

Influencia de la deformación previa sobre el endurecimiento por precipitación en una aleación de Cu-Ni-Si

Eduardo Donoso^{a,✉}, M^a Jesús Diáñez^b, José M. Criado^b

^aUniversidad de Chile, Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas, Departamento de Ingeniería Química, Biotecnología y Materiales, Beauchef 851, Santiago-Chile

^bInstituto de Ciencia de Materiales de Sevilla, Centro Mixto Universidad de Sevilla-C.S.I.C., Américo Vespucio 49, 41092 Sevilla, España

✉ Autor para la correspondencia: edonos@ing.uchile.cl

Enviado: 24 April 2019; Aceptado: 20 November 2019; Publicado on-Line: 20 December 2019

RESUMEN: Los efectos de la deformación previa sobre los procesos de precipitación en una aleación de Cu-2,8 Ni-1,4 Si (at.%) fueron estudiados utilizando calorimetría diferencial de barrido (DSC), microscopía electrónica de transmisión (TEM) y medidas de microdureza. Las curvas calorimétricas muestran la presencia de una reacción exotérmica atribuido a la formación de precipitados de δ -Ni₂Si en la matriz de cobre, lo cual fue confirmado mediante TEM. Además, se puede observar que la temperatura del máximo del pico de DSC decrece con el aumento de la deformación previa a los tratamientos de envejecimiento. Las energías de activación calculadas para la precipitación de δ -Ni₂Si, mediante el método de Kissinger, resultaron similares a aquellas calculadas mediante una función de Arrhenius, a partir del máximo de endurecimiento de la matriz debido al tratamiento de envejecimiento (saturación de la dureza durante el envejecimiento isotérmico). El análisis de las medidas de microdureza en conjunto con las curvas calorimétricas y las micrografías TEM permiten corroborar, por una parte que la formación de la fase δ -Ni₂Si, durante los tratamientos de envejecimiento, son los responsables del endurecimiento de la matriz de cobre, y por otra que la deformación previa al tratamiento de envejecimiento inhibe parcialmente la formación de los precipitados.

PALABRAS CLAVE: Aleaciones de Cobre; Aleaciones de Cu-Ni-Si; Cinética; Microcalorimetría; Microdureza; Precipitación

Citar como/Citation: Donoso, E.; Diáñez, M.J.; Criado, J.M. (2019). "Influencia de la deformación previa sobre el endurecimiento por precipitación en una aleación de Cu-Ni-Si". *Rev. Metal.* 55(4): e157. <https://doi.org/10.3989/revmetalm.157>

ABSTRACT: *Influence of pre-deformation on the precipitation hardening in Cu-Ni-Si alloy.* The effects of pre-deformation on the precipitation processes in a Cu-2.8 Ni-1.4 Si (at.%) alloy were studied using differential scanning calorimetric (DSC), transmission electron microscopy (TEM) and microhardness measurements. The calorimetric curves shows the presence of one exothermic reaction attributed to the formation of δ -Ni₂Si precipitates in the copper matrix that was confirmed by TEM. In addition it can be observed that the temperature of the maximum of the DSC peak decreases with the increase of the pre-deformation to the aging treatments. The activation energies calculated for the precipitation of δ -Ni₂Si, by the Kissinger method, were similar to those calculated by an Arrhenius function, from the maximum hardening of the matrix due to aging treatments (saturation of the hardness during isothermal aging). The analysis of the microhardness measurements together with the calorimetric curves and the TEM micrographs confirm, on the one hand, that the formation of the δ -Ni₂Si phase, during the aging treatments, are responsible for the hardening of the copper matrix, and on the other hand that the deformation prior to the aging treatment partially inhibits the formation of the precipitates.

KEYWORDS: Copper alloys; Cu-Ni-Si alloys; Kinetics; Microcalorimetry; Microhardness; Precipitation

ORCID ID: Eduardo Donoso (<https://orcid.org/0000-0001-7849-8556>); M^a Jesús Diáñez (<https://orcid.org/0000-0003-0108-7905>)

Copyright: © 2019 CSIC. Este es un artículo de acceso abierto distribuido bajo los términos de la licencia de uso y distribución Creative Commons Reconocimiento 4.0 Internacional (CC BY 4.0).

1. INTRODUCCIÓN

El desarrollo de aleaciones ternarias de alta resistencia está siendo motivo de variados estudios desde mediados de la pasada década. En la mayor parte de ellas, su resistencia mecánica se fundamenta en la formación de precipitados binarios y/o ternarios de extrema fineza resistentes a ser cortados por las dislocaciones, lo que confiere al material un elevado límite de fluencia (Sierpinski and Gryziecki 1999; Varschavsky y Donoso, 2002; Varschavsky y Donoso, 2003; Batra *et al.*, 2005; Donoso *et al.*, 2007; Caris *et al.*, 2008; Donoso, 2010; Bahmanpour *et al.*, 2011; El-Danaf *et al.*, 2011; San *et al.*, 2011; Donoso *et al.*, 2012a; Pandey *et al.*, 2012; Donoso *et al.*, 2016; Diáñez *et al.*, 2016; Donoso *et al.*, 2017).

