

# Influencia de la deformación en frío sobre el proceso de precipitación en una aleación de Cu-4 at. % Ti<sup>(\*)</sup>

E. Donoso\*

## Resumen

Utilizando calorimetría diferencial de barrido (DSC), se efectuaron medidas energéticas y cinéticas asociadas con los diferentes eventos térmicos desarrollados durante el calentamiento lineal de Cu-4 at. % Ti, empleando materiales templados y deformados en frío a distintos porcentajes de deformación. Contrariamente a la situación observada en la aleación templada, en la cual se desarrolla precipitación de las fases Cu<sub>4</sub>Ti y Cu<sub>3</sub>Ti, en la aleación deformada tal proceso es inhibido por la segregación de soluto a las dislocaciones parciales. Para calcular la densidad de dislocaciones se utilizó una expresión que gobierna la energía liberada que acompaña la recristalización, con el objeto de determinar, mediante modelos apropiados, la energía que se genera durante el proceso de anclaje.

## Palabras clave

Cobre; Cu-Ti; Microcalorimetría; Precipitación; Segregación.

# Influence of cold-rolling on the precipitation processes in Cu-4 at. % Ti alloy

## Abstract

By using differential scanning calorimetry (DSC), energetic and kinetic measurements associated with the different peaks displayed during linear heating of Cu-4 at. % Ti were made, employing quenched and cold-work material at different percentages of cold-rolling. Unlike to the situation observed in the quenched alloy in which precipitation is developed, in the deformed alloy such process is inhibited by the segregation of the solute atoms to partial dislocations. For calculating the dislocation density an expression governing the energy release accompanying recrystallization was applied, in order to determine, by appropriate models, the energy evolved during the pinning process.

## Keywords

Copper; Cu-Ti; Microcalorimetry; Precipitation; Segregation.

## 1. INTRODUCCION

En general, desde que se descubrió que las aleaciones de Cu-Be pueden endurecerse por precipitación, éstas han sido ampliamente utilizadas como materiales con alta resistencia mecánica y alta conductividad eléctrica. Sin embargo, a fin de evitar la polución ambiental, debido al carácter tóxico del berilio, se requiere desarrollar materiales metálicos avanzados que reemplacen estas aleaciones. Que las aleaciones de Cu-Ti pueden servir como sustituto de las aleaciones de Cu-Be ha sido evidenciado por los estudios realizados por muchos investigadores. Con tratamientos de envejecimientos adecuados, las aleaciones de Cu-Ti, que contienen, aproximadamente, entre 0,8 y 4,6 % en peso de titanio, desarrollan una excelente

combinación de resistencia mecánica y alta conductividad eléctrica. Variadas investigaciones se han realizado para estudiar los mecanismos de endurecimiento de las aleaciones de Cu-Ti [1-10]. La mayoría de ellas establece que en el proceso estructural observado durante el envejecimiento en estas aleaciones, la precipitación ocurre de acuerdo a la siguiente secuencia: i) fluctuaciones composicionales que dan origen a una descomposición espinodal a lo largo de las direcciones <100>, o bien desarrollo de orden de corto alcance (SRO); ii) precipitación de partículas metaestables, coherentes o semi-coherentes de la fase ordenada Cu<sub>4</sub>Ti, de estructura tetragonal centrada en el cuerpo con parámetros de red  $a = 0,584$  nm y  $c = 0,362$  nm; y iii) precipitación discontinua o celular de la fase de equilibrio Cu<sub>3</sub>Ti, ortorrómbica con

<sup>(\*)</sup> Trabajo recibido el día 30 de enero de 2008 y aceptado en su forma final el día 28 de abril de 2008.

\* Universidad de Chile, Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas, Departamento de Ciencia de los Materiales, Av. Tupper 2069, piso 2, casilla 2777, Santiago-Chile, e-mail: edonoso@ing.uchile.cl.

parámetros de red  $a = 0,453$  nm,  $b = 0,435$  nm y  $c = 0,517$  nm [3, 4, 10 y 11]. Algunos autores sugieren que, durante el temple, se producen modulaciones composicionales o precipitación de partículas muy finas de  $\text{Cu}_4\text{Ti}$  [3, 4 y 9]. Por otra parte, es sabido que en soluciones sólidas de cobre deformadas en frío y recocidas bajo la temperatura de recristalización, se produce un endurecimiento denominado endurecimiento por recocido debido, particularmente, a la interacción de átomos de soluto con los defectos de la red [11 y 12]. Sin embargo, Nagarjuna *et al* [3, 13 y 14] indican que, en Cu-Ti, la deformación en frío, previa a tratamientos de envejecimiento, afecta considerablemente las propiedades mecánicas, conductividad eléctrica y microestructura de estas aleaciones. El presente trabajo tiene como objetivo principal analizar la influencia de la deformación en frío en el proceso de precipitación, en una solución sólida sobresaturada de Cu-4 at. % Ti y estimar la cinética de segregación de soluto a las dislocaciones parciales. Los modelos utilizados, basados en consideraciones energéticas, junto con la calorimetría diferencial de barrido (DSC), son muy apropiados para evaluar la densidad de dislocaciones y los balances de energía compatibles con el proceso segregación.

