

Efecto de la temperatura en la velocidad de precipitación de la aleación CuNiSiCr

Lucas Feloy, Nicolás P. Hoffmann, Juan Lacoste, Ernesto G. Maffia (*)

Departamento de Mecánica, Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional de La Plata,
(UNLP), 1900, BA, Argentina
(*) ernesto.maffia@ing.unlp.edu.ar

INTRODUCCIÓN

Las aleaciones CuNiSi y sus variantes constituyen un importante grupo de materiales de ingeniería de variadas aplicaciones en la industria eléctrica, electrónica y de transporte terrestre además de ser un potencial sustituto de las tradicionales y tóxicas aleaciones CuBe. En la industria ferroviaria, se utilizan para la fabricación de alambres de contacto en sistemas conectores de catenaria [1]. Como se conoce, aleaciones CuNiSi son muy adaptables a los requerimientos de la industria pues exhiben una variada gama de propiedades que se consiguen por medio del tratamiento o ciclo térmico. La utilización de este tipo de tratamientos produce en la aleación la precipitación de intermetálicos y este es el principal mecanismo de refuerzo que al mismo tiempo preserva la conductividad [2]

La modificación de las propiedades de una aleación lograda por ciclos térmicos está directamente relacionada a su evolución microestructural y esto último implica algún tipo de transformación de fase en el material. Cuando esta transformación es debida al reordenamiento atómico producto de la difusión, el desarrollo de la transformación ocurre entonces en dependencia del tiempo y todo esto constituye, finalmente, la velocidad de transformación. En el caso de la aleación CuNiSiCr, la transformación de fase ocurre cuando, a causa de la temperatura, precipitan un tipo de compuesto llamado siliciuros de níquel (Si_xNi_y) en la matriz de cobre [3]

La mayoría de las investigaciones estudian la evolución de la transformación de fase en estado sólido midiendo alguna propiedad física como ser la conductividad o la dureza. Estas medidas se suponen que muestran la evolución de la microestructura durante su transformación, en relación al tiempo de tratamiento térmico. Las representaciones gráficas de estas mediciones conforman una función sigmoideal o también llamada "curva S", la que representa el comportamiento cinético de la mayoría de las reacciones en estado sólido [4]

El objetivo del siguiente trabajo es estudiar el efecto de la temperatura y el tiempo en la velocidad de precipitación en una aleación CuNiSiCr. Se pretende, además, determinar el tipo de relación que se establece entre la dureza y el volumen de precipitados nucleados durante el ciclo térmico.

PARTE EXPERIMENTAL

La aleación fue producida en hornos a gas natural con crisoles de grafito. Las probetas escogidas para los diferentes ensayos fueron preparadas a partir de un lingote de CuNiSiCr, colado en moldes metálicos refrigerados. La tabla 1 presenta la composición obtenida de la aleación utilizada para este trabajo experimental.

Tabla 1. Composición de la aleación CuNiSiCr

Elemento	Ni	Cr	Si	Cu
Porcentaje en peso	2.03	0.1	0.8	resto

El lingote fue tratado térmicamente a una temperatura de 1000°C durante tres horas en una atmósfera inerte y luego enfriado en agua. Posteriormente se tomaron muestras para este estudio, las cuales fueron después laminadas en frío hasta obtener una deformación del 84%. De allí se cortaron probetas de 1 cm² a las cuales se les realizó el tratamiento térmico de endurecimiento por precipitación (también llamado envejecido) en un horno tubular (Carbolite) a diferentes tiempos y temperaturas. Los ciclos de envejecido se realizaron de la siguiente manera:

