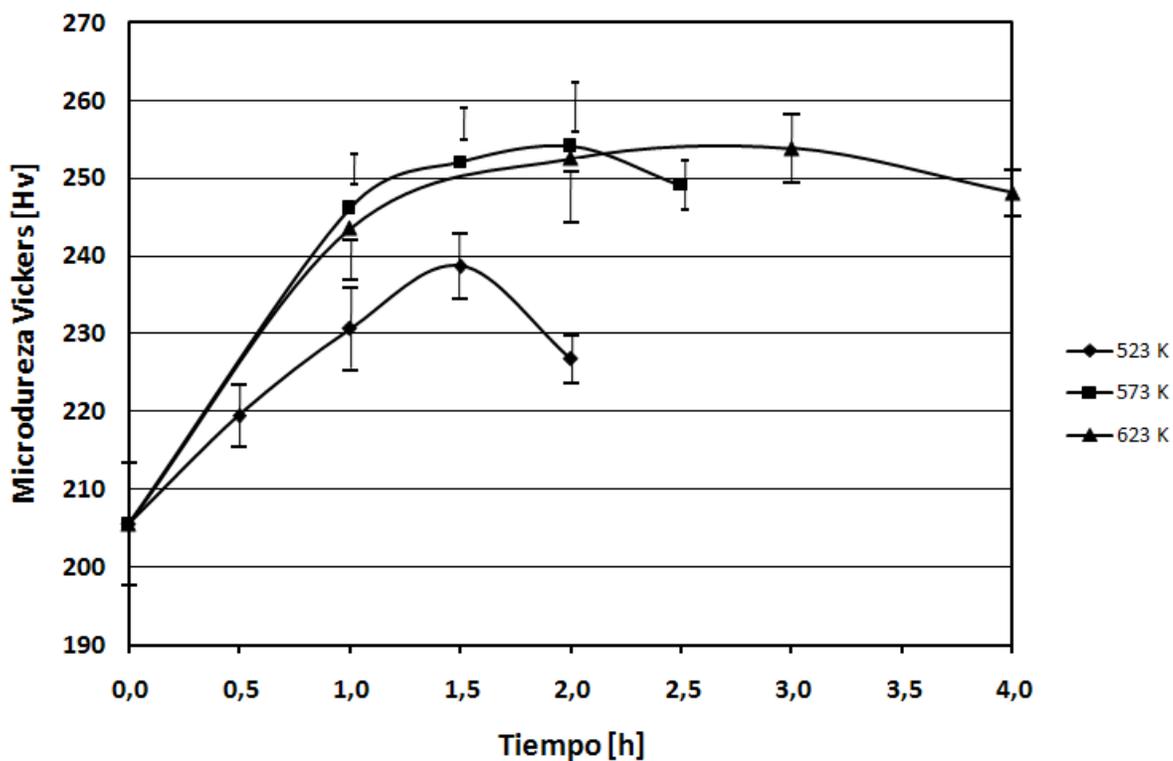


Figura 4.19: Microdurezas Vickers de la aleación Cu-3.8 %p. Ti-0.5 % p. Co para las etapas 2 y 3 de las trazas calorimétricas.

La figura 4.20 muestra las microdurezas obtenidas para diferentes temperaturas y tiempos de envejecimiento de la aleación Cu-3.8 %p. Ti-0.5 % p. Co, en el rango de temperaturas de la etapa 5 de las trazas calorimétricas, el cual está comprendido entre 673 y 773 K aproximadamente. Esta etapa corresponde a una reacción exotérmica de alta entalpia de formación de precipitados.

En los anexos 4, 5 y 6 se muestran todos los valores de microdurezas obtenidos para las temperaturas de envejecimiento: 673, 723 y 773. En estos anexos además se encuentran los resultados de los análisis estadísticos para cada temperatura, los cuales arrojan como resultado que para un nivel de confianza de un 95%, los errores estadísticos son inferiores a un $\pm 2,3\%$ de la microdureza promedio.

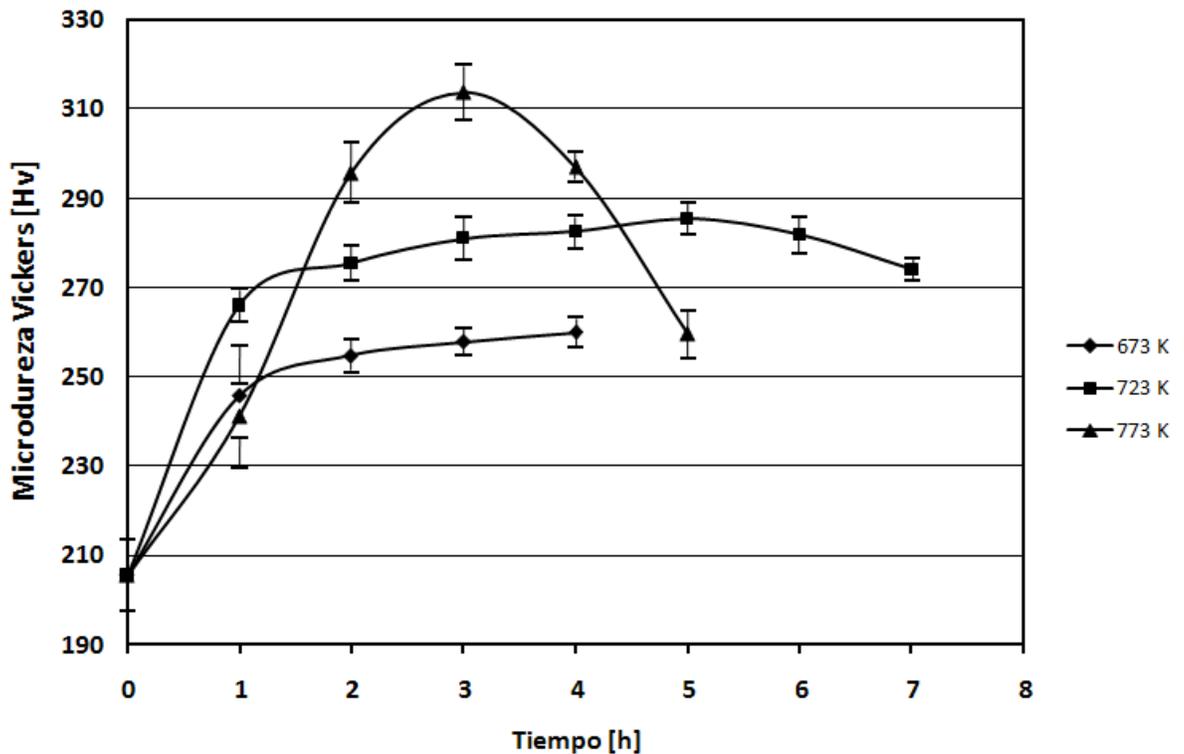


Figura 4.20: Microdurezas Vickers de la aleación Cu-3.8 %p. Ti-0.5 % p. Co para la etapa 5 de las trazas calorimétricas.