## 2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

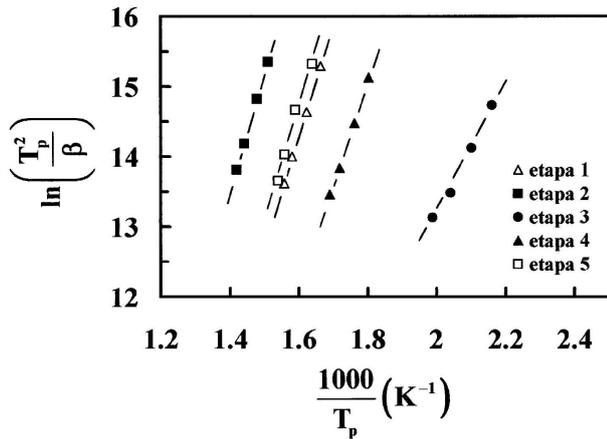
La aleación utilizada se preparó en un horno de inducción, en atmósfera inerte (Ar), a partir de cobre electrolítico (99,95 % de pureza) y titanio de alta pureza. El lingote obtenido se forjó en caliente a 1.023 K hasta una sección de 48 mm<sup>2</sup> y, más tarde, se recoció a 1.073 K durante 24 h, a fin de homogeneizarlo. Después de un análisis químico se encontró que su composición correspondía a Cu-4 at. % Ti. Posteriormente, el material se laminó en frío hasta 3 mm de espesor con recocidos intermedios de 1 h a 1.173 K. Después del último recocido, la aleación fue templada en agua. En seguida, el material fue deformado en frío hasta 2,4, 1,8 y 1,2 mm de espesor, correspondiente a 20, 40 y 60 % de reducción, respectivamente. Para la aleación empleada en la condición no deformada, se realizó un tratamiento térmico a 1.173 K por 1 h, seguido de un temple. El análisis microcalorimétrico de las muestras se realizó en un analizador térmico Dupont 2000. Las trazas calorimétricas se obtuvieron a velocidades de calentamiento lineal,  $\beta$ , de 0,083, 0,17, 0,33 y 0,50 Ks<sup>-1</sup>, desde temperatura ambiente hasta 923 K. 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 argón por el calorímetro

(10<sup>-4</sup> m<sup>3</sup> min<sup>-1</sup>). Tras el primer ensayo calorimétrico, cada espécimen fue mantenido a 880 K durante 5 min y enfriado libremente en el calorímetro durante 3 h, observándose curvas de enfriamiento muy similares entre sí y de forma cercana a una exponencial. Cuando la temperatura ambiente se alcanzó, se efectuó un segundo ensayo a la misma velocidad de calentamiento previamente utilizada para cada espécimen. Las curvas calorimétricas presentadas en este trabajo se obtuvieron substrayendo la línea base del primer ensayo. Esta línea base representa la capacidad calorífica de la aleación en función de la temperatura, en las condiciones térmicas existentes, y su valor estuvo de acuerdo con la regla de Kopp-Neumann. Posteriormente, las trazas resultantes fueron convertidas en curvas de incremento de la capacidad calorífica versus temperatura. La capacidad calorífica remanente, es decir, el incremento de la capacidad calorífica,  $\Delta C_p$ , representa el calor asociado con las reacciones en estado sólido que ocurren durante el experimento DSC. Así, los picos observados en la curva  $\Delta C_p$  vs. T pueden ser caracterizados por una entalpía de reacción DH asociada a cada evento particular. Las curvas calorimétricas presentadas en este trabajo son curvas corregidas por medio de la substracción antes mencionada [15 y 16]. Las medidas de microdureza Vickers se efectuaron en un microdurómetro Struers, a temperatura ambiente, usando una carga de 1,96 N durante 10 s, sobre muestras planas previamente templadas y sometidas a tratamientos de recocido isotérmicos.

## 3. RESULTADOS Y DISCUSION

### 3.1. Curvas calorimétricas

La figura 1 muestra termogramas típicos para la aleación templada desde 1.173 K, en forma de incremento de la capacidad calorífica,  $\Delta C_p$  vs. Temperatura, T, para diferentes velocidades de calentamiento lineal,  $\beta$ . Las curvas calorimétricas del material templado muestran, en el rango de temperaturas barridas, dos reacciones exotérmicas traslapadas sucesivas. De acuerdo a los antecedentes establecidos en la literatura, el primer pico exotérmico (etapa 1) se atribuye a la formación de partículas metaestables de estructura  $\text{Cu}_4\text{Ti}$  que preceden a la precipitación celular o discontinua de composición  $\text{Cu}_3\text{Ti}$  [2, 3, 8 y 9], designada como etapa 2. Por otra parte, la figura 2 muestra las curvas calorimétricas, a una velocidad de calentamiento lineal,  $\beta$ , de 0,083 Ks<sup>-1</sup> para el material deformado en frío a diferentes porcentajes de deformación (templado, 20, 40 y 60 %). Las curvas

