

# ANÁLISIS CINÉTICO DEL ENDURECIMIENTO POR PRECIPITACIÓN EN UNA ALEACIÓN DE Cu-33Ni-22Fe, MEDIANTE MEDIDAS DE MICRODUREZA

*E. Donoso<sup>1</sup>, E. Vilches<sup>1</sup>*

<sup>1</sup>Universidad de Chile, Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas, Departamento de Ingeniería Química Biotecnología y Materiales; [edonos@ing.uchile.cl](mailto:edonos@ing.uchile.cl)

**Resumen:** Mediante medidas de microdureza Vickers se estudió el endurecimiento por precipitación de una solución sólida de Cu-Ni-Fe, templada desde 1173 K con posterior tratamiento de envejecimiento a diferentes temperaturas y tiempos de recocido. Los parámetros cinéticos se calcularon a partir del análisis de las curvas de microdureza, las relaciones de Mehl-Johnson-Avrami para condiciones isotermales, curvas de Arrhenius y funciones cinéticas integradas. La cinética isothermal de la reacción de precipitación puede representarse satisfactoriamente mediante una función cinética global basada en un parámetro macroscópico (microdureza).

**Palabras clave:** Aleaciones de Cu-Ni-Fe, cinética, microdureza Vickers, precipitación, endurecimiento

## 1. INTRODUCCIÓN.

Numerosas aplicaciones (por ejemplo, cables y alambres para uso magnético, electrodos y mordazas de soldaduras por resistencia, conectores eléctricos, intercambiadores de calor, etc.) requieren de materiales microestructuralmente estables con alta resistencia mecánica, en combinación con una alta conductividad eléctrica y/o térmica. Para todas estas aplicaciones el metal más promisorio es el cobre, debido a su elevada resistencia a la corrosión y a su alta conductividad eléctrica y térmica. Sin embargo, se requiere incrementar su resistencia mecánica, incremento que se puede lograr mediante la formación de precipitados binarios y/o ternarios de extrema fineza resistentes a ser cortados por las dislocaciones, lo que le confiere al material un elevado límite de fluencia.

En general, las aleaciones de Cu-Ni son ampliamente utilizadas en la industria química y naval, debido a su alta resistencia a la corrosión electroquímica. Para mejorar la resistencia mecánica, sin disminuir en demasiado la conductividad eléctrica y térmica, se ha utilizado mecanismos de endurecimiento por precipitación. Sin embargo, las aleaciones de Cu-Ni forman solamente soluciones sólidas, es decir una sola fase sólida homogénea cúbica de caras centradas. Por lo tanto, para lograr el efecto de endurecimiento por precipitación en estas aleaciones (Cu-Ni), es necesario agregar un tercer componente, por ejemplo, Fe [1,2]. De acuerdo al diagrama ternario Cu-Ni-Fe [3], a temperaturas inferiores a 820 K, en la región cercana a Fe-Ni, se encuentra una superred estable de la fase FeNi<sub>3</sub>, cúbico con parámetro de red de 1,08 nm. Por otra parte, para aleaciones de Cu-30Ni-25Fe [4], envejecidas por sobre 870 K, se observa una descomposición espinodal con estructuras alternativas de fases ricas en Cu y fases ricas en Fe-Ni. La mayoría de estos estudios han sido realizadas usando técnicas de análisis térmico,

en particular Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) [5-7].

En el presente trabajo se pretende obtener información adicional sobre el mecanismo del proceso de precipitación de la(s) fase(s) responsables del endurecimiento de una aleación Cu-33Ni-22Fe (% en peso), utilizando medidas de microdureza Vickers.

## 2. ANÁLISIS CINÉTICO.

El análisis cinético de una reacción puede realizarse a partir de las relaciones de Mehl-Jonson-Avrami (MJA), las que generalmente son utilizadas para reacciones heterogéneas. De acuerdo a este modelo cinético, la velocidad de reacción puede expresarse como [7,8]:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) n(1-\alpha)[-\ln(1-\alpha)]^{1-\frac{1}{n}} \quad (1)$$

donde  $\alpha$  es la fracción reaccionada ( $\alpha = 0$  para el inicio de la reacción y  $\alpha = 1$  para el final de la reacción),  $n$  es una constante que depende del modelo de reacción,  $t$  el tiempo de reacción,  $E$  la energía de activación,  $R$  la constante de los gases,  $T$  la temperatura y  $k_0$  es el factor pre-exponencial de la ecuación de Arrhenius:

$$k = k_0 \exp(-E/RT) \quad (2)$$

Uno de los métodos que ha sido usado para estudiar el comportamiento cinético de la precipitación en aleaciones metálicas, bajo condiciones no isotermales, es el análisis térmico, en particular calorimetría diferencial de barrido (DSC). Integrando la ecuación (1) de Mehl-Jonson-Avrami, bajo condiciones no isotermales [9] se tiene:

$$\alpha = 1 - \exp[-(k_0 \theta)^n] \quad (3)$$

donde  $\theta$  es el tiempo reducido (tiempo a la cual la reacción se completa a una temperatura infinita) e igual a  $\frac{T^2R}{\beta E} \exp\left(-\frac{E}{RT}\right)$ ,  $\beta$  es la velocidad de calentamiento lineal [9]. Las energías de activación  $E$ , mediante DSC, se pueden evaluar a partir del método de Kissinger modificado [10]:

$$\ln\left(\frac{T_p^2}{\beta}\right) = \frac{E}{RT_p} + \ln\left(\frac{E}{Rk_0}\right) \quad (4)$$

donde  $T_p$  es la temperatura del pico de las curvas DSC (temperatura a la cual la velocidad de reacción es máxima).

Para condiciones isotermales (reacción a temperatura constante), la cinética se puede analizar integrando la relación de Mehl-Jonson-Avram (ecuación 1) [7,8]:

$$[-\ln(1 - \alpha)]^{\frac{1}{n}} = kt \quad (5)$$

Entonces, el análisis cinético del endurecimiento por precipitación, bajo condiciones isotermales, definido por la ecuación (5), es posible realizarlo mediante medidas de microdureza Vickers, evaluando en un proceso de precipitación el cambio isothermal de la microdureza en función de la temperatura y tiempo de envejecimiento, principal objetivo de este estudio.

Si se considera que la microdureza cambia proporcionalmente con la fracción de precipitados que se forman, es posible evaluar la fracción reaccionada  $\alpha$  mediante la siguiente relación [7]:

$$\alpha = \frac{H_v(t) - H_{v0}}{H_{vm\acute{a}x} - H_{v0}} \quad (6)$$

donde  $H_{v0}$  es la microdureza de la muestra inicialmente templada,  $H_{vm\acute{a}x}$  es la microdureza cuando se considera que la reacción se ha completado, y  $H_v(t)$  es la microdureza a un tiempo de recocido  $t$ .

Por otra parte, las condiciones de máximo endurecimiento durante el envejecimiento isotermales se pueden describir mediante curvas de Arrhenius:

$$t = A \exp\left(\frac{E}{RT}\right) \quad (7)$$

Mediante la relación de Arrhenius, se pueden evaluar los tiempos requeridos para alcanzar el máximo endurecimiento de la matriz (estado de equilibrio) debido al tratamiento de envejecimiento a distintas temperaturas de recocido. De esta manera podemos evaluar la energía de activación  $E$  de la reacción.

### 3. MATERIALES Y MÉTODOS.

La aleación fue preparada a partir de cobre electrolítico (99,95 %), Fe y Ni de alta pureza, en un horno de inducción (en atmósfera inerte de Ar). El lingote obtenido fue homogenizado a 1173 K durante 24 horas (en atmósfera inerte). El análisis químico del material indica que su composición es de Cu-31,7%wt.Ni-21,47%wt.Fe (Cu-32,8 at.% Ni-22,3 at.% Fe), usando en general como Cu-33Ni-22Fe.

Las medidas de microdureza Vickers se realizaron a temperatura ambiente en un microdurómetro Duramin - 1/2 Struers de alta precisión, aplicando una carga de 1,96 N durante 10 s. Cada valor de microdureza corresponde al promedio de 10 medidas, con una desviación estándar de aproximadamente un 2%.

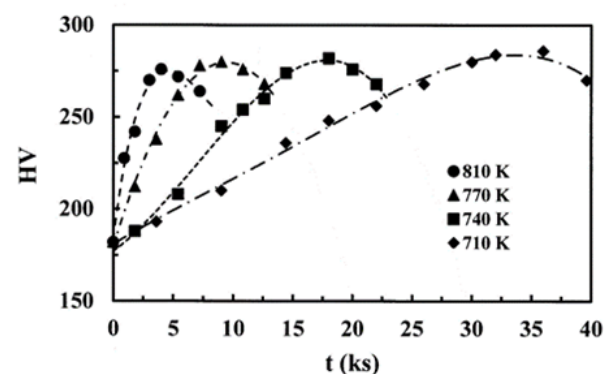
Las temperaturas de recocido usadas, después del temple a 1173 K, fueron 710, 740, 770 y 810 K, las cuales están comprendidas en el intervalo de las temperaturas de inicio y fin de la reacción del pico exotérmico de las curvas DSC, que correspondería a la formación del precipitado  $FeNi_3$ , descrito en una publicación anterior de uno de los autores [5].