En la literatura se ha encontrado que aleaciones de Cu-Ni-Si con composiciones de Cu-2 a 3% Ni-0,4 a 1% Si (% en peso) exhiben un importante efecto de endurecimiento por envejecimiento (Ryu *et al.*, 2000; Zhao *et al.*, 2003; Monzen y Watanabe, 2008; Sun *et al.*, 2008; Watanabe y Monzen, 2011; Donoso *et al.*, 2012a). En general, se establece que el proceso estructural observado durante el envejecimiento en estas aleaciones ocurre de acuerdo a la siguiente secuencia: i) estructura modulada como resultado de una descomposición espinodal, ii) precipitados de $(\text{Cu,Ni})_3\text{Si}$ con estructura ordenada del tipo DO_{22} que nuclean a partir de la estructura modulada, y iii) fase $\delta\text{-Ni}_2\text{Si}$, esta última responsable del endurecimiento por precipitación de la matriz de cobre (Zhao *et al.*, 2003; Monzen y Watanabe, 2008; Donoso *et al.*, 2012b). Algunos autores (Monzen y Watanabe, 2008; Watanabe y Monzen, 2011; Donoso *et al.*, 2012b) encuentran partículas ortorrómbicas de $\delta\text{-Ni}_2\text{Si}$ en aleaciones de Cu-Ni-Si, después de envejecer entre 673 y 723 K durante 72 y 100 h, sin embargo Zhao *et al.* (2003) encuentra en estas aleaciones, partículas de $\delta\text{-Ni}_2\text{Si}$ y $(\text{Cu,Ni})_3\text{Si}$ después de envejecer a 723 K durante 4 h. Por otra parte, Lei *et al.* (2011) y Lei *et al.* (2013), ha detectado en aleaciones similares la coexistencia de precipitados de $\delta\text{-Ni}_2\text{Si}$ y $\beta\text{-Ni}_3\text{Si}$. Sin embargo, pocos estudios han analizado el efecto de la deformación previa en el proceso de endurecimiento por precipitación en aleaciones de Cu-Ni-Si. En el presente trabajo se pretende obtener información adicional sobre el endurecimiento de la matriz de cobre por envejecimiento en una aleación de Cu-2,8 at. % Ni-1.4 % at. Si, previa deformación en frío.

2. MATERIALES Y MÉTODOS

La aleación utilizada en este estudio se preparó por fusión en un horno de inducción, en atmósfera inerte (Ar), a partir de una mezcla en proporciones estequiométricas de cobre electrolítico (99,95%

de pureza), níquel y silicio de alta pureza. El lingote obtenido se recoció a 1073 K durante 24 h (en atmósfera inerte) a fin de homogeneizarlo.

Posteriormente, el material se sometió a sucesivas laminaciones, con recocidos intermedios de 1 h a 1073 K, hasta su reducción a planchas de 3 mm de espesor. Después del último recocido, las aleaciones se templaron en agua (aleación templada o aleación no deformada). Además, se prepararon una segunda serie de muestras sometiendo a la primera a deformaciones por laminado en frío del 10, 25 y 50% (aleaciones deformadas). El análisis químico realizado a las muestras indican que su composición es de Cu-2,8 at. % Ni-1, 4% at. Si.

Para el análisis microcalorimétrico se ha utilizado un equipo de calorimetría diferencial de barrido (DSC) TA Instruments Q10. Los ensayos microcalorimétricos se han registrado a diversas velocidades de calentamiento lineal ($\beta = 5, 10, 20, 30$ y $40 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$) bajo un flujo de argón, desde temperatura ambiente a 900 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. La corrección de la línea base se llevó a cabo por el método descrito por Varschavsky y Donoso (2002), Varschavsky y Donoso (2003) y Donoso *et al.* (2007).

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

La observación por microscopía electrónica de transmisión (TEM) se realizó en un microscopio FEI Tecnai ST F20 con una tensión de trabajo de 200 kV y equipado con un sistema de energía dispersiva EDS. Las muestras para TEM fueron preparadas por electropulido en un Tenupol-5 Struers, usando una solución de 30% HNO_3 y 70% de metanol a $-30 \text{ }^\circ\text{C}$ y 30 V.