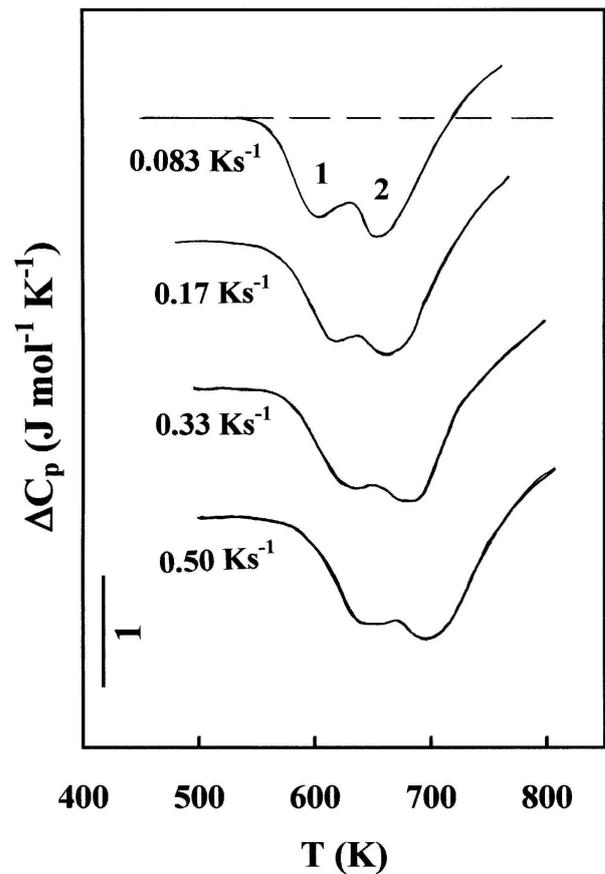


**Figura 1.** Curvas DSC para la aleación templada desde 1.173 K a las velocidades de calentamiento  $b$  de: a)  $0,083 \text{ Ks}^{-1}$ , b)  $0,17 \text{ Ks}^{-1}$ , c)  $0,33 \text{ Ks}^{-1}$  y d)  $0,50 \text{ Ks}^{-1}$ . Se indican las etapas 1 y 2.

*Figure 1.* DSC curves for the alloy quenched from 1173 K at the heating rates  $b$  of: a)  $0.083 \text{ Ks}^{-1}$ , b)  $0.17 \text{ Ks}^{-1}$ , c)  $0.33 \text{ Ks}^{-1}$  and d)  $0.50 \text{ Ks}^{-1}$ . Stages 1 and 2 are indicated.

calorimétricas para las otras velocidades de calentamiento lineal tienen un comportamiento similar al mostrado en la figura 2 y, por lo tanto, no se muestran en este trabajo. En dicha figura, se pueden observar cuatro reacciones exotérmicas (etapas 3 a 6) donde, de acuerdo con la bibliografía y por analogía con otros sistemas de aleaciones templadas y deformadas en frío [17-23], la etapa 3 podría corresponder a un proceso de segregación de soluto a las dislocaciones parciales, mientras que la etapa 6 correspondería a un proceso de recristalización. Las etapas 4 y 5 estarían relacionadas con las etapas 1 y 2, lo cual se analizará más adelante. Además, se puede observar que, a medida que se incrementa el porcentaje de deformación en frío, aumentan los calores asociados a las etapas 3 y 6 y decrecen los correspondientes a las etapas 4 y 5. Si se asume que las etapas 3 y 6 corresponden a la segregación de soluto a las dislocaciones parciales y a la recristalización, respectivamente, entonces, este aumento de la entalpía de reacción es consistente con el hecho de que a mayor deformación en frío aumenta la densidad de dislocaciones. Por otra parte, si se asume que las etapas 4 y 5 corresponden a la precipitación del  $\text{Cu}_4\text{Ti}$  y  $\text{Cu}_3\text{Ti}$ , respectivamente, significaría que la deformación del material, después de templarse, inhibe la formación de dichas partículas. Esta hipótesis se analizará más adelante.

En la figura 3 se muestran los valores de las temperaturas del máximo de los picos,  $T_p$  (temperatura a la cual la velocidad de reacción es máxima), para

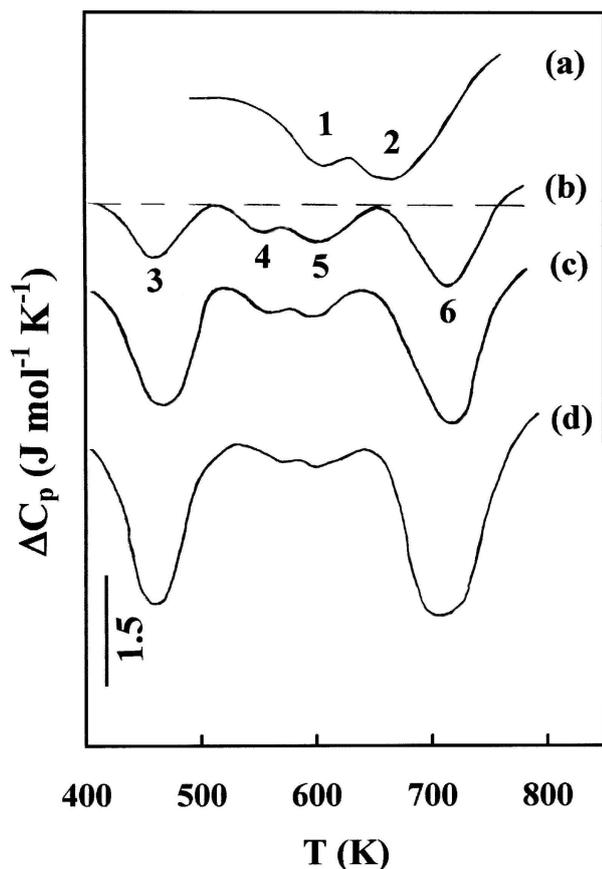


**Figura 2.** Curvas calorimétricas a una velocidad de calentamiento  $b = 0,083 \text{ Ks}^{-1}$  para el material deformado en frío a diferentes porcentajes de deformación: a) material templado, b) 20 %, c) 40 % y d) 60 %.