4.7 Metalografías

La figura 4.21 corresponde a una probeta que fue sometida a un tratamiento de solubilización durante 1 hr a 1173 K, y luego templada. Se observan granos dispersos, poco uniformes y en diferentes direcciones, lo que da cuenta de un desequilibrio en la microestructura.

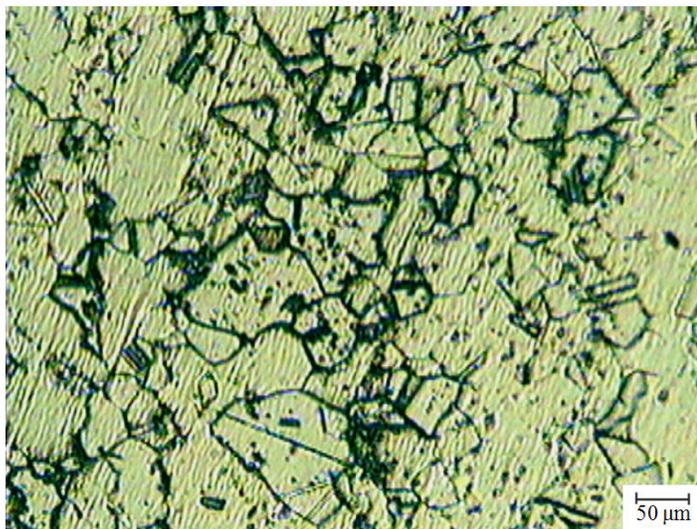


Figura 4.21: Metalografía de probeta templada desde 1173 K (1 [h] dentro del horno).

En la figura 4.22 (probeta envejecida a 573 K y 2 [h]) se observa un tamaño de grano promedio de 60 μm . Este es el caso donde se presenta el peak de dureza de la etapa 2 y 3. No se observa la presencia de precipitados, ya que éstos poseen un tamaño bastante inferior [1-6] (menor a 0,6 nm) al que permite el aumento del microscopio óptico utilizado.

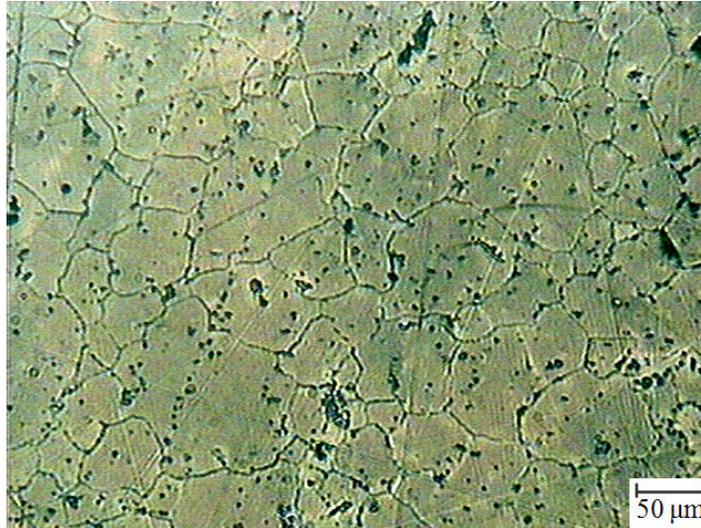


Figura 4.22: Metalografía de probeta envejecida a 573 K durante 2 [h].

En la Figura 4.23 (probeta envejecida a 773 K y 3 [h]) se observa una microestructura similar a la figura 4.22. Por lo que el aumento de microdureza Vickers se atribuye a los precipitados formados en esta temperatura, pero que no son observables mediante esta técnica.

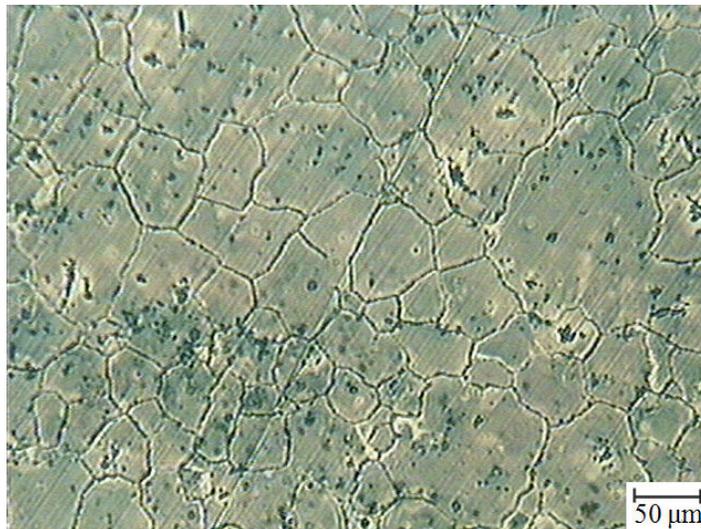


Figura 4.23: Metalografía de probeta envejecida a 773 K durante 3 [h].

Los puntos oscuros observados en las metalografías 4.21, 4.22 y 4.23 corresponderían a pequeñas acumulaciones puntuales de Ti y Co. Estas partículas en ningún caso corresponden a los precipitados finos de interés (Cu_4Ti y/o Cu_3Ti), ya que éstos no se verían por esta técnica.

4.8 Microscopía electrónica de barrido y microanálisis EDS

La figura 4.24 muestra el borde de grano de la probeta envejecida a 573 K durante 2 [h]. En el anexo 7 se muestra un microanálisis EDS de este borde de grano. A través de las imágenes de electrones secundarios que aparecen en el anexo 7, es posible observar que el borde de grano y la mancha oscura junto a ésta, se encuentran ricas en Ti y Co. Esto induce a pensar que en estos puntos se ubican las mayores concentraciones de precipitados de Ti con Cu y de Ti con Co.

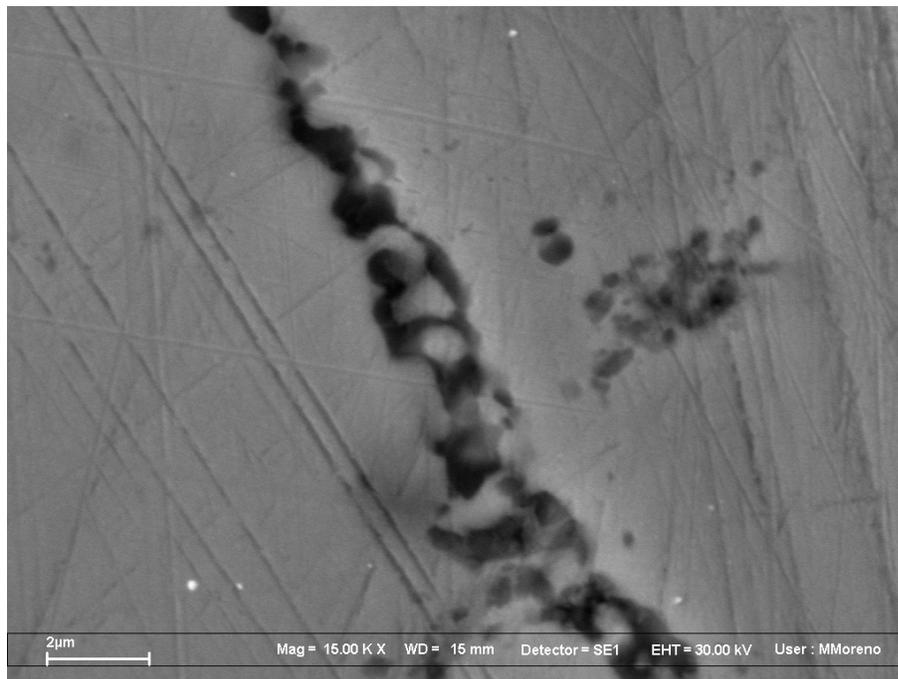


Figura 4.24: Microscopía electrónica de barrido en borde de grano en probeta envejecida a 573 K durante 2 [h].

