



UNIVERSIDAD DE CHILE
FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICAS Y MATEMÁTICAS
ESCUELA DE POSTGRADO

RESISTENCIA AL CREEP DE ALEACIONES Cu-Ta OBTENIDAS POR MOLIENDA
REACTIVA

TESIS PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR EN
CIENCIAS DE LA INGENIERÍA, MENCIÓN CIENCIA DE LOS MATERIALES

MILTON CHASLY MANOTAS ALBOR

PROFESOR GUÍA:
Dr. Ing. RODRIGO HERBERTO PALMA HILLERNS

MIEMBROS DE LA COMISIÓN:
Dr. AQUILES SEPÚLVEDA OSSES
Dra. PAULA ROJAS SAPERAS
Dr. OSCAR BUSTOS CASTILLO
Dr. RODRIGO ESPINOZA GONZÁLEZ

SANTIAGO DE CHILE
2017

RESUMEN DE LA TESIS PARA OPTAR AL
TÍTULO DE: Doctor en Ciencias de la Ingeniería,
Mención Ciencia de los Materiales
POR: Milton Chasly Manotas Albor
FECHA: 27/01/2017
PROFESOR GUÍA: Dr. Rodrigo Palma Hillerns.

RESISTENCIA AL CREEP DE ALEACIONES Cu-Ta OBTENIDAS POR MOLIENDA REACTIVA

En la presente Tesis se estudia la formación *in situ* de dispersoides en una aleación de Cu-Ta producida por molienda reactiva y extrusión en caliente. Además, se estudia el efecto que producen los dispersoides sobre la resistencia al ablandamiento y la resistencia al creep.

En aplicaciones tales como interruptores de alto rendimiento, intercambiadores de calor, motores eléctricos, cables, y electrodos para soldadura se requiere un material que exhiba alta conductividad térmica y eléctrica, junto a una adecuada resistencia mecánica a las temperaturas de operación. El cobre satisface las primeras solicitaciones; sin embargo, presenta una importante disminución de su resistencia mecánica cuando aumenta la temperatura de trabajo.

Un mecanismo que ha probado ser efectivo para mejorar el comportamiento mecánico del cobre a altas temperaturas es la incorporación de nanopartículas cerámicas o metálicas en la matriz. Estos dispersoides dificultan el creep, ya que se requiere un esfuerzo adicional para separar las dislocaciones de la interfase dislocación-matriz, cuando esta interfase es incoherente o semicoherente. Adicionalmente, anclan los límites de grano, dificultando el deslizamiento de los bordes de grano.

Para generar los nanodispersoides, se empleó molienda reactiva y extrusión en caliente para dispersar de manera homogénea partículas de tantalio en la matriz de cobre y generar dispersoides de carburo de tantalio, usando hexano como fuente de carbono y líquido de molienda. Estos dispersoides, acompañados de un refinamiento microestructural en la matriz metálica compuesta y de un aumento de la densidad de dislocaciones, produjeron un aumento de la resistencia mecánica al ablandamiento y a la deformación a altas temperaturas (773 K, 973 K y 1123 K).

El material se caracterizó por medio de espectroscopia de emisión óptica, fluorescencia de rayos X, microscopía electrónica de barrido, difracción de rayos X, microscopía electrónica de transmisión y microdureza Vickers. El efecto del tiempo de molienda se analizó pasadas 10, 20 y 30 h en un material compuesto con una composición nominal de Cu-5 %vol. TaC. Al aumentar el tiempo de molienda, se observó un aumento sistemático de la densidad de dislocaciones y de carbono, así como una disminución del tamaño de cristalita. El material molido durante 30 h fue extruido en caliente y mostró una densidad de 9.037 kg m^{-3} (98.2% densificación) y una resistencia de ablandamiento de 204 HV; sin embargo, después de un recocido a 1023 K durante 1 h la microdureza mostró una abrupta caída. El análisis de microscopía electrónica de transmisión mostró la presencia de nanodispersoides carburo de tantalio (Ta_4C_3), los cuales cumplen con la función de endurecer la matriz por dispersión y ayudan a mejorar el desempeño cuando se somete la matriz metálica compuesta a ensayos de esfuerzo constante y alta temperatura (773 K, 973 K y 1123 K).

DEDICATORIA

La investigación doctoral está dedicada a mi adorada esposa **Yelena**, y a mis hijos **Annelí**, **Sarelle** y **Max Jhosua**, los cuales han sido la luz que ilumina mis pasos y el motor que me da fuerza para lograr todas nuestras metas.

AGRADECIMIENTOS

La presente investigación doctoral ha sido posible gracias al apoyo y estímulo de muchas instituciones y personas.

En primera instancia, deseo agradecer a Dios Padre, quien está presente en mi vida y me brinda la fortaleza para lograr todos mis sueños.

Agradezco especialmente al Dr. Rodrigo Palma por su acompañamiento durante la realización de la tesis doctoral.

A los profesores miembros de la comisión Dr. Aquiles Sepúlveda Osses, Dra. Paula Rojas Saperas, Dr. Oscar Bustos Castillo por sus oportunas observaciones y recomendaciones.

A los profesores Dr. María Jesús Diánez Millán y Dr. José Manuel Criado Luque, por los difractogramas realizados a alta temperatura en el Instituto de Ciencia de Materiales de Sevilla.

A mis amigos, Alejandro Vargas, Javier Wachter, Mauricio Morel, Julian Bejarano, Christian Garzón, Jacqueline Hidalgo, José Aguilar, Katherine Delgado por compartir su conocimiento y pasión por la ciencia durante los estudios de postgrado.

A todos los profesores de la Universidad de Chile con quienes compartí aula y me enriquecieron desde sus múltiples disciplinas.

A la Comisión Nacional de Investigación Científica y Tecnología (CONICYT-CHILE) por otorgarme una beca para estudios de doctorado en Chile, dirigida a ciudadanos latinoamericanos.

A la empresa MOLIMET S.A por su colaboración en el análisis de microscopia electrónica de barrido.

A la Universidad del Norte (Barranquilla, Colombia) por el incondicional apoyo durante la realización de los estudios de postgrado.

Finalmente, deseo agradecer a todos mis amigos y familiares quienes, a pesar de la distancia, siempre me dieron oportunos consejos y una voz de aliento para superar las dificultades vividas en Santiago de Chile.

TABLA DE CONTENIDO

DEDICATORIA	ii
AGRADECIMIENTOS	iii
ÍNDICE DE TABLAS	v
GLOSARIO	vi
ÍNDICE DE FIGURAS	vii
CAPÍTULO I. INTRODUCCIÓN	1
1.1 HIPÓTESIS	1
1.2 OBJETIVO GENERAL	1
1.3 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	2
CAPÍTULO II. ESTADO DEL ARTE	3
CAPÍTULO III. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	6
3.1 DISEÑO DE LA EXPERIENCIA	6
3.1.1. Constantes	6
3.1.2. Variables Manipuladas	6
3.1.3. Respuestas	7
3.2 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL	7
3.2.1. Preparación de Muestras	7
3.2.2. Caracterización de Material	8
3.2.2.1. Caracterización Química	8
3.2.2.2. Caracterización Morfológica	8
3.2.2.3. Caracterización Microestructural	8
3.2.2.4. Caracterización Nanoestructural	9
3.2.2.5. Caracterización Mecánica	9
3.2.2.6. Experimentos y Caracterizaciones Adicionales	10
CAPÍTULO IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	11
4.1 RESULTADOS Y DISCUSIÓN DE LA CARACTERIZACIÓN QUÍMICA, MORFOLOGICA, MICROSESTRUCTURAL Y NANOESTRUCTURAL	11
4.2 RESULTADOS Y DISCUSIÓN DE LA EVALUACIÓN MECANICA	22
4.2.1. Resistencia al Ablandamiento	22
4.2.2. Ensayo de Compresión a Temperatura Ambiente	23
4.2.3. Ensayo de Compresión a Temperatura Ambiente en Probetas Recocidas a a 773 K y 1123 K.	24
4.2.4. Ensayo de Compresión a 300 K, 773 K, 973 K, 1123 K	25
4.2.5. Ensayo de Creep a Diferentes Temperaturas (773 K, 973 K, 1123 K)	26
CAPÍTULO V. CONCLUSIONES	34
5.1 CONCLUSIONES	34
BIBLIOGRAFÍA	35
ANEXOS	38
Anexo A. Artículo Científico Derivado de la Tesis	38

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1.	Resultado del análisis químico de los polvos después del proceso de molienda reactiva. Composición química en porcentaje de pesos.	11
Tabla 2.	Resumen del ajuste lineal usando el modelo de Williamson –Hall.	16
Tabla 3.	Resumen del ajuste lineal usando el modelo de Ungar-Borbely.	17
Tabla 4.	Resultado del análisis de XRD del tamaño de cristalita (L), micro deformación (e) y densidad de dislocaciones (ρ), de los polvos aleados (composición nominal Cu-5 %vol. TaC) a diferentes tiempos de molienda y de una muestra extruida de polvos molidos 30 h.....	17
Tabla 5.	Velocidad de deformación en estado estacionario para los ensayos de creep a 773 K.	26
Tabla 6.	Velocidad de deformación en estado estacionario para los ensayos de creep a 973 K.	27
Tabla 7.	Velocidad de deformación en estado estacionario para los ensayos de creep a 1123 K.	28
Tabla 8.	Exponente de esfuerzo aparente para muestra de polvos molidos 30 h y extruidos, de composición nominal Cu-5 %vol. TaC.	29
Tabla 9.	Exponente de esfuerzo aparente y energía de activación para muestras de cobre reforzadas por dispersión con un volumen neto inferior o igual a 5 %vol.	29
Tabla 10.	Exponente de esfuerzo aparente y energía de activación para muestra de polvos molidos 30 h y extruidos de, composición nominal Cu-5 %vol.TaC.	30
Tabla 11.	Exponente de esfuerzo aparente y energía de activación para muestras nanocristalinas.....	31
Tabla 12.	Valores estimados del parámetro de relajación del modelo de Rösler-Arzt.	32

GLOSARIO

	Significado
MMC	Compuestos de Matriz Metálica
W-H	Modelo de Williamson-Hall
U-B	Modelo Ungart – Borbely
ρ	Densidad de dislocaciones
L	Tamaño de cristalita
B	Ancho de los perfiles de difracción a media altura
C_{hkl}	Factor de contraste de dislocaciones
e	Micro-deformación
b	Vector de Burgers
2θ	Ángulo de Bragg
XRD	Difracción de Rayos X
κ	Constante geométrica
D	Distancia interplanar
SEM	Microscopía Electrónica de Barrido
SAED	Difracción de Electrones de Área Selecta
EDX-XRF	Espectrometría de Fluorescencia de Rayos-x mediante Dispersión de Energía
TEM	Microscopía Electrónica de Transmisión
HRTEM	Microscopía Electrónica de Transmisión de Alta Resolución
DFTEM	Imagen de campo oscuro en Microscopía Electrónica de Transmisión
OES	Espectroscopia de Emisión Óptica
ϵ	Deformación real
σ_{EE}	Esfuerzo en estado estacionario
$\dot{\epsilon}$	Velocidad de deformación en estado estacionario
v	Velocidad de compresión
n_{ap}	Exponente aparente de esfuerzo
Q	Energía de activación
k	Parámetro de relajación de Rösler-Arzt
D_v	Difusividad en el volumen
λ_0	Distancia entre dispersoides
E_d	Energía de activación para el desprendimiento de dislocaciones
Q_v	Energía de autodifusión de vacancias
G	Módulo de corte
δ_0	Tamaño de partícula
σ_d	Esfuerzo de desprendimiento
σ_{or}	Esfuerzo de Orowan

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.	Imágenes SEM de a) Polvos iniciales de Cu. b) Polvos iniciales de Ta. c) Imagen de electrones secundarios y d) Imagen de electrones retrodispersados y de polvos molidos 30 h (composición nominal Cu-5 %vol. TaC); e) Imagen correspondiente al área seleccionada en la imagen d) para el espectro de EDX mostrado en la figura f).	12
Figura 2.	Patrón de difracción de rayos X de polvos aleados (composición nominal Cu-5 %vol. TaC) para diferentes tiempos de molienda (10 h, 20 h y 30 h) comparado con el patrón de una muestra extruida de polvos molidos 30h.	13
Figura 3.	Patrón de difracción de rayos X en el rango de $42.6^\circ - 44.0^\circ$ de los polvos molidos (composición nominal Cu-5 %vol. TaC) para diferentes tiempos de molienda (10 h, 20 h and 30 h) comparado con el patrón de una muestra extruida de polvos molidos 30h.	14
Figura 4.	Gráfica de Williamson-Hall obtenida de los patrones de difracción de rayos X de los polvos molidos (composición nominal Cu-5 %vol. TaC) para diferentes tiempos de molienda (10 h, 20 h y 30 h) y de una muestra extruida de polvos molidos 30h.	15
Figura 5.	Gráfica de Ungar-Borbely obtenida de los patrones de difracción de rayos X de los polvos molidos (composición nominal Cu-5 %vol. TaC) para diferentes tiempos de molienda (10 h, 20 h and 30 h) y de una muestra extruida de polvos molidos 30h.	16
Figura 6.	Imagen DFTEM del material molidos 30 h y extruido en caliente la cual muestra la presencia de: a) maclas; b) bordes de grano; and c) nanopartículas de TaC incorporadas en la matriz de cobre.	18
Figura 7.	a) Imagen de HRTEM de una sección del material molidos por 30 h y extruido en caliente; y b) patrón SAED de la muestra mostrando la presencia de carburo de tantalio (Ta_4C_3).	19
Figura 8.	a) Imagen HRTEM de un material compuesto con composición nominal Cu-7.5 %vol. TaC molido 60 h; y b) Patrón SAED de la muestra.	19
Figura 9.	Patrón de difracción de rayos X a diferentes temperaturas de una muestra de polvos molidos 30 h de composición nominal Cu-5 %vol. TaC.	20
Figura 10.	Evolución de la Microdureza Vickers con la temperatura de recocidos de 1 hora, en muestras de polvos molidos 30 h y extruidos (composición nominal Cu-5 %vol. TaC).	22
Figura 11.	Curva de Esfuerzo real - Deformación real para una muestra de polvos molidos 30 h y extruidos de cobre puro y una de composición nominal Cu-5 vol.% TaC.	23
Figura 12.	Curva de Esfuerzo real - Deformación real, obtenida a temperatura ambiente, para muestras de polvos molidos 30 h y extruidos de composición nominal Cu-5 %vol. TaC sin recocido y con recocido de 773 K y 1123 K durante 20 min.	24
Figura 13.	Curvas de Esfuerzo real - Deformación real a 300 K, 773 K, 973 K y 1123 K para muestra de polvos molidos 30 h y extruidos de composición nominal Cu-5 %vol. TaC.	25
Figura 14.	Curvas de deformación real en función del tiempo para ensayos bajo esfuerzo constante a 773 K, correspondientes a muestras de polvos molidos 30 h y extruidos, de composición nominal Cu-5 %vol. TaC.	26