Tabla 2. ciclos de tratamiento térmico

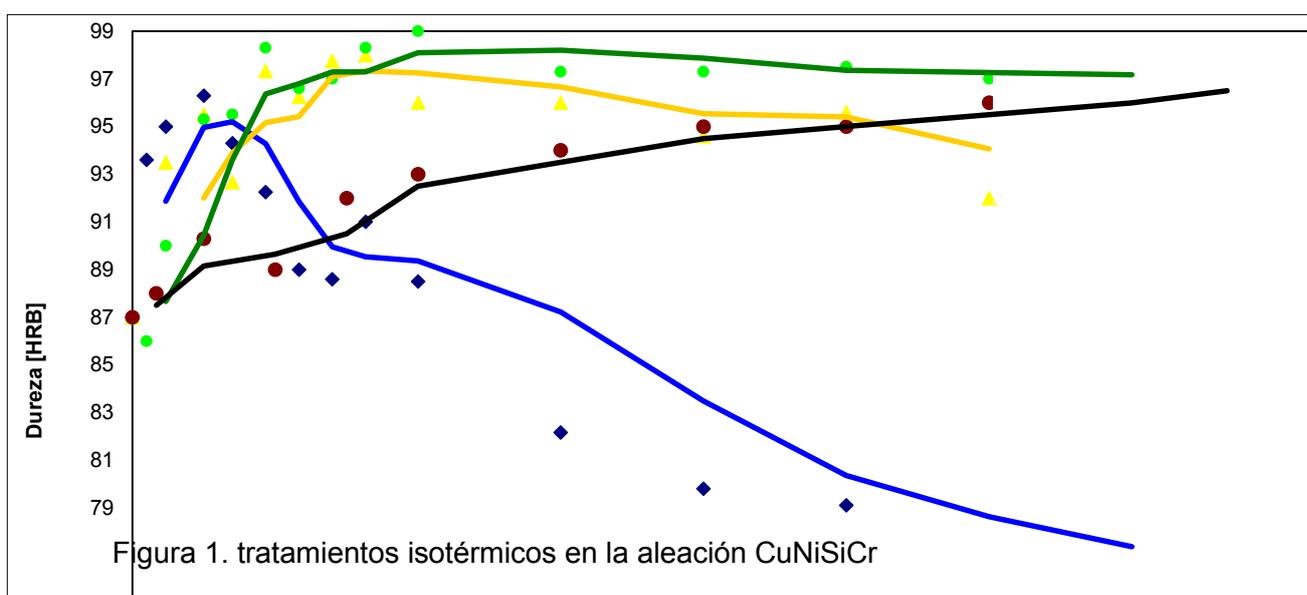
Temperatura (°C)	382	432	482	532
Tiempo (minutos)	de 3 a 210			

Con el fin de monitorear los cambios en las propiedades de las muestras durante los ciclos térmicos, se midió dureza Rockwell B mediante un durómetro (Frank) con una carga de 100 kg y un penetrador esférico de 1/16 de pulgada de radio

RESULTADOS Y DISCUSION

Efecto de la temperatura y el tiempo de ciclo térmico en la microestructura

En la figura 1 se muestra el efecto de la temperatura y el tiempo del ciclo térmico de envejecido o ciclo de precipitación en relación a la dureza de la microestructura. Como se observa en el gráfico, la dureza de la estructura en la condición de solubilizada es 87 HRB. A medida que se desarrollan los ciclos térmicos isotérmicos (382°C, 432°C, 482°C y 532°C), todas las muestras experimentan un aumento en la dureza, producto de la transformación de fase. En el caso particular del ciclo térmico realizado a los 532°C, es el único donde hay una rápida llegada a la dureza máxima (en los 15 minutos iniciales) para después mostrar una fuerte caída en los valores de dureza. Esto último significa el ablandamiento del material por recuperación y posterior recristalización de la estructura.



En cambio, en el tratamiento realizado a los 432°C, se alcanza el máximo de dureza a los 60 minutos y luego la dureza se mantiene aproximadamente constante hasta los 210

minutos del ensayo. Este hecho se traduce en una resistencia al ablandamiento lo que significa que la microestructura no es afectada significativamente por la difusión. A la temperatura de 382°C se observan las zonas G.P o zonas de Guinier Preston, el cual es un fenómeno metalúrgico de precipitación que ocurre en los estadios iniciales del proceso de precipitación o envejecido [5]

Análisis de la cinética de precipitación

Las partículas que generan endurecimiento en una aleación son, generalmente, compuestos intermetálicos (o sea, una fase intermedia entre sus dos elementos constituyentes con características diferentes a la de estos) y precipitan desde la solución sólida durante el tratamiento térmico de envejecido. Yanjun et al [6], plantea que la conductividad es sensible a la formación de estos precipitados. Empleando la idea utilizada por estos investigadores, se demostrará que la dureza también es sensible a la precipitación.

Empezamos entonces por definir la tasa de desarrollo de la precipitación, de la siguiente manera:

$$\Phi = V/V_e \quad (1)$$

, donde V es la fracción de volumen de las partículas precipitadas para cada instante de envejecido, y V_e es la fracción de volumen en el equilibrio de las partículas precipitadas, que suponemos igual a la fracción total de equilibrio, que encontramos durante el máximo endurecimiento. Antes de iniciar la transformación, $V=0$ y $\phi=0$. Al finalizar la transformación, lo que suponemos que ocurre al llegar al máximo endurecimiento, tenemos $V=V_e$ y $\phi=1$.