*Figure 2.* Calorimetric curves at Heating rates  $b = 0,083 \text{ Ks}^{-1}$  for the cold-rolled alloy at different percentages of cold-rolled: a) quenched alloy, b) 20 %, c) 40 % and d) 60 %.

la aleación templada (etapas 1 y 2) como, también, para el deformado en un 60 % (etapas 3, 4, 5 y 6). Los valores de  $T_p$  para los otros porcentajes de deformación no se muestran ya que tienen un comportamiento similar al del 60 %. El hecho de que las temperaturas de los picos de DSC se desplacen a temperaturas más altas al aumentar la velocidad de calentamiento pone de manifiesto el control cinético del proceso [24].

Las áreas bajo las curvas de  $\Delta C_p$  vs.  $T$  corresponden a las entalpías de reacción  $\Delta H$ . La absorción de entalpía asociada a las diferentes etapas se evaluó considerando el área bajo la curva  $\Delta C_p$  vs.  $T$  entre la temperatura a la cual la curva cruza la línea base y la temperatura a la cual la energía es absorbida a una tasa constante desde la línea base. Para el análisis de los



**Figura 3.** Temperatura de los picos en función de la velocidad de calentamiento, para todas las etapas observadas.

*Figure 3. Peaks temperature versus the heating rate, for the all observed stage.*

picos traslapados se usó un modelo de convolución basado en el formalismo de Johnson-Mehl-Avrami propuesto por Borrego y González-Doncel<sup>[25 y 26]</sup> y utilizado con éxito en trabajos anteriores<sup>[15 y 27]</sup>. De acuerdo a la metodología anterior, las entalpías de reacción obtenidas para las distintas etapas se muestran en la tabla I para el material templado, mientras que para el material deformado se muestran en la tabla II. Se puede observar que el calor asociado a cada una de las etapas es independiente de la velocidad de calentamiento.

Con el fin de respaldar la conclusión preliminar que las partículas  $\text{Cu}_4\text{Ti}$  y  $\text{Cu}_3\text{Ti}$  etapas 1 y 2) incrementan el endurecimiento de la matriz, y que las etapas 3 y 6 corresponden a un proceso de segregación de soluto y recristalización respectivamente, se realizaron medidas de microdureza Vickers, tanto en el material templado como en el deformado en un 60 %. Para ello, algunas muestras fueron calentadas en el calorímetro a una velocidad de  $0,083 \text{ Ks}^{-1}$  y luego

**Tabla I.** Entalpías de reacción  $\text{DH}$  ( $\text{J mol}^{-1}$ ) involucradas en las diferentes etapas para la aleación templada desde  $1173 \text{ K}$ . Los datos representan el promedio de 5 ensayos calorimétricos

*Table I. Enthalpies of reaction  $\text{DH}$  ( $\text{J mol}^{-1}$ ) involved in the different stages for the quenched alloy from  $1173 \text{ K}$ . Data represent the average of 5 DSC runs.*

$\beta$ ( $\text{Ks}^{-1}$ )	0,083	0,17	0,33	0,50
Etapas 1	$52 \pm 2$	$50 \pm 2$	$50 \pm 2$	$58 \pm 3$
Etapas 2	$56 \pm 3$	$55 \pm 3$	$55 \pm 3$	$66 \pm 4$

extraídas a la temperatura final de cada pico para efectuar las medidas de microdureza. En otra muestra, se realizó la medida después de templarla y luego de la deformación en frío en un 60 %. Los valores de la microdureza, junto con la temperatura a la cual fue extraída cada muestra del calorímetro, aparecen en la figura 4. En estas curvas se observa, claramente, que la formación de partículas finas, representadas, principalmente, por las etapas 1 y 2 y levemente por las etapas 4 y 5, está asociada a un aumento en la dureza de la matriz. Por el contrario, durante la etapa 3, se observa un leve ablandamiento debido, probablemente, a una pequeña cantidad de recuperación del material. La disminución de la microdureza durante la etapa 6 indica un proceso de recristalización del material.

### 3.2. Análisis cinético

El análisis cinético para la etapa 3 se realizó empleando la ecuación usual de Johnson-Mehl-Avrami (JMA), utilizada para reacciones heterogéneas, bajo condiciones no isotermales:

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

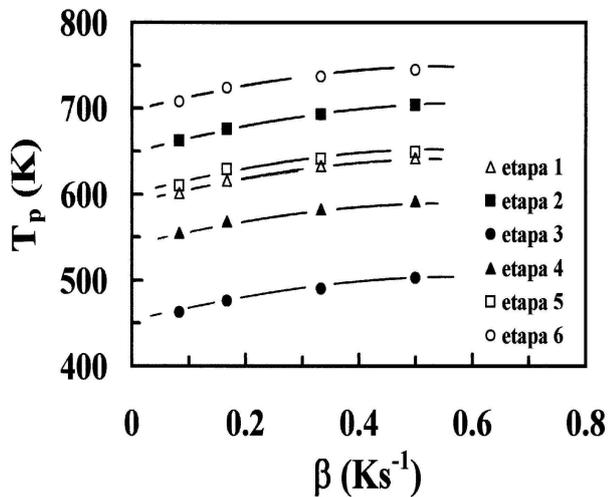
Donde,  $a$  es la fracción reaccionada,  $A$  es el factor pre-exponencial de Arrhenius<sup>[28]</sup> y  $\theta$  ( $= T^2R/\beta E \exp[-E/RT]$ ) es el tiempo reducido<sup>[29]</sup>.  $E$  es la energía de activación de la reacción y  $R$  la constante de los gases. Los valores del exponente de la ecuación de JMA y de la constante  $A$  pueden ser evaluados a partir de gráficos  $\ln \ln (1/(1-\alpha))$  vs.  $\ln(\theta)$ .

