

# Evaluaciones calorimétricas de la precipitación en aleaciones Cu-Co-Si, ricas en Cu<sup>(\*)</sup>

Eduardo Donoso\*

## Resumen

Mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC) se estudió el proceso de precipitación de átomos de cobalto y silicio a partir de dos soluciones sólidas supersaturadas de Cu-Co-Si. El análisis de las trazas calorimétricas muestra la presencia de dos reacciones exotérmicas traslapadas (etapas 1 y 2), que se interpretan como la formación de dos tipos de precipitados. La primera etapa corresponde a la formación precursora de un precipitado de cobalto, en tanto que la etapa 2 corresponde a la formación de un precipitado de composición estequiométrica  $\text{Co}_2\text{Si}$  producido por difusión de silicio hacia la primera partícula. Los calores liberados durante las etapas 1 y 2 son proporcionales a las fracciones volumétricas de los precipitados. Las energías de activación de ambas reacciones, calculadas por el método de Kissinger, son consistentes con aquellas correspondientes a la difusión de Co en Cu y Si en Cu, respectivamente. Ambos procesos pueden ser descritos mediante la ecuación de Johnson-Mehl-Avrami (JMA), cuyos valores de  $n$  son compatibles con la nucleación de precipitados a partir de la solución sólida (etapa 1) y con crecimiento de partículas a partir de precipitados pre-existentes de Co (etapa 2). Además, se ha estimado la cinética de decaimiento de la concentración de Co y Si en la matriz en función de la fracción transformada para cada evento térmico y sus respectivas fracciones volumétricas.

## Palabras clave

Cobre. Cobalto. Silicio. Precipitación. Cinética.

## Calorimetric evaluation of precipitation in Cu rich, Cu-Co-Si

## Abstract

The precipitation process of cobalt and silicon atoms from supersaturated solid solutions of Cu-Co-Si for two compositions was studied by differential scanning calorimetry (DSC). Calorimetric traces analysis showed the presence of two overlapping exothermic reactions (stages 1 and 2), which can be attributed to two precipitation processes. First stage correspond to the preceding formation of a cobalt precipitate, while the second stage correspond to the formation of stoichiometric  $\text{Co}_2\text{Si}$  composition which takes place by silicon diffusion to the first precipitate. Heat contents during the stages 1 and 2 are proportional to precipitates volume fractions. Activation energies of both precipitates, calculated from the Kissinger method, are consistent with those corresponding to diffusion of Co in Cu and Si in Cu. Both processes can be described by the Johnson-Mehl-Avrami (JMA) equation. Values of  $n$  are compatible with precipitate nucleation from the solid solution (stage 1) and with growth of particles from preexisting Co precipitates. Furthermore, the kinetic of the concentration decay of Co and Si in the matrix was estimated as function of the transformed fraction for each thermal event and from their respective volume fractions.

## Keywords

Copper. Cobalt. Silicon. Precipitation. Kinetics.

## 1. INTRODUCCIÓN

El desarrollo de aleaciones ternarias de alta resistencia está siendo motivo de variados estudios desde mediados de la década pasada. La mayor parte

de ellas fundamenta su resistencia mecánica en la formación de precipitados binarios y/o ternarios de extrema fineza, resistentes a ser cortados por las dislocaciones, confiriéndole al material un elevado límite de fluencia. En el caso de las aleaciones de

(\*) Trabajo recibido el día 20 de septiembre de 2.000 y aceptado, en su forma final, el día 8 de agosto de 2.001.

(\*) Universidad de Chile, Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas, Instituto de Investigaciones y Ensayos de Materiales-IDIEM. Casilla 1420, Santiago, Chile. e-mail: edonoso@cec.uchile.cl

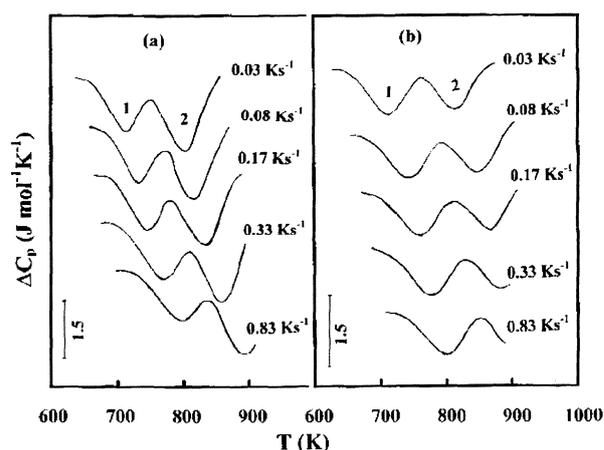
Cu-Co-Si, el proceso de precipitación ha sido estudiado por resistividad eléctrica<sup>[1-3]</sup>, fuerzas termoeléctricas<sup>[2 y 3]</sup> y calorimetría diferencial de barrido<sup>[3 y 4]</sup>. Estos últimos estudios han considerado el comportamiento mecánico de estas aleaciones y además han dado indicios acerca de la nucleación y crecimiento de los precipitados estables  $\text{Co}_2\text{Si}$ . Trabajos anteriores de los autores del presente trabajo<sup>[5 y 6]</sup> estudiaron el comportamiento a la fatiga de algunas aleaciones de Cu-Co-Si y de composiciones cuasi binarias Cu-x $\text{Co}_2\text{Si}$ . El principal objetivo del presente estudio es evaluar el proceso de precipitación del  $\text{Co}_2\text{Si}$ , a partir de soluciones supersaturadas de Cu-Co-Si con composiciones ricas en cobre, utilizando calorimetría diferencial de barrido, DSC.