En el anexo 8 se muestra el microanálisis EDS en el centro de grano para la probeta envejecida a 573 K durante 2 [h]. En las imágenes de electrones secundarios se observa una distribución uniforme de Cu, Ti y Co.

En la figura 4.25 y el anexo 9 se observan los puntos negros que aparecen en las metalografías encontradas mediante microscopía óptica. En las imágenes de electrones secundarios se observa que existen acumulaciones de Ti y Co en estos puntos.

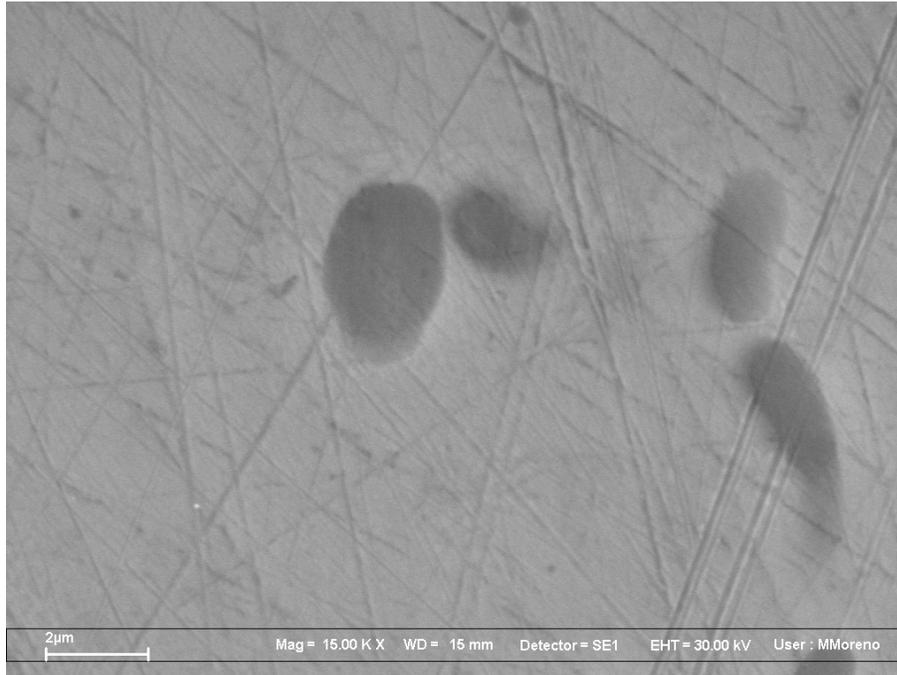


Figura 4.25: Microscopía electrónica de barrido en probeta envejecida a 773 K durante 3 [h].

En los anexos 7, 8 y 9 aparecen análisis químicos en los que se muestran los porcentajes de Cu, Ti y Co. Estos porcentajes son coincidentes con el análisis químico realizado al inicio de este estudio, por lo tanto, se puede decir que la aleación no sufre grandes alteraciones de la homogeneidad en los diferentes tratamientos térmicos realizados.

Al igual que en las metalografías encontradas por microscopía óptica, en el microscopio electrónico de barrido no es posible observar los precipitados de interés (Cu_4Ti y Cu_3Ti), ya que éstos poseen un tamaño bastante inferior [1-6] (menor a 0,6 nm) al observable por esta técnica.

5. Discusión

Las curvas calorimétricas de la aleación Cu-3.8 %wt. Ti-0.5 %wt. Co muestran 5 etapas que definen transformaciones internas. A modo de resumen, en la Tabla 5.1 se muestran las energías de activación y los parámetros cinéticos asociados a las etapas calorimétricas 2, 3 y 5, correspondientes a reacciones exotérmicas, que son aquellas donde pudo producirse precipitación de Cu₃Ti o Cu₄Ti principalmente.

Las trazas calorimétricas muestran además, que las etapas 1 y 4 corresponden a reacciones endotérmicas, las cuales podrían corresponder a transformaciones asociadas a una disolución de precipitados.

Tabla 5.1: Resumen de resultados obtenidos mediante Kissinger modificado y Mehl-Johnson-Avrami para la aleación Cu-3,8%p.Ti-0,5%p.Co.

Etapa	E_a [kJ/mol]	k_0 [1/s] (Kissinger)	k_0 [1/s] (MJA)	n
2	100,0	$9,72 \times 10^7$	$8,71 \times 10^7$	1,77
3	154,0	$5,72 \times 10^{12}$	$2,98 \times 10^{12}$	1,29
5	171,3	$5,08 \times 10^9$	$5,01 \times 10^9$	1,01

Las energías de activación medidas, resultaron ser mucho menores que aquellas correspondientes a la difusión del Ti en Cu (196 kJ/mol[12]) y a la difusión del Co en Cu (226 kJ/mol[12]), hecho que puede atribuirse a la fuerte concentración de vacancias introducidas en el temple[7,10].

En el caso de la etapa 1, la transformación probablemente se debe a una disolución de precipitados formados durante el temple [1,5,6,7], debido a que éste proceso no fue lo suficientemente rápido para evitar la formación de este precipitado. En esta etapa, se observa una energía de activación de 187 kJ/mol, por lo que se podría decir que en esta etapa se produce mayormente una difusión de Ti en Cu.

En la etapa 2 la energía de activación corresponde a 100 kJ/mol (aproximadamente la mitad de la energía de activación de difusión de Ti en Cu), resultado que es coincidente con lo encontrado por Soffa [1], donde indica que la cinética de crecimiento de la fase celular o discontinua está controlada por una energía de activación de 83,7 kJ/mol. Además se podría inferir que en la etapa 2 la

transformación está caracterizada por la difusión de Ti en Cu y en la etapa 3 comienza a influir el Co en la difusión, ya que se presenta un gran aumento de la energía de activación de la aleación. En la etapa 5 es posible inferir que existe una importante difusión de Co en el Cu.

La etapa 4 está asociada a una disolución de los precipitados formados durante las etapas 2 y 3. En la tabla 4.2 se muestra que las entalpías de la etapa 4, corresponden aproximadamente al 10% de la suma de las entalpías de formación de las etapas 2 y 3, por lo tanto, la etapa 4 podría considerarse que está dentro del error experimental y de este modo, no ser relevante en este estudio.