Para el análisis cinético de los picos traslapados (etapas 1, 2, 4 y 5) se usó un modelo de convolución

**Tabla II.** Entalpías de reacción  $\Delta H$  ( $J mol^{-1}$ ) involucradas en las diferentes etapas para las aleaciones deformadas en frío. Los datos representan el promedio de 5 ensayos calorimétricos

*Table II. Enthalpies of reaction  $\Delta H$  ( $J mol^{-1}$ ) involved in the different stages for the cold-rolled alloys. Data represent the average of 5 DSC runs.*

% deformación	$\Delta H$ ( $J mol^{-1}$ )				
	$\beta$ ( $Ks^{-1}$ )	etapa 3	etapa 4	etapa 5	etapa 6
20	0,083	38 ± 2	15,5 ± 0,8	21 ± 1	65 ± 4
	0,17	42 ± 3	16,4 ± 0,9	22 ± 1	68 ± 5
	0,33	36 ± 2	15,4 ± 0,9	20 ± 1	64 ± 4
	0,50	40 ± 3	14,6 ± 0,8	21 ± 1	60 ± 3
40	0,83	85 ± 4	9,8 ± 0,7	12,3 ± 0,8	97 ± 4
	0,17	91 ± 4	11,3 ± 0,9	14,1 ± 0,9	107 ± 5
	0,33	83 ± 4	10,4 ± 0,8	13,0 ± 0,8	104 ± 5
	0,50	88 ± 4	10,6 ± 0,8	13,5 ± 0,9	101 ± 5
60	0,083	112 ± 5	7,8 ± 0,6	9,5 ± 0,6	128 ± 7
	0,17	120 ± 6	9,2 ± 0,8	10,4 ± 0,7	137 ± 8
	0,33	123 ± 6	8,8 ± 0,7	9,2 ± 0,6	132 ± 7
	0,50	118 ± 5	8,4 ± 0,7	9,7 ± 0,7	123 ± 6



**Figura 4.** Trazas DSC para el material: (a) templado y (b) deformado en frío 60 %, donde se indican los valores de microdureza a la temperatura ambiente después de haber calentado las muestras a las temperaturas indicadas.  $b = 0,083 Ks^{-1}$ .

*Figure 4. DSC traces for the: (a) quenched alloy and (b) 60 % cold-rolled alloy, showing room temperature microhardness values after samples had been heated to the temperatures indicated.  $b = 0.083 Ks^{-1}$ .*

basado en el formalismo de Jonhson-Mehl-Avrami propuesto por Borrego y González-Doncel<sup>[24 y 25]</sup>:

$$\dot{\alpha} = nA^n \left( \frac{T^2 R}{\beta E} \right)^{n-1} \exp \left( -\frac{nE}{RT} \right) \exp \left[ -A^n \left( \frac{T^2 R}{\beta E} \right)^n \exp \left( -\frac{nE}{RT} \right) \right] \quad (2)$$

y

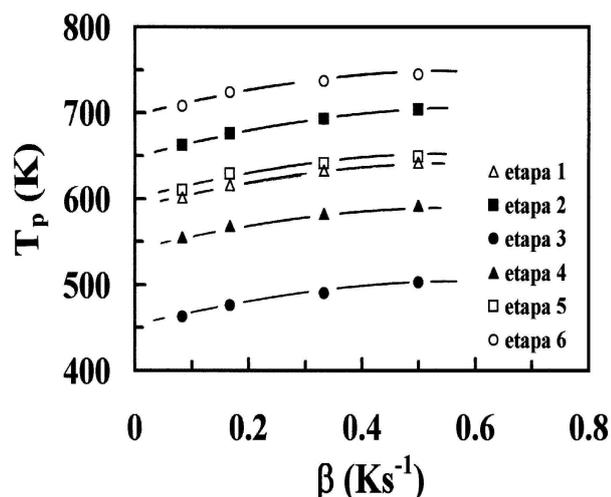
$$\Delta \dot{H}_T = \Delta \dot{H}_i + \Delta \dot{H}_j = S_i \dot{\alpha}_i + S_j \dot{\alpha}_j \quad (3)$$

donde, el área total bajo las curvas traslapadas correspondiente a las etapas  $i$  y  $j$  es  $S = S_i + S_j$ .

Las energías de activación,  $E$  de las diferentes reacciones, necesarias para realizar el análisis cinético, se calcularon a partir de un método de Kissinger modificado<sup>[30]</sup>:

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

donde,  $T_p$  es la temperatura del pico. Entonces,  $E$  y  $A$  pueden ser evaluados a partir de gráficos  $\ln(T_p^2/\beta)$  vs.  $1/T_p$ , los cuales se muestran en la figura 5. Los valores de  $E$  y  $A$ , indicados en la tabla III, son



**Figura 5.** Gráfico de Kissinger modificado para evaluar la energía de activación y el factor pre-exponencial para la aleación templada (etapas 1 y 2) y para el material deformado 60 % (etapas 3, 4 y 5).