## 2. MÉTODO EXPERIMENTAL

Las aleaciones utilizadas se prepararon al vacío en un horno de inducción Baltzer VSG 10, a partir de cobre electrolítico (99,95 % de pureza), una aleación previa de Cu-10 wt. % Co y una aleación de Cu-15 wt. % Si. Después de un análisis químico, se encontró que las aleaciones contenían Cu-0,65 wt. % Co-0,33 wt. % Si (Cu-1  $\text{Co}_2\text{Si}$ ) y Cu-0,34 wt. % Co-0,17 wt. % Si (Cu-0,5  $\text{Co}_2\text{Si}$ ), respectivamente. Los lingotes se forjaron a 1.273 K hasta un espesor de 20 mm, se recoció a 1.273 K durante 72 h a fin de homogenizarlos y se enfriaron en el horno hasta temperatura ambiente. Posteriormente, el material se laminó en frío hasta 2 mm de espesor con recocidos intermedios de 1 h a 1.273 K. Después del último recocido, el material se templó en agua. El análisis microcalorimétrico de las muestras se efectuó en un analizador térmico DuPont 2000, con unas velocidades de calentamiento lineal ( $\phi$ ) de 0,03, 0,08, 0,17, 0,33 y 0,83  $\text{Ks}^{-1}$ . A fin de aumentar la precisión de las medidas, se utilizó como referencia un disco de cobre de alta pureza recocido durante un largo período. Para minimizar la oxidación de las muestras, se hizo pasar nitrógeno seco por el calorímetro ( $0,8 \times 10^{-4} \text{ m}^3 \text{ min}^{-1}$ ).

## 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La figura 1 muestra termogramas típicos para las aleaciones: Cu-1  $\text{Co}_2\text{Si}$  (Fig. 1a) y Cu-0,5  $\text{Co}_2\text{Si}$  (Fig. 1b), en forma de capacidad calorífica diferencial ( $\Delta C_p$ ) vs. temperatura, para diferentes velocidades de calentamiento lineal, ( $\phi$ ). En ambos ma-



**Figura. 1.** Trazas calorimétricas para: (a) Cu-1,0  $\text{Co}_2\text{Si}$  y (b) Cu-0,5  $\text{Co}_2\text{Si}$ , templadas desde 1.273 K, para diferentes velocidades de calentamiento  $\phi$ .

*Figure. 1. Calorimetric traces for (a) Cu-1.0  $\text{Co}_2\text{Si}$  and (b) Cu-0.5  $\text{Co}_2\text{Si}$  quenched from 1273 K, at different heating rates  $\phi$ .*

teriales las curvas DSC muestran, en el rango de temperaturas barridas, dos efectos exotérmicos sucesivos y semitraslapados, etapas 1 y 2. De acuerdo a lo reportado en la literatura<sup>[3 y 4]</sup> se puede atribuir la etapa 1 a la precipitación de Co, mientras que la etapa 2 está relacionada con la precipitación de  $\text{Co}_2\text{Si}$ . No se observan las reacciones correspondientes a la disolución de ambos precipitados. En el caso del pico correspondiente a la disolución de los precipitados de  $\text{Co}_2\text{Si}$ , su ausencia en los termogramas puede deberse a que las reacciones ocurren a temperaturas mayores que las alcanzadas por el calorímetro. Por lo tanto, se puede inferir que la secuencia de precipitación, para estas aleaciones, es: solución sólida  $\rightarrow$  precipitados de Co  $\rightarrow$  precipitados de  $\text{Co}_2\text{Si}$   $\rightarrow$  disolución de  $\text{Co}_2\text{Si}$ . A medida que la aleación se hace más concentrada, los calores de reacción,  $\Delta H_1$  y  $\Delta H_2$  (áreas bajo las curvas de  $\Delta C_p$  vs.  $T$ ), aumentan, y la precipitación se desplazan a menores temperaturas. Además, se puede notar que el calor involucrado en cada una de las etapas, para una misma composición, es independiente de la velocidad de calentamiento, lo que refleja que las reacciones están dominadas por factores cinéticos y no termodinámicos. Los datos entalpimétricos de ambas aleaciones, una vez separadas las curvas por medio de ajustes por regresión no lineal, aspecto discutido a continuación, se muestran en la tabla I.