- Figura 15.** Curvas de deformación real en función del tiempo para ensayos bajo esfuerzo constante a 973 K, correspondientes a muestras de polvos molidos 30 h y extruidos, de composición nominal Cu-5 %vol. TaC. 27
- Figura 16.** Curvas de deformación real en función del tiempo para ensayos bajo esfuerzo constante a 1123 K, correspondientes a muestras de polvos molidos 30 h y extruidos, de composición nominal Cu-5 %vol. TaC. 28

CAPÍTULO I. INTRODUCCIÓN

Recientemente la comunidad científica ha estado investigando [1,2,3] la generación de nanocompuestos por medio de aleado mecánico, la cual es una técnica simple para obtener compuestos endurecidos por dispersión para aplicaciones a alta temperatura. Existe evidencia de que adicionar o generar dispersoides de tamaño nanométrico en una matriz metálica, en vez de dispersoides micrométricos, es un procedimiento apropiado para obtener materiales con dureza mejorada, alta resistencia al ablandamiento, gran estabilidad térmica y buena conductividad eléctrica [4]. Sin embargo, la matriz metálica compuesta pierde las propiedades mejoradas cuando es expuesta a temperaturas cerca del punto de fusión debido a la modificación de su nanoestructura (recristalización de los granos, disolución de los precipitados).

En particular, existe interés en usar el tantalio en una matriz de cobre debido a su alto punto de fusión (3.290K), a su baja solubilidad en el cobre, y la diferencia entre sus estructuras cristalinas. Éstas características pueden ser explotadas para obtener compuestos de matriz metálicas con interesantes propiedades a alta temperatura. Además, los factores anteriores favorecen la posibilidad de generar durante el aleado o posterior extrusión en caliente partículas de carburo de tantalio si se suministra carbono de manera directa o usando el líquido de molienda.

1.1 HIPÓTESIS

- Empleando molienda reactiva y extrusión en caliente de polvos de Cu y Ta, es posible generar dispersoides de carburo de tantalio usando hexano como fuente de carbono y líquido de molienda. Estos dispersoides producirán un aumento de la resistencia al ablandamiento y a la deformación a altas temperaturas respecto del Cu puro.

1.2 OBJETIVO GENERAL

- Estudiar la formación *in situ* de dispersoides nanométricos en una matriz de cobre, mediante la molienda reactiva de polvos elementales de cobre y tantalio, seguida de extrusión en caliente, y el efecto de tales dispersoides sobre el comportamiento en creep.

1.3 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Estudiar el efecto del tiempo de molienda sobre la micro y nanoestructura de la aleación Cu-Ta.
- Estudiar el efecto del tiempo de molienda sobre la generación *in situ* de partículas nanométricas de carburo de tantalio en una matriz de cobre por medio del proceso de molienda reactiva seguido de extrusión en caliente.

- Estudiar el efecto de la micro y nanoestructura de la aleación sobre la resistencia al ablandamiento.
- Estudiar el efecto que producen los dispersoides en la matriz de cobre sobre el proceso de creep a diferentes temperaturas.

CAPÍTULO II. ESTADO DEL ARTE

En los últimos años, la comunidad académica ha estado interesada en mejorar la resistencia al ablandamiento de compuestos de matriz metálica (MMC), especialmente a altas temperaturas donde las propiedades mecánicas de estos materiales muestran una drástica disminución [1-3]. Entre los materiales de ingeniería, el cobre (Cu) ha sido el foco de varios estudios debido a que tiene importantes aplicaciones a alta temperatura, tales como interruptores de alto rendimiento [4], intercambiadores de calor [6], motores eléctricos, alambres magnéticos [7], y electrodos de soldadura [8]. En tales aplicaciones, la baja expansión térmica (ca. $1,7 \times 10^{-5} \text{ } ^\circ \text{C}^{-1}$), la excelente conductividad térmica (ca. $400 \text{ W K}^{-1} \text{ m}^{-1}$) y la conductividad eléctrica (ca. $58.108 \times 10^6 \text{ S m}^{-1}$) deben ser optimizadas junto con las propiedades mecánicas.

Una estrategia para mejorar la resistencia al ablandamiento en una matriz de cobre es la inclusión de dispersoides metálicos o cerámicos que la endurezcan por dispersión. Además, si parte de los dispersoides se ubican en los límites de grano evitan su crecimiento y así mantienen su contribución al reforzamiento vía efecto de Hall-Petch. También, existe evidencia de que la adición o generación de dispersoides de tamaño nanométrico en una matriz metálica en lugar de micrométricos es una ruta conveniente para mejorar la dureza, la resistencia al ablandamiento, la estabilidad térmica y la conductividad eléctrica [4,9]. Sin embargo, los compuestos de matriz metálica pierden las propiedades mejoradas cuando se expone a temperaturas cercanas al punto de fusión de la matriz debido a la modificación de su nanoestructura si los dispersoides no son estables o tienen tendencia a crecer con la temperatura.

Recientemente, la comunidad científica ha estado estudiando la generación de nanocompuestos mediante aleación mecánica, que es una técnica empleada para obtener compuestos endurecidos por dispersión para aplicaciones a altas temperaturas [10]. En particular, la deformación plástica lenta a esfuerzo constante y alta temperatura (creep) en MMC se ha estudiado y modelado para materiales producidas por aleación mecánica [6,11-14]. También, se ha informado la producción de compuestos con matriz de cobre por medio de molienda mecánica reactiva obteniendo un aumento de la resistencia de ablandamiento con la presencia de diferentes nanodispersoides como, por ejemplo, $\text{TiC-Al}_2\text{O}_3$ [15], NbC-TaC [16], y Ta [17]. A pesar del gran interés que despierta el uso de Ta como segunda fase en un nanocompuesto debido a su alto punto de fusión (3290 K), el desarrollo de procesos que permitan obtener nanodispersoides distribuidos homogéneamente y con el tamaño más bajo posible sigue siendo un reto por alcanzar. Al respecto, la solubilidad insignificante de Ta en Cu, y la diferencia en las estructuras cristalinas pueden ser explotadas para obtener un MMC endurecida por dispersión con propiedades interesantes para las aplicaciones mencionadas anteriormente y, de paso, contribuir al estudio de los mecanismos que gobiernan la plasticidad de tales compuestos metálicos.

Ahora bien, los modelos del endurecimiento por dispersión se fundamentan en los procesos de difusión e interacción de dislocaciones con los dispersoides presentes al interior de la matriz metálica y el deslizamiento de los bordes de grano. Así pues, el criterio de Orowan [18], validado a temperatura ambiente, deja de ser suficiente cuando se trabaja a alta temperatura; en efecto, mediante el proceso de difusión, las dislocaciones son capaces de realizar un ascenso

sobre las partículas o dispersoides que refuerzan la matriz. Por otro lado, existe evidencia experimental de que las dislocaciones durante su deslizamiento pueden anclarse en la interfaz incoherente del dispersoide-matriz, generando una interacción atractiva entre el dispersoide y la dislocación [19,20].

Una estrategia utilizada para establecer los mecanismos que gobiernan la deformación plástica lenta a esfuerzo constante y alta temperatura, es la realización de ensayos de creep en compresión a distintas temperaturas para evaluar la resistencia del material [15,21]. Fundamentalmente, se determina la velocidad de deformación plástica en caliente ($\dot{\epsilon}$) y, con este valor, se ha podido estimar la potencia, (n), que acompaña al esfuerzo constante aplicado (σ), y el valor de la energía de activación, (Q), que caracteriza el mecanismo predominante en el proceso del creep. Así pues, la relación entre los valores de la velocidad de deformación, el esfuerzo aplicado y la temperatura obtenidos experimentalmente, ver ec. 1, sirve para establecer cuál de los diferentes modelos propuestos en la literatura se correlaciona con los datos reales.

$$\text{ec. 1} \dots\dots\dots \dot{\epsilon} = A \sigma^n \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right)$$

donde A es una constante, σ es el esfuerzo aplicado; y n es el exponentes del esfuerzo, T es la temperatura absoluta y R la constante universal de los gases.

Existen trabajos en que se ha investigado la estructura y propiedades de compuestos de Cu-Ta-C, desarrollados por aleado mecánico, compactados en frío a diferentes presiones y sinterizados [22]. En estos, se encuentran difractogramas que evidencian la formación cristalina de carburo de tantalio. Sin embargo, no hay estudios que muestren el efecto de los dispersoides generados *in situ*, sobre la resistencia al creep, en una aleación de Cu-Ta producida por molienda reactiva y extrusión en caliente. Además, no existe un análisis detallado de la microestructura a partir de los datos experimentales obtenidos por difracción de rayos X (XRD), ni imágenes de microscopía electrónica de transmisión de alta resolución que muestre la interfaz que se produce con la matriz. Por lo tanto, es importante generar conocimiento sobre la formación de dispersoides de tamaño nanométrico en matrices metálicas de cobre, estudiar sus características y cuantificar el efecto que producen en el comportamiento mecánico a alta temperatura, para así contribuir al estudio de los mecanismos que gobiernan la plasticidad de tales materiales metálicos.

Un modelo de creep que puede ser aplicado en matrices reforzadas por dispersión, el cual supone la existencia de eventos que puedan ser activados térmicamente, es el de Rösler-Arzt [20]. El supuesto fundamental del modelo es la existencia de una fuerza atractiva entre las dislocaciones y los dispersoides durante el proceso de ascenso de dislocaciones. El modelo permite relacionar el esfuerzo de desprendimiento σ_d con el esfuerzo de Orowan σ_{or} por medio de un factor introducido en el sistema denominada factor de relajación (k).

Así pues, el Modelo de Rösler-Arzt se aplica para matrices donde el creep es controlado por el desprendimiento de las dislocaciones desde los dispersoides. En tal caso, la velocidad de creep en estado estacionario ($\dot{\epsilon}$) toma la forma de

$$\text{ec. 2} \quad \dot{\epsilon} = \dot{\epsilon}_0 \exp \frac{-E_d}{RT}$$

donde $\dot{\epsilon}$ es la velocidad de creep en estado estacionario y $\dot{\epsilon}_0$ es el término pre exponencial dado por $\dot{\epsilon}_0 = D_v \rho_m \frac{\lambda_0}{b}$. Aquí D_v es la difusividad en el volumen, ρ_m es la densidad de dislocaciones en la matriz, λ_0 es la distancia entre dispersoides y b es el vector de Burguers.

E_d es la energía de activación para el desprendimiento de dislocaciones y corresponde a la ec. 3

$$\text{ec. 3} \quad E_d = \frac{Gb^2\delta_0}{2} \left[(1-k) \left(1 - \frac{\sigma}{\sigma_d} \right) \right]^{\frac{3}{2}}$$

donde σ es el esfuerzo aplicado y σ_d es el esfuerzo de desprendimiento atermal que se relacionado con el esfuerzo de Orowan como sigue:

$$\text{ec. 4} \quad \frac{\sigma_d}{\sigma_{or}} = \sqrt{1-k^2}$$

donde k es el parámetro de relajación de Rosler-Arzt que toma valores entre cero y uno. Si este mecanismo predomina a altos esfuerzos, la energía de activación y el exponente del esfuerzo medidos experimentalmente son los valores aparentes, Q_{ap} y n_{ap} , respectivamente, dados por:

$$\text{ec. 5} \quad Q_{ap} = -k_b \left[\frac{d \ln \dot{\epsilon}}{d(1/T)} \right]_{\sigma} \quad \text{y ec. 6} \quad n_{ap} = \left[\frac{d \ln \dot{\epsilon}}{d \ln(\sigma)} \right]_T$$

donde k_b es la constante de Boltzmann.