3. RESULTADOS Y DISCUSION

Los diagramas de DSC registrados a una velocidad de calentamiento lineal $\beta = 10 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ ($0,167 \text{ K}\cdot\text{s}^{-1}$) para el material templado desde 1073 K, sin y con deformación posterior al temple, se muestran en la Fig. 1. De acuerdo a los antecedentes reportados en la literatura (Zhao *et al.*, 2003; Monzen y Watanabe, 2008; Donoso *et al.*, 2012b), en una aleación de Cu-Ni-Si sin deformación, el pico exotérmico observado en la Fig. 1 podría atribuirse a la precipitación de la fase $\delta\text{-Ni}_2\text{Si}$. Se puede observar además, que a medida que aumenta el porcentaje de deformación, la temperatura del máximo del pico de DSC decrece. Las curvas calorimétricas para las otras velocidades de calentamiento lineal, tienen un

comportamiento similar al mostrado en la Fig. 1 y por lo tanto no se muestran en este trabajo. La Fig. 2 muestra, para el material con distintos porcentajes de deformación, los valores de las temperaturas del máximo de los picos (temperatura a la cual la velocidad de reacción es máxima) en función de la velocidad de calentamiento lineal β . El hecho de que las temperaturas de los picos de las curvas DSC se desplacen a temperaturas más altas al aumentar la velocidad de calentamiento pone de manifiesto en control cinético del proceso (Varschavsky y Donoso, 1991).

El valor de las energías de activación, E , de las diferentes reacciones pueden ser evaluadas a partir del método de Kissinger modificado por Mittenmeijer *et al.* (1988) y descrito en un trabajo anterior (Donoso *et al.*, 2012b):

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

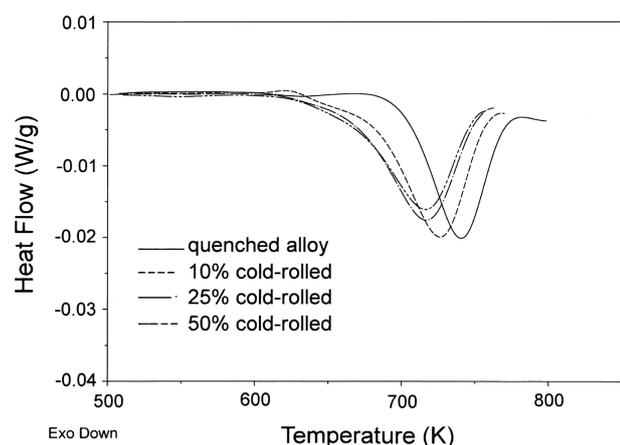


FIGURA 1. Curvas calorimétricas de la aleación en estudio templada desde 1073 K con y sin deformación en frío posterior al temple, $\beta = 10$ K/min ($0,1667$ K \cdot s $^{-1}$).

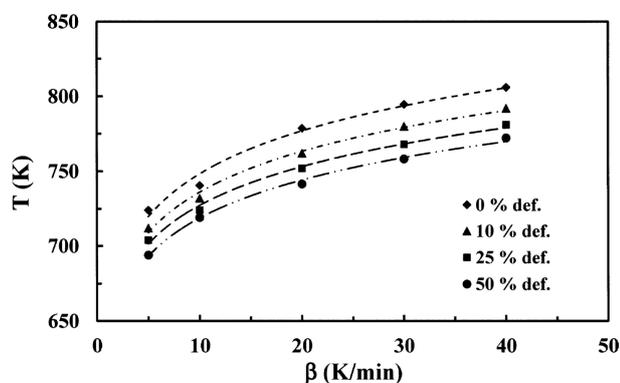


FIGURA 2. Temperaturas del máximo de los picos en función de la velocidad de calentamiento lineal β , a las deformaciones en frío que se indican.

siendo T_p la temperatura del máximo del pico, β la velocidad de calentamiento lineal, R la constante de los gases y A el factor pre-exponencial de Arrhenius. Los valores de E pueden determinarse a partir de las curvas $\ln(T_p^2)$ vs. $1/T_p$, cuyas pendientes es igual a E/R . Estas curvas se muestran en la Fig. 3, obteniéndose una energía de activación de 104 kJ \cdot mol $^{-1}$ para el material sin deformación (0 % def.) y de 110 kJ \cdot mol $^{-1}$ el material con un 50 % de deformación, valores que resultaron más bajos que la energía de difusión de Ni en Cu ($=198$ kJ \cdot mol $^{-1}$) y la Si en Cu ($=200$ kJ \cdot mol $^{-1}$), estimadas a partir de las correlaciones de Brown y Ashby (1980), lo cual puede ser atribuido a la fuerte contribución de las vacancias introducidas durante el temple. El leve aumento de la energía de activación en el material deformado puede atribuirse al incremento de la densidad de dislocaciones, aproximadamente de 10^{12} m $^{-2}$ para aleaciones recocidas a 10^{15} m $^{-2}$ para aleaciones altamente deformadas (Stüwe *et al.*, 2002; Rohatgi y Vecchio, 2002; Viguier, 2003).