Las fracciones volumétricas ( $V_f$ ) de los precipitados se obtienen a partir de<sup>[7-9]</sup>:

**Tabla I.** Entalpías promedios asociadas a las diferentes etapas calorimétricas y fracciones volumétricas de los precipitados, para las aleaciones en estudio*Table I.* Average enthalpies associated to the different calorimetric stages and precipitate volume fractions for the allos under study

Material	$-\Delta H_1$ (J mol <sup>-1</sup> )	$-\Delta H_2$ (J mol <sup>-1</sup> )	$V_f^{Co} \times 10^{-3}$	$V_f^{Co_2Si} \times 10^{-3}$
Cu-0,5 Co <sub>2</sub> Si	50,8	46,5	1,2	1,8
Cu-1,0 Co <sub>2</sub> Si	69,5	120,2	2,1	3,9

$$\Delta H_r = \frac{\Delta H_p}{(MW)_p} \cdot \frac{\rho_p}{\rho_s} V_f \quad (1)$$

donde  $\Delta H_r$  es el calor de reacción de la precipitación,  $\Delta H_p$  es el calor molar de precipitación de los precipitados,  $\rho_p$  y  $\rho_s$  son las densidades del precipitado ( $= 8,83 \times 10^3 / 6,71 \times 10^3$  kg m<sup>-3</sup>, para Co y Co<sub>2</sub>Si respectivamente) y de la aleación ( $= 8,95 \times 10^3 / 8,93 \times 10^3$  kg m<sup>-3</sup>, para Cu-0,5 Co<sub>2</sub>Si y Cu-1,0 Co<sub>2</sub>Si respectivamente), y  $(MW)_p$  es el peso molecular de la partícula ( $= 58,93 \times 10^{-3} / 48,65 \times 10^{-3}$  kg mol<sup>-1</sup>, para Co y Co<sub>2</sub>Si respectivamente).

De acuerdo a las consideraciones teóricas realizadas, para aleaciones de Cu-2Be<sup>[10]</sup>, la cantidad de calor desarrollado durante la transición de una fase menos estable a una más estable, en el presente caso Co a Co<sub>2</sub>Si, puede ser representada mediante la siguiente expresión:

$$(\Delta H_p^{Co_2Si} - \Delta H_p^{Co}) \cdot [c - c_M^{Co}] = \Delta H_r \quad (2)$$

donde  $c_M^{Co}$  es la composición de la matriz rica en Cu, obtenido a partir de las curvas de solubilidad del diagrama Cu-Co a la temperatura final de la etapa 1<sup>[11]</sup>. Entonces,  $\Delta H_r$  puede ser estimada de la ecuación (2), a partir de un balance de los calores desarrollados durante la precipitación de las partículas de Co y de Co<sub>2</sub>Si.

$\Delta H_p^{Co}$  y  $\Delta H_p^{Co_2Si}$  son los calores molares de precipitación del Co y Co<sub>2</sub>Si, evaluados a partir de la isócora de van't Hoff<sup>[12 y 13]</sup>:

$$\ln \left( \frac{c_1}{c_2} \right) = \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \cdot \left( \frac{\Delta H_p}{R} \right) \quad (3)$$

donde  $c_1$  y  $c_2$  corresponden a las concentraciones de los precipitados, cuyos solvus ocurren a  $T_1$  y  $T_2$ , respectivamente.

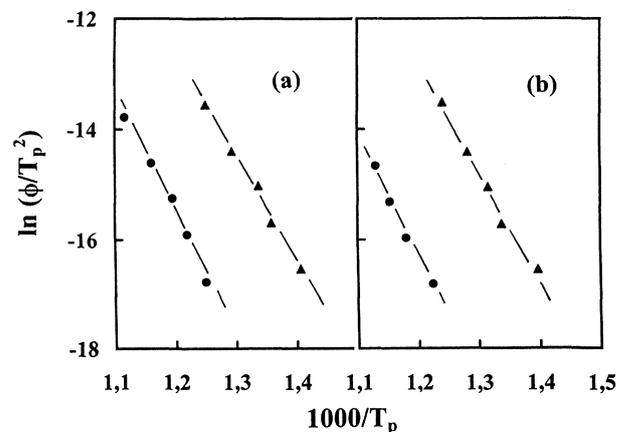
El calor molar  $\Delta H_p^{Co_2Si}$  ( $= 57,4$  kJ mol<sup>-1</sup>), se obtuvo a partir de la figura 2 del trabajo de Albert<sup>[1]</sup>. El calor molar,  $\Delta H_p^{Co}$  ( $= 40$  kJ mol<sup>-1</sup>), se estimó a

partir de la figura 2 del trabajo de Servi y Turnbull<sup>[14]</sup>.

En vista de que los valores de  $\Delta H_r$  obtenidos ( $= 42,8 / 115,6$  J mol<sup>-1</sup> para Cu-0,5 Co<sub>2</sub>Si/Cu-1 Co<sub>2</sub>Si) resultaron similares a los valores de  $\Delta H_2$  evaluados de las trazas calorimétricas y, que no se observaron las reacciones de disolución de los precipitados de Co (las cuales, de ocurrir, debieran haberlo a temperaturas menores que las de inicio de la etapa 2), se puede inferir que, efectivamente, ocurre una transición de las partículas menos estables (Co) a partículas más estables (Co<sub>2</sub>Si), y que la etapa 2 correspondería a la formación del Co<sub>2</sub>Si.