Los factores preexponenciales k_0 obtenidos por los métodos de Kissinger modificado y Mehl-Johnson-Avrami corresponden a parámetros experimentales, y debido a que sus órdenes de magnitud son similares se ratifica que los cálculos realizados por cada método están correctos.

Se observa que el valor de n de la etapa 2 es 1,77, valor que se considerará que representa a un valor $n=1,5$ el cual es indicativo de un proceso de nucleación de precipitados a partir de núcleos preexistentes [22], lo cual es justificable debido a la formación de precipitados que puede ocurrir durante el temple [1,5,6,7]. El valor de n para la etapa 3 es 1,29, valor cercano a 1,5 lo cual también es indicativo de un proceso de nucleación de precipitados a partir de núcleos preexistentes [22].

Se observa que al pasar de la etapa 2 a la etapa 3, existe una disminución del valor n , acercándose éste a 1. El valor $n=1$ es indicativo de un proceso de nucleación y crecimiento a partir de una solución sólida, por lo tanto, en la medida que se avanza en etapas, se comienzan a formar nuevos precipitados.

En la etapa 5, se observa que el valor de n es 1,01 muy cercano a 1, proceso de nucleación y crecimiento a partir de una solución sólida.

D. Rodriguez [11] en la etapa C de las trazas calorimétricas de la aleación binaria Cu-3%p.Ti (figura 4.2) obtiene un valor $n=1,8$ el cual es cercano a 2, lo cual es indicativo de un proceso de una precipitación en bordes de grano, la cual estaría asociada a la precipitación celular de la fase estable Cu_3Ti [10-12]. Por lo tanto, al comparar con la aleación binaria Cu-Ti, se observa que en la etapa 5 de la aleación ternaria Cu-Ti-Co, no se estaría formando el precipitado Cu_3Ti .

Nagarjuna [13] observó mediante TEM que en el sobrevejecimiento de una aleación Cu-4,5%p.Ti-0,5%p.Co (envejecimientos a 673, 723 y 773 K), no existe la presencia del precipitado Cu₃Ti, sino que sólo Cu₄Ti, el cual es el de mayor dureza según varios estudios [1,5,6]. Esto último se ve ratificado, debido a que en los resultados de microdureza realizados en el presente estudio (figuras 4.19 y 4.20), se observó que las mayores microdurezas se encuentran después de realizar tratamientos de envejecimientos a temperaturas ubicadas en la etapa 5.

Por lo tanto, los resultados de calorimetría diferencial de barrido y microdurezas Vickers, complementan el estudio realizado por Nagarjuna [13], el cual concluye que el Co inhibe la formación del precipitado Cu₃Ti en el sobrevejecimiento y que sólo se forma el precipitado de mayor dureza Cu₄Ti.

Si se compara los resultados de microdurezas de las etapas 2 y 3 de la aleación ternaria Cu-3,8 %p.Ti-0,5 %p.Co (figura 4.19), con las microdurezas de la aleación binaria Cu-5%p.Ti (figura 5.1), se puede observar que los valores obtenidos son bastante similares, esto complementa lo dicho anteriormente respecto a que en las etapas 2 y 3 la influencia del Co no es apreciable.

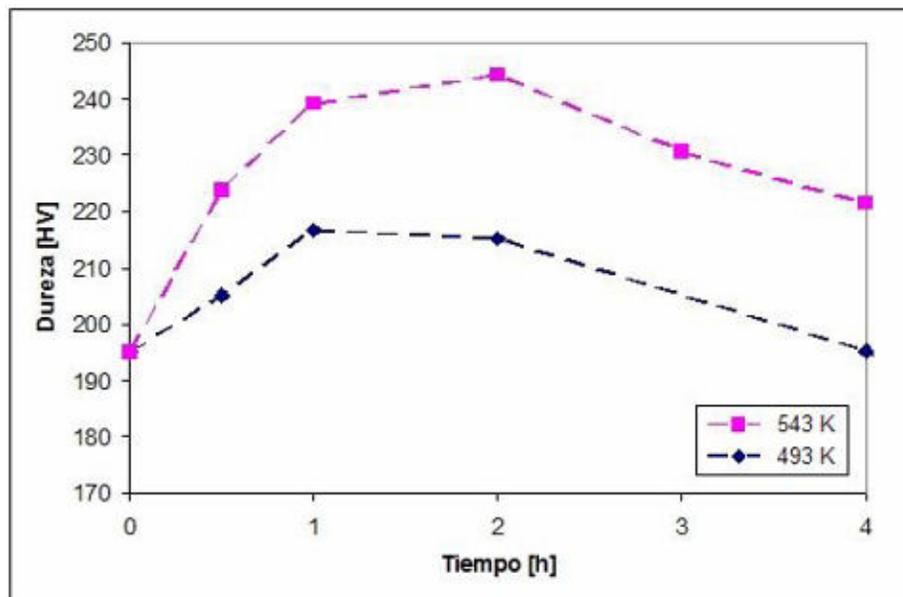


Figura 5.1: Microdurezas Vickers de la aleación Cu- 5 %p.Ti, para envejecimientos a 493 y 543 K [11].

Ahora bien, si se compara los resultados de microdurezas de la etapa 5 de la aleación ternaria Cu-3,8 %p.Ti-0,5 %p.Co (figura 4.20), con las microdurezas de la aleación binaria Cu-5%Ti (figura 5.2), se puede observar que los máximos de durezas, son mayores en la aleación binaria, lo que se justifica debido a que se podrían estar formando fases intermetálicas de Ti y Co (Ti_2Co y $TiCo$) [13,23], lo que hace que menos Ti forme precipitados Cu_4Ti .

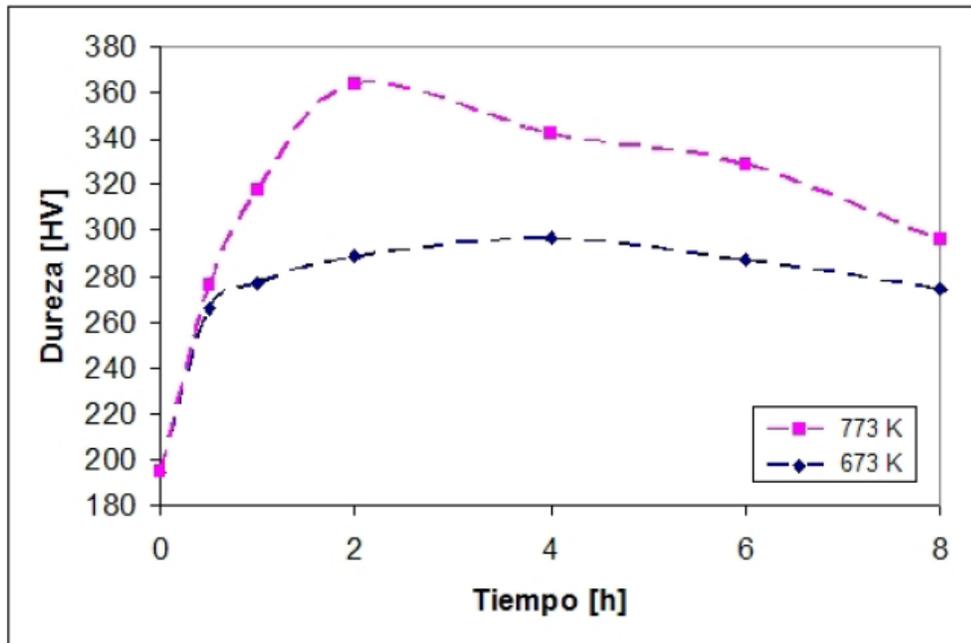


Figura 5.2: Microdurezas Vickers de la aleación Cu- 5 %wt.Ti, para envejecimientos a 673 y 773 K [11].

