

Estudio calorimétrico no isotérmico del proceso de precipitación en una aleación de Cu-10 % Ni-3 % Al*

E. Donoso**, M. J. Diáñez***, M. J. Sayagués***, J. M. Criado***,
A. Varschavsky** y G. Díaz**

Resumen

Mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC), se estudió el proceso de precipitación de átomos de níquel y aluminio a partir de una solución sólida de Cu-Ni-Al. El análisis de las curvas calorimétricas muestra la presencia de dos reacciones exotérmicas (etapas 1 y 2), que se interpretan como la formación de dos tipos de precipitados. La primera etapa corresponde a la formación de la fase de equilibrio β (NiAl), en tanto que la etapa 2 corresponde a la formación del precipitado γ' de composición estequiométrica Ni_3Al . Además, se observa que las curvas se desplazan a temperaturas más bajas a medida que la velocidad de calentamiento lineal decrece. Las energías de activación de las reacciones fueron evaluadas a partir de un método de Kissinger modificado. Los parámetros cinéticos se calcularon mediante el formalismo de Johnson-Mehl-Avrami. Los valores de n obtenidos son indicativos de un proceso de nucleación de partículas a partir de núcleos pre existentes. Las medidas de microdureza y las micrografías obtenidas por microscopía electrónica de transmisión ayudaron a confirmar la formación de las fases antes indicadas.

Palabras clave

DSC. Precipitación. Cobre. Cu-Ni-Al. Microdureza. Cinética.

Non isothermal calorimetric study of the precipitation processes in a Cu-10% Ni-3% Al alloy

Abstract

Using differential scanning calorimetry (DSC), the precipitation process of nickel and aluminium atoms from a solid solution of Cu-Ni-Al were studied. Analysis of calorimetric traces displayed shows the presence of two exothermic reactions (stage 1 and 2), which were interpreted as the formation of two types of precipitates. The first stage corresponds to the formation of an equilibrium β (NiAl) phase, whilst stage 2 corresponds to the formation of γ' precipitate with Ni_3Al stoichiometric composition. It is observed the shift of the traces to lower temperatures while linear heating rate decrease. The activation reaction energies were evaluated from modified Kissinger's method. Kinetic parameters were calculated by means Johnson-Mehl-Avrami formalism. The values obtained for parameter n were indicative of a particle nucleation process from pre-existent nucleus. Microhardness measurements and micrographies obtained by transmission electron microscopy were helpful to confirm the formation and the dissolution of the mentioned phases.

Keywords

DSC. Precipitation. Copper. Cu-Ni-Al. Microhardness. Kinetics.

* Trabajo recibido el día 27 de octubre de 2005 y aceptado en su forma final el día 25 de abril de 2006.

** Universidad de Chile, Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas, Departamento de Ciencia de los Materiales, Casilla 1420, Santiago, Chile, e-mail: edonoso@cec.uchile.cl.

*** Instituto de Ciencias de Materiales de Sevilla, Americo Vespucio S/N Isla de la Cartuja, Sevilla, España, e-mail: jmcriado@cica.es.

1. INTRODUCCIÓN

El desarrollo de aleaciones de alta resistencia mecánica ha sido motivo de variados estudios desde mediados de la década pasada. Las aleaciones con base cobre, que han merecido atención de diversos artículos recientes^[1-5], presentan el interés adicional de unir a una buena resistencia mecánica una mayor conductividad eléctrica. La mayor parte de ellas fundamenta su tenacidad 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. Un buen ejemplo de este efecto son las aleaciones de Cu-Co-Si^[6-8], Cu-Co-Ti^[9 y 10], Cu-Al-Co^[11], etc. En el caso de las aleaciones de cobre-níquel, éstas tienen una notable resistencia a la corrosión por lo que son ampliamente utilizadas en el transporte marítimo y en la industria química. Sin embargo, el cobre y níquel deben encontrarse sólo en forma de solución sólida. Es por esta razón que el efecto de endurecimiento por precipitación se logra por la adición de un tercer componente, por ejemplo Al^[12]. De acuerdo al diagrama ternario de fases del Cu-Ni-Al^[12] el proceso de precipitación puede ocurrir cuando la aleación con base cobre contenga 5-6 % de níquel y por lo menos 3 % de aluminio, en peso. Para tales composiciones la fase β (NiAl) es la fase de equilibrio a bajas temperaturas^[12-14]. El endurecimiento por precipitación de NiAl es poco significativo. Sin embargo, estas aleaciones con contenido de níquel mayor a 7 % y con 3 % de aluminio en peso muestran una precipitación predominante de γ' (Ni₃Al)^[12-14], con lo cual se obtendría un incremento considerable de las propiedades mecánicas. Además, la adición de aluminio a la aleación Cu-Ni provoca procesos de precipitación concurrentes como: precipitación continua de γ' (Ni₃Al), precipitación discontinua en los bordes de grano de la misma fase, y precipitación continua de la fase β (NiAl)^[13 y 15]. El principal objetivo del presente trabajo es evaluar el proceso de precipitación del NiAl y Ni₃Al, a partir de soluciones sólidas de Cu-Ni-Al, utilizando calorimetría diferencial de barrido (DSC), microdureza Vickers y microscopía electrónica de transmisión (TEM).