Combinando la ecuación 2 por medio de las ecuaciones 5 y 6 y resolviendo para k , en términos de Q_{ap} y n_{ap} , resulta:

$$\text{ec. 7} \quad k = 1 - \left\{ \frac{4k_b T n_{ap}}{3Gb^2\delta_0(\sigma/\sigma_d)\sqrt{1-(\sigma/\sigma_d)}} \right\}^{\frac{3}{2}}$$

$$\text{ec. 8} \quad \frac{\sigma_d}{\sigma} = 1 + \frac{3(Q_{ap}-Q_v)}{2k_b T n_{ap} \left\{ 1 - \left(\frac{T}{G} \right) \left(\frac{dG}{dT} \right) \right\}}$$

Finalmente, se puede estimar y dar sentido a los valores del parámetro de relajación empleando los valores calculados de Q_{ap} y n_{ap} , y los reportados en la literatura para la energía de autodifusión de vacancias Q_v y módulo del corte $G(T)$.

CAPÍTULO III. METODOLOGÍA Y PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

En el presente capítulo se describe la metodología aplicada para el desarrollo de la investigación y el procedimiento experimental empleado para la preparación de las muestras y las técnicas usadas para su caracterización química, morfológica, estructural y mecánica.

3.1. DISEÑO DE LA EXPERIENCIA

La metodología para alcanzar los objetivos de la investigación contempla las siguientes constantes, variables y sus respuestas:

3.1.1. Constantes

Las constantes durante la investigación:

- Molino: Atritor basado en el modelo Szegvari Attritor Grinding Mill.
- Líquido de molienda: Hexano.
- Velocidad de molienda: 500 rpm.
- Razón en masa de bolas/polvo: 10:1
- Bolas para molienda: De acero al carbono y diámetro 4,76 mm.
- Atmósfera: Nitrógeno.
- Razón de áreas de extrusión: 10:1
- Temperatura de extrusión: 1023 K.
- Velocidad de deformación para ensayos de compresión: $8.5 \times 10^{-4} s^{-1}$

3.1.2. Variables manipuladas

- a) Composición nominal proyectada de las aleaciones:
 - Cu-5 %vol. TaC.
 - Cu-7.5 %vol. TaC (para experimento adicional).
- b) Variable del proceso de molienda
 - Tiempo de molienda para Cu-5 %vol. TaC : 10, 20 y 30 h.
 - Tiempo de molienda para Cu-7.5 %vol. TaC: 60h (para experimento adicional).
- c) Temperaturas de recocido en probetas
 - Para medida de la resistencia al ablandamiento: 673 K, 923 K, 1023 K y 1173 K por una hora.
 - Para ensayos de compresión a temperatura ambiente: 773 K y 1123 K por 20

minutos.

- d) Temperaturas para ensayo de compresión:
 - 300 K, 773 K, 973 K y 1123 K.
- e) Temperaturas para los ensayos de creep:
 - 773 K, 973 K, 1123 K

3.1.3. Respuestas

- a) Al variar el tiempo de molienda 10, 20 y 30 h:
 - La cantidad de carbono, nitrógeno y oxígeno registrado.
 - La variación en la morfología de los polvos.
 - Las fases presentes en la aleación.
 - El tamaño de cristalita, la densidad de dislocaciones, y la microdeformación.
- b) Al variar la temperatura de recocido:
 - Para ensayo de microdureza: Microdureza del material extruído a diferentes temperaturas de recocido.
 - Para ensayos de compresión a temperatura ambiente: Resistencia a la deformación.
- c) Al variar la temperatura para ensayo de compresión:
 - Resistencia a la deformación a alta temperatura
 - Esfuerzo en estado estacionario para cada temperatura.
- d) Al variar la temperatura y el esfuerzo en ensayos de creep:
 - Velocidad de deformación obtenida para distintos valores de esfuerzo constante aplicados a distintas temperaturas.
 - El exponente del esfuerzo aparente (n_{ap}) resultante.
 - La energía de activación (Q_{act}).

3.2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

3.2.1. Preparación de Muestras

Para la preparación de las muestras se usaron polvos de cobre de morfología dendrítica (99.9%, Ecka Granules Germany GmbH), con el 99% de granulometría por debajo de la malla 325 ($< 44 \mu\text{m}$) y con una concentración de oxígeno de 0.07%. Por otra parte, los polvos de tantalio se compraron a la empresa Alfa Aesar con un tamaño promedio de partícula de $2 \mu\text{m}$ y pureza del 99.9%. Los porcentajes en peso de cobre y tantalio utilizados resultó del cálculo para formar una aleación con la composición nominal proyectada (producto esperado) de Cu-5 %vol. TaC (i.e. 92.25 %wt. Cu, 7.27 %wt. Ta, y balance C). Los materiales se pesaron en una cámara de guantes con atmósfera de Argón. La homogenización de polvos se realizó en un torno,

trabajando a 50 rpm y usando un envase (con un 60% de volumen libre), el cual giró con un ángulo aproximado de 45° durante 90 min.

La molienda se efectuó en atmósfera de nitrógeno en un molino Attritor (basado en el modelo Szegvari Attritor) a 500 rpm, con bolas de acero al carbono de 4,76 mm de diámetro y una razón en peso de bolas/polvos de 10:1. El líquido de molienda fue Hexano (C₆H₁₄, p.a. Merck), para el aporte de carbono durante la molienda.

Las muestras homogenizadas se molieron durante 10 h, 20 h y 30 h. Los polvos molidos durante 30 h fueron encapsulados al vacío y consolidados mediante extrusión a 1023 K con una razón de extrusión de 10:1. Del material obtenido, se maquinaron piezas de 6 mm de diámetro, con largos de 3 y de 10 mm. A las primeras se les aplicó un tratamiento térmico de recocido durante 1h a 673 K, 923 K, 1023 K y 1173 K.

3.2.2. Caracterización de Material

3.2.2.1 Caracterización Química.

La composición química elemental de los polvos molidos durante 10, 20 y 30 h se determinó. Las cantidades de carbono, nitrógeno y oxígeno fueron analizadas por espectrometría de emisión óptica en un espectrómetro Leco CS 600 LS, y las de cobre y tantalio utilizando espectrometría de fluorescencia de rayos-x mediante dispersión de energía (EDX-XRF), con un espectrómetro Shimadzu EDX-720.

3.2.2.2 Caracterización Morfológica.

La morfología de los polvos molidos se estudió con un microscopio electrónico de barrido Carl Zeiss modelo EVO® MA 10, equipado con un sistema de análisis de espectroscopía de rayos X por dispersión de energía (EDS, por sus siglas en inglés).

3.2.2.3 Caracterización Microestructural.

La estructura cristalina de los polvos molidos y del material extruido (molido 30h) se estudió con un difractor de polvo DRX Siemens D5000 de geometría Bragg-Brentano, usando radiación Cu K α 1 ($\lambda = 1.5405 \text{ \AA}$) con un incremento de 0.02° y una acumulación por paso de 9 s. Varias características de las aleaciones se relacionaron con valores y constantes experimentales tales como el vector de Burgers (b), el factor de contraste de dislocaciones (C), el ángulo de Bragg (2 θ), la constante geométrica (κ), la longitud de radiación (λ), el ancho de los perfiles de difracción a una altura media (B(2 θ)). Estos parámetros permitieron calcular el tamaño de cristalita (L), la microdeformación (e) y la densidad de dislocaciones (ρ) usando los procedimientos de Williamson-Hall (ec. 9) [25], Ungar-Borbely (ec. 10) [26], y Scherrer (ec. 11) [27].

$$\text{ec. 9} \quad B(2\theta)\cos\theta = \frac{\kappa\lambda}{L} + 4e\text{sen}\theta$$

$$\text{ec. 10} \quad (\Delta K)^2 = \left(\frac{0.9}{L}\right)^2 + 4e^2 K^2 C$$

$$\text{ec. 11} \quad B(2\theta) = \frac{\kappa\lambda}{L\cos\theta}$$

donde:
$$\Delta K = \frac{B(2\theta)\cos\theta}{\lambda} \quad K = \frac{2\text{sen}\theta}{\lambda} \quad \kappa = 0.9$$

Como patrón de intensidad se utilizó cobre en polvo recocido, pues, en ése material el ensanchamiento de picos debido a la variación del tamaño de cristalita y la microdeformación de la red está ausente.

3.2.2.4 Caracterización Nanoestructural

Estudios de microscopía electrónica de transmisión se realizaron a muestras extruidas en un FEI-Tecnai F20 FEG-S/TEM operado a 200KV y equipado con un sistema de análisis de espectroscopía de rayos X por dispersión de energía (EDS, por sus siglas en inglés). Las muestras fueron preparadas por medio de electro pulido en un equipo twin-jet TecnuPol, usando un electrolito de HNO₃:CH₃OH (30:70 %vol.) a 243 K.

3.2.2.5 Caracterización Mecánica

A muestras con geometría de 6 mm de diámetro por 3 mm de largo se les evaluó la resistencia al ablandamiento. Para la medida se usó un equipo Struers Duramin con una carga de 100 g. A las piezas previamente se les aplicó un tratamiento térmico de recocido durante 1 h a 673 K, 923 K, 1023 K y 1173 K.

Por otro lado, las muestras dimensionadas a 6 mm de diámetro por 10 mm de largo se sometieron a ensayos compresión de a diferentes temperaturas (300 K, 773 K, 973 K, 1123 K) y los resultado se compararon con el obtenido a temperatura ambiente para una muestra de cobre puro procesada en iguales condiciones. También, se realizaron ensayos de compresión a temperatura ambiente en probetas recocidas a 773 K y 1123 K durante 20 min.

Además, para establecer el principal mecanismos de deformación que actúa sobre la deformación plástica lenta y esfuerzo constante de la aleación Cu-Ta, se realizaron ensayos de creep en compresión con esfuerzos diferentes a distintas temperaturas (773 K, 973 K, 1123 K) y se analizaron la resistencia al creep, la energía de activación, (Q), el factor de relajación (*k*) y el esfuerzo de desprendimiento (σ_d).

3.2.3 Experimentos y Caracterizaciones Adicionales

Para ampliar y contrastar la información obtenida se preparó una aleación de composición nominal proyectada de Cu-7.5 %vol. TaC (i.e. 88.54 %wt. Cu, 10.74 %wt. Ta, y balance C), la cual se molió el doble del tiempo (60h). El resto de las condiciones de molienda se mantuvieron constantes. Estos polvos fueron analizados mediante microscopia electrónica de transmisión.

Además se realizó difracción de rayos X a alta temperatura a una muestra de polvos molida 30 h de composición nominal Cu-7.5 %vol. TaC, con un difractómetro PHILIPS X'PERT PRO con cámara de alta temperatura (1200° C) ANTON PAAR HTK 1200. Los difractogramas fueron realizados variando la temperatura 20°C con un barrido 2 theta de 0.05 desde los 30°C hasta 750°C, y luego se volvió a medir 30°C.

CAPÍTULO IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En el presente capítulo se presentan y discuten los resultados obtenidos en la investigación.

4.1 RESULTADOS Y DISCUSIÓN DE LA CARACTERIZACIÓN QUÍMICA, MORFOLOGICA, MICROESTRUCTURAL Y NANOESTRUCTURAL

La Tabla.1 muestra la composición química de los polvos molidos después de 10, 20 y 30 horas de molienda. También, allí se indica la estimación del valor máximo de carburo de tantalio formado en la matriz bajo el supuesto que todo el carbono incorporado en el cobre reacciona con el tantalio. Vale mencionar que la incorporación de carbono en la matriz de cobre se incrementó con el aumento del tiempo de molienda. Sin embargo, la cantidad de carbono (0,4%) requerida para la obtención de una composición nominal de Cu-5 vol.% TaC no se alcanza después de la molienda de 30 h. A pesar del uso de un gas inerte durante el aleado mecánico, hubo un aumento sistemático de O y N en la matriz metálica de cobre.

Tabla 1. Análisis químico de los polvos después del proceso de molienda. Composición química en porcentaje de pesos.

Tiempo de Molienda (h)	Cu	Ta	O	C	N	Estimado %vol. TaC
10	94.487	3.106	0.2340	0.202	0.0486	2.16
20	94.092	3.281	0.3062	0.265	0.0571	2.83
30	93.401	4.965	0.4034	0.331	0.0952	3.54

En la Fig. 1a se presentan los polvos iniciales de Cu y en la Fig. 1b los polvos iniciales de Ta. Inicialmente el material compuesto es una mezcla homogénea de polvos de cobre dendrítico con aglomerados de partículas de tantalio. En la Fig. 1c se vé la diferencia morfológica entre los polvos originales y los molidos durante 30h. Se observan las partículas de Ta dispersas en las hojuelas de cobre. Las figuras Fig. 1d y 1e corresponden a imágenes obtenidas por medio de electrones retrodispersados, en las cuales los puntos brillantes corresponden al material más pesado. La Fig. 1f es el resultado del análisis de EDX realizado a la partícula brillante señalada en la figura 1e, el estudio reveló que los puntos brillantes corresponden a tantalio. La observación y el análisis confirman la desaglomeración de los polvos de tantalio durante el proceso de molienda y la distribución homogénea en la matriz de cobre. Las micrografías SEM también mostraron que el material sufre fracturas y severa deformación plástica que pueden facilitar la difusión de tantalio en los bordes de grano de cobre.