### 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

La Figura 1 muestra la variación de la microdureza en función del tiempo de envejecimiento a las temperaturas de 810, 770, 740 y 710 K.

Se puede observar que los valores de dureza Vickers, para todas las temperaturas de recocido, aumentan con el tiempo hasta alcanzar un valor máximo.

Estos valores son indicativos de que en cada caso se alcanza un grado de precipitación de equilibrio, que de acuerdo a la literatura [3,5] corresponderían a la fase  $FeNi_3$ .

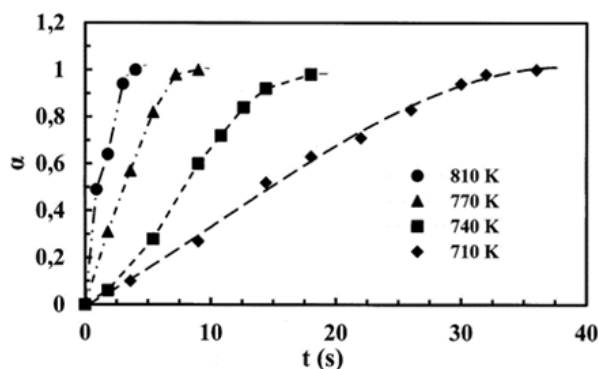


**Figura 1.** Microdureza Vickers de la aleación en estudio, en función del tiempo de recocido a las temperaturas de envejecimiento que se indican.

Con fin de realizar una evaluación cuantitativa de la cinética de precipitación, las curvas de la Figura 1 se transformaron en curvas isotermales de conversión mediante la ecuación (6), desde el tiempo inicial hasta el tiempo donde ocurre el endurecimiento máximo. Estas curvas se muestran en la Figura 2 para las diferentes temperaturas de recocido.

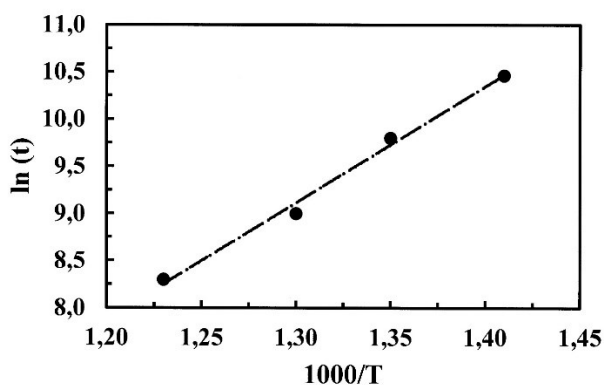
La energía de activación  $E$  fue evaluada utilizando curvas de Arrhenius (ecuación 7):  $\ln(t) = \ln(A) + (E/RT)$ . La gráfica de  $\ln(t)$  versus  $1/T$  se muestra en la Figura 3, donde la pendiente de la recta corresponde a  $E/R$ , obteniéndose un valor de  $E = 102,3$  kJ/mol, y un valor de la constante pre-exponencial  $A = 1 \times 10^{-3}$ .

El valor de la energía de activación obtenida por este método resultó inferior que las energías de difusión de Ni en Cu ( $= 198$  kJ/mol [11]) y Fe en Cu ( $= 218$  kJ/mol



**Figura 2.** Fracción reaccionada  $\alpha$  obtenida a partir de las medidas de microdureza en función del tiempo de recocido, de acuerdo a la ecuación (6).

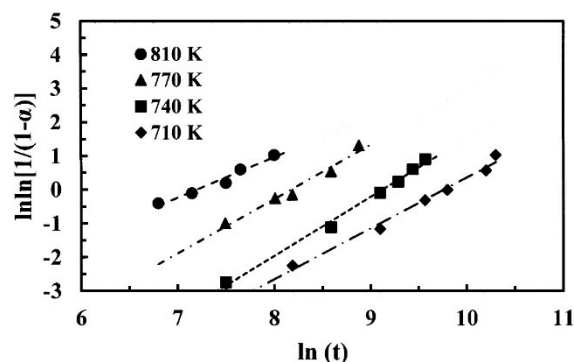
[11]), debido a la fuerte contribución de las vacancias introducidas durante el temple [5,6], y del mismo orden de magnitud del valor obtenido a partir de curvas calorimétricas, para la misma aleación, evaluada en una publicación anterior de uno de los autores [5].