*Figure 5. Modified Kissinger plot for evaluating activating energy and pre-exponential factor for the quenched alloy (stages 1 and 2) and for the 60 % cold-rolled alloy (stages 3, 4 and 5).*

**Tabla III.** Energía de activación, factor pre-exponencial y valor de la constante n para todas las etapas

*Table III. Activation energy, pre-exponential factor and constant n value for the all stages*

Etapas	E (kJ mol <sup>-1</sup> )	A (s <sup>-1</sup> )	n
1	137	3 x 10 <sup>9</sup>	1,56
2	153	4,5 x 10 <sup>9</sup>	1,6
3	68	2,2 x 10 <sup>6</sup>	0,63
4	130	5 x 10 <sup>9</sup>	1,47
5	142	3,6 x 10 <sup>9</sup>	1,65

independientes del modelo cinético escogido siempre que  $T_p$  sea la temperatura del pico<sup>[30]</sup>. Los valores de las energías de activación obtenidos para las etapas 1, 2, 4 y 5, resultaron más bajos que la energía de difusión de Ti en Cu ( $E_{Ti \rightarrow Cu} = 200,3 \text{ kJ mol}^{-1}$ ), estimada a partir de las correlaciones de Brown y Ashby<sup>[31]</sup>, lo cual puede atribuirse a la fuerte contribución de las vacancias introducidas por el temple. Por otra parte, el valor E para la etapa 3 resultó mucho más bajo que el requerido para la interdifusión.

El valor de n de la ecuación de JMA para la etapa 3, calculado a partir de la ecuación (1) y usando el respectivo valor de la energía de activación, E, y el factor pre-exponencial; A, obtenidos mediante el modelo de Kissinger modificado, se muestra en la tabla III. Por otra parte, mediante el ajuste de las ecuaciones (2) y (3) con los calores experimentales obtenidos de las trazas calorimétricas y usando los valores de E para las etapas 1, 2, 4 y 5 y sus respectivos factores pre-exponenciales, se obtienen los valores de n correspondientes a dichas etapas. Estos valores también se muestran en la tabla III. Se puede observar que los valores de n cercanos a 1,5, de las etapas 1 y 4 y sus equivalentes 4 y 5, resultaron ser compatibles con la nucleación de precipitados a partir de núcleos pre-existent<sup>[32]</sup>. Los primeros se formarían durante el temple<sup>[3, 4, 8 y 9]</sup> y los segundos durante la disolución de la fase metaestable. El valor de n = 0,63 que resulta para la etapa 3, es demasiado pequeño para ser compatible con un proceso que involucre nucleación y crecimiento. En la literatura se asocia un valor de n = 2/3 a un proceso de segregación de átomos de soluto hacia las dislocaciones<sup>[32]</sup>.

### 3.3. Segregación de átomos de titanio a las dislocaciones

Del análisis cinético de la etapa 3 se obtuvo un valor de n igual a 0,63 y una energía de activación de  $68 \text{ kJ mol}^{-1}$ , lo cual estaría indicando que se trataría de un proceso de segregación de átomos de titanio a las dislocaciones. Sin embargo, los argumentos anteriores no son suficientes para asegurar que la energía desarrollada en la etapa 3 sea inherente a tales procesos. Por consiguiente, será necesario desarrollar algunas evaluaciones con el fin de explorar con más detalle este punto.

De acuerdo a la literatura, el calor generado debido a un proceso de segregación de soluto hacia las dislocaciones parciales, puede ser expresado por<sup>[21 y 33]</sup>:

$$\Delta H_d = 2 \frac{\rho b^2}{c} \int_0^{\pi/2} f(\phi) [\Delta H_{a1}(\phi) c_{d1}(\phi) + \Delta H_{a2}(\phi) c_{d2}(\phi)] d\phi \quad (5)$$

donde, r es la densidad de dislocaciones, b es el vector de Burger, c es la composición de la aleación,  $f(\phi)$  es la función de probabilidad de densidad de una dislocación de carácter  $\phi$ ,  $\Delta H_{a1}(\phi)$  y  $\Delta H_{a2}(\phi)$  son las energías de interacción máxima de ajuste entre un átomo de soluto y las componentes parciales de borde de las dislocaciones de borde y helicoidales, respectivamente.  $c_{d1}(\phi) = c \exp(-\Delta H_{a1}/RT)$  y  $c_{d2}(\phi) = c \exp(-\Delta H_{a2}/RT)$  son los valores de equilibrio de las concentraciones de soluto en las dislocaciones, T es

la temperatura absoluta y R la constante de los gases. Si se admite que, en el material deformado, las dislocaciones de borde y helicoidales están presentes en igual cantidad,  $\Delta H_d$  está dado por<sup>[21 y 33]</sup>:

$$\Delta H_d = \frac{\pi \rho b^2}{c} [\Delta H_{ae} c_{de} + \Delta H_{as} c_{ds}] \quad (6)$$

$\Delta H_{ae}$  y  $\Delta H_{as}$  son las energías de interacción,  $c_{de}$  y  $c_{ds}$  son las concentraciones de equilibrio a las parciales. Los subíndices e y s se refieren al carácter de la dislocación, de borde y helicoidal, respectivamente. Las energías de interacción de un átomo de soluto con una con una dislocación parcial debida al desajuste, con una componente de borde,  $b_e$ , puede calcularse a partir de<sup>[18 y 34]</sup>:

$$\Delta H_a = \frac{2^{1/2}(1+\nu)}{2(1-\nu)} \frac{b_e}{r} G b^3 e_a \sin(\phi) \quad (7)$$

Donde,  $b_e$  es igual a  $3^{1/2} b/6$  para la componente parcial de borde correspondiente a una dislocación disociada helicoidal e igual a  $0,5b$  para la componente parcial de borde correspondiente a una dislocación disociada de borde. G es el módulo de cizalle y  $e_a = d \ln(a)/dc$ , es el cambio del logaritmo neperiano del parámetro de red con la concentración de soluto cuando  $c \rightarrow 0$  y  $n = (0,34)$  es la razón de Poisson. La energía de interacción de un átomo de titanio con las componentes parciales helicoidales tanto para una dislocación disociada de borde o helicoidal, es  $\Delta H_a = 0$ .