En las trazas calorimétricas de la figura 4.2, se observa que en la etapa A de la aleación Cu- 3 %wt. Ti (de una gran entalpía), el Co logra que esta reacción se transforme en 2 reacciones traslapadas de menor entalpía (etapas 2 y 3 de aleación ternaria), lo que sugiere que el Co inhibe la formación de precipitados en esta etapa. Y en las etapas B y C de la aleación Cu- 3 %wt. Ti (de una baja entalpía), el Co facilita la formación de precipitados.

Como ya se dijo, algunos autores han sugerido que durante el temple, se produce precipitación de partículas muy finas de Cu_4Ti [1,5,6]. Debido a que en las etapas 2 y 3 la nucleación de precipitados se estaría realizando a partir de núcleos preexistentes [22], esto sugiere que los precipitados que se formaron en las etapas 2 y 3 serían de Cu_4Ti . Y debido a que en la etapa 5 no existiría formación del precipitado Cu_3Ti y sí del precipitado Cu_4Ti , esto permite sugerir que en etapas 2, 3 y 5 sólo existe formación del precipitado Cu_4Ti , precipitado que se formaría mayormente en la etapa 5 (alta entalpía de formación), debido a la influencia del Co.

No se observa una significativa influencia del Co en los tiempos de envejecimiento para alcanzar el máximo de dureza, lo que estaría contradiciendo los resultados encontrados en [13]. Aunque los tiempos de envejecimiento con los que se trabajó en el presente estudio son mucho menores.

6. Conclusiones

A través de calorimetría diferencial de barrido se estudió el proceso de formación de precipitados en la matriz de cobre en la aleación Cu-3,8%p.Ti-0,5%p.Co. Se obtuvieron curvas calorimétricas con cinco procesos de transformaciones: dos reacciones endotérmicas (etapas 1 y 4) y tres reacciones exotérmicas (etapas 2, 3 y 5).

Se estudió la energética y cinética de los eventos de precipitación detectados. Los parámetros cinéticos se determinaron usando el formalismo de Mehl-Johnson-Avrami bajo condiciones no isotermales en conjunto con un modelo de convolución basado en el mismo formalismo. Utilizando el método de Kissinger modificado se determinaron las energías de activación E de las reacciones ocurridas.

Se estudiaron los cambios microestructurales, mediante microscopía óptica, microscopía electrónica de barrido y microanálisis EDS, donde se pudo verificar que los precipitados de interés para este estudio Cu_3Ti y Cu_4Ti , no son observables bajo estas técnicas. La microestructura visualizada mediante estas técnicas no permite concluir acerca de la influencia del Co en la precipitación del Co en la aleación de Cu-Ti, pero si permitió verificar la composición química de la aleación y que no existe una segregación significativa de los solutos.

Mediante microdureza Vickers se midió el endurecimiento de la matriz de Cu para diferentes tratamientos de envejecimiento.

A través de los resultados obtenidos en el presente estudio, se pueden concluir que:

- En la etapa 1 se produciría una disolución parcial de precipitados formados durante el temple.
- En etapas 2 y 3 se produciría nucleación de precipitados a partir de núcleos preexistentes [22], los cuales se habrían formado durante el temple. Algunos autores han sugerido que durante el temple, se produce precipitación de partículas muy finas de Cu_4Ti [1,5,6], por lo tanto, en las etapas 2 y 3 se sugiere que sólo existe formación del precipitado Cu_4Ti .
- En la etapa 4 se produciría una disolución poco significativa de los precipitados formados en las etapas 2 y 3.

- En la etapa 5 se produciría una nucleación y crecimiento a partir de una solución sólida. Resultado que sumado a otros estudios [1,5,6,10-13] y a las altas microdurezas encontradas en la etapa 5 respecto a las de las etapas 2 y 3, permiten sugerir que en esta etapa sólo existiría la formación del precipitado Cu_4Ti .
- La menor entalpía de formación en las etapas 2 y 3 de la aleación Cu-3,8%p.Ti-0,5%p.Co comparativamente con la etapa A de la aleación Cu-3%p.Ti, sugiere que el Co inhibe la formación del precipitado Cu_4Ti en estas etapas.
- La mayor entalpía de formación en la etapa 5 de la aleación Cu-3,8%p.Ti-0,5%p.Co comparativamente con las etapas B y C de la aleación Cu-3%p.Ti, sugiere que el Co facilita la formación del precipitado Cu_4Ti en esta etapa.
- Las microdurezas similares entre la etapa 1 de la aleación Cu-5%p.Ti y las microdurezas de las etapas 2 y 3 de la aleación Cu-3,8%p.Ti-0,5%p.Co, permiten sugerir que el Co en estas etapas no tiene mayor influencia en el endurecimiento de la matriz.
- Los máximos de microdurezas en las etapas 2 y 3 de la aleación Cu-5%p.Ti son mayores que los máximos de microdurezas en la etapa 5 de la aleación Cu-3,8%p.Ti-0,5%p.Co, lo que se justificaría debido a que se podrían estar formando fases intermetálicas de Ti y Co (Ti_2Co y TiCo) [13,23], lo que hace que menos Ti forme precipitados Cu_4Ti .

7. Bibliografía

- [1] W.A. Soffaa, D.E. Laughlin; “High-strength age hardening copper–titanium alloys: redivivus”. *Progress in Materials Science* 49 (2004), pp. 347-366.
- [2] A.A. Hamed, L. Blaz; “Microstructure of hot-deformed Cu-3.45 wt.% Ti alloy”. *Materials Science and Engineering A254* (1998), pp. 83-89.
- [3] I.S. Batra, G.K. Dey, U.D. Kulkarni, S. Bernesjee, *Materials Science and Engineering A360* (2003) 220.
- [4] T. Abbas, A. B. Ziya, *J. Mater. Sci.*, 28 (1993) 5010.
- [5] S. Nagarjuna, K. Balasubramanian, D.S. Sarma; “Effect of prior cold work on mechanical properties, electrical conductivity and microstructure of aged Cu-Ti alloys”. *Journal of Materials Science*, Vol. 34, No. 12 (1999), pp. 2929-2942.
- [6] S. Nagarjuna and D.S. Sarma; “On the variation of lattice parameter of Cu Solid solution with solute content in Cu-Ti alloys”. *Scripta Materialia*, Vol. 41, No. 4 (1999), pp. 359-363.
- [7] F. Hernandez, N. Cayetano, V. M. Lopez, H. J. Dorantes and J. de Jesús Cruz, *Mater. Trans.*, 45 (2004) 2312.
- [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 A259* (1999), pp. 34-42.
- [9] S. Suzuki, K. Hirabayashi, H. Shibata, K. Mimura, M. Isshiki, Y. Waseda – “Electrical and thermal conductivities in quenched and aged high-purity Cu-Ti alloys”. *Scripta Materialia* 48 (2003), pp. 431-435.
- [10] 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”. *Ciencia Abierta*, Volumen 27 (2005).
- [11] D. Rodríguez – “Endurecimiento por precipitación en aleaciones de Cu-Ti”. Memoria para optar al Título de Ingeniero Civil en Materiales e Ingeniero Civil Mecánico (2006), Universidad de Chile.
- [12] I.S. Batra, A. Laik, G.B. Kale, G.K. Dey, U.D. Kulkarni; “Microstructure and properties of a Cu–Ti–Co alloy”. *Materials Science and Engineering A402* (2005), pp. 118-125.