**Figura 3.** Gráfico de la relación de Arrhenius (ecuación 7) utilizado en la evaluación de la energía de activación.

Mediante gráficos  $\ln \ln[1/(1-\alpha)]$  versus  $\ln(t)$  utilizando la ecuación (5), escrita como  $\ln \ln[1/(1-\alpha)] = n \ln(k) + n \ln(t)$ , y los valores de las fracciones reaccionadas obtenidas mediante la ecuación (6) (Figura 2) se evaluó el valor de la constante  $n$  a partir de las pendientes de las curvas. Las gráficas resultantes se muestran en la Figura 4, obteniendo valores de  $n$  entre 1,1 y 1,6 con un valor promedio de  $n = 1,5$  y un valor de  $k$  promedio de  $1,5 \times 10^{-4}$ .

De acuerdo a la literatura [12-15], el valor promedio de  $n$  ( $= 1,5$ ) se puede interpretar como un proceso de crecimiento a partir de núcleos pre-existentes de tamaño no despreciable, los que podrían tener lugar durante el enfriamiento de las muestras. Por otra parte, un valor cercano a la unidad se puede asociar a un proceso de nucleación y crecimiento a partir de una solución sólida.



**Figura 4.** Gráfico de  $\ln \ln[1/(1-\alpha)]$  obtenido a partir de la figura 2 en función de  $\ln(t)$ , de acuerdo a la ecuación (5).

## 5. CONCLUSIONES.

En análisis de los resultados anteriores permiten concluir que:

La energía de activación encontrada resultó ser inferior a las energías de difusión de Ni en Cu y de Fe en Cu, debido al aporte de las vacancias introducidas durante el temple.

El valor obtenido de la constante  $n$  puede sugerir que la formación del precipitado ( $\text{FeNi}_3$ ) ocurre a través de un proceso de crecimiento a partir de núcleos pre-existentes.

El análisis cinético isotérmico de la reacción de precipitación que ocurre en la aleación estudiada, se puede representar satisfactoriamente mediante funciones basados en parámetros macroscópicos (medidas de microdureza).

## 6. AGRADECIMIENTOS.

Los autores desean agradecer a la Universidad de Chile, Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas, Departamento de Ingeniería Química Biotecnología y Materiales, por las facilidades otorgadas para el desarrollo de esta investigación.

## 7. REFERENCIAS.

- [1] K. Nakanishi, H. Suzuki, T. Jpn. Met. 15(1974)435-440.
- [2] J.F. Shevakin, M.J. Tsy-pin, Adv. Performance Mater 4(1997)233-237.
- [3] V. Reghavan, J. Phase Eq. Diff. 25(2004)547-549.
- [4] H.X.Li, X.J. Zhao, S.M. Hao, J. Mater. Sci. 36(2001)779-784.
- [5] E. Donoso, Rev. Metal. 50(2014) e020.
- [6] E. Donoso, M.J. Diáne-z, J.M. Criado, Rev. Metal. 55(2019) e157.
- [7] E. Donoso, G. Díaz, J.M. Criado, J. Thermal Anal. Cal. 91(2008)491-495.

- [8] J.Burke, The Kinetic of Phase Transformations in Metals, ed. Pergamon Press, 1965, p. 45-52.
- [9] A. Varschavsky, E. Donoso, J. Thermal Anal. Cal. 74(2003)41-56.
- [10] E.J. Mittemeijer, L. Cheng, P.J. Van der Shaff, C.M. Brakman, B.M. Korevaar, Metall. Trans. 19A(1988)925-932.
- [11] A.M. Brown, M.F. Ashby, Acta Metall. 28(1980)1085-1101.
- [12] J.W. Christian, The Theory of Transformation of Metals and Alloy, ed. Pergamon Press, 1971, p. 534-542.
- [13] J.M. Criado, A. Ortega, Acta Metall. 35(1987)1775-1721.
- [14] L.A. Pérez-Maqueda, J.M. Criado, J.M. Málek, J. Non-Cryst. Solids 320(2003)84-91.
- [15] E. Donoso, Rev. Metal. 37(2001)492-498.