Adicionalmente, a fin de analizar la posible relación entre el proceso exotérmico observado y las propiedades mecánicas de la aleación en estudio, se han realizado medidas de microdureza Vickers en función del tiempo de recocido a distintas temperaturas, comprendidas en el intervalo de temperaturas en el que se observan los picos de las curvas DSC. La Fig. 4 muestra la variación de la microdureza en función del tiempo de envejecimiento de la aleación, a la temperatura de envejecimiento de 753 K para el material sin deformación previa al tratamiento de envejecimiento (0 % def.), y a las temperaturas de 733, 723 y 723 K para el material deformado previamente un 10%, 25% y 50%, respectivamente. En todos los casos, el incremento del endurecimiento de la matriz respecto a la microdureza inicial ($HV_{t=0}$), puede ser atribuida a la precipitación de la fase δ -Ni $_2$ Si (Zhao *et al.*, 2003; Monzen y Watanabe, 2008; Donoso *et al.*, 2012b). Además, se puede observar que la microdureza ($HV_{t=0}$) aumenta considerablemente con la deformación previa al tratamiento de

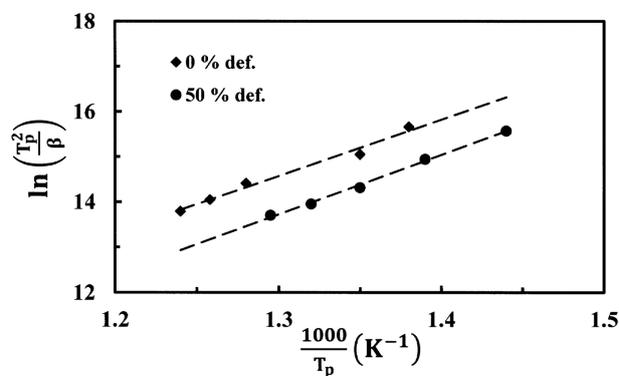


FIGURA 3. Gráfico de Kissinger utilizado para la determinación de las energías de activación de las reacciones.

envejecimiento, debido a la deformación plástica en frío. La Fig. 5 muestra la variación de la microdureza Vickers en función del tiempo de envejecimiento, para el material sin deformación (Fig. 5a) a las temperaturas de envejecimiento de 753, 778, 803 y 833 K, y para el material deformado un 50% (Fig. 5b) a las temperaturas de 723, 748, 773 y 788 K. A partir de ambas Figs. (5a y 5b) se puede evaluar los tiempos requeridos para alcanzar el máximo de endurecimiento de la matriz (estado de equilibrio) debido al tratamiento de envejecimiento, a distintas temperaturas de recocido. Las condiciones de máximo endurecimiento durante envejecimientos isotermales se pueden describir mediante curvas de Arrhenius: $\ln(t) = \ln(A) + (E/RT)$, las cuales se muestran en la Fig. 6, donde t es el tiempo (s) de envejecimiento, E la energía de activación de la reacción, R la constante de los gases, A una constante de la reacción y T (K) la temperatura de envejecimiento. La representación del $\ln(t)$ en función del inverso de T , entre el rango de temperaturas de 723 y 833 K, resultan rectas del tipo:

$\ln(t) = 12,7 \times 10^3/T - 6,77$ para el material sin deformación y $\ln(t) = 14,3 \times 10^3/T - 9,92$ para el material previamente deformado un 50%. Los valores obtenidos de E ($= 106$ y $119 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, para 0% y 50% de deformación, respectivamente) resultaron similares a los obtenidos mediante el método de Kissinger modificado.

La formación de la fase $\delta\text{-Ni}_2\text{Si}$ fue confirmada mediante microscopía electrónica (TEM). La Fig. 7 muestra imágenes TEM del material (con 0% y 50% de deformación previa al tratamiento de envejecimiento) donde se observan partículas finas en forma de discos, de aproximadamente de 30 nm de diámetro y 4,5 nm de espesor en el material sin deformación (0 % def.) formadas después de recocer la aleación a 753K durante 25.2 ks (Fig. 7a), y discos de aproximadamente 40 nm de diámetro y 5,5 nm de espesor en el material 50 % deformado después de

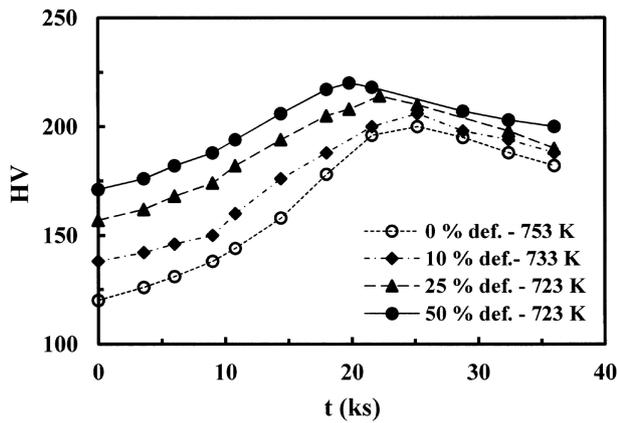


FIGURA 4. Variación de la microdureza Vickers con el tiempo de envejecimiento a las temperaturas de envejecimiento y deformaciones en frío que se indican.