Con los valores de  $\Delta H_p$  evaluados y utilizando las ecuaciones (1) y (2) se han obtenido las fracciones volumétricas de los precipitados, los cuales también se muestran en la tabla I.

Por otra parte, se han comparado los valores de las fracciones volumétricas de los precipitados, obtenidos mediante la aplicación de la ecuación (1), con aquellos que resultan de aplicar la expresión propuesta por Cahn and Nutting<sup>[15]</sup> para tratar los resultados obtenidos por Lendvai *et al.*<sup>[3]</sup> a partir de

**Figura 2.** Curvas de Kissinger, para (a) Cu-1.0 Co<sub>2</sub>Si y (b) Cu-0,5 Co<sub>2</sub>Si; (▲) etapa 1, (●) etapa 2.*Figure 2.* Kissinger curves for (a) Cu-1.0 Co<sub>2</sub>Si and (b) Cu-0.5 Co<sub>2</sub>Si; (▲) stage 1, (●) stage 2.

micrografías electrónicas de transmisión en aleaciones similares a las del presente trabajo. La expresión usada<sup>[15]</sup> fue:  $V_f = \pi N_A d^3 / 6 (t + d)$ , donde  $N_A$  es el número de partículas por unidad de área ( $0,6 \times 10^{16} / 0,4 \times 10^{16} \text{ m}^{-2}$  para Co y  $\text{Co}_2\text{Si}$  respectivamente),  $t$  es el espesor de la muestra (= 120 nm), y  $d$  es el diámetro promedio de la partícula (5 nm para Co y 7 nm para  $\text{Co}_2\text{Si}$ ). Las fracciones obtenidas por este método son  $V_f(\text{Co}) = 3,1 \times 10^{-3}$  y  $V_f(\text{Co}_2\text{Si}) = 5,7 \times 10^{-3}$ ; los cuales resultan un poco más altos que los calculados para nuestras aleaciones. Las fracciones volumétricas evaluadas resultaron consistentes con los valores de reacción medidos para las diferentes etapas, los cuales son mayores para la concentración de  $\text{Co}_2\text{Si}$  más alta.

Las energías de activación ( $E$ ) de las diferentes reacciones fueron determinadas por el método de Kissinger<sup>[16]</sup>, computadas a partir de  $d[\ln(\phi/T_p^2)]/d(T_p^{-1}) = -E/R$ , donde  $T_p$  es la temperatura a la cual la velocidad de reacción es máxima,  $\phi = dT/dt$  y  $R$  la constante de los gases, obteniéndose rectas de pendiente  $E/R$ . Estas curvas se muestran en la figura 2, y los valores correspondientes a las energías de activación se indican en la tabla II. Se puede observar que estos valores disminuyen al aumentar el contenido de  $\text{Co}_2\text{Si}$ , lo cual es consistente con el aumento de la movilidad atómica, frecuentemente encontrado en soluciones sólidas de Cu, que ocurre al aumentar la concentración de soluto<sup>[17-20]</sup>. Los valores de  $E$  obtenidos resultaron un poco más altos que los ofrecidos por Lendvai *et al.*<sup>[3]</sup>. Utilizando las correlaciones de Brown y Ashby<sup>[21]</sup> se pueden estimar las energías de activación para la difusión de cobalto en cobre,  $E_{\text{Cu}}^{\text{Co}}$  (= 164,5 kJ mol<sup>-1</sup>), y silicio en cobre,  $E_{\text{Cu}}^{\text{Si}}$  (= 199,8 kJ mol<sup>-1</sup>), las cuales resultaron bastante consistentes con las energías de activación calculadas mediante el método de Kissinger.

El análisis cinético se efectuó a partir de la ecuación de Johnson-Mehl-Avrami,  $y = 1 - \exp[-(kt)^n]$ , donde  $y$  es la fracción transformada,  $k$  [=  $k_0 \exp(-E/RT)$ ] es una constante de reacción ver-

dadera que tiene dimensiones de tiempo<sup>-1</sup> [22],  $n$  es una constante y  $k_0$  es el factor pre-exponencial, y utilizando una función de ajuste de la curva experimental con la curva teórica, mediante métodos de regresión no lineal<sup>[23]</sup>. La función de ajuste empleada es:

$$y = n_1 \cdot A_1 \left[ k_{01} \exp\left(-\frac{E_1}{R(T + \phi t)}\right) \right]^{n_1} t^{n_1 - 1} \cdot \exp\left\{-n_1 \int_0^1 \left[ k_{01} \exp\left(-\frac{E_1}{R(T + \phi t)}\right) \right]^{n_1} t^{n_1 - 1} dt\right\} + n_2 \cdot A_2 \left[ k_{02} \exp\left(-\frac{E_2}{R(T + \phi t)}\right) \right]^{n_2} t^{n_2 - 1} \cdot \exp\left\{-n_2 \int_0^1 \left[ k_{02} \exp\left(-\frac{E_2}{R(T + \phi t)}\right) \right]^{n_2} t^{n_2 - 1} dt\right\} \quad (4)$$