El valor de la densidad de dislocaciones puede ser evaluada a partir del pico de recristalización<sup>[18, 21 y 23]</sup> como:

$$\frac{\Delta H_r \rho_s}{\rho} = \frac{G b^2}{4\pi N} \ln \frac{m}{b \rho^{1/2}} + \frac{G b^2}{10} \quad (8)$$

donde,  $DH_r$  es la energía asociada al pico de recristalización,  $\rho_s$  ( $= 8,78 \times 10^3 \text{ kg m}^{-3}$ ) es la densidad del material, N y m, constantes cuyos valores se estiman en 0,85 y 4, respectivamente.

Si se considera que  $DH_r \approx DH_6$  (Tabla II), se calcula  $\rho = 1,3 \times 10^{15} \text{ m}^{-2} / 2,8 \times 10^{15} \text{ m}^{-2} / 3,5 \times 10^{15} \text{ m}^{-2}$  para el material deformado en 20, 40 y 60 %, respectivamente, a partir de la ecuación (8) y considerando  $b = 2,6 \times 10^{-10} \text{ m}$  (determinado a partir del parámetro de red de la aleación  $a = 2^{1/2} b/2$ )<sup>[6]</sup> y  $G = 48,1 \text{ GPa}$ <sup>[35]</sup>. Los valores de r obtenidos están en perfecta concordancia con los aportados en la literatura para aleaciones altamente deformadas.

Con los datos anteriores, a partir de la ecuación (7), se obtienen los valores para  $DH_{ae} = -2 \times 10^{-20} \text{ J/átomo}$  y  $\Delta H_{as} = -1,15 \times 10^{-20} \text{ J/átomo}$ . De la ecuación (6) resulta que las energías  $\Delta H_d$  asociadas a la

segregación de átomos de titanio hacia las dislocaciones parciales son  $42 \text{ J mol}^{-1}$ ,  $88 \text{ J mol}^{-1}$  y  $112 \text{ J mol}^{-1}$  para la aleación deformada en frío en un 20, 40 y 60 %, respectivamente. Dichas energías resultaron consistentes con los valores de las entalpías de reacción de la etapa 3. Estos resultados, conjuntamente con el análisis cinético, permiten concluir que esta etapa corresponde a un proceso de segregación de átomos de titanio a las dislocaciones parciales.

A fin de dilucidar el porqué la formación de las partículas es inhibido en el material deformado, se estimó la fracción de átomos de titanio segregados a las dislocaciones parciales, a partir de<sup>[18]</sup>:

$$f_d = \pi \rho b^2 \left[ \frac{\exp(\Delta H_{ae}/RT)}{1+c \exp(\Delta H_{ae}/RT)} + \frac{\exp(\Delta H_{as}/RT)}{1+c \exp(\Delta H_{as}/RT)} \right] \quad (9)$$

resultando  $f_d = 0,40/0,61/0,67$  para el material deformado un 20, 40, y 60 % respectivamente. Por lo tanto, al final del proceso de segregación, la concentración residual de soluto  $c_r = c(1-f_d)$  disponible para el proceso de precipitación es  $0,024/0,016/0,013$  para las aleaciones deformadas un 20, 40 y 60 %, respectivamente. Entonces, la concentración,  $c_r$ , necesaria para la precipitación de las partículas, baja considerablemente, de manera que prevalece una solución sólida en la matriz deprimida en soluto. Este resultado, junto a los valores obtenidos para las energías asociadas a las etapas 4 y 5, permite afirmar que la precipitación de las partículas de  $\text{Cu}_4\text{Ti}$  y  $\text{Cu}_3\text{Ti}$  es inhibida y sustituida por el fenómeno de segregación en el material deformado.

## CONCLUSIONES

Los resultados anteriores permiten concluir lo siguiente:

- Mediante experiencias no isotérmicas, se determinaron los parámetros entalpimétricos de las reacciones de precipitación de  $\text{Cu}_4\text{Ti}$  y  $\text{Cu}_3\text{Ti}$  en el material previamente templado y de la segregación de titanio a las dislocaciones y recristalización del material en la aleación deformada en frío.
- Además, se determinaron los parámetros cinéticos, n y A, de la ecuación de Jonhson-Mehl-Avrami, tanto para las partículas formadas como para la segregación. Los valores cercanos a 1,5 permiten indicar que los procesos de nucleación de las partículas ocurren a partir de núcleos pre-existentes, mientras que valores cercanos a 2/3 son indicativos de un proceso de segregación de soluto a las dislocaciones.