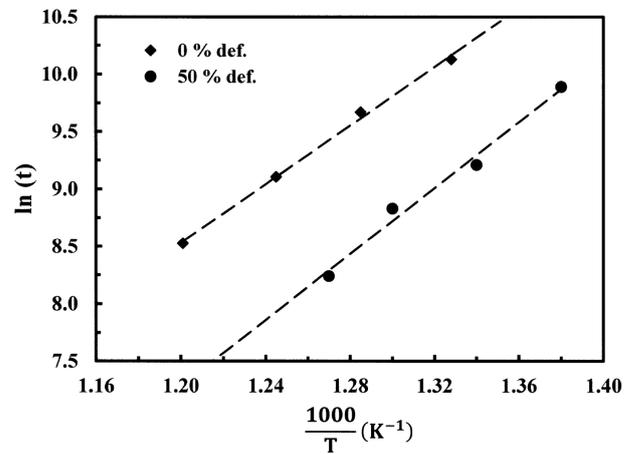


FIGURA 6. Representación de Arrhenius de la temperatura de envejecimiento ($1/T$) frente al tiempo de envejecimiento, para las condiciones que describen el endurecimiento máximo en muestras sin y con deformación previa al tratamiento de envejecimiento.

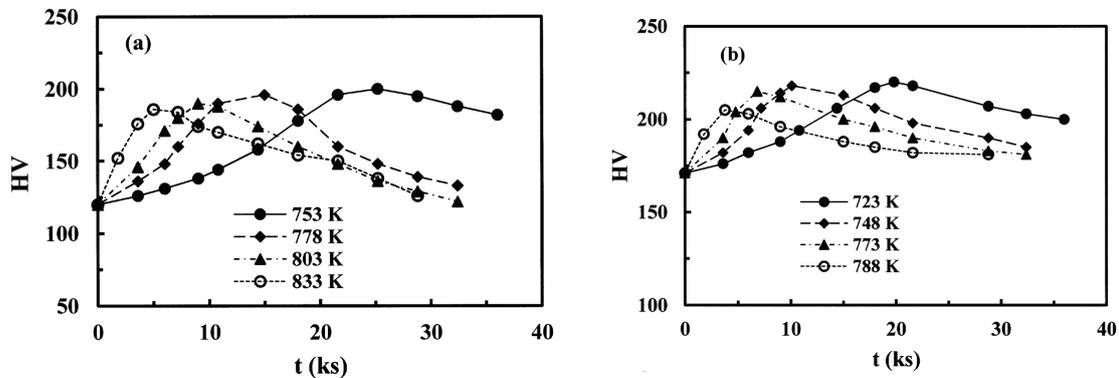


FIGURA 5. Microdureza Vickers del material no deformado en función del tiempo de envejecimiento, a las temperaturas de envejecimiento que se indican: (a) material no deformado, y (b) material deformado 50%.

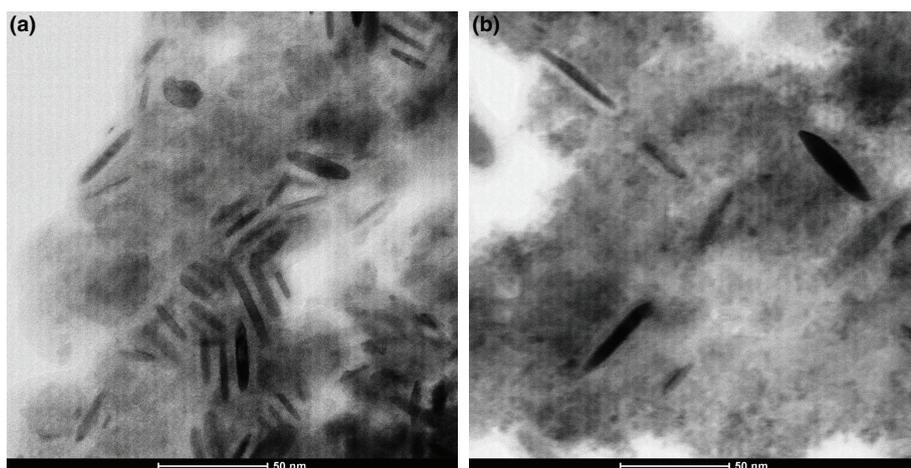


FIGURA 7. Micrografía HRTEM de la aleación en estudio: (a) material no deformado recocido a 753 K durante 25,2 ks, y (b) material deformado 50% con posterior tratamiento de recocido a 723 K durante 19,8 ks.