2. MÉTODO EXPERIMENTAL

La aleación utilizada se preparó al vacío en un horno de inducción Baltzer VSG 10, a partir de cobre electrolítico (99,95 % de pureza), una aleación previa de Cu-45 % wt. Ni y aluminio de alta pureza. El lingote se recoció a 1173 K durante 24 h a fin de homogenizarlo y se enfrió en el horno hasta la temperatura ambiente. Después de un análisis químico se encontró que la aleación contenía Cu-10,13 % wt. Ni-3,17 % wt. Al. 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, el material se templó en agua. El análisis microcalorimétrico de las muestras se realizó en un analizador térmico Dupont 2000, con velocidades de calentamiento lineal (ϕ) de 0,03, 0,08, 0,17, 0,33 y 0,50 Ks⁻¹, desde temperatura ambiente hasta 880 K. Se usaron discos de 6 mm de diámetro y 3 mm de espesor. 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 (10⁻⁴ m³ min⁻¹). Después del 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 se alcanzó la temperatura ambiente, se efectuó un segundo ensayo a la misma velocidad de calentamiento previamente utilizada para cada espécimen. Las curvas calorimétricas presentadas en este trabajo fueron obtenidas sustrayendo la línea base del primer ensayo. Esta línea base, representa la capacidad calórica 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 capacidad calórica diferencial, *vs.* temperatura. La capacidad calórica remanente, es decir, la capacidad calórica diferencial ΔC_p , representa el calor asociado con las reacciones en estado sólido que ocurren durante el experimento DSC. Así, los picos observados en la curva ΔC_p *vs.* T pueden ser caracterizados por una entalpía de reacción ΔH asociada a cada evento particular. Las curvas calorimétricas presentadas en este trabajo son curvas corregidas por medio de la sustracción antes mencionada^[6 y 8]. Los diagramas de difracción de rayos X se registraron en un difractor Philips X'pert Pro equipado con un detector X'celerator. Se utilizó radiación Cu K α y filtro de níquel operado a un voltaje de 40 kV y una intensidad de 40 mA. La estructura de los precipitados fue observada mediante un microscopio electrónico de transmisión, Philips CM-200 con una tensión de trabajo de 200KV, filamento de LaB₆ y un sistema de análisis por dispersión de energía (EDX). 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 DISCUSIÓN

La figura 1 muestra termogramas típicos para la aleación templada, en forma de capacidad calórica diferen-

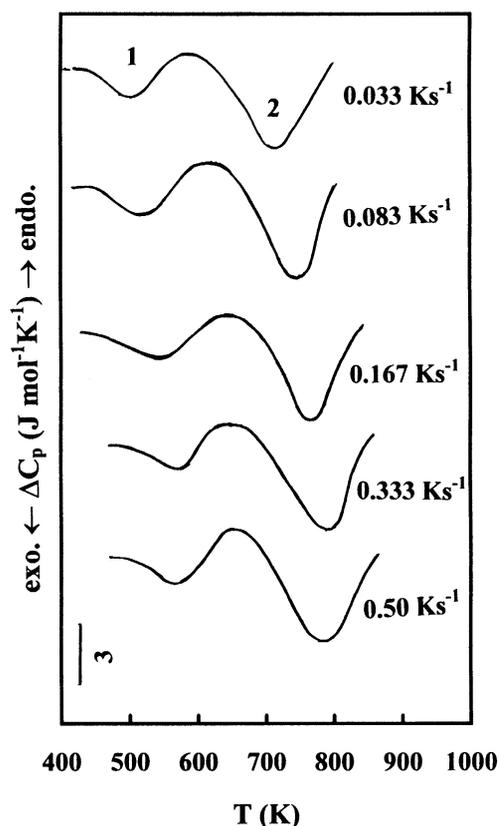


Figura 1. Curvas DSC para la aleación Cu-10 Ni-3 Al (% en masa) templada desde 1.173 K. Se indican las etapas 1 y 2, y las velocidades de calentamiento ϕ .