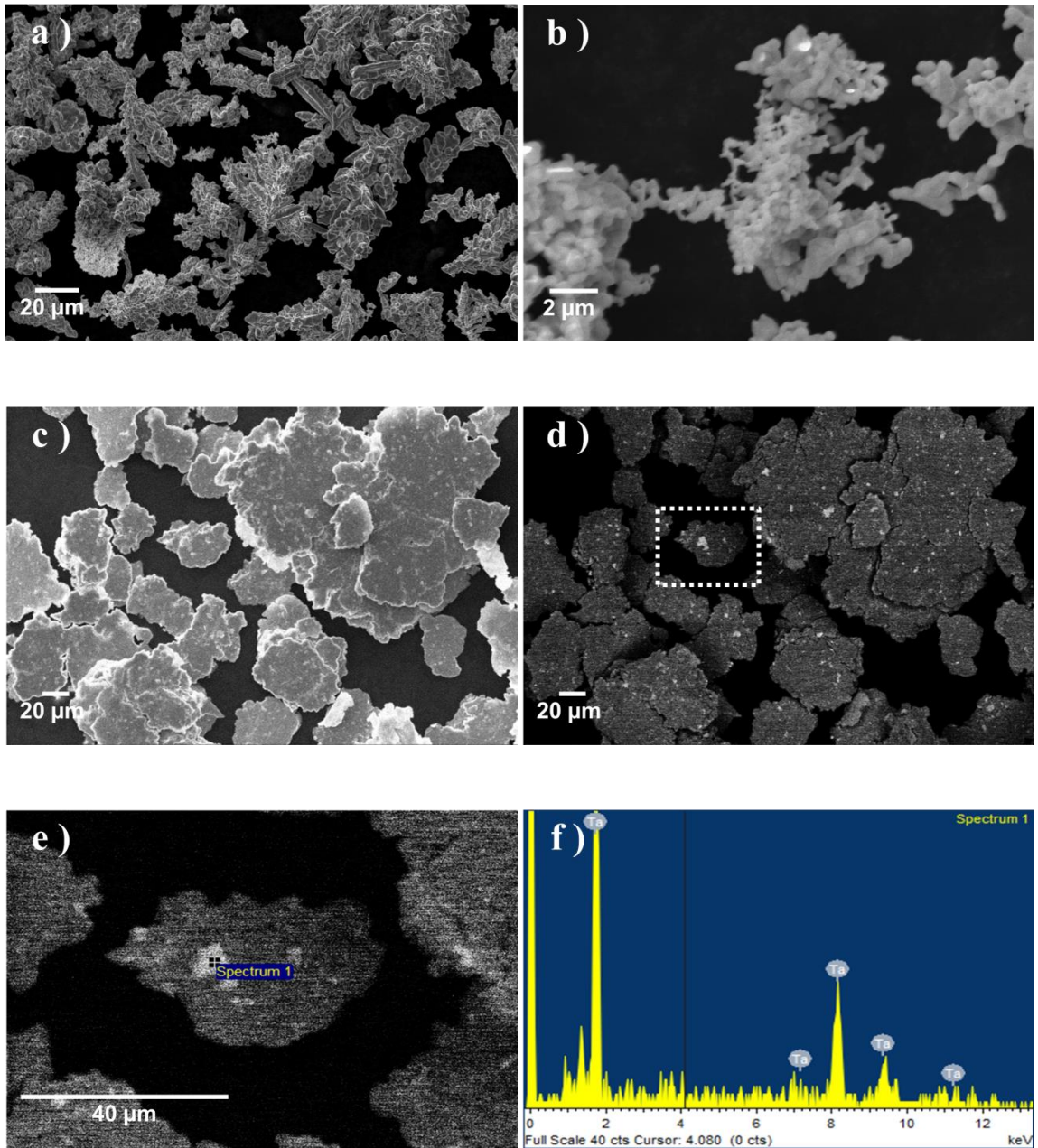


Fig. 1. Imágenes SEM de a) Polvos iniciales de Cu. b) Polvos iniciales de Ta. c) Imagen de electrones secundarios y d) Imagen de electrones retrodispersados de polvos molidos durante 30 h (composición nominal Cu-5 %vol. TaC); e) Imagen correspondiente al área seleccionada en la imagen d) para el espectro de EDX mostrado en la figura f).

El material molido 30 horas y extruido en caliente presentó una densidad de 9.037 kg m^{-3} (medida por el método de Arquímedes). Este valor revela que la extrusión en caliente produce un material compuesto con una densificación más alta (98.2%), que la reportada en otros trabajos donde se usó compactación y sinterización para producir una aleación de composición nominal Cu-15 %vol. TaC [17] y Cu-5 %vol TaC [22]. La diferencia encontrada de 1.8% con respecto al valor nominal teórico (9.207 kg m^{-3}) de la aleación podría ser consecuencia de una formación

inferior del TaC esperado, la formación de otro carburo con densidad menor, la presencia de porosidad residual luego de la extrusión, o la formación de óxidos.

En la Fig. 2 se ilustran los difractogramas de rayos X de los polvos molidos 10, 20 y 30 horas y del material molido 30 horas y extruido en caliente. En esta figura se identifican en forma clara los planos de difracción del cobre y el tantalio, siendo los más intensos respectivamente el Cu (111) y el Ta (110). También, se notan cambios apreciables en la forma e intensidad de los picos con el tiempo de molienda. En particular, la intensidad de los picos de difracción del Ta (200) y Ta (211) decrece con el incremento del tiempo de molienda, lo cual puede relacionarse con un proceso de amorfización y texturización del Ta en la matriz de cobre. Por otra parte, estos picos están ausentes en el material extruido (molido 30 h), lo cual podría indicar: que el Ta está reaccionado con el oxígeno o con el carbono incorporado a la matriz y adoptando una fase de algún óxido o carburo de tantalio; que entró en solución sólida en el cobre; o que su concentración está por debajo del límite de detección del equipo.

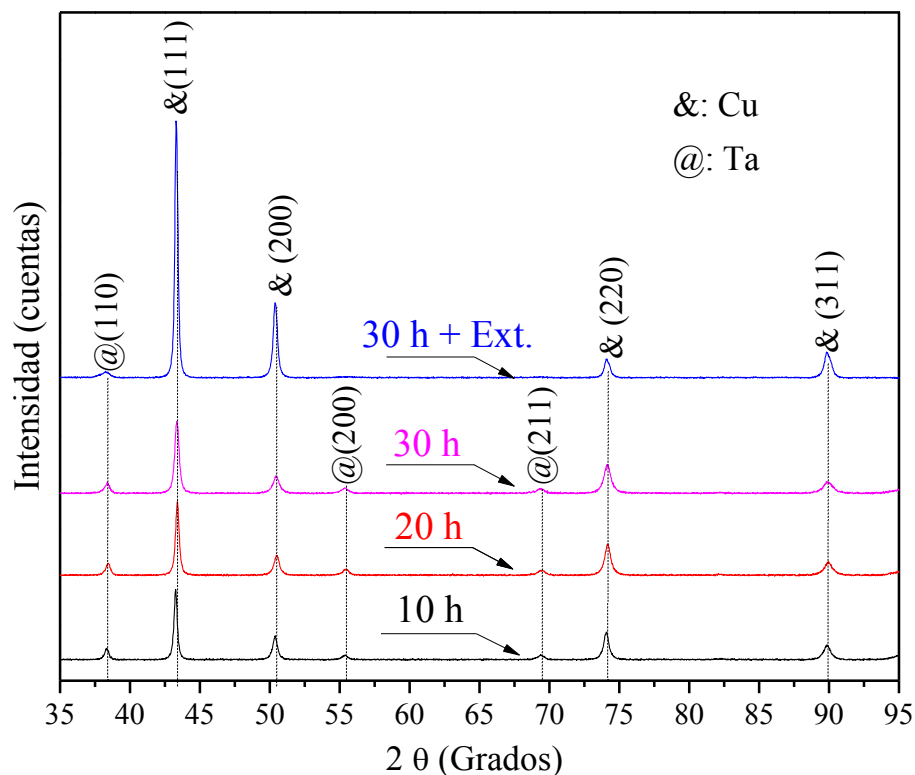


Fig. 2. Patrón de difracción de rayos X de polvos aleados (composición nominal Cu-5 %vol. TaC) para diferentes tiempos de molienda (10 h, 20 h y 30 h) comparado con el patrón de una muestra extruida de polvos molidos 30 h.

En la Fig.3, se observa de manera ampliada el pico correspondiente al plano (111) del cobre, comprendido entre los 42.6° y 44° . De ésta, se puede inferir que hay un aumento en el ancho del pico, debido posiblemente al refinamiento de los cristales y/o la presencia de defectos en la red como maclas, fallas de apilamiento, etc. Este refinamiento es atribuible a la deformación

plástica que sufren los polvos durante la molienda, la cual se genera por el gran número de impactos de alta energía que reciben de las bolas. Así, se produce fragmentación y desaglomeración de partículas. En el caso del material molido 30 h y extruido en caliente, se encuentra que el valor de d_{111} (distancia interplanar) es mayor que los valores encontrados en el material molido 20 y 30 horas sin extrusión en caliente.

El principal factor que afecta la posición del pico es la introducción de átomos de soluto en la red. Si el átomo de soluto es sustitucional y su tamaño es mayor que el de la matriz, aumenta el espaciado entre planos, y disminuye el valor del ángulo de difracción. Esto mismo ocurre si el átomo es intersticial y de tamaño mayor que el del hueco intersticial.

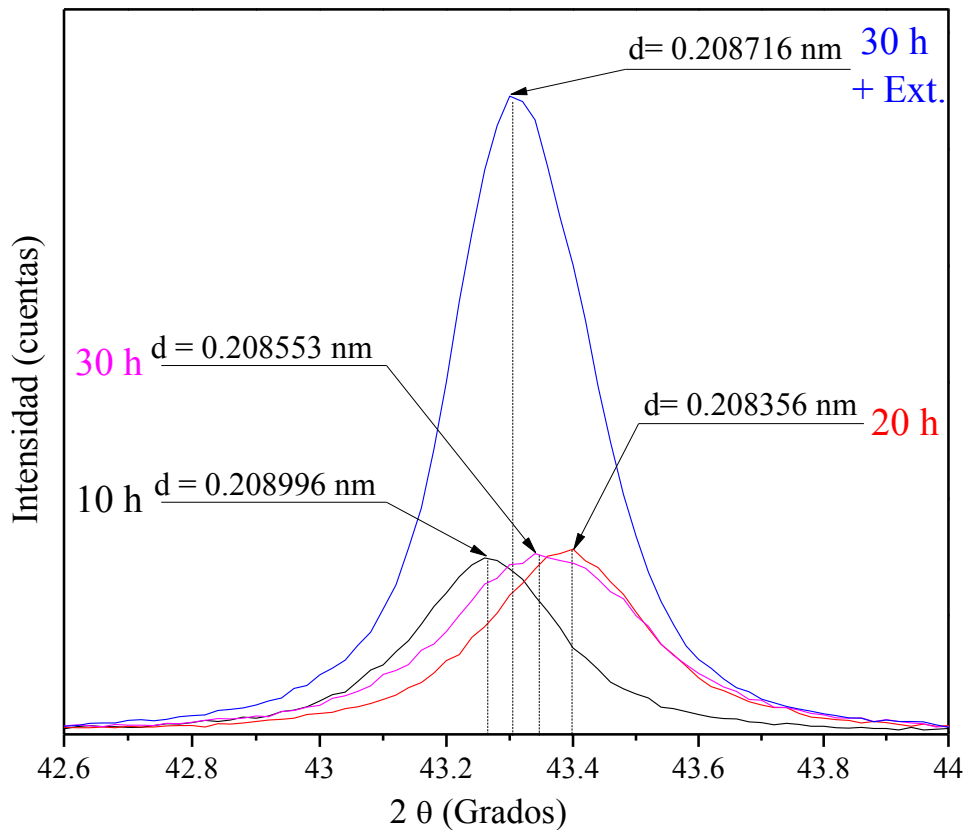


Fig. 3. Patrón de difracción de rayos X en el rango de $42.6^\circ - 44.0^\circ$ de los polvos molidos (composición nominal Cu-5 %vol. TaC) para diferentes tiempos de molienda (10 h, 20 h y 30 h) comparado con el patrón de una muestra extruida de polvos molidos 30h.

Para que hubiera un aumento de d_{111} en el presente caso, deberían aumentar la cantidad de átomos de Ta (radio atómico 0,20 nm, mayor que el de cobre, 0,145 nm) en solución sólida y/o aumentar la cantidad de átomos de carbono, que se ha encontrado que está intersticialmente [24]. Esto es muy difícil que ocurra, ya que a la temperatura de extrusión el sistema tiende al equilibrio, esto es, hacia solubilidad nula de Ta y C en el Cu. Más aún, justamente porque disminuye la solubilidad de estos elementos en Cu, es que se supone que ocurre la precipitación

de dispersoides de carburos de tantalio. Por lo tanto, la explicación es más compleja y/o la variación de d_{111} ($d_{111}=0.208553$ nm en los polvos molidos; $d_{111}=0.208716$ nm tras la extrusión) no es suficiente sin otra información como para extraer conclusiones.

En la Fig. 4 se presentan las gráficas obtenidas aplicando la metodología de W-H a los difractogramas de la Fig. 2 para estimar los valores de (ρ) y (L). Sin embargo, a pesar de que el modelo considera que el ensanchamiento de los picos (B) es afectado por tamaño de cristalita y la micro deformación, se encontró que el ajuste de las rectas está lejos de ser aceptable ($R^2 < 0,9$), ver Tabla 2.