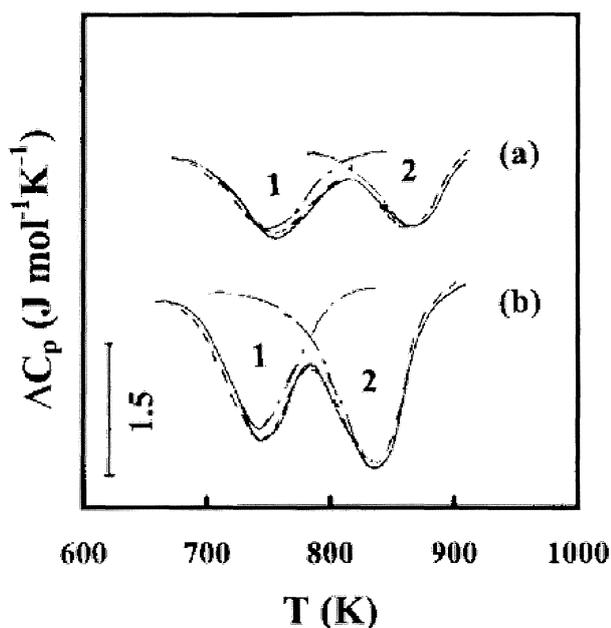
donde  $E_1$  y  $E_2$  son las energías de activación obtenidas por el método de Kissinger;  $k_{01}$ ,  $k_{02}$ ,  $n_1$  y  $n_2$  son los parámetros cinéticos de la ecuación de Johnson-Mehl-Avrami;  $A_1$  y  $A_2$  son las áreas bajo las curvas. La suma de las áreas bajo las curvas individuales debe resultar igual al área total experimental obtenida en las trazas calorimétricas ( $A_T = A_1 + A_2$ ). Los subíndices 1 y 2 corresponden a las etapas 1 y 2 respectivamente. Un ejemplo de este ajuste se muestra en la figura 3 para  $\phi = 0,17 \text{ Ks}^{-1}$ . Esta figura muestra la curva experimental, la curva de ajuste y, además, las curvas individuales correspondientes a cada etapa. Los diferentes valores de los parámetros cinéticos y  $A$  obtenidos se muestran en la tabla II.

El análisis de los resultados energéticos y cinéticos permiten inferir que el proceso de precipitación se inicia con la precipitación de Co (etapa 1), que es favorecida o acelerada por los átomos de Si disueltos<sup>[2]</sup>. A medida que aumenta la temperatura comienza la precipitación de Si sobre partículas de

**Tabla II.** Energías de activación y parámetros cinéticos de la ecuación de Mehl-Johnson-Avrami para las dos aleaciones en estudio

Table II. Activation energies and kinetic parameters from the Mehl-Johnson-Avrami equation for the two alloys under study

Material	$E_1$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	$E_2$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	$k_{01} \times 10^8$ (s <sup>-1</sup> )	$k_{02} \times 10^8$ (s <sup>-1</sup> )	$n_1$	$n_2$	$A_1$	$A_2$
Cu-0,5 Co <sub>2</sub> Si	161,6	184,3	7,1	11,3	1,30	1,44	53,2	44,1
Cu-1,0 Co <sub>2</sub> Si	158,8	181,7	5,2	9,8	1,35	1,48	63,1	126,6



**Figura 3.** Curvas DSC para: (a) Cu-0,5 Co<sub>2</sub>Si y (b) Cu-1,0 Co<sub>2</sub>Si. (—) experimental; (---) ajuste; (- - - -) curvas individuales.

Figure 3. DSC curves for (a) Cu-0.5 Co<sub>2</sub>Si and (b) Cu-1.0 Co<sub>2</sub>Si. (—) experimental; (---) adjusting; (- - - -) individual curves.

Co ya nucleadas, hasta alcanzar la composición estequiométrica Co<sub>2</sub>Si (etapa 2). El valor de  $n = 1,5$  es indicativo de un proceso de crecimiento a partir de núcleos pre-existentes de tamaño no despreciable y el valor de  $n$  cercano a la unidad es indicativo de un proceso que involucra nucleación y crecimiento a partir de una solución sólida<sup>[24 y 25]</sup>.

Por otra parte, se ha desarrollado un método para evaluar el decaimiento de la concentración de cobalto y de silicio en la matriz en función de la fracción transformada y las fracciones volumétricas. Considerando que la fracción  $y$  puede expresarse como:

$$y = \frac{V_f}{V_f^e} \quad (5)$$

donde  $V_f$  es la fracción volumétrica instantánea y  $V_f^e$  es la fracción volumétrica de equilibrio, las cuales están dadas por:

$$V_f = \frac{\bar{c} - c}{c_p - c}; \quad V_f^e = \frac{\bar{c} - c_M}{c_p - c_M} \quad (6)$$

siendo  $c$  el decaimiento de la concentración,  $c_p$  la concentración del precipitado,  $c_M$  la concentración de la matriz y  $\bar{c}$  la concentración de la aleación.