- [13] 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 A313* (2001), pp. 251-260.
- [14] Askeland, Donald; “Ciencia e Ingeniería de los Materiales”, tercera edición 1998.
- [15] Callister, William D.; “Introducción a la Ciencia de Los Materiales”, 1995.
- [16] A. Varschavsky – “Metalurgia física”. Apuntes del curso ID51A.
- [17] Shewmon, Paul G.; “Transformations in metals”, 1969.
- [18] M.I. Henriquez – “Estudio microcalorimétrico de aleaciones ternarias Cu-Ti-Co”. Memoria para optar al Título de Ingeniero Civil en Materiales (2006), Universidad de Chile.
- [19] C. López – “Análisis microcalorimétrico y de microdureza en Cu-6% Sn”. Memoria para optar al Título de Ingeniero Civil en Materiales (2004). Páginas 13-16.
- [20] T. Ozawa – “A modified method for kinetic analysis of thermoanalytical data”. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, Volumen 9 (1975).
- [21] J. Schneider, M. Bigerelle and A. Iost, “Statistical analysis of the Vickers hardness”, *Materials Science and Engineering A262* (1999), pp. 256 – 263.
- [22] J.W. Christian, *The theory of transformation of metals and alloys*, Pergamon Press, 1971.
- [23] Nagarjuna S., Sarma D.S., “Effect of cobalt additions on the age hardening of Cu-4.5Ti alloy”, *Journal of Materials Science*, Volume 37, Number 10, 15 May 2002, pp. 1929-1940 (12).
- [24] L.MINEAU, S. Hamar-Thibault, and C.H. Allibert, “Precipitation in Cu-rich Co-Ti Ternary Alloys”, *Phys. Stat.Sol*, 134 (1992) 93.

ANEXO N°1

Microdurezas Vickers para Envejecimiento a 523 K

<i>H_v</i> (523 K)				
N°	0,5 [h]	1 [h]	1,5 [h]	2 [h]
1	201	252	216	210
2	204	251	217	211
3	205	249	222	212
4	207	248	225	212
5	209	247	228	215
6	211	246	230	218
7	211	245	231	222
8	213	244	235	222
9	214	243	235	223
10	214	241	237	225
11	215	240	237	227
12	217	240	238	227
13	217	236	238	227
14	218	234	238	228
15	218	234	239	229
16	218	233	239	230
17	219	232	240	230
18	220	232	240	230
19	221	230	240	230
20	221	224	242	231
21	223	221	242	232
22	224	220	243	232
23	225	218	243	233
24	225	216	245	234
25	228	216	245	235
26	229	215	248	236
27	236	213	250	236
28	243	208	253	237
29	244	207	267	238
30	245	202	269	238
Prom	219,8	231,2	239,1	227,0
Desv	11,3	14,6	11,8	8,4

Intervalo de confianza (95%)

	0,5 [h]	1 [h]	1,5 [h]	2 [h]
<i>H_{v min}</i>	215,5	225,3	234,5	223,7
<i>H_{v central}</i>	219,5	230,6	238,7	226,8
<i>H_{v max}</i>	223,4	236,0	242,9	229,9
ΔH_v	3,9	5,3	4,2	3,1
<i>Error[%]</i>	1,8	2,3	1,7	1,4

ANEXO N°2

Microdurezas Vickers para Envejecimiento a 573 K

<i>H_v</i> (573 K)				
N°	1 [h]	1,5 [h]	2 [h]	2,5 [h]
1	235	243	242	238
2	239	245	244	239
3	240	245	244	240
4	240	245	245	241
5	240	246	246	241
6	241	247	247	242
7	242	248	247	242
8	243	248	248	242
9	244	248	248	243
10	244	249	249	243
11	245	249	249	244
12	245	249	250	245
13	245	250	251	245
14	245	250	252	245
15	245	250	253	246
16	246	251	254	246
17	246	252	254	248
18	246	252	254	248
19	247	253	255	249
20	248	253	256	249
21	248	254	257	252
22	248	256	257	255
23	249	256	258	256
24	250	257	260	259
25	250	257	261	259
26	252	258	262	260
27	253	260	265	261
28	255	262	267	264
29	256	263	274	268
30	260	266	281	269
Prom	246,2	252,1	254,3	249,3
Desv	5,4	5,8	9,0	8,9

Intervalo de confianza (95%)

	1 [h]	1,5 [h]	2 [h]	2,5 [h]
<i>H_{v min}</i>	244,2	249,9	251,0	246,0
<i>H_{v central}</i>	246,2	252,0	254,1	249,1
<i>H_{v max}</i>	248,1	254,0	257,3	252,2
ΔH_v	1,9	2,1	3,1	3,1
<i>Error[%]</i>	0,8	0,8	1,2	1,2

ANEXO N°3

Microdurezas Vickers para Envejecimiento a 623 K

<i>H_v</i> (623 K)				
N°	1 [h]	2 [h]	3 [h]	4 [h]
1	230	228	239	231
2	232	239	240	235
3	235	242	240	238
4	235	243	241	239
5	236	246	242	240
6	237	247	242	241
7	238	248	243	241
8	238	248	244	242
9	239	248	245	243
10	240	249	245	244
11	240	250	246	245
12	240	250	247	245
13	242	251	248	246
14	242	251	248	247
15	243	252	250	247
16	243	253	252	248
17	243	254	253	249
18	244	255	255	250
19	245	255	257	250
20	246	256	260	252
21	249	256	261	252
22	250	257	262	253
23	250	258	262	255
24	251	258	263	256
25	251	259	268	257
26	252	260	270	257
27	252	263	270	257
28	255	264	272	260
29	256	269	276	264
30	256	273	285	265
Prom	243,7	252,7	254,2	248,3
Desv	7,2	8,9	12,4	8,3

Intervalo de confianza (95%)

	1 [h]	2 [h]	3 [h]	4 [h]
<i>H_{v min}</i>	241,0	249,3	249,5	245,2
<i>H_{v central}</i>	243,5	252,5	253,8	248,1
<i>H_{v max}</i>	246,1	255,7	258,2	251,1
ΔH_v	2,6	3,2	4,3	3,0
<i>Error[%]</i>	1,1	1,3	1,7	1,2