Figure 1. DSC curves for a Cu-10 Ni-3 Al (wt. %) alloy quenched from 1173 K. Stages 1 and 2, and heating rates ϕ are indicated.

cial (ΔC_p) vs. temperatura, para diferentes velocidades de calentamiento lineal (ϕ). Las curvas DSC muestran, en el rango de temperaturas barridas, dos efectos exotérmicos (etapas 1 y 2). De acuerdo a los antecedentes establecidos en la literatura^[13 y 14] el primer pico exotérmico podría atribuirse a la precipitación de la fase β (NiAl), mientras que el segundo pico exotérmico podría estar relacionada con la formación de Ni_3Al . Se puede observar que el calor asociado a cada una de las etapas es independiente de la velocidad de calentamiento. Por otra parte, 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^[16].

Las áreas bajo las curvas de ΔC_p vs. T corresponden a las entalpías de reacción ΔH . La absorción de entalpía asociada a las diferentes etapas se evaluó considerando el área bajo la curva ΔC_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. Los valores de las tem-

Tabla I. Calores de reacción ΔH involucrados en las diferentes etapas y temperaturas del máximo de los picos

Table I. Reaction heats involved in the different stages and peak temperatures

ϕ (Ks ⁻¹)	Etapa 1		Etapa 2	
	T _p (K)	- ΔH (Jmol ⁻¹)	T _p (K)	- ΔH (Jmol ⁻¹)
0,033	506	70 ± 3	714	229 ± 9
0,083	521	75 ± 4	735	240 ± 11
0,167	538	72 ± 3	755	200 ± 8
0,333	564	71 ± 3	780	247 ± 10
0,50	573	76 ± 4	797	217 ± 9

* Los valores representan el promedio de 5 experiencias calorimétricas para cada ϕ .

peraturas del máximo de los picos T_p (temperatura a la cual la velocidad de reacción es máxima), y de los calores de etapas ΔH de las diferentes reacciones se muestran en la tabla I.

Con objeto de poner de manifiesto las fases formadas a lo largo del tratamiento térmico de la muestra se llevó a cabo, en primer lugar, un estudio por difracción de rayos X (DRX) pero solo pudo observarse una única fase α de Cu-Ni a temperaturas de recocido del material original templado en agua, desde 1.000 K a temperatura ambiente. Este comportamiento puede explicarse teniendo en cuenta que el níquel es soluble en cobre en todas las proporciones y el límite de solubilidad del aluminio en cobre ($\approx 10\%$) es muy superior al contenido de aluminio en la aleación (3,17 % wt.), lo que haría muy difícil detectar precipitados níquel-aluminio, especialmente si estuviesen muy dispersos y con un tamaño de partículas pequeño que ensancharía notablemente los picos de difracción de rayos X.

Los resultados anteriores sugieren la conveniencia de realizar un estudio por Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM) en función del tratamiento térmico a que se ha sometido la muestra para poner de manifiesto su evolución estructural. El análisis de la muestra inicial templada en agua desde 1.173 K ha permitido observar una única fase α sin ninguna inserción de fases Al-Ni, de acuerdo con los resultados obtenidos por DRX. Después, la muestra templada es sometida a un tratamiento de recocido a 548 K (temperatura próxima a la del primer pico) durante 40 min y analizada por TEM. Se observó la formación de partículas de tamaño nanométrico distribuidas en la matriz metálica como se pone de manifiesto en la figura 2a. El análisis por difracción de electrones de estas nanopartículas no ha permitido poner de manifiesto su estructura cristalina, por lo que probablemente es-