De las ecuaciones (5) y (6) se pueden obtener los decaimientos de la concentración de cobalto ( $C_{Co}$ ) y de silicio ( $C_{Si}$ ) en la matriz, expresadas como:

$$C_{Co} = \frac{\bar{c} - y c_p V_f^{e, Co}}{1 - y V_f^{e, Co}} \quad (7)$$

$$C_{Si} = \frac{\bar{c} - y c_p V_f^{e, Si}}{1 - y V_f^{e, Si}} \quad (8)$$

Los valores de la fracción transformada ( $y = 1 - \exp\{-[k_0 \exp(-E/RT) t]^n\}$ ), se obtuvieron a partir de los termogramas calorimétricos. La concentración de los precipitados,  $c_p$ , se considera igual a la unidad en ambos casos. Las fracciones volumétricas del cobalto y del silicio se calcularon a partir de la ecuación (1) y de la estequiometría del precipitado Co<sub>2</sub>Si<sup>[26]</sup>, en primera aproximación, como:

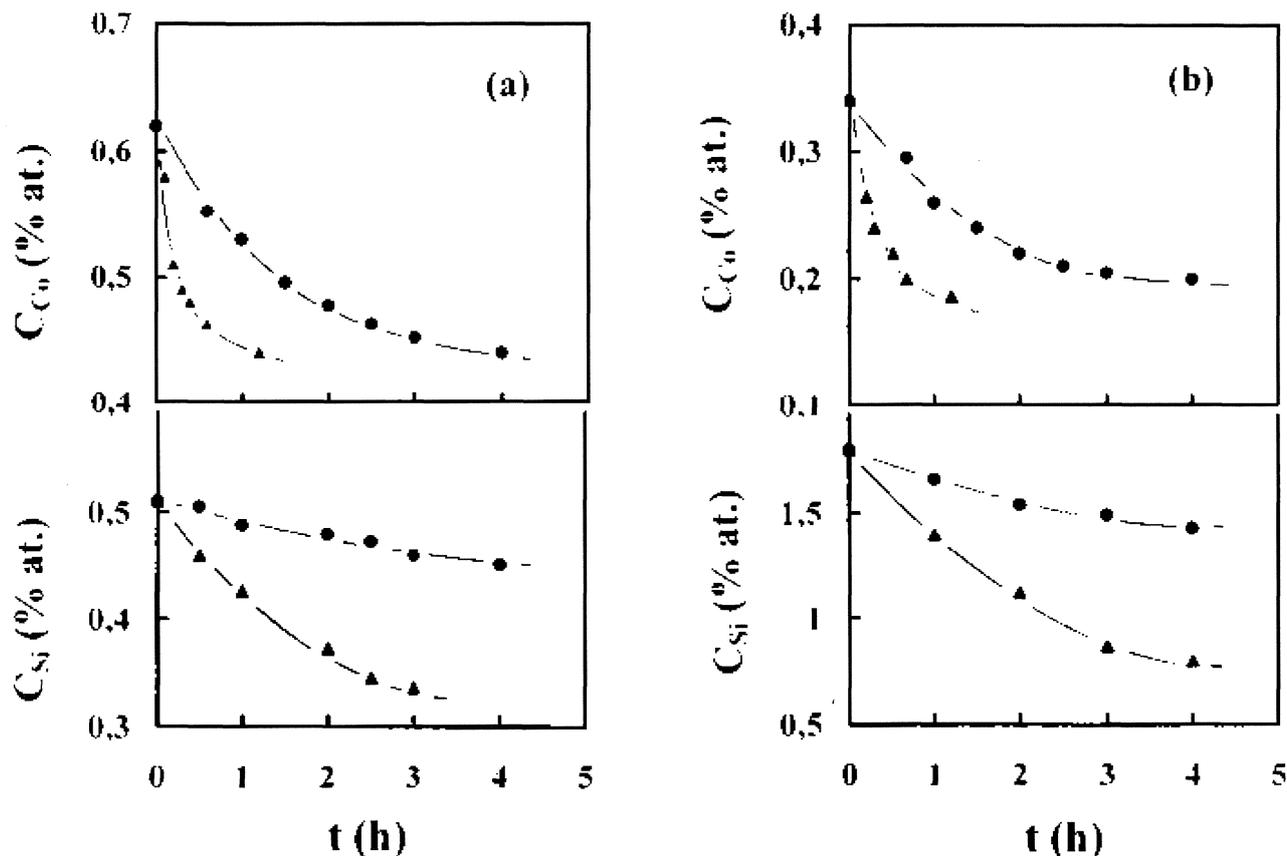
$$V_f^{Co} = \frac{2}{3} \times \frac{\Delta H_r}{\Delta H_p} \times (MW_{Co}) \times \frac{\rho_s}{\rho_{Co}} \quad (9)$$

$$V_f^{Si} = \frac{1}{3} \times \frac{\Delta H_r}{\Delta H_p} \times (MW_{Si}) \times \frac{\rho_s}{\rho_{Si}} \quad (10)$$