ANEXO N°4

Microdurezas Vickers para Envejecimiento a 673 K

<i>H_v</i> (673 K)				
N°	1 [h]	2 [h]	3 [h]	4 [h]
1	223	246	253	246
2	229	238	245	246
3	231	236	248	247
4	234	245	243	249
5	235	238	243	249
6	236	239	248	251
7	237	254	248	251
8	238	254	254	251
9	239	257	255	254
10	239	272	257	256
11	239	278	264	257
12	241	255	265	257
13	241	248	270	258
14	244	253	250	258
15	246	260	260	259
16	246	262	258	260
17	248	248	262	262
18	249	245	265	262
19	249	265	259	262
20	250	263	263	262
21	250	264	268	263
22	251	258	270	265
23	253	259	268	267
24	253	254	261	267
25	256	255	257	268
26	264	256	264	269
27	266	259	258	270
28	273	260	269	273
29	276	263	257	280
30	246	265	259	286
Prom	246,1	255,0	258,0	260,2
Desv	12,3	10,1	8,0	9,8

Intervalo de confianza (95%)

	1 [h]	2 [h]	3 [h]	4 [h]
<i>H_{v min}</i>	241,4	251,1	255,0	256,5
<i>H_{v central}</i>	245,7	254,7	257,9	259,9
<i>H_{v max}</i>	250,0	258,3	260,8	263,4
ΔH_v	4,3	3,6	2,9	3,4
<i>Error[%]</i>	1,8	1,4	1,1	1,3

ANEXO N°5

Microdurezas Vickers para Envejecimiento a 723 K

<i>H_v</i> (723 K)							
N°	1 [h]	2 [h]	3 [h]	4 [h]	5 [h]	6 [h]	7 [h]
1	253	253	261	266	269	265	264
2	254	258	265	270	269	267	264
3	255	259	266	271	270	268	265
4	255	263	267	271	271	269	267
5	256	265	268	271	274	271	268
6	256	267	269	271	275	272	268
7	257	267	270	272	276	273	269
8	258	268	271	275	278	273	269
9	258	269	273	275	279	274	269
10	258	269	273	275	282	275	269
11	259	272	274	277	283	276	270
12	260	272	274	278	284	277	271
13	260	275	275	279	284	278	271
14	261	276	277	280	285	279	271
15	261	276	277	281	286	280	272
16	263	276	278	283	286	280	274
17	264	278	280	283	287	281	275
18	264	278	281	285	289	281	275
19	266	279	282	285	289	281	276
20	272	280	285	287	290	284	277
21	273	281	285	288	291	286	278
22	275	283	287	289	292	289	279
23	275	283	288	290	292	289	280
24	276	284	292	292	293	290	280
25	277	285	295	294	295	294	281
26	281	287	302	295	297	296	281
27	282	291	305	298	297	298	283
28	285	291	306	301	299	302	284
29	287	291	307	301	302	305	285
30	288	297	310	302	305	310	291
Prom	266,3	275,8	281,4	282,8	285,6	282,1	274,2
Desv	10,9	10,7	13,8	10,4	9,9	11,7	6,9

Intervalo de confianza (95%)

	1 [h]	2 [h]	3 [h]	4 [h]	5 [h]	6 [h]	7 [h]
<i>H_{v min}</i>	262,2	271,7	276,2	278,9	281,9	277,7	271,7
<i>H_{v central}</i>	266,0	275,5	281,0	282,6	285,4	281,8	274,1
<i>H_{v max}</i>	269,9	279,4	285,8	286,3	289,0	285,9	276,5
ΔH_v	3,8	3,8	4,8	3,7	3,6	4,1	2,4
<i>Error[%]</i>	1,4	1,4	1,7	1,3	1,2	1,5	0,9

ANEXO N°6

Microdurezas Vickers para Envejecimiento a 773 K

<i>H_v</i> (773 K)					
N°	1 [h]	2 [h]	3 [h]	4 [h]	5 [h]
1	225	265	281	278	244
2	226	271	285	282	245
3	227	272	289	284	246
4	229	275	290	285	246
5	229	275	295	287	247
6	232	276	298	288	248
7	233	278	299	289	248
8	235	279	299	291	249
9	235	280	301	293	250
10	237	283	303	293	252
11	238	285	304	293	252
12	239	289	310	294	253
13	240	290	313	295	254
14	241	295	315	296	254
15	241	298	317	298	255
16	242	299	318	299	256
17	243	300	319	299	256
18	244	301	320	299	257
19	244	301	321	301	258
20	245	307	324	301	259
21	246	309	325	302	259
22	247	309	326	304	261
23	248	311	329	304	262
24	248	313	329	305	264
25	249	313	331	307	267
26	251	314	331	307	285
27	253	318	335	309	289
28	254	322	337	310	291
29	258	332	338	311	298
30	259	334	344	312	300
Prom	241,3	296,5	314,2	297,2	260,2
Desv	9,3	18,8	17,2	9,1	16,0

Intervalo de confianza (95%)

	1 [h]	2 [h]	3 [h]	4 [h]	5 [h]
<i>H_{v min}</i>	237,7	289,0	307,4	293,7	254,2
<i>H_{v central}</i>	241,0	295,7	313,6	297,0	259,6
<i>H_{v max}</i>	244,4	302,4	319,8	300,3	265,0
ΔH_v	3,3	6,7	6,2	3,3	5,4
<i>Error[%]</i>	1,4	2,3	2,0	1,1	2,1

ANEXO N°7



Pontificia Universidad Católica de Chile
 Facultad de Física
 Laboratorio de Microscopía Electrónica de Barrido y Microanálisis EDS

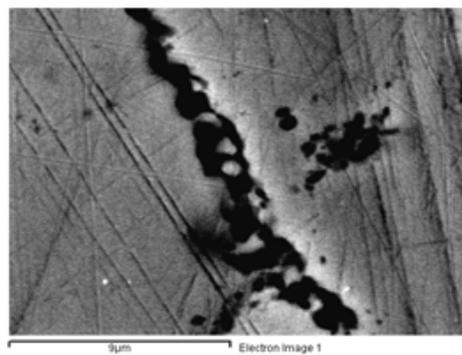
Project: Project 1
 Owner: Macarena Moreno
 Site: Site of Interest 2

Sample: 300-2Hr
 Type: Default
 ID:

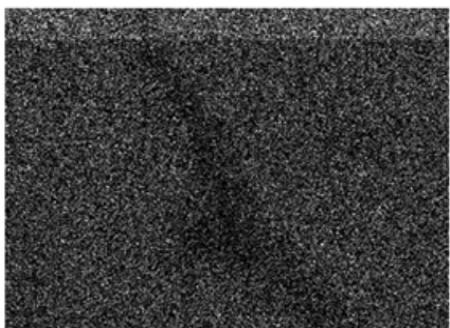
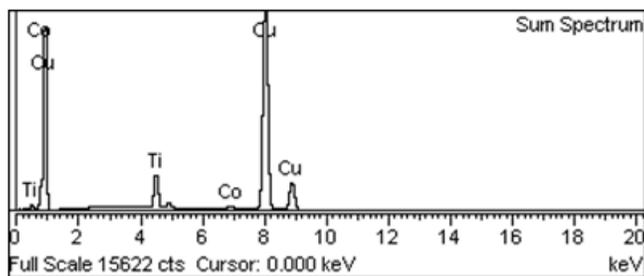
Spectrum processing :
 Peak possibly omitted : 1.489 keV