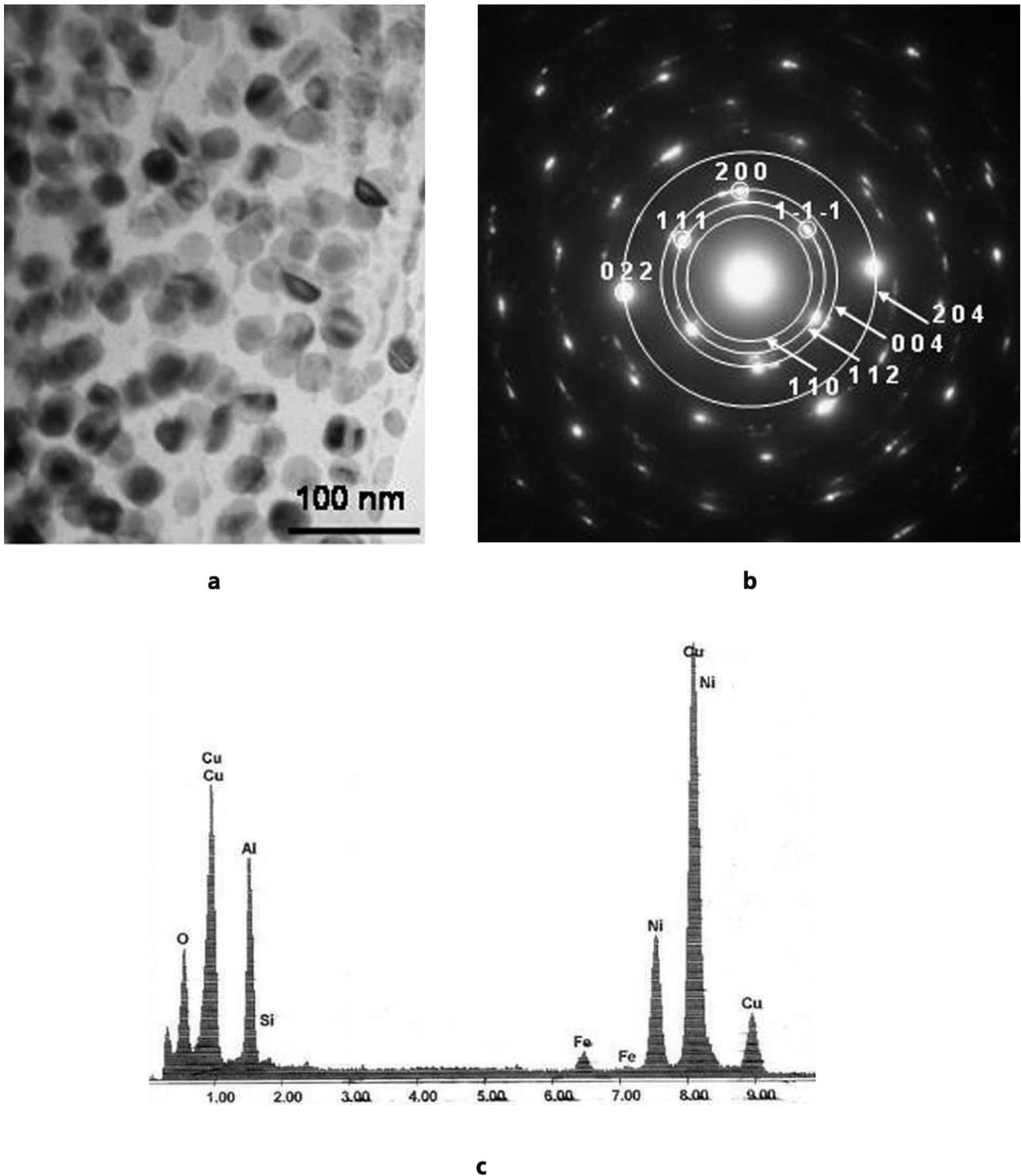


Figura 2. Micrografía TEM (2a), diagrama de difracción de electrones (2b) y microanálisis (2c) de la muestra recocida a 548 K durante 40 min.

Figure 2. TEM micrograph (2a), electron diffraction patterns (2b) and microanalysis (2c) recorded for the sample annealed at 548 K for 40 min.

tén constituidos por numerosos cristales de tamaño inferior al que permite detectar nuestro microscopio TEM, presentando un comportamiento similar a la de una fase amorfa. El análisis del resto de la matriz por

difracción de electrones indica que se trata de un sistema multifásico constituido por dos componentes. Una fase corresponde a un monocristal de cobre cuyos máximos de difracción están bien definidos y

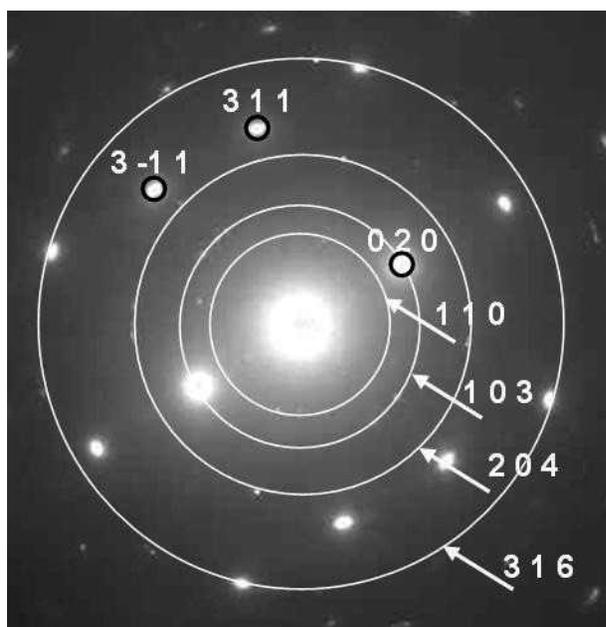


Figura 3. Diagrama de difracción de electrones de la muestra recocida a 798 K durante 40 min.