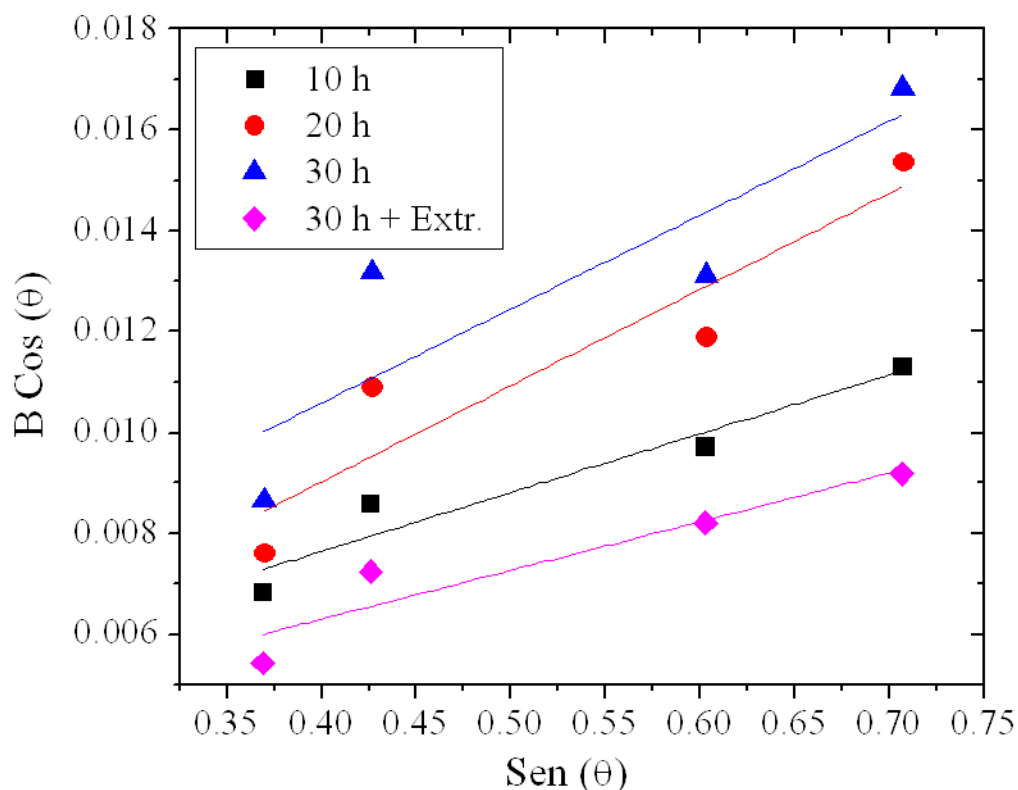


Fig. 4. Gráfica de Williamson-Hall obtenida de los patrones de difracción de rayos X de los polvos molidos (composición nominal Cu-5 %vol. TaC) para diferentes tiempos de molienda (10 h, 20 h y 30 h) y de una muestra extruida de polvos molidos 30 h.

Similarmente, en la Fig. 5 se observan las gráficas obtenidas cuando es aplicada la metodología de U-B. El ajuste de los datos considerando este modelo muestra una excelente correlación ($R^2 > 0,9$, ver Tabla 3) debido al hecho de que el modelo U-B tiene en cuenta el tamaño nanocristalino del material y la gran anisotropía asociada a la microdeformación. En otras palabras, la molienda produce un incremento en la densidad de dislocaciones que contribuye a la microdeformación residual. Este efecto podría ser modelado usando el factor de contraste de dislocaciones C_{hkl} , ya introducido en el modelo de U-B; dicho factor toma en cuenta las

constantes elásticas del material, las cuales puede ser calculadas usando la reflexión C_{h00} de acuerdo a [28].

Tabla 2. Resumen del ajuste lineal usando el modelo de Williamson –Hall.

Tiempo de Molienda (h)	Pendiente ($\times 10^{-2}$)	Intercepto ($\times 10^{-3}$)	R^2
10	1.1 ± 0.2	2 ± 1	0.8975
20	1.9 ± 0.5	1 ± 2	0.8103
30	1.8 ± 0.7	3 ± 4	0.6343
30 + Ext.	0.9 ± 0.2	$2 \pm 1.$	0.8389

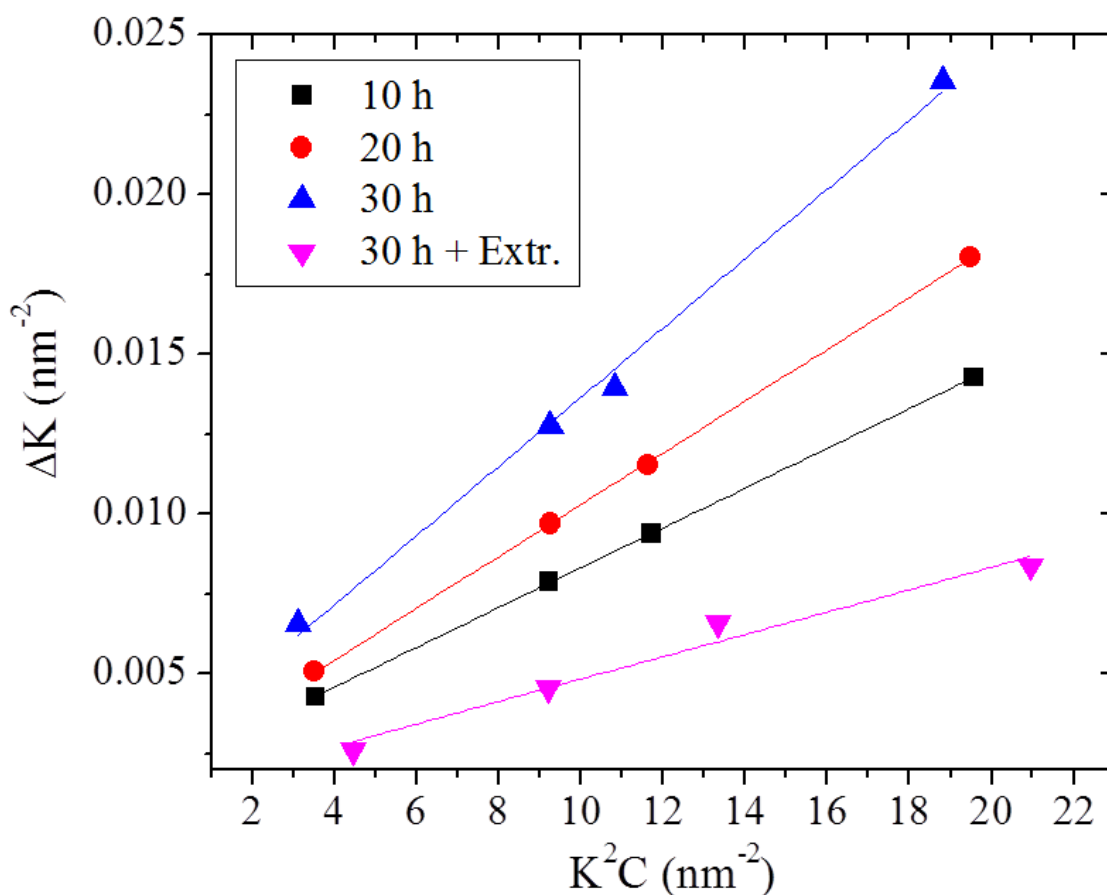


Fig. 5. Gráfica de Ungar-Borbely obtenida de los patrones de difracción de rayos X de los polvos molidos (composición nominal Cu-5 % vol. TaC) para diferentes tiempos de molienda (10 h, 20 h and 30 h) y de una muestra extruida de polvos molidos 30 h.

Tabla 3. Resumen del ajuste lineal usando el modelo de Ungar-Borbely.

Tiempo de Molienda (h)	Pendiente ($\times 10^{-4}$)	Intercepto ($\times 10^{-4} \text{ nm}^{-2}$)	R ²
10	6.2 ± 0.03	20.9 ± 0.3	0.9999
20	8.1 ± 0.05	21.9 ± 0.6	0.9998
30	10.8 ± 0.5	28.2 ± 6.0	0.9934
30 + Ext.	3.5 ± 0.4	13.2 ± 5.4	0.9602

En la Tabla 4 se resumen los valores estimados de tamaño de cristalita (L), microdeformación (e) y densidad de dislocaciones (ρ), usando las metodologías de W-H, U-B y Scherrer en los difractogramas de la Fig.2. La tabla evidencia la diferencia entre los valores de (L) obtenidos usando la metodología de U-B y la ecuación de Scherrer; lo anterior es debido a que la última metodología no considera los defectos generados durante la molienda de alta energía. Al comparar los tres modelos usados, es claro que la metodología de U-B es la que mejor describe el material compuesto al tener el mayor valor de R, debido a que tiene en cuenta la anisotropía y evidencia que al aumentar el tiempo de molienda se produce una reducción en el tamaño de cristalita y un aumento en la densidad de dislocaciones. Por otra parte, el material molido 30 h y extruido en caliente mostró un incremento de (L) y una disminución de (ρ) con respecto a los polvos molidos, debido posiblemente al proceso de recristalización que sufre el material, o recuperación y crecimiento de grano.

Tabla 4. Resultado del análisis de XRD del tamaño de cristalita (L), micro deformación (e) y densidad de dislocaciones (ρ), de los polvos aleados (composición nominal Cu-5 %vol. TaC) a diferentes tiempos de molienda y de una muestra extruida de polvos molidos 30 h.

Tiempo de Molienda (h)	Williamson Hall			Ungar-Borbely		Scherrer
	L (nm)	e (%)	$\rho (\times 10^{15} \text{ m}^{-2})$	L (nm)	$\rho (\times 10^{16} \text{ m}^{-2})$	L (nm)
10	46	0.29	1.6544	20	5.0	52
20	99	0.48	4.4324	19	6.0	48
30	44	0.47	4.2204	17	8.0	43
30 + Extrusion	56	0.24	1.1377	24	1.0	65

En la Fig. 6 se muestra una imagen de microscopía electrónica de transmisión en campo oscuro de una zona representativa del material compuesto molido 30 h y extruido en caliente, con la presencia de varias características nanoestructurales. Las maclas mostradas en la Fig. 6a con una separación de 40 nm, son el resultado de la alta deformación plástica que la matriz sufre

durante el proceso de molienda. Este tipo de defectos juega un papel importante en el ensanchamiento, forma y asimetría de los picos de difracción, y el endurecimiento del material compuesto debido al hecho de que las maclas actuarían como barreras al deslizamiento de las dislocaciones. Además, la presencia de maclas contribuye a la anisotropía elástica del material que se reflejó en la caracterización nano - estructural realizada con el modelo U-B en los difractogramas de rayos X. Complementario a la presencia de defectos en la red (maclas y los límites de grano), se observaron nanodispersoides esféricos con un tamaño medio de 17 ± 3 nm, ver Fig. 6c. En particular, ésta figura mostró líneas de Moiré debidas a la superposición de redes de Cu y de Ta.

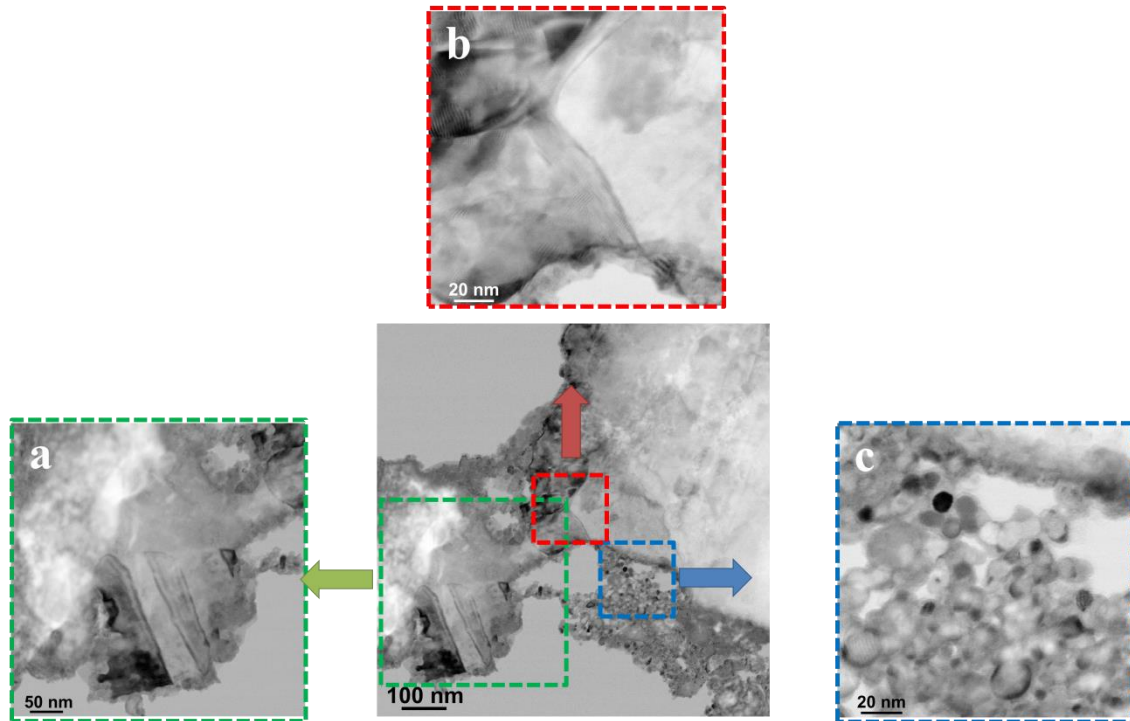


Fig. 6. Imagen DFTEM del material molidos 30 h y extruido en caliente la cual muestra la presencia de: a) maclas; b) bordes de grano; and c) nanoparticulas de Ta incorporadas en la matriz de cobre.