De estas evaluaciones se ha obtenido que  $V_f^{Co}$  es  $1,1/1,2 \times 10^{-3}$  y para  $V_f^{Si}$  es  $0,9/1,0 \times 10^{-3}$ , para las aleaciones que contienen 0,5 y 1,0 Co<sub>2</sub>Si, respectivamente. A velocidades de temple inferiores a 6.000 K/s (en nuestro estudio las velocidades de temple variaron entre 2.000 y 3.000 K/s), en aleaciones ricas en Cu, se produce orden de corto alcance<sup>[27-30]</sup>, el cual es muy difícil de evaluar y por lo tanto en este trabajo no se ha considerado la fracción volumétrica de precipitación de cobalto inducida durante el temple.

Las determinaciones anteriores se realizaron bajo condiciones isotermales utilizando los parámetros obtenidos anisotermalmente, en virtud del principio de reciprocidad, es decir, los parámetros cinéticos evaluados a partir de experiencias no isotermales son válidos para describir situaciones isotermales<sup>[31]</sup>. Los resultados del decaimiento para ambas aleaciones, a 670 K y 720 K, se muestran en la figura 4, donde se puede apreciar la mayor difusividad del cobalto y el sinergismo difusivo mutuo que surge al incrementar la concentración de ambos elementos.

Por último, es posible realizar una estimación de la energía de contorno de antifase  $\gamma$  de los pre-



**Figura 4.** Cinética de decaimiento de la concentración de Co y Si, a 670 K (o) y 720 K ( $\Delta$ ), en: (a) Cu-1  $\text{Co}_2\text{Si}$  y (b) Cu-0,5  $\text{Co}_2\text{Si}$ .

Figure 4. Kinetics of the concentration decay of Co and Si at 670 K (o) and 720 K ( $\Delta$ ), for (a) Cu-1.0  $\text{Co}_2\text{Si}$  and (b) Cu-0.5  $\text{Co}_2\text{Si}$ .

cipitados de Co y  $\text{Co}_2\text{Si}$ , sobre un plano de deslizamiento {111}, a partir de<sup>[32]</sup>:

$$\gamma = \frac{0,7kT_c S^2}{b^2} \quad (11)$$

donde  $k$  es la constante de Boltzmann,  $T_c$  es la temperatura crítica de disolución (evaluada en primera aproximación como la temperatura final de cada etapa),  $b$  ( $= \sqrt{2} a_0/2$ ,  $a_0$  es el parámetro de red de la aleación) es el vector de burgers y  $S$  es el parámetro de ordenamiento. Si  $b = 0,256$  nm y  $S = 1$ , entonces  $\gamma = 109/124$  mJ  $\text{m}^{-2}$ , para las partículas de Co y  $\text{Co}_2\text{Si}$  respectivamente.

Todos los resultados anteriores parecen indicar que en estas aleaciones el fenómeno de precipitación ocurre por la precipitación precursora de partículas de cobalto, posteriormente el silicio difunde hacia el cobalto dando origen a precipitados del tipo  $\text{Co}_2\text{Si}$ . Estos últimos poseen una energía de antifase más alta, por lo que van a ser menos pe-

netrables por las dislocaciones y de esta forma se espera produzcan un considerable aumento en el límite de fluencia del material.

#### 4. CONCLUSIONES

Las observaciones anteriores permiten concluir lo siguiente:

- Mediante experiencias no isotermales se determinaron los parámetros entalpimétricos de las reacciones de precipitación en aleaciones Cu-Co-Si, ricas en cobre. Además, utilizando el método de Kissinger se determinaron las energías de activación  $E$  de las reacciones ocurridas, las cuales resultaron consistentes con los valores de interdifusión de Co y Si en Cu.
- Mediante un ajuste por métodos de regresión no lineal fue posible separar las curvas calorimétricas de las etapas 1 y 2, y determinar los parámetros cinéticos  $n$  y  $k_0$  de la ecuación de JMA para la precipitación de Co y  $\text{Co}_2\text{Si}$ .

- Los valores de  $n$  (cerca de 1,5) permiten indicar que el proceso de crecimiento de las partículas de  $\text{Co}_2\text{Si}$  ocurre a partir de núcleos preexistentes de tamaño no despreciable.
- De los resultados energéticos y cinéticos obtenidos es posible inferir que la precipitación de  $\text{Co}_2\text{Si}$  ocurre sobre partículas de Co ya nucleadas. Se puede inferir que la secuencia de precipitaciones: solución sólida  $\rightarrow$  precipitados de Co  $\rightarrow$  precipitados de  $\text{Co}_2\text{Si}$   $\rightarrow$  disolución del  $\text{Co}_2\text{Si}$ , aunque no aparece indicio de esta última reacción sobre las curvas calorimétricas obtenidas en el presente trabajo.
- De las curvas de la cinética de decaimiento, se puede constatar que el cobalto precipita más rápidamente que el silicio, a las temperaturas calculadas.
- Los valores obtenidos para las energías de contorno de antifase  $\gamma$ , para Co y  $\text{Co}_2\text{Si}$ , permiten inferir que las partículas de  $\text{Co}_2\text{Si}$  son menos penetrables por las dislocaciones, resultando posiblemente un material con un límite de fluencia mayor.