Figure 3. Electron diffraction patterns recorded for the sample annealed at 798 K for 40 min.

orientados a lo largo del eje zona $[01\bar{1}]$ y la otra fase está formado por cristallitos dispersos que difractan dando lugar a anillos cuyos espaciados corresponden a γ -Ni₃Al (I4/mmm), como se muestra en la figura 2b. Desafortunadamente no ha sido posible determinar por análisis EDX la composición estequiométrica de las nanopartículas mostradas en la figura 2a porque el área mínima iluminada por el haz de electrones del microscopio utilizado es muy superior al tamaño de estas nanopartículas y reflejan por tanto la composición promedio. Un diagrama EDX representativo de la composición de la muestra se incluye en la figura 2c, observándose que está formada por cobre, níquel, aluminio y algunas impurezas de silicio, hierro y oxígeno. El análisis EDX ha permitido poner de manifiesto que el níquel y el aluminio están homogéneamente distribuidos en todas las muestras preparadas.

El estudio por microscopía TEM de la muestra templada y recocida durante 40 min a 798 K (temperatura próxima a la del segundo pico) ha puesto de manifiesto que no se observan partículas dispersas diferenciadas, como en el caso de la muestra recocida a 548 K, sino que está constituida por una matriz de fase α de cobre con cristales de γ -Ni₃Al (I4/mmm) uniformemente dispersos en la matriz. El diagrama de difracción de electrones de uno de estos cristales se incluye a título de ejemplo en la figura 3.

Teniendo en cuenta publicaciones anteriores en las que se concluye que el compuesto β -NiAl es la fase de equilibrio a baja temperatura^[12-14], los resulta-

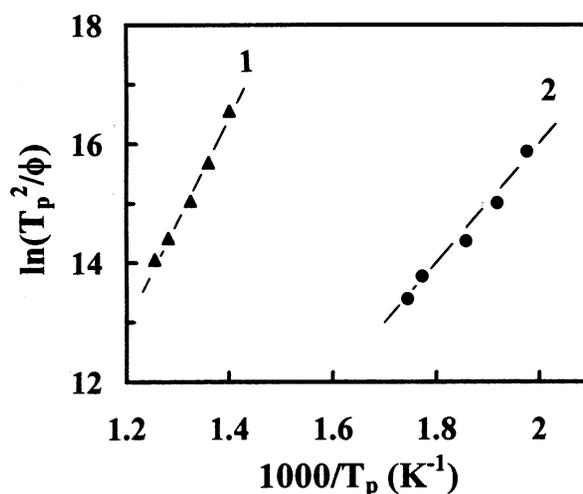


Figura 4. Gráfico de Kissinger modificado para las dos etapas exotérmicas.

Figure 4. Modified Kissinger plots for the two exothermic stages.

dos anteriores podrían interpretarse que las nanopartículas formadas en la primera fase de la cristalización (figura 2a) tienen la composición de la fase β -NiAl. El hecho de que estas nanopartículas desaparezcan en vez de crecer cuando prosigue el calentamiento hasta la temperatura del segundo pico exotérmico sugiere que la fase γ -Ni₃Al, desarrollada en la segunda etapa, se ha formado por disolución previa de la fase β y posterior precipitación de la fase γ .

Los valores de las energías de activación E, requeridos para realizar el análisis cinético en programa lineal de calentamiento, fueron evaluados a partir del método de Kissinger modificado^[17]:

$$\ln \left(\frac{T_p^2}{\phi} \right) = \frac{E}{RT_p} + \ln \left(\frac{E}{Rk_0} \right) \quad (1)$$

donde, la energía de activación, E, y el factor pre-exponencial, k_0 , pueden ser evaluados a partir de las curvas $\ln(T_p^2/\phi)$ vs. $1/T_p$, cuyas pendientes son iguales a E/R, siendo T_p la temperatura a la cual la velocidad de reacción es máxima, $\phi = dT/dt$ y R la constante de los gases. Estas curvas se muestran en la figura 4 y los valores correspondientes a E y k_0 se incluyen en la tabla II. Se puede observar que la energía de activación para la etapa 1 es comparable a la energía de activación para migración de vacantes^[18 y 19], mientras que la energía de activación para la etapa 2 resultó más baja que las energías de difusión de Ni en Cu ($E_{Ni \rightarrow Cu} = 198 \text{ kJmol}^{-1}$) y Al en Cu ($E_{Al \rightarrow Cu} = 195 \text{ kJmol}^{-1}$), ambas estimadas a partir de las correlaciones de Brown y Ashby^[20].