El uso de difracción de electrones permitió un análisis más detallado del material, como se muestra en la Fig. 7. Al igual que en el análisis de difracción de rayos X, en el patrón de área seleccionada de difracción de electrones (SAED) se observaron las reflexiones de Cu y Ta. Sin embargo, a diferencia del análisis de rayos X, la difracción de electrones permitió la detección de reflexiones de carburo de tantalio (Ta_4C_3), las que no fueron detectadas por rayos X debido a una baja fracción de volumen de este compuesto en la matriz. Además, es importante mencionar que la presencia de Ta_4C_3 no detectada en los polvos molido indicaría que la reacción de formación del carburo habría ocurrido durante la extrusión; por lo tanto, esto puede explicar la ausencia de los picos de difracción en el difractograma de rayos X Ta (200) y Ta (211). En tal caso, el Ta reaccionaría con el C incorporado en la matriz de cobre y la reacción sería asistida por el flujo de plástico a alta temperatura y la energía conferida al material a través del proceso de molienda.

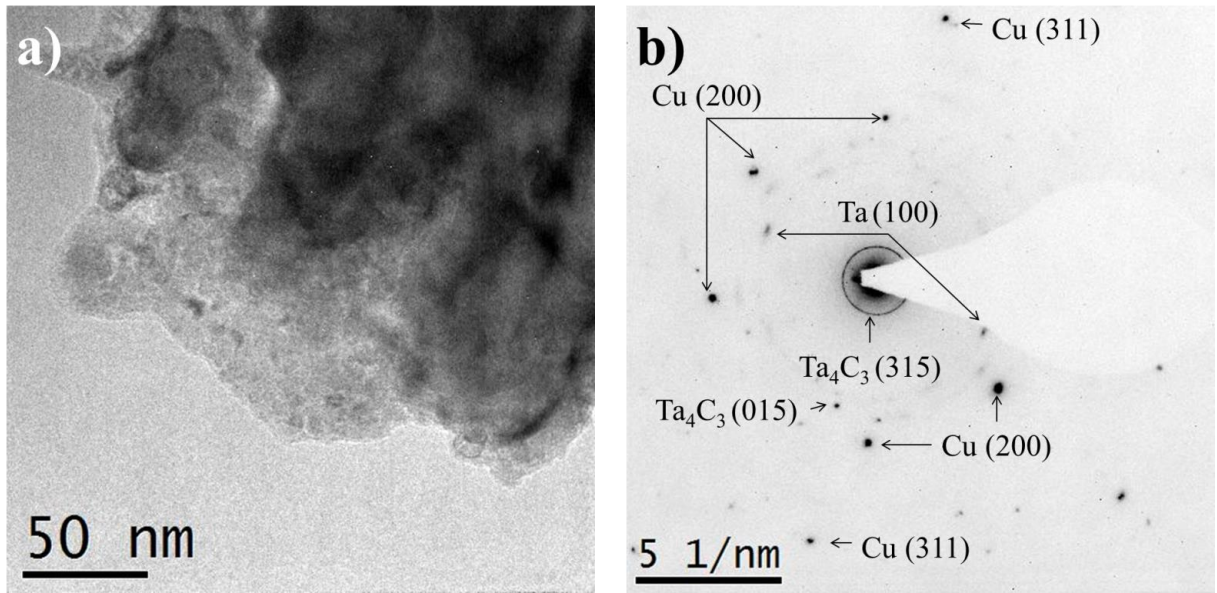


Fig. 7. a) Imagen de HRTEM de una sección del material molidos por 30 h y extruido en caliente; y b) patrón SAED de la muestra mostrando la presencia de carburo de tantalio (Ta_4C_3).

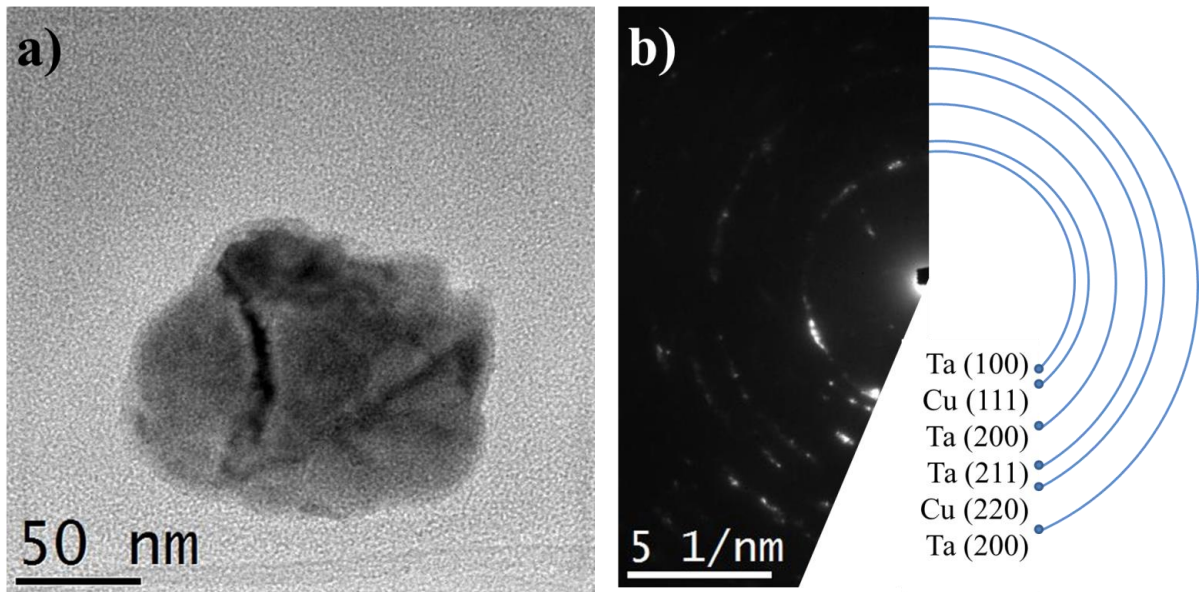


Fig. 8. a) Imagen HRTEM de un material compuesto con composición nominal Cu-7.5 %vol. TaC molido 60 h; y b) Patrón SAED de la muestra.

Con el fin de determinar si la reacción de formación de carburo de tantalio podría tener lugar durante la molienda reactiva, un material compuesto de composición nominal Cu- 7.5 %vol. TaC (es decir, con una mayor cantidad de Ta) se molió durante 60 h (es decir, el doble del tiempo utilizado en este último caso) y se analizó. En la Fig. 8 se muestra una imagen de microscopía electrónica de transmisión en alta y el patrón de difracción del área seleccionada, del material molido 60 h. Allí se observa la presencia de las reflexiones características de la red del

Cu y Ta, pero no las del carburo de tantalio, incluso aún cuando el contenido de C medido para 60 h registró un valor de 0,49 % debido a la mayor duración de la molienda.

En la Fig. 9 se ilustran los difractogramas de rayos X de los polvos molidos 30 h de composición nominal Cu-5 %vol. TaC a diferentes temperaturas. En esta figura permanecen presentes todos los picos de difracción del cobre al cambiar la temperatura. Por otra parte, los picos de difracción (200) y (211) del Ta disminuyen su intensidad con el aumento de la temperatura hasta que a partir de los 610°C desaparecen. Luego, a los 650°C aparecen los picos de difracción del óxido de tantalio (Ta_2O_5) y del óxido de cobre (Cu_2O).

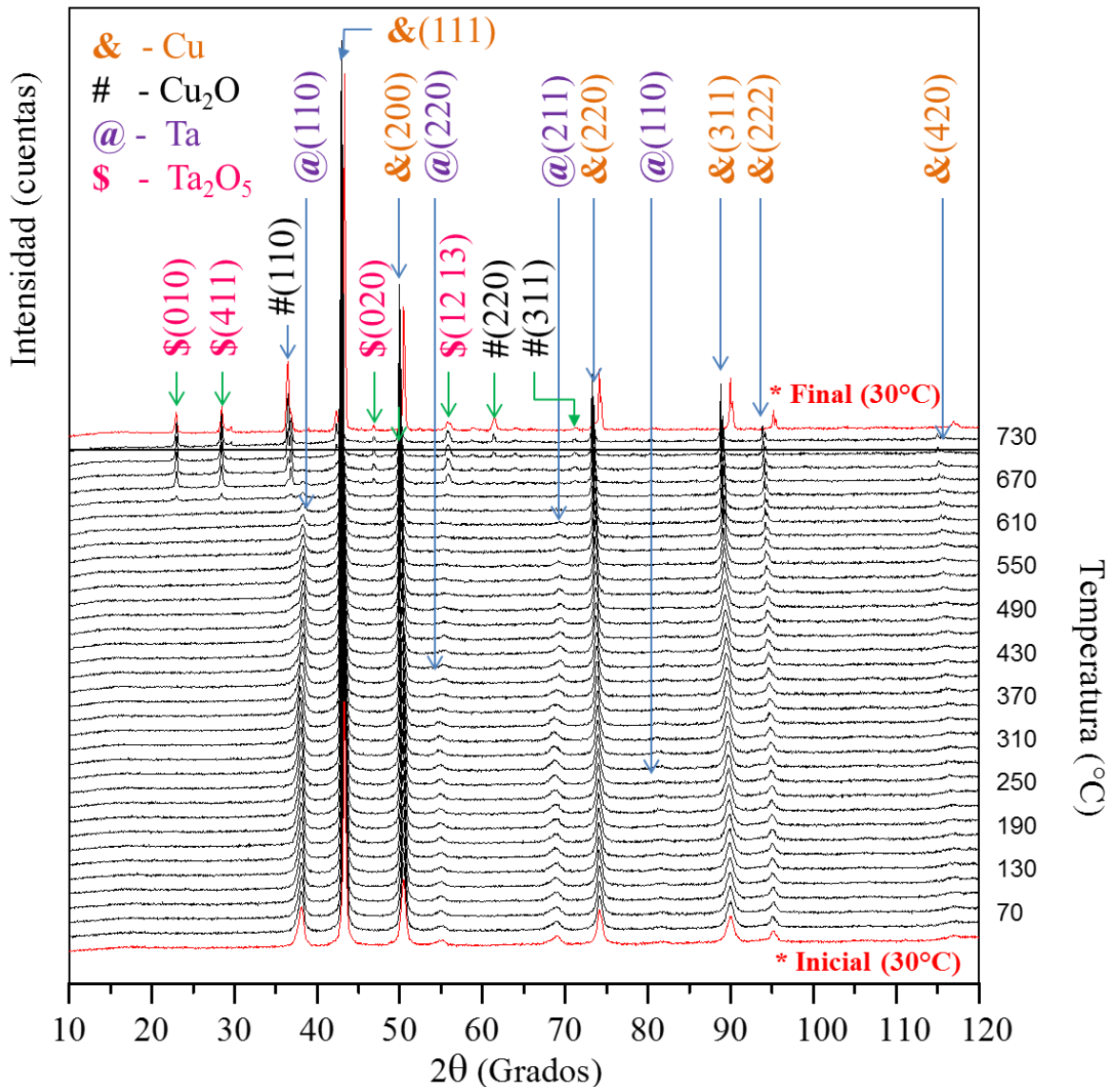


Fig. 9. Patrón de difracción de rayos X a diferentes temperaturas de una muestra de polvos molidos 30 h de composición nominal Cu-5 %vol. TaC.

Ahora, al analizar los resultados presentados en las dos últimas figuras, no se puede afirmar que es el tiempo de molienda o el aumento sistemático de la temperatura (actuando de forma aislada) los responsables de la generación *in situ* de carburo de tantalio en la matriz de cobre.

El análisis de la sección 4.1 nos indica que:

- Al aumentar el tiempo del aleado mecánico se genera un incremento en la microdeformación y la densidad de dislocaciones producto de la gran deformación plástica experimentada por la aleación; la cual, también induce la fragmentación y la desaglomeración de las partículas produciendo así la distribución uniforme del tantalio en la matriz de cobre.
- Al aumentar el tiempo de molienda la incorporación de carbono en la matriz de cobre crece, por tanto, se dispone de una mayor cantidad de carbono libre para formar partículas nanométricas de carburo de tantalio en la matriz de cobre por medio del proceso de molienda reactiva y su posterior extrusión en caliente.
- El modelo microestructural de Ungart-Borbely permitió la descripción del carácter nanocristalino del material compuesto y la anisotropía elástica asociada a la microdeformación. La anisotropía elástica es una consecuencia de la reducción de tamaño de los cristalitos y el aumento de los defectos (densidad de dislocaciones, maclas) al aumentar el tiempo de molienda.
- La morfología y la microestructura del material producido son muy similares a las presentadas por Takahashi [16] y Salleh [22], quienes utilizaron un proceso de molienda más enérgico (Spex Mill) y emplearon grafito para proporcionar el C para la formación de TaC seguido de compactación y sinterización. También están en concordancia con los reportados por Costa [29] quien produce un material compuesto con una composición nominal Ta- 20 %vol. Cu.
- La formación *in situ* de nanopartículas de Ta₄C₃ en una aleación de cobre-tantalio es posible por medio de molienda reactiva, extrusión en caliente y usando hexano como líquido de molienda y suministrador del carbono para la reacción.
- El proceso de extrusión en caliente permitió la formación del carburo de tantalio (Ta₄C₃), debido al hecho de que el Ta reacciona con el C incorporado dentro de la matriz. El proceso de formación de carburo puede ser asistido por el flujo de plástico a alta temperatura y la energía conferida al material a través del proceso de molienda.