recocer la aleación a 723K durante 19.8 ks (Fig. 7b). De acuerdo a la literatura (Zhao *et al.*, 2003; Monzen y Watanabe, 2008; Donoso *et al.*, 2012b), estas partículas corresponderían a precipitados de δ -Ni₂Si. Estos resultados resultan compatibles con las observaciones realizadas por DSC y las medidas de microdurezas.

Las fracciones volumétricas (f) de los precipitados fueron evaluados a partir de $f = (4/3)\pi r^3 N$ (Varschavsky y Donoso, 1988; Donoso *et al.*, 2012b), donde r ($= 9,2$ nm y $11,8$ nm, para el material sin deformación y deformado 50%, respectivamente) es el radio de una esfera de volumen igual al de los precipitados de Ni₂Si en forma de discos, y N es la concentración de partículas en la matriz de cobre. El valor de N se determinó a partir de $N = N_a / (l + 2r)$ (Varschavsky y Donoso, 1988; Donoso *et al.*, 2012b), donde N_a ($= 2,5 \times 10^{-3}$ nm⁻² para el material sin deformación previa y $4,4 \times 10^{-4}$ nm⁻² para el material deformado 50%) es el número de partículas por unidad de área en una zona del material donde el espesor es l ($= 120$ nm) (Donoso *et al.*, 2012b; Varschavsky y Donoso, 1988).

El análisis de estos resultados, en conjunto con las medidas de microdureza, ponen de manifiesto que la deformación previa al tratamiento de envejecimiento inhibe la formación de los precipitados, resultando una disminución de la fracción volumétrica (de aproximadamente 0,05 a 0,02) y una disminución de la diferencia entre microdureza máxima y la microdureza sin tratamiento de envejecimiento, a partir de la Figura 4 ($\Delta HV = HV_{\text{máx.}} - HV_{a \ t=0}$), de aproximadamente 80 HV a 49 HV. Por otra parte, se puede observar, en el material sin tratamiento de envejecimiento ($t = 0$, Fig. 4), un aumento de la microdureza debido a la deformación en frío, desde 120 HV a 171 HV. Durante el proceso de la deformación previa se introducen en el material defectos puntuales (vacancias, segregación de soluto a las dislocaciones, etc.) y dislocaciones que pueden incrementarse en

varios órdenes de magnitud si se comparan con el material antes de la deformación (Stüwe *et al.*, 2002; Rohatgi y Vecchio, 2002; Viguier, 2003; Tian *et al.*, 2014). En el tratamiento de envejecimiento, estos defectos pueden actuar activamente en la difusión atómica y por consiguiente en la nucleación y crecimiento de los precipitados (Stobrawa *et al.*, 1996).

4. CONCLUSIONES

Las observaciones anteriores permiten concluir lo siguiente:

- Los resultados calorimétricos permiten inferir que la reacción exotérmica observada correspondería a la precipitación de la fase δ -Ni₂Si.
- Utilizando el método de Kissinger modificado se determinaron las energías de activaciones de las reacciones, las cuales resultaron similares de aquellos valores obtenidos a través de una función de Arrhenius, a partir del máximo de endurecimiento de la matriz debido al tratamiento de envejecimiento (saturación de la dureza durante el envejecimiento isotérmico).
- Las medidas de microdureza Vickers, conjuntamente con micrografías TEM, permiten corroborar la precipitación de la fase δ -Ni₂Si, y que estas partículas son las responsables del endurecimiento de la matriz de cobre. Además, estos resultados permiten inferir que la deformación previa al tratamiento de envejecimiento inhibe parcialmente la formación de los precipitados.

AGRADECIMIENTOS

Los autores desean agradecer al Instituto de Ciencia de Materiales de Sevilla-España y al Departamento de Ingeniería Química, Biotecnología

y Materiales, Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas de la Universidad de Chile por las facilidades otorgadas para desarrollar este estudio.