Tabla II. Parámetros cinéticos de la ecuación de Johnson-Mehl-Avrami, para la aleación en estudio

Table II. Kinetics parameters of the Johnson-Mehl-Avrami, for the alloy under study

Etapa	Kissinger modificado		Johnson-Mehl-Avrami	
	E (kJmol ⁻¹)	k ₀ (s ⁻¹)	k ₀ (s ⁻¹)	n
1	98	0,9 x 10 ⁹	1,2 x 10 ⁹	1,48
2	157	2,1 x 10 ⁸	3,2 x 10 ⁸	1,39

El análisis cinético de las 2 etapas se efectuó a partir de la ecuación de Johnson-Mehl-Avrami para condiciones no isotérmicas:

$$y = 1 - \exp [-(k_0\theta)^n] \quad (2)$$

en la que, y es la conversión, n es una constante que depende del modelo de reacción, k₀ es el factor pre-exponencial, y θ es el tiempo reducido a la cual la reacción se completa a una temperatura infinita, expresado por^[21]:

$$\theta = \frac{RT^2}{\phi E} \exp \left(-\frac{E}{RT} \right) \quad (3)$$

Gráficos de lnln(1/(1-y)) vs. ln(θ), para la velocidad de calentamiento φ = 0,083 K/s, dan rectas de pendiente n e intersección igual a (n ln k₀). Las curvas se muestran en la figura 5 y los valores de n y k₀ en la tabla II. Los valores de k₀ obtenidos son comparables con aquellos evaluados a partir del método de Kissinger modificado^[17]. Se observa que los valores de n, cercanos a

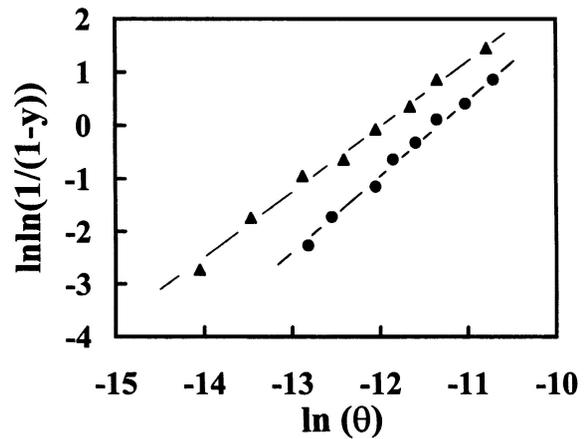


Figura 5. Lnln(1/1-y) versus ln(θ) para la aleación en estudio. (●) etapas 1, (▲) etapa 2.

Figure 5. Lnln(1/1-y) versus ln(θ) for the alloy under study. (●) stage 1, (▲) stage 2.

1,5, resultaron ser compatibles con la nucleación de precipitados a partir de núcleos pre existentes^[22]. Los primeros se formarían durante el temple y los segundos durante la disolución de la fase β.

Adicionalmente, se realizaron medidas isotérmicas de microdureza Vickers después de efectuar en el material templado tratamientos de envejecimiento a diferentes temperaturas. La figura 6a muestra los valores medios obtenidos en el material envejecido a 523, 553 y 593 K, mientras que la figura 6b muestra dichos valores obtenidos en el material envejecido a 683, 723 y 763 K. Las temperaturas de envejecimiento caen dentro del rango de las temperaturas de las reacciones exotérmicas (etapas 1 y 2) de las curvas calorimétricas mostradas en la figura 1. Cada punto de la figura 6

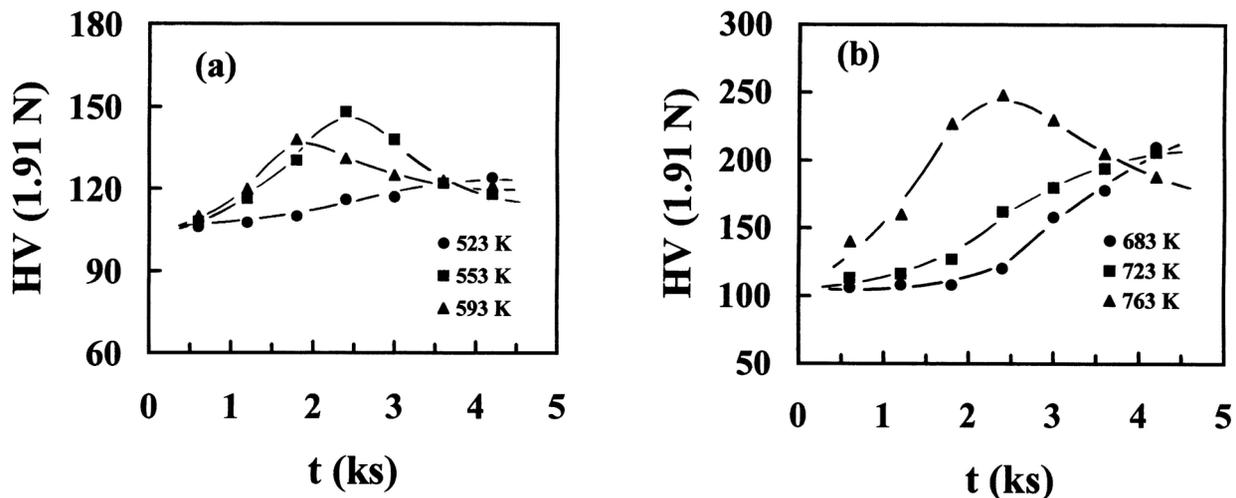


Figura 6. Variación de la microdureza Vickers con el tiempo de recocido a las temperaturas de recocido que se indican.