Processing option : All elements analyzed (Normalised)
 Number of iterations = 2

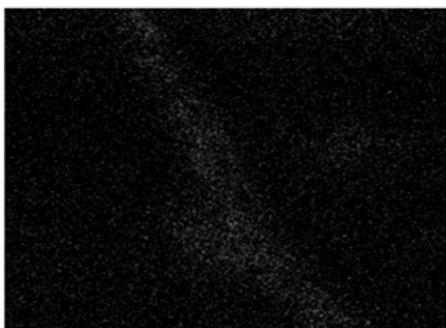
Standard :
 Ti Ti 1-Jun-1999 12:00 AM
 Co Co 1-Jun-1999 12:00 AM
 Cu Cu 1-Jun-1999 12:00 AM



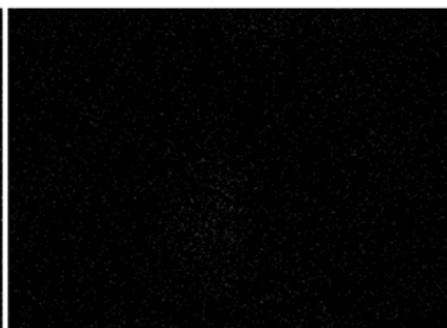
Element	App	Intensity	Weight %	Weight %	Atomic %
	Conc.	Corr.		Sigma	
Ti K	5.43	0.9206	6.63	0.09	8.61
Co K	0.62	1.2977	0.53	0.06	0.56
Cu K	81.35	0.9846	92.83	0.11	90.83
Totals			100.00		



Cu Ka1



Ti Ka1



Co Ka1

ANEXO N°8



Pontificia Universidad Católica de Chile
 Facultad de Física
 Laboratorio de Microscopía Electrónica de Barrido y Microanálisis EDS

Project: Project 1
 Owner: Macarena Moreno
 Site: Site of Interest 1

Sample: 300-2Hr
 Type: Default
 ID:

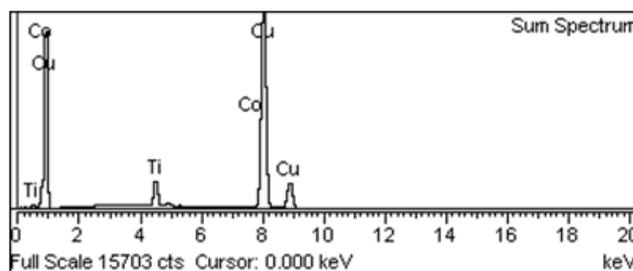
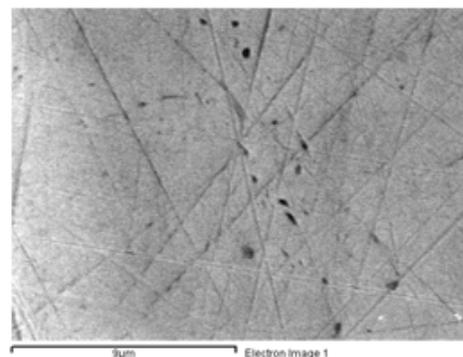
Spectrum processing :
 Peak possibly omitted : 1.495 keV

Processing option : All elements analyzed (Normalised)
 Number of iterations = 2

Standard :

Ti Ti 1-Jun-1999 12:00 AM
 Co Co 1-Jun-1999 12:00 AM
 Cu Cu 1-Jun-1999 12:00 AM

Element	App	Intensity	Weight %	Weight %	Atomic %
	Conc.	Corn.		Sigma	
Ti K	4.19	0.9199	5.22	0.09	6.80
Co K	0.34	1.3203	0.29	0.05	0.31
Cu K	81.57	0.9882	94.49	0.10	92.89
Totals			100.00		



Ti Ka1

Co Ka1

Cu Ka1

ANEXO N°9



Pontificia Universidad Católica de Chile
 Facultad de Física
 Laboratorio de Microscopía Electrónica de Barrido y Microanálisis EDS

Project: Project 1
 Owner: Macarena Moreno
 Site: Site of Interest 1

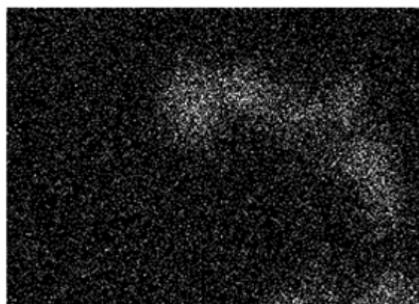
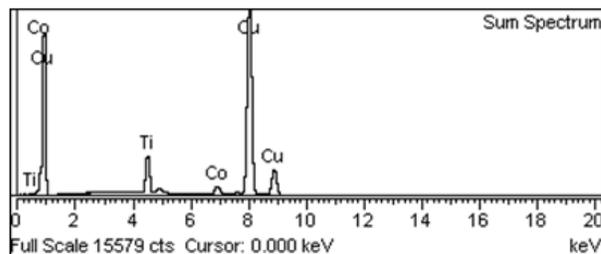
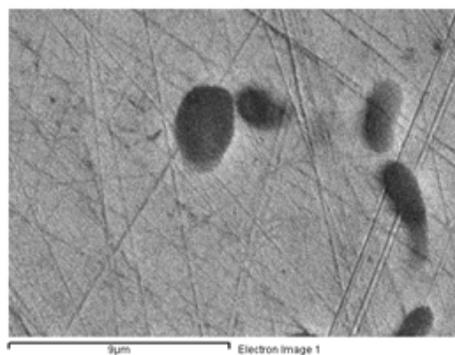
Sample: 500-3Hr
 Type: Default
 ID:

Spectrum processing:
 Peak possibly omitted: 1.494 keV

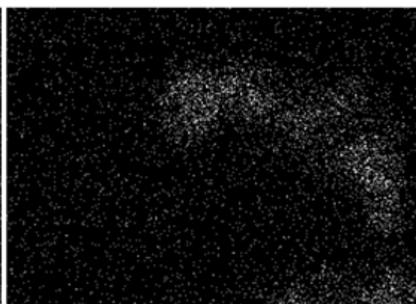
Processing option: All elements analyzed (Normalised)
 Number of iterations = 2

Standard:
 Ti Ti 1-Jun-1999 12:00 AM
 Co Co 1-Jun-1999 12:00 AM
 Cu Cu 1-Jun-1999 12:00 AM

Element	App	Intensity	Weight %	Weight %	Atomic %
	Conc.	Corrn.		Sigma	
Ti K	6.47	0.9212	7.60	0.10	9.82
Co K	2.39	1.2707	2.03	0.07	2.14
Cu K	81.65	0.9778	90.37	0.12	88.05
Totals			100.00		



Ti Ka1



Co Ka1



Cu Ka1