## Agradecimientos

El autor desea agradecer al Fondo Nacional de Desarrollo Científico y Tecnológico (FONDECYT), Proyecto N° 1980731, por el apoyo financiero, y al Instituto de Investigaciones y Ensayos de Materiales (IDIEM), Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas de la Universidad de Chile, por las facilidades otorgadas para desarrollar esta investigación.

## REFERENCIAS

- [1] B. ALBERT, *Z. Metallk.* 75 (1985) 475.
- [2] B. ALBERT, *Z. Metallk.* 75 (1985) 528.
- [3] J. LENDVAI, T. UNGÁR, I. KOVÁCS y B. ALBERT, *J. Mater. Sci.* 23 (1988) 4059.
- [4] E. DONOSO y A. VARSCHAVSKY, Anales del 49º Congreso Internacional de Tecnología Metalúrgica y de Materiales y III Congreso Iberoamericano de Ingeniería Metalúrgica y de Materiales, Octubre 1994, Sao Paulo-Brasil, v. II, p. 493.
- [5] A. VARSCHAVSKY y E. DONOSO, *Mater. Letters* 15 (1992) 207.
- [6] A. VARSCHAVSKY y E. DONOSO, Anales del III Congreso Iberoamericano de Ingeniería Mecánica, Septiembre 1997, La Habana-Cuba, v. I, p. 119.
- [7] R. DEIASI y P. N. ADLER, *Metal. Trans.* 8A (1977) 1177.
- [8] A. VARSCHAVSKY y E. DONOSO, *Metal. Trans.* 15A (1984) 1999.
- [9] E. DONOSO, *Mater. Sci. Eng.*, 74 (1985) 39.
- [10] A. VARSCHAVSKY y E. DONOSO, *Thermochim. Acta* 266 (1995) 257.
- [11] J. M. STARNIK y P. VAN MOURIK, *Metal. Trans.* 22A (1991) 665.
- [12] M. VAN ROOYEN y E. J. MITTEMEIJER, *Metal. Trans.* 20A (1989) 1207.
- [13] R. H. BETON y E. C. ROLLASON, *J. Inst. Metals* 86 (1957) 77.
- [14] I. S. SERVI y D. T. TURNBULL, *Acta Metall.* 14 (1966) 161.
- [15] J. W. CAHN y J. NUTTING, *Trans. AIME* 215 (1959) 526.
- [16] H. E. KISSINGER, *Anal. Chem.* 28 (1957) 1702.
- [17] A. S. NOWICK, *Phys. Rev.* 88 (1952) 925.
- [18] A. VARSCHAVSKY y E. DONOSO, *Mater. Sci. Eng.* A145 (1991) 95.
- [19] A. VARSCHAVSKY y E. DONOSO, *Metal. Trans.* 14A (1983) 875.
- [20] K. MITSUI, *Philos. Mag.* A 53 (1986) 447.
- [21] A. M. BROWN y M. F. ASHBY, *Acta Metall.* 28 (1980) 1085.
- [22] J. R. FRADE, *J. Mater. Sci.* 28 (1993) 715.
- [23] R. F. SPEYER, B. C. RICHARDSON y S. H. RISBUD, *Metal. Trans.* 17A (1986) 1479.
- [24] J. BURKE, *The kinetic of Phase Transformation of Metals*, 1ª Ed., Pergamon Press, 1961, pp. 46-49, 190-192.
- [25] J. W. CHRISTIAN, *The Theory of Transformation of Metals and Alloys*, 2ª Ed., Pergamon Press, 1971, pp. 534-542.
- [26] S. GELLER, *Acta Cryst.*, 8 (1955) 83.
- [27] E. DONOSO y A. VARSCHAVSKY., *J. Thermal Anal.* 45 (1995) 1419.
- [28] A. VARSCHAVSKY y E. DONOSO, *Mater. Sci. Eng.* A212 (1996) 265.
- [29] A. VARSCHAVSKY y E. DONOSO, *J. Mining Metall.* 35B (1999) 255.
- [30] A. VARSCHAVSKY y E. DONOSO, *J. Thermal Anal. Calor.* 63 (2001) 397.
- [31] A. VARSCHAVSKY, *J. Mater. Sci.* 26 (1991) 3603.
- [32] L. M. BROWN y R. K. HAM, *Strengthening Methods in Crystals*, A. Kelly and R.B. Nicholson (eds.), Applied Science, Barking, Essex, 1971.