Figure 6. Vickers microhardness against time at the indicated annealing temperatures.

corresponde al promedio de diez mediciones de microdureza Vickers. De esta figura se puede observar, para el tratamiento a baja temperatura, un incremento de dureza de 110 a 148 HV, después de recocer el material a 553 K durante 2,4 ks. Este incremento es consistente con el hecho de haber atribuido a la etapa 1 la formación de la fase β (NiAl). Para el tratamiento a altas temperatura se observa un incremento de la dureza bastante considerable (de 110 a 248) cuando el material es recocido a 763 K durante 2,4 ks. Este hecho puede ser atribuido a la precipitación de la fase γ' (Ni₃Al). El efecto de la fase β es menos importante debido a que este precipitado se forma principalmente en los bordes de grano^[16 y 26].

Si se admite que las nanopartículas observadas en la figura 2a corresponden a la fase β , la fracción volumétrica, V_f , de las partículas de NiAl puede ser evaluada a partir de^[27]:

$$V_f = \frac{\Delta H}{\Delta H_p} \frac{\rho_s}{\rho_p} \quad (4)$$

en la cual, ΔH es el calor de formación de los precipitados, ΔH_p es la entalpía molar de formación de las partículas, ρ_s y ρ_p son las densidades de la aleación y del precipitado respectivamente. Si $\rho_s = 8,74 \times 10^3 \text{ kgm}^{-3}$, $\rho_p = 6,84 \times 10^3 \text{ kgm}^{-3}$, $\Delta H_p = 62 \text{ kJmol}^{-1}$ ^[28] y $\Delta H = 72,8 \text{ Jmol}^{-1}$ (promedio de los calores de la etapa 1 mostrados en la tabla I), se obtiene un valor de $V_f = 1,4 \times 10^{-3}$ para las partículas de NiAl.

Por último, es posible realizar una estimación de la energía de fronteras de antifase de los precipitados, sobre un plano de deslizamiento {111}, a partir de^[29]:

$$\gamma = \frac{0,7 k T_c S^2}{b^2} \quad (5)$$

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, cuando $\phi \rightarrow 0$), b ($= \sqrt{2} a_0/2$, siendo a_0 el parámetro de red de la aleación) es el vector de Burger y S es el parámetro de ordenamiento. Si $b = 0,256 \text{ nm}$ y $S = 1$, entonces $\gamma = 79/116 \text{ mJm}^{-2}$, para las partículas de NiAl y Ni₃Al respectivamente. El valor de γ evaluado para Ni₃Al es similar a los reportados por Krum *et al.*^[30].

Todos los resultados anteriores señalan que en estas aleaciones, el fenómeno de precipitación comienza con la formación de una fase β de composición NiAl ordenada, con menor energía de activación a baja temperatura, seguida de la disolución de NiAl. Posteriormente, a mayor temperatura, ocurre la formación de la fase de equilibrio γ' de composición Ni₃Al. Estos últimos poseen una energía de antifase

más alta que el NiAl, por lo que van a ser menos penetrables por las dislocaciones y de esta forma se espera produzcan un considerable aumento del límite de fluencia del material^[31].

4. CONCLUSIONES

Las observaciones anteriores permiten concluir lo siguiente:

- Mediante experiencias no isotérmicas se determinaron los parámetros entalpimétricos de las reacciones de precipitación de NiAl y Ni₃Al. Utilizando el método de Kissinger modificado se determinaron las energías de activación E de las reacciones ocurridas.
- Además, se determinaron los parámetros cinéticos, n y k_0 , de la ecuación de Johnson- Mehl-Avrami para la precipitación de las fases β y γ' . Los valores de n , cercanos a 1,5, permiten indicar que los procesos de nucleación de las partículas ocurren a partir de núcleos pre existentes.
- Las medidas de microdureza Vickers, conjuntamente con las micrografías TEM y el análisis energético y cinético, permiten concluir que las etapas 1 y 2 corresponden fundamentalmente a la formación de las fases β y γ' respectivamente. Además, estas medidas permiten corroborar el aumento en las propiedades mecánicas de la matriz, debido a la presencia de las partículas de Ni₃Al.