4.2 RESULTADOS Y DISCUSIÓN DE LA EVALUACIÓN MECÁNICA

4.2.1 Resistencia al Ablandamiento

En la Fig.10 se muestra la evolución de la dureza, medida a temperatura ambiente, de polvos molidos durante 30 h y extruidos en caliente (composición nominal Cu-5 %vol. TaC). Se observa que la resistencia al ablandamiento con la temperatura disminuye bruscamente a partir de a 1023 K. Este comportamiento indica que la dispersión de Ta y Ta₄C₃ no es suficiente para evitar el proceso de recristalización de la matriz de cobre. Sin embargo, la resistencia al ablandamiento mostró ser superior tanto a la del cobre nanocristalino electrodepositado como a la del cobre de grano grueso [14]. Además, presenta hasta los 923 K un comportamiento similar al reportado para una aleación nanocristalina Cu- 10 %vol. Ta producido por aleado mecánico criogénico de alta energía [14].

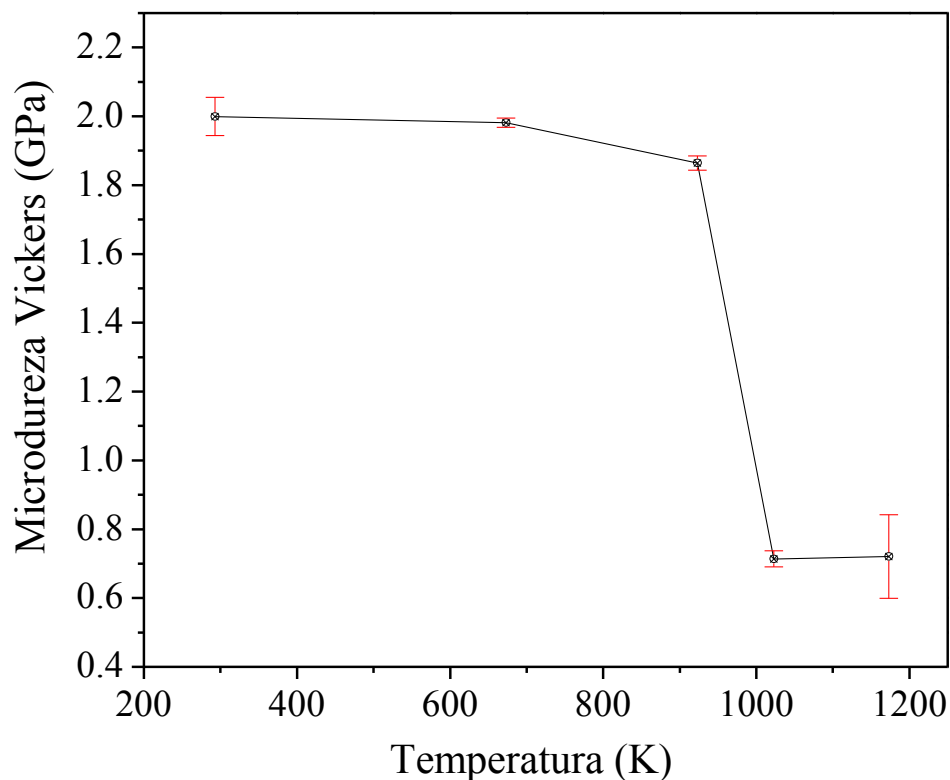


Fig. 10. Evolución de la Microdureza Vickers con la temperatura de recocidos de 1 hora, en muestras de polvos molidos 30 h y extruidos (composición nominal Cu-5 %vol. TaC).

El resultado hasta los 923 K se puede asociar a la distribución homogénea, al carácter refractario y la estabilidad térmica de los nanodispersoides presentes en la matriz, los cuales pueden conducir a inhibir significativamente la migración de las fronteras de grano en la matriz

compuesta. Además, es posible que los nanodispersoides generen una interfaz incoherente con la matriz de Cu lo que aumentaría la tensión necesaria para promover el ascenso y el deslizamiento de las dislocaciones y la tensión necesaria para separar las dislocaciones desde esa interfaz.

4.2.2 Ensayo de Compresión a Temperatura Ambiente.

En la Fig.11 se muestran los resultados obtenidos al realizar ensayos cuasi-estáticos de esfuerzo real versus deformación real a temperatura ambiente y con una velocidad de compresión de $v = 8,5 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ para cobre molido 30 h y extruido y para la aleación de composición nominal Cu-5 %vol. TaC. Las curvas de σ - ϵ de las muestras estudiadas son similares; pero, el material reforzado tiene un comportamiento superior. Esto se puede asociar a la presencia de segundas fases dispersadas homogéneamente. Lo anterior confirma el efecto positivo que tienen los dispersoides generados por molienda reactiva y la posterior extrusión en caliente en la matriz de cobre, y concuerda con lo sugerido por C. Sauer [23] sobre el efecto de la adición de reforzantes en el crecimiento de granos nanocristalinos.

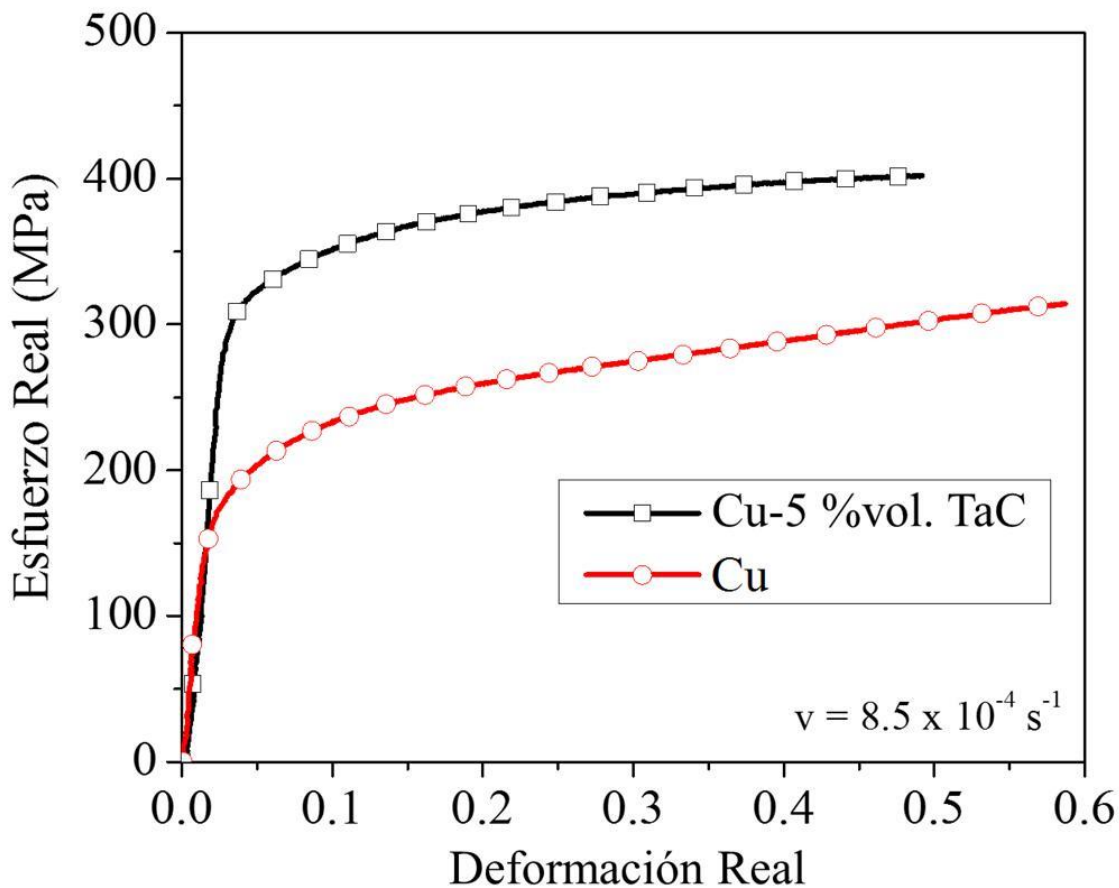


Fig.11. Curva de Esfuerzo real - Deformación real para una muestra de polvos molidos 30 h y extruidos de cobre puro y una de composición nominal Cu-5 %vol. TaC.

4.2.3 Compresión a Temperatura Ambiente en Probetas Recocidas a 773 K y 1123 K.

En la Fig.12 se muestran las curvas de esfuerzo real versus deformación real a temperatura ambiente y con una velocidad de compresión de $v = 8,5 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$, de probetas de composición nominal Cu-5 %vol. TaC molidas 30 h, extruida en caliente y posteriormente recocidas durante 20 minutos a 773 K y 1123 K. Se observa que al aumentar la temperatura de recocido el material mejora su respuesta al esfuerzo aplicado. La causa de tal comportamiento podría ser la formación de otras fases como óxidos de tantalio durante el tratamiento de recocido que interactúan con la matriz de cobre o la eventual precipitación de más carburo de tantalio.

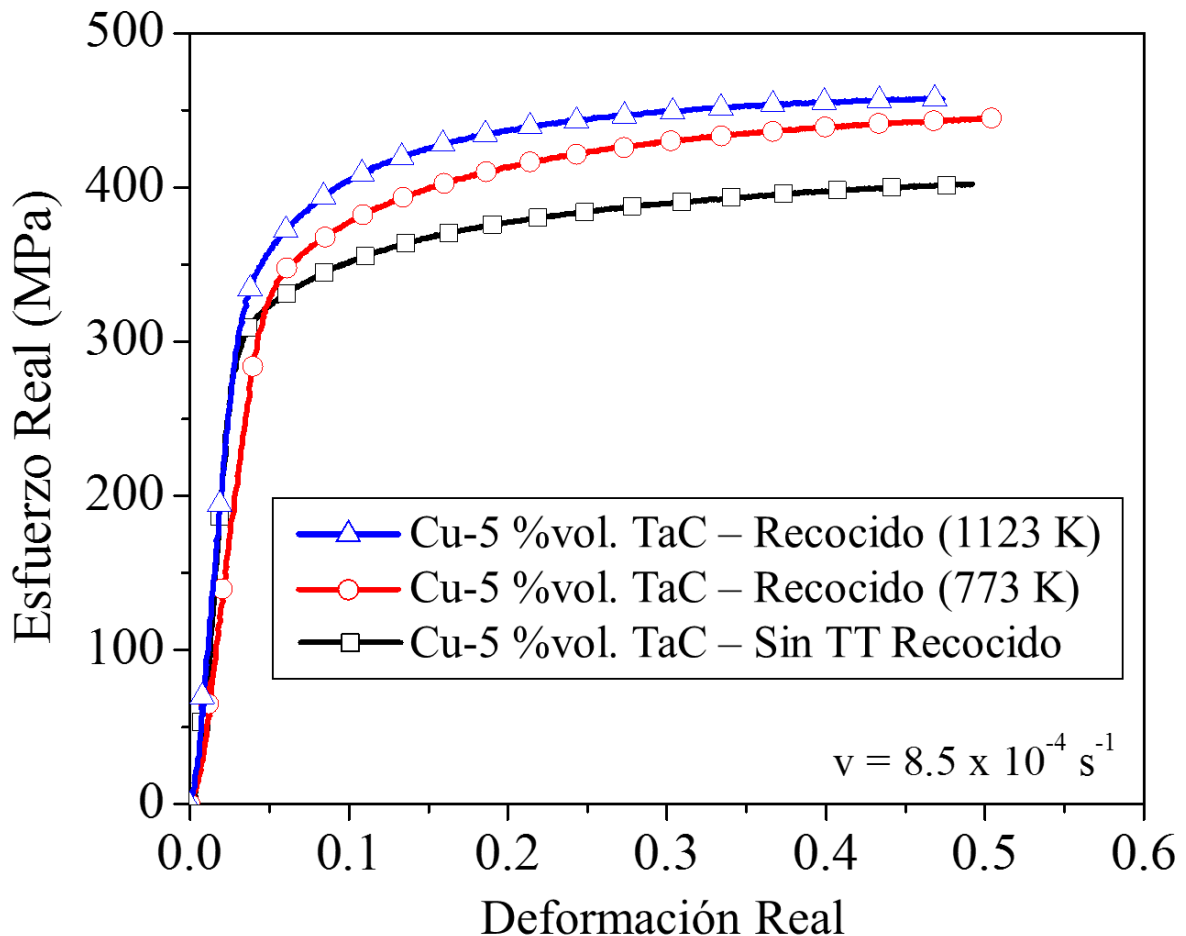


Fig.12. Curva de Esfuerzo real - Deformación real, obtenida a temperatura ambiente, para muestras de polvos molidos 30 h y extruidos de composición nominal Cu-5 %vol. TaC sin recocido y con recocido de 773 K y 1123 K durante 20 min.

4.2.4 Compresión a Diferentes Temperaturas (300 K, 773 K, 973 K, 1123 K).

Las curvas de σ - ϵ de ensayos de compresión realizados a diferente temperatura (300 K, 773 K, 973 K, 1123 K) se presentan en la Fig. 13. Se observa que el esfuerzo máximo alcanzado disminuye al aumentar la temperatura. Este comportamiento está de acuerdo con lo reportado en la literatura para matrices metálicas de titanio [30]. También se destaca en cada curva la presencia de una zona de fluencia lenta secundaria, donde el esfuerzo es aproximadamente constante (esfuerzo en estado estacionario σ_{EE}). Así, para 773 K, $\sigma_{EE} = 60$ MPa; para 973 K, $\sigma_{EE} = 37$ MPa, y para 1123 K, $\sigma_{EE} = 33$ MPa. Ahora, estos esfuerzos son importantes debido a que con valores inferiores se pueden realizar ensayos de deformación real versus tiempo a esfuerzo constante y altas temperaturas para encontrar la respectiva velocidad de deformación en estado estacionario ($\dot{\epsilon}$) y el exponente aparente de esfuerzo (n_{ap}).