Se hace la suposición de que la relación entre la dureza y la fracción de precipitados en volumen es lineal, por lo tanto,

$$HB = HB_0 + m \cdot \phi \quad (2)$$

Donde HB es la dureza total, HB_0 es la dureza al comienzo del ciclo térmico de envejecido y ϕ es la tasa de avance de la precipitación. En la Tabla siguiente, se muestran los datos utilizados para los cálculos.

Tabla 3. Durezas en función del tiempo de la aleación CuNiSiCr en varios ciclos de envejecido

532°C		482°C		432°C		382°C	
Tiempo	Dureza	Tiempo	Dureza	Tiempo	Dureza	Tiempo	Dureza
0	87	0	87	0	87	0	87
3	93,6	3	93,6	3	86	3	88
7	95	7	95	7	90	15	90,3
15	96,3	15	96,3	15	95,3	30	89
21	94,3	21	94,3	21	95,5	45	92
28	92,25	28	92,25	28	98,3	60	93
35	89	35	89	35	96,6	90	94
42	88,6	42	88,6	42	97	120	95
49	91	49	91	49	98,3	150	95
60	88,5	60	88,5	60	99	180	96
90	82,16	120	79,8	90	97,3	210	96
120	79,8	150	79,11	120	97,3	230	97
150	79,11	180	77	150	97,5		
180	77	210	76	180	97		
210	76			210	97		

Segùn Avrami, la relación entre la fracción de precipitados y el tiempo cumple la siguiente relación [7]:

$$\varphi = 1 - \exp(-bt^n) \quad (3)$$

Donde b y n son factores constantes. El coeficiente b depende de la temperatura de transición, composición inicial, y tamaño de grano de los precipitados. El coeficiente n depende de los tipos de transición de fase y de la posición de la nucleación. Realizando un re-arreglo y tomando logaritmo dos veces de ambos lados, se obtiene una forma equivalente lineal:

donde..... $\ln(\ln(1/(1-\varphi))) = n \cdot \ln(t) + \ln(b)$ (4)

Como la dureza cae luego del máximo, se hace la suposición de que sólo los puntos antes del pico de dureza son representativos de la cinética de precipitación. Se calcula φ normalizando la dureza entre la inicial y la máxima. Se representan los valores en la tabla 2:

Tabla 4. Valores de φ calculados a partir de la dureza

532°C		482°C		432°C		382°C	
t	φ	t	φ	t	φ	t	φ
0	0,00	0	0,00	0	0,08	0	0,00
3	0,71	7	0,59	3	0,00	3	0,11
7	0,86	15	0,77	7	0,31	15	0,37
15	1,00	21	0,51	15	0,72	30	0,22
		28	0,94	21	0,73	45	0,56
		35	0,84	28	0,95	60	0,67
		42	0,98	35	0,82	90	0,78
		49	1,00	42	0,85	120	0,89
				49	0,95	150	0,89
				60	1,00	180	1,00

Utilizando la ecuación anterior, se obtiene la siguiente relación entre los dobles logaritmos y el tiempo para las cuatro curvas, y se obtiene un ajuste lineal por mínimos cuadrados:

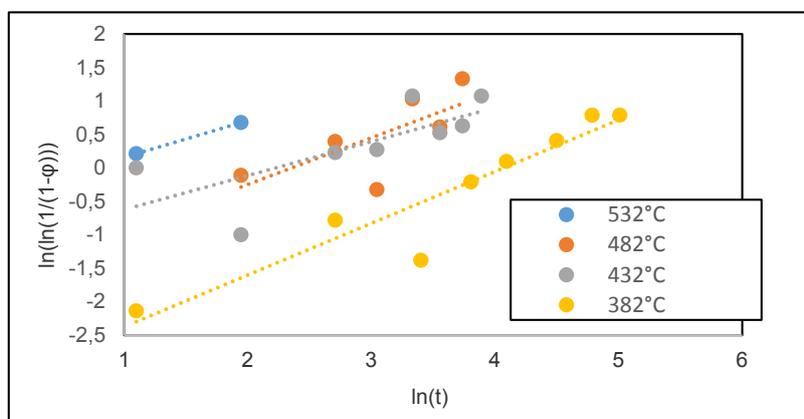


Figura 2. Curva de ajuste de $\ln(\ln(1/(1-\varphi)))$ y $\ln(t)$ para la aleación CuNiSiCr

Se verifica que la relación obtenida ajusta adecuadamente la dureza en función del logaritmo del tiempo para las mediciones de dureza hechas a 482°C, 432°C y 382°C. Los coeficientes calculados a partir de la tabla 1 son los siguientes:

Tabla 5. Valores de b y de n calculados

T[°C]	b	n
532	0,67735	0,5
482	0,1941	0,7
432	0,0755	0,9
382	0,043	0,8

Introduciendo las constantes en la ecuación (3), se calculan las curvas S de cinética de precipitación para las diferentes muestras ensayadas en este trabajo. Se contrastan las curvas ajustadas con los valores experimentales en la figura 3:

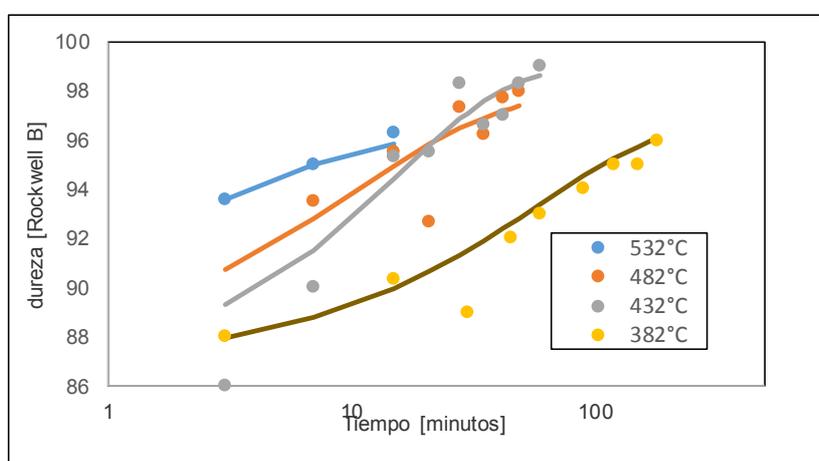


Figura 3. Curva S de la cinética de transformación para la aleación CuNiSiCr Con 4 varios ciclos térmicos

De la figura 3 se puede afirmar que los valores de dureza se ajustan a la curva sigmoideal. Los valores que dan forma a las curvas demuestran que la velocidad de precipitación aumenta con el aumento de la temperatura y con el tiempo de envejecido. También se puede inferir que la dureza aumenta en forma lineal con la fracción en volumen de precipitados para esta aleación, pues colocando los valores correspondientes en la ecuación lineal (2), esta verifica.

CONCLUSIONES

El estudio del efecto de la temperatura en la cinética de precipitación de la aleación CuNiSiCr logra varios resultados:

- ✓ Por un lado, resulta evidente que la dureza de la aleación CuNiSiCr varía en función del tiempo y de la temperatura del tratamiento de envejecido
- ✓ El tratamiento térmico realizado 432°C produce una microestructura estable durante 210 minutos, lo cual puede indicar la temperatura límite en que puede trabajar en servicio, una pieza fabricada con este material.
- ✓ La dureza del material es sensible a la cinética de transformación de la aleación. Del análisis de las curvas S, se comprueba que la relación entre la fracción de precipitados y la dureza, es lineal.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a la UIDET- PROINTEC I&D de la Facultad de Ingeniería de la Universidad Nacional de La Plata (UNLP), por facilitarnos el uso de sus instalaciones y equipamientos.

REFERENCIAS

- [1] J. Chalon, J.D. Guérin, L. Dubar, A. Dubois, E.S. Puchi-Cabrera. Characterization of the hot-working behavior of a Cu-Ni-Si alloy. *Materials Science & Engineering A* 667 (2016) 77–86
- [2] Dongmei Zhao, Q.M. Dong, P. Liu, B.X. Kang, J.L. Huang, Z.H. Jin. Aging behavior of Cu–Ni–Si alloy. *Materials Science and Engineering A361* (2003) 93–99
- [3] W.W.Edens, Q.F. Ingerson, U.S.Patent N° 4191601, 1980.
- [4] W Callister Jr. *Introduction a la Ciencia e Ingenieria de los Materiales*. Ed Reverte, 1995
- [5] G.D Preston, Structure of age-hardening aluminium–copper alloys, *Nature* 142 (1938) 570, September 24
- [6] Zhou Yanjum, Song Kenxing, Mi Xujun, Liu Jong, Yang Yaodang, Li Zhou., “Phase Transformation Kinetics of Cu-Be-Co-Zr Alloy during Aging Treatment” *Rare metal materials and engineering*, 2018, 47(4): 1096-1099.
- [7] Avrami M. *Journal of Chemical Physics*, 1939, 7(12): 110