- En la aleación templada y tratada a baja temperatura se desarrollan precipitados de  $\text{Cu}_4\text{Ti}$  y  $\text{Cu}_3\text{Ti}$ , en cambio si dicha aleación es deformada y calentada toma lugar, preferentemente, una segregación de átomos de titanio a las dislocaciones parciales.
- Finalmente, los resultados permiten afirmar que la precipitación de las partículas de  $\text{Cu}_4\text{Ti}$  y  $\text{Cu}_3\text{Ti}$  tienen muy poca opción de desarrollarse al calentar la aleación cuando ésta ha sido previamente deformada.

## Agradecimientos

El autor desea agradecer al Fondo Nacional de Desarrollo Científico y Tecnológico (FONDECYT), Proyecto N° 1061114, por el apoyo financiero y al Departamento de Ciencia de los Materiales, Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas de la Universidad de Chile por las facilidades otorgadas para desarrollar este estudio.

## REFERENCIAS

- [1] D.E. Laughlin y J.W. Cahn, *Acta Metall.* 23 (1975) 329-339.
- [2] A.A. Hamed y L. Blaz, *Mater. Sci. Eng. A* 254 (1998) 83-89.
- [3] S. Nagarjuna, K. Balasubramanian y D.S. Sarma, *J. Mater. Sci.* 34 (1999) 2.929-2.942.
- [4] S. Nagarjuna y D.S. Sarma, *Scripta Mater.* 41 (1999) 359-363.
- [5] S. Nagarjuna, M. Srinivas, K. Balasubramanian y D.S. Sarma, *Mater. Sci. Eng. A* 259 (1999) 34-42.
- [6] I.S. Batra, G.K. Dey, U.D. Kulkarni y S. Banerjee, *Mater. Sci. Eng. A* 360 (2003) 220-227.
- [7] S. Suzuki, K. Hirabayashi, H. Shibata, K. Mimura, M. Isshiki y Y. Waseda, *Scripta Mater.* 48 (2003) 431-435.
- [8] F. Hernández, N. Cayetano, V.M. Lopez, H.J. Dorantes y J. de Jesús Cruz, *Mater. Trans.* 45 (2004) 2.312-2.315.
- [9] W.A. Soffa y D.E. Laughlin, *Progress Mater. Sci.* 49 (2004) 347-366.
- [10] H. Doi, S. Suzuki, K. Mimura, M. Isshiki y Y. Waseda, *J. Japan Inst. Met.* 68, (2004) 78-81.
- [11] M.Z. Butt y Z. Rafi, *J. Mater. Sci. Lett.* 10 (1991)309.
- [12] M. Militzer, W.P. Sun y J.J. Jonas, *Acta Metall. Mater.* 42 (1994) 133.
- [13] R. Markandeya, S. Nagarjuna y D.S. Sarma, *J. Mater. Sci.* 41 (2006) 1.165-1.174.
- [14] R. Markandeya, S. Nagarjuna y D.S. Sarma, *Mater. Charact.* 57 (2006) 348- 357.
- [15] A. Varschavsky y E. Donoso, *J. Termal Anal. Cal.* 68 (2002) 231-241.
- [16] A. Varschavsky y E. Donoso, *Mater. Lett.* 57 (2003) 1266-1271.
- [17] A. Varschavsky y E. Donoso, *J. Termal Anal. Cal.* 76 (2004) 853-870.
- [18] J.M. Popplewell y J. Crane, *Metall. Trans.* 2 (1971) 3.411-3.420.
- [19] Y. Tomokiyo, N. Kuwanoy y T. Eguchi, *Trans. Jpn. Inst. Met.* 16 (1975) 489
- [20] A. Varschavsky y E. Donoso, *J. Termal Anal. Cal.* 57 (1999) 607-622.
- [21] E. Donoso y A. Varschavsky, *Rev. Metal. Madrid* 35 (1999) 33-38.
- [22] A. Varschavsky y E. Donoso, *Mater. Sci. Eng. A* 251 (1998) 208-215.
- [23] E. Donoso y A. Varschavsky, *Rev. Metal. Madrid* 33 (1997), 3-9.
- [24] A. Varschavsky y E. Donoso, *Mater. Sci. Eng. A* 145 (1991) 95-107.
- [25] A. Borrego y G. González-Doncel, *Mater. Sci. Eng. A* 245 (1998) 10-18.
- [26] A. Borrego y G. González-Doncel, *Mater. Sci. Eng. A* 276 (2000) 292-295.
- [27] E. Donoso, A. Varschavsky y G. Díaz, *Rev. Metal. Madrid* Vol. Extr. (2005) 502-506.
- [28] A. Varschavsky, *Thermochim. Acta* 203 (1992) 391-417.
- [29] T. Ozawa, *J. Termal Anal.* 9 (1976) 369-373.
- [30] E.J. Mittemeijer, L. Cheng y P.J. Van der Shaaqf, C.M. Brakman y B.M. Korevaar, *Metall. Trans.* 19A (1988) 925-932.
- [31] A.M. Brown y M.F. Ashby, *Acta Metall.* 28 (1980) 1.085-1.101.
- [32] J.W. Christian, *The theory of transformations in metals and alloys. Part I: Equilibrium and general kinetics theory*, Pergamon Press, New York, EE.UU., 1975, pp. 542.
- [33] A. Varschavsky y E. Donoso, *J. Thermal Anal.* 50 (1997) 533-545.
- [34] J.D. Eshelby, *Physics of metals-defects*, P.B. Hirsch, Ed. Univ. of Cambridge Press, 2, 1975.
- [35] R. W. Hertzberg, *Deformation and fracture mechanics of engineering materials*, John Wiley & Sons, 1976, p. 8.