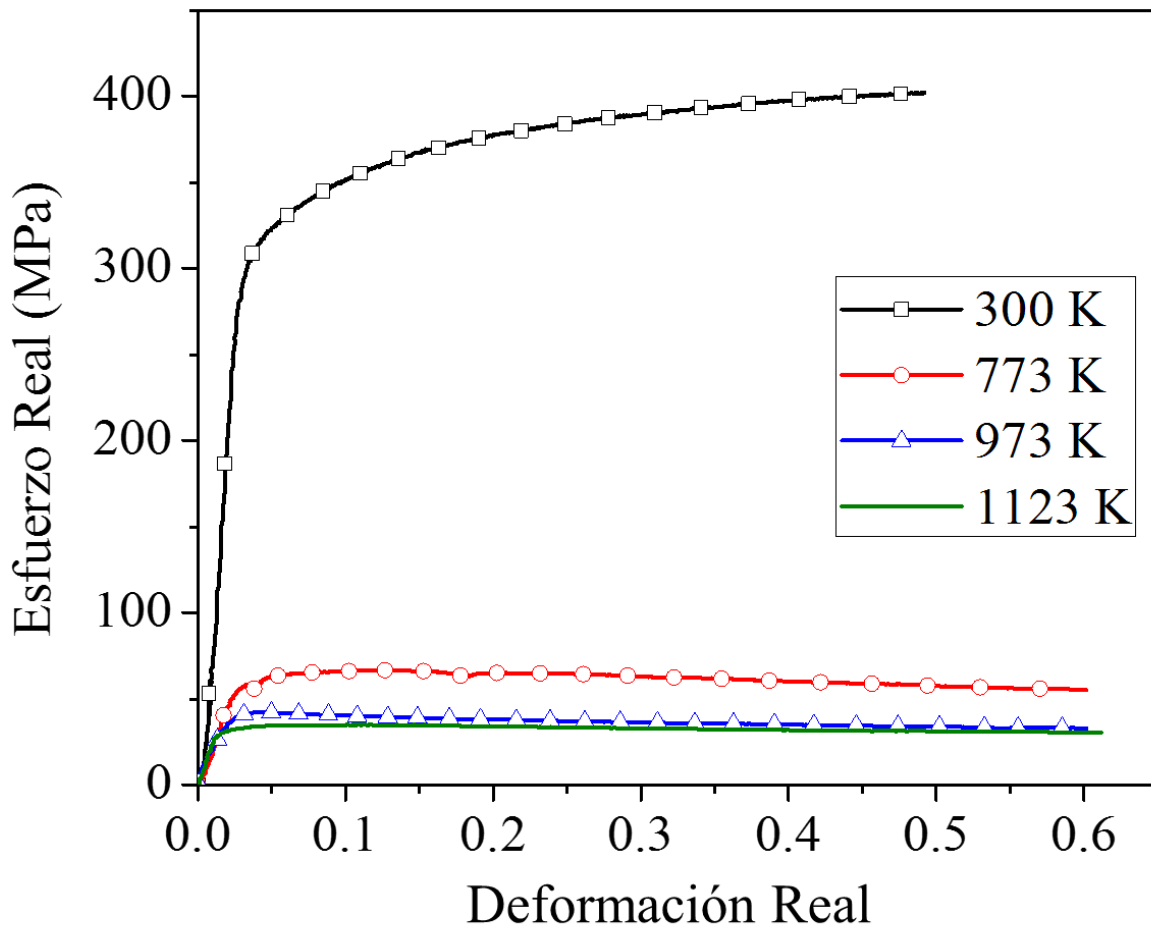


Fig.13. Curvas de Esfuerzo real - Deformación real a 300 K, 773 K, 973 K y 1123 K para muestra de polvos molidos 30 h y extruidos de composición nominal Cu-5 %vol. TaC.

4.2.5 Ensayo de Creep a Diferentes Temperaturas (773 K, 973 K, 1123 K)

En la Fig.14 se ilustra el comportamiento del material al ser sometido a ensayos de creep a una temperatura 773 K. Los esfuerzos empleados están por debajo del valor obtenido de esfuerzo en estado estacionario ($\sigma_{EE} = 60\text{MPa}$) a 773 K en la Fig.13. La Fig.14 ilustra como la región del creep secundario aumenta para ensayos realizados a un menor esfuerzo constante y simultáneamente disminuye la velocidad de deformación en estado estacionario. La Tabla 5 registra los valores obtenidos de velocidad de deformación en estado estacionario ($\dot{\epsilon}$) al variar el esfuerzo aplicado.

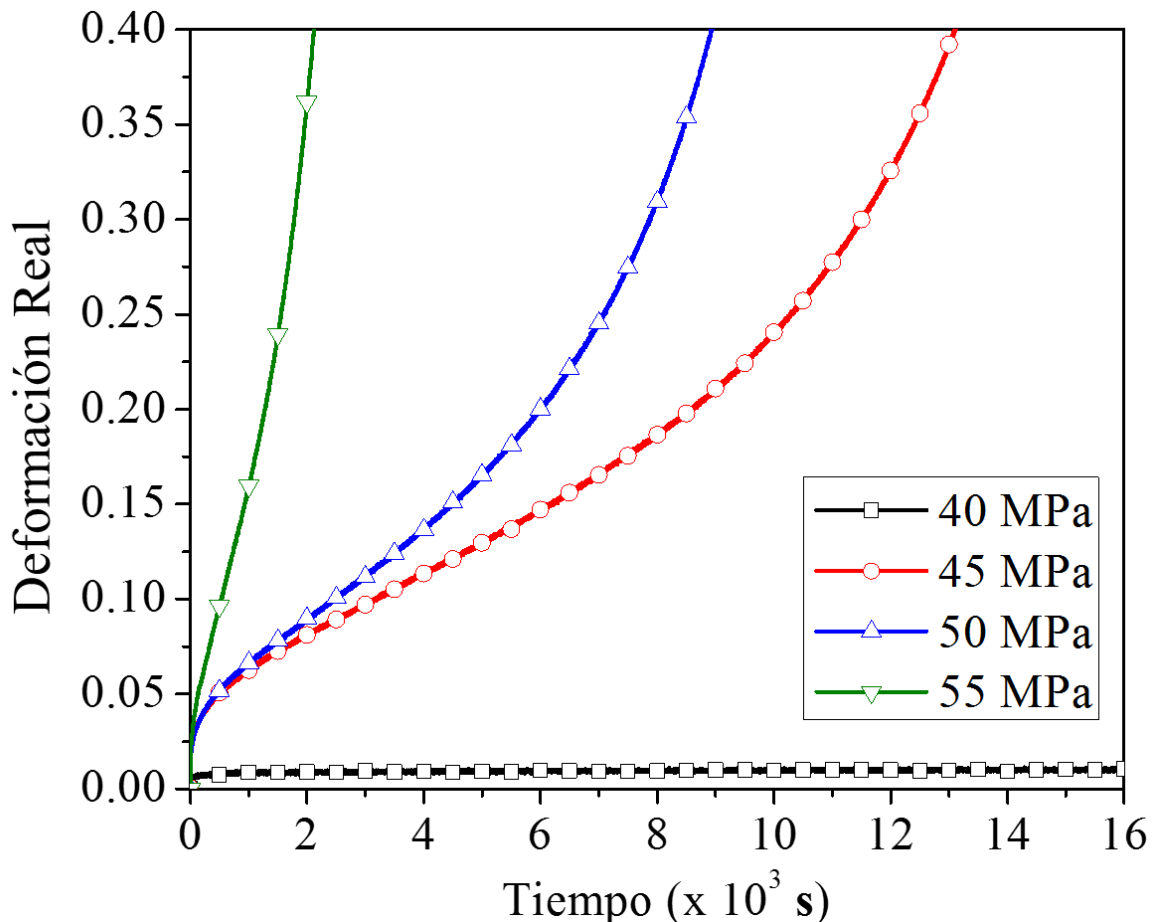


Fig.14. Curvas de deformación real en función del tiempo para ensayos bajo esfuerzo constante a 773 K, correspondientes a muestras de polvos molidos 30 h y extruidos, de composición nominal Cu-5 %vol. TaC.

Tabla. 5. Velocidad de deformación en estado estacionario para los ensayos de creep a 773 K.

σ [MPa]	40	45	50	55
$\dot{\epsilon}$ [s^{-1}]	1,2E-06	1,6E-05	2,3E-05	1,3E-04

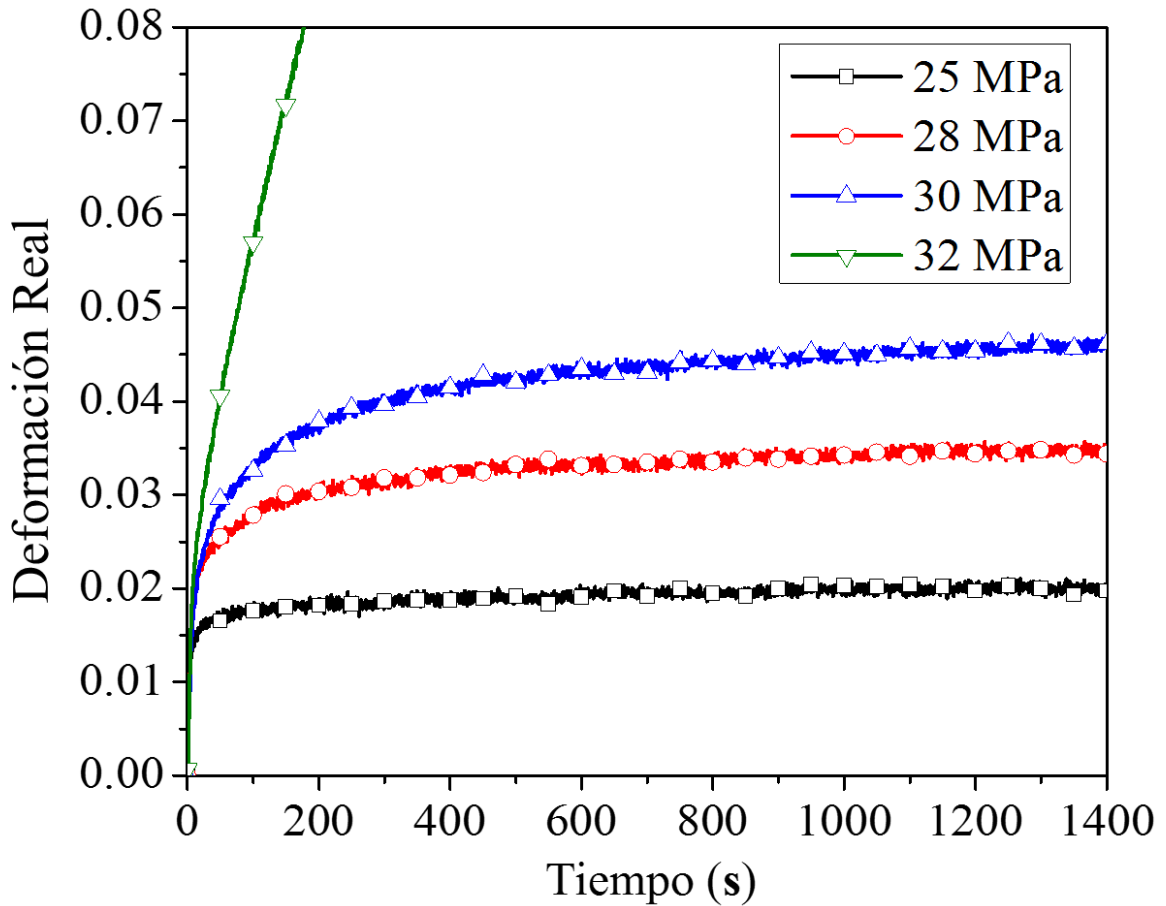


Fig.15. Curvas de deformación real en función del tiempo para ensayos bajo esfuerzo constante a 973 K, correspondientes a muestras de polvos molidos 30 h y extruidos, de composición nominal Cu-5 %vol. TaC.

Tabla. 6. Velocidad de deformación en estado estacionario para los ensayos de creep a 973 K.

σ [MPa]	25	28	30	32
$\dot{\epsilon}$ [s^{-1}]	8,19E-07	2,25E-06	2,65E-06	6,95E-06

Cuando se aumenta la temperatura a 973 K para los ensayos de deformación real en función del tiempo a esfuerzo constante por debajo de $\sigma_{EE} = 37$ MPa, se evidencia que los valores obtenidos de velocidad de deformación disminuyen al disminuir el esfuerzo aplicado. La Tabla 6 registra los valores obtenidos de velocidad de deformación en estado estacionario al variar el esfuerzo aplicado a los 973 K.

De manera similar, cuando se llega a la temperatura extrema de 1123 K, con los ensayos de deformación real en función del tiempo a esfuerzo constante (inferior a $\sigma_{EE} = 33$ MPa) se evidencia un comportamiento similar al registrado a los 973 K y 773 K. La Tabla 7 registra los

valores obtenidos de velocidad de deformación en estado estacionario al variar el esfuerzo aplicado.