Agradecimientos

Los Autores desean 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 esta investigación.

REFERENCIAS

- [1] D.J. BADIOLA Y I. GUTIERREZ, *Rev. Metal. Madrid* 41 (2005) 258-265.
- [2] M. LÓPEZ, C. CAMURRI, V. VERGARA Y J.A. JIMÉNEZ, *Rev. Metal. Madrid* 41 (2005) 308-312.
- [3] M. LÓPEZ, C. CAMURRI, D. CORREDOR Y J.A. JIMÉNEZ, *Rev. Metal. Madrid* 41 (2005) 313-318.
- [4] A. PARDO, M.C. MERINO, J. BOTELLA, V. MATRES, E. VIEJO, M. CARBONERAS Y R. ARRABAL, *Rev. Metal. Madrid* 40 (2004) 335-340.
- [5] J. IPINZA, J.P. IBÁÑEZ, E. VERGARA Y A. PAGLIERO, *Rev. Metal. Madrid* 40 (2004) 13-20.

- [6] A. VARSCHAVSKY Y E. DONOSO, *J. Thermal Anal. Cal.* 68 (2002) 231-241.
- [7] E. DONOSO, *Rev. Metal. Madrid* 37 (2001) 492-498.
- [8] A. VARSCHAVSKY Y E. DONOSO, *Mater. Lett.* 57 (2003) 1266-1271.
- [9] L. MINEAU, S. HAMAR-THIBAUT Y C.H. ALLIBERT, *Phys. Staus Solidi (A)* 134 (1992) 93-105.
- [10] S. NAGARJUNA, K.K. SHARMA, I. SUDHAKAR Y D.S. SARMA, *Mater. Sci. Eng. A* 313 (2001) 251-260.
- [11] G. FORTINA Y M. LEONI, *Metal. Ital.* 10 (1972) 470-480.
- [12] *ASM Handbook, vol. 3*, H. Baker (ed.), ASM, 1992.
- [13] Z. SIERPINSKI Y J. GRYZIECKI, *Mater. Sci. Eng. A*, 264 (1999) 279-285.
- [14] Z. SIERPINSKI Y J. GRYZIECKI, *Z. Metallkd.* 89 (1998) 551-553.
- [15] Y-R CHO, Y-H KIM Y T.D. LEE, *J. Mater. Sci.*, 26 (1991) 2.879-2.886.
- [16] A. VARSCHAVSKY Y E. DONOSO, *Mater. Sci. Eng. A* 145 (1991) 95-107.
- [17] E.J. MITTEMEIJER, L. CHENG., P.J. VAN DER SHAAF, C.M. BRAKMAN Y B.M. KOREVAAR, *Metall. Trans.* 19A (1988) 925-932.
- [18] M. SHIMOTOMAI, T. IWATA Y M. DOYAMA, *Phil. Mag.* 51 (1985) L49-L53.
- [19] T.M. WANG, M. SHIMOTOMAI Y M. DOYAMA, *Phil. Mag.* 48 (1983) L5.
- [20] A.M. BROWN Y ASHBY, *Acta Metall.* 28 (1980) 1.085-1.101.
- [21] C. SANDU Y R. SINGH, *Thermochim. Acta*, 159 (1990) 267-298.
- [22] J. W. CHRISTIAN, *The theory of transformations in metals and alloys. Part I: Equilibrium and general kinetics theory*, Pergamon Press, New York, 1975, p. 542.
- [23] A. VARSCHAVSKY Y E. DONOSO, *Thermochim. Acta* 69 (1983) 341-348.
- [24] A. VARSCHAVSKY Y E. DONOSO, *J. Mater. Sci.* 21 (1986) 3873-3883.
- [25] J. LENDVAI, T. UNGAR, I. KOVÁCS Y B. ALBERT, *J. Mater. Sci.* 23 (1988) 4.059-4.065.
- [26] W. LEO Y G. WASSERMANN, *Metall.* 21 (1967) 10-14.
- [27] A. VARSCHAVSKY Y E. DONOSO, *J. Thermal Anal. Cal.* 74 (2003) 41-56.
- [28] R. HU Y P. NASH, *J. Mater. Sci.* 40 (2005) 1.067-1.069.
- [29] L.M. BROWN Y R.K. HAM, *Strengthening Methods in Crystals*, A. Kelly y R.B. Nicholson (eds.), Applied Science, Barking, Essex, 1971, p.103.
- [30] T. KRUM, E. CONFORTO, B. LO PICCOLO, D. CAILLARD Y J.L. MARTIN, *Acta Mater.* 50 (2002) 5.091-5.101.
- [31] W. PFEILER Y B. SPRUSIL, *Mater. Sci. Eng.* 324A (2002) 34-42.