REFERENCIAS

- Bahmanpour, H., Kauffmann, A., Khoshkhou, M.S., Youssef, K.M., Mula, S., Freudenberger, J., Eckert, J., Scattergood, R.O., Koch, C.C. (2011). Effect of stacking fault energy on deformation behavior of cryo-rolled copper and copper alloys. *Mater. Sci. Eng. A* 529, 230–236. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2011.09.022>.
- Batra, I.S., Laik, A., Kale, G.B., Dey, G.K., Kulkarni, U.D. (2005). Microstructure and properties of a Cu-Ti-Co alloys. *Mater. Sci. Eng. A* 402 (1-2), 118–125. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2005.04.015>.
- Brown, A.M., Asby, M.F. (1980). Correlations for diffusion constants. *Acta Metall.* 28 (8), 1085–1101. [https://doi.org/10.1016/0001-6160\(80\)90092-9](https://doi.org/10.1016/0001-6160(80)90092-9).
- Caris, J., Varadarajan, R., Stephens, J.J., Lewandowski, J.J. (2008). Microstructural effects on tension and fatigue behavior of Cu–15Ni–8Sn sheet. *Mater. Sci. Eng. A* 491 (1-2), 137–146. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2008.01.061>.
- Diáñez, M.J., Donoso, E., Sayagués, M.J., Perejón, A., Sánchez-Jiménez, P.E., Perea-Maqueda, L.A., Criado, J.M. (2016). The calorimetric analysis as a tool for studying the aging hardening mechanism of a Cu-10wt%Ni-5.5wt%Sn alloy. *J. Alloys Comp.* 688 (Part A), 288–294. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.07.021>.
- Donoso, E. (2010). Influence of cobalt and chromium additions on the precipitation processes in a Cu-4Ti alloys. *Rev. Metal.* 46 (6), 542–547. <https://doi.org/10.3989/revmetal.1042>.
- Donoso, E., Diáñez, M.J., Sayagués, M.J., Criado, J.M., Varschavsky, A., Díaz, G. (2007). Non-isothermal calorimetric study of the precipitation processes in a Cu-10%Ni-3%Al alloy. *Rev. Metal.* 43 (2), 117–124. <https://doi.org/10.3989/revmetalm.2007.v43.i2>.
- Donoso, E., Diáñez, M.J., Criado, J.M. (2012a). Non-isothermal microcalorimetric evaluations in quenched and in cold-rolled Cu-9Ni-5.5Sn alloys. *Rev. Metal.* 48 (1), 67–75. <https://doi.org/10.3989/revmetalm.1136>.
- Donoso, E., Espinoza, R., Diáñez, M.J., Criado, J.M. (2012b). Microcalorimetric study of the annealing hardening mechanism of a Cu-2.8Ni-1.4Si (at. %) alloy. *Mater. Sci. Eng. A* 556, 612–616. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2012.07.035>.
- Donoso, E., Diáñez, M.J., Criado, J.M., Espinoza, R., Mosquera, E. (2016). Influence of tin addition on the precipitation processes in a Cu-Ni-Zn alloys. *Rev. Metal.* 52 (1), e060. <https://doi.org/10.3989/revmetalm.060>.
- Donoso, E., Diáñez, M.J., Criado, J.M., Espinoza, R., Mosquera, E. (2017). Non-isothermal characterization of the precipitation hardening of a Cu-11Ni-19Zn-1Sn alloy. *Metall. Mater. Trans. A* 48 (6), 3090–3095. <https://doi.org/10.1007/s11661-017-4063-4>.
- El-Danaf, E.A., Al-Mutlaq, A., Soliman, M.S. (2011). Role of stacking fault energy on the deformation characteristics of copper alloys processed by plane strain compression. *Mater. Sci. Eng. A* 528 (25-26), 7579–7588. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2011.06.075>.
- Lei, Q., Li, Z., Wang, M.P., Zhang, L., Gong, S., Xiao, Z., Pan, Z.Y. (2011). Phase transformations behavior in a Cu-8.0Ni-1.8Si alloy. *J. Alloys Compd.* 509 (8), 3617–3622. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2010.12.115>.
- Lei, Q., Li, Z., Xiao, T., Pang, Y., Xiang, Z.Q., Qiu, W.T., Xiao, Z. (2013). A new ultrahigh strength Cu-Ni-Si alloy. *Intermetallics* 42, 77–84. <https://doi.org/10.1016/j.intermet.2013.05.013>.
- Mittemeijer, E.J., Cheng, L., Van der Schaaf, P.J., Brakmany, C.M., Korevaar, B.M. (1988). Analysis of nonisothermal transformation kinetics: tempering of iron-carbon and iron-nitrogen martensites. *Metall. Trans. A* 19 (4), 925–932. <https://doi.org/10.1007/BF02628377>.
- Monzen, R., Watanabe, C. (2008). Microstructure and mechanical properties of Cu-Ni-Si alloys. *Mater. Sci. Eng. A* 483–484, 117–119. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2006.12.163>.
- Pandey, S.C., Joseph, M.A., Pradeep, M.S., Raghavendra, K., Ranganath, V.R., Venkateswarlu, K., Langdon, T.G. (2012). A theoretical and experimental evaluation of repetitive corrugation and straightening: Application to Al–Cu and Al–Cu–Sc alloys. *Mater. Sci. Eng. A* 534, 282–287. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2011.11.070>.
- Rohatgi, A., Vecchio, K.S. (2002). The variation of dislocation density as a function of the stacking fault energy in shock deformed FCC materials. *Mater. Sci. Eng. A* 328 (1-2), 256–266. [https://doi.org/10.1016/S0921-5093\(01\)01702-6](https://doi.org/10.1016/S0921-5093(01)01702-6).
- Ryu, H.J., Baik, H.K., Hong, S.H. (2000). Effect of thermomechanical treatments on microstructure and properties of Cu-base leadframe alloy. *J. Mater. Sci.* 35 (14), 3641–3646. <https://doi.org/10.1023/A:1004830000742>.
- San, X.Y., Liang, X.G., Chen, L.P., Xia, Z.L., Zhu, X.K. (2011). Influence of stacking fault energy on the mechanical properties in cold-rolling Cu and Cu–Ge alloys. *Mater. Sci. Eng. A* 528 (27), 7867–7870. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2011.07.023>.
- Sierpinski, Z., Gryziecki, J. (1999). Phase transformations and strengthening during ageing of CuNi10Al3 alloy. *Mater. Sci. Eng. A* 264 (1-2), 279–285. [https://doi.org/10.1016/S0921-5093\(98\)01083-1](https://doi.org/10.1016/S0921-5093(98)01083-1).
- Stobrawa, J., Ciura, L., Ciura, R., Rdzawski, Z. (1996). Rapidly solidified strips of Cu-Cr alloys. *Scripta Mater.* 34 (11), 1759–1763. [https://doi.org/10.1016/1359-6462\(96\)00053-X](https://doi.org/10.1016/1359-6462(96)00053-X).
- Stüwe, H.P., Padilha, A.F., Siciliano Jr., F. (2002). Competition between recovery and recrystallization. *Mater. Sci. Eng. A* 333 (1-2), 361–367. [https://doi.org/10.1016/S0921-5093\(01\)01860-3](https://doi.org/10.1016/S0921-5093(01)01860-3).
- Sun, Z., Laitem, C., Vicent, A. (2008). Dynamic embrittlement at intermediate temperature in a Cu-Ni-Si alloy. *Mater. Sci. Eng. A* 477 (1-2), 145–152. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2007.05.013>.
- Tian, L., Anderson, I., Riedemann, T., Russell, A. (2014). Modeling the electrical resistivity of deformation processed metal-metal composites. *Acta Mater.* 77, 151–161. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2014.06.013>.
- Varschavsky, A., Donoso, E. (1988). Order strengthening in α -Cu-Al alloys as influenced by grain size and solute content. *Mater. Sci. Eng. A* 101, 231–240. [https://doi.org/10.1016/0921-5093\(88\)90070-6](https://doi.org/10.1016/0921-5093(88)90070-6).
- Varschavsky, A., Donoso, E. (1991). Short-range ordering by excess and thermal vacancies during linear heating experiments in α -Cu-Al alloys. *Mater. Sci. Eng. A* 145 (1), 95–107. [https://doi.org/10.1016/0921-5093\(91\)90299-3](https://doi.org/10.1016/0921-5093(91)90299-3).
- Varschavsky, A., Donoso, E. (2002). Energetic and kinetic evaluations conducted in a quasi-binary Cu-1 at% Co₂Si alloy through DSC. *J. Therm. Anal. Calorim.* 68 (1), 231–241. <https://doi.org/10.1023/A:1014969618372>.
- Varchavsky, A., Donoso, E. (2003). DSC study of precipitation processes in Cu-Co-Si alloys. *J. Therm. Anal. Calorim.* 74 (1), 41–56. <https://doi.org/10.1023/A:1026365400535>.
- Viguier, B. (2003). Dislocation densities and strain hardening rate in some intermetallic compounds. *Mater. Sci. Eng. A* 349 (1-2), 132–135. [https://doi.org/10.1016/S0921-5093\(02\)00785-2](https://doi.org/10.1016/S0921-5093(02)00785-2).
- Watanabe, C., Monzen, R. (2011). Coarsening of δ -Ni₂Si precipitates in a Cu-Ni-Si alloy. *J. Mater. Sci.* 46 (12), 4327–4335. <https://doi.org/10.1007/s10853-011-5261-x>.
- Zhao, D., Dong, Q.M., Liu, P., Kang, B.X., Huang, J.L., Jin, Z.H. (2003). Aging behavior of Cu-Ni-Si alloy. *Mater. Sci. Eng. A* 361 (1-2), 93–99. [https://doi.org/10.1016/S0921-5093\(03\)00496-9](https://doi.org/10.1016/S0921-5093(03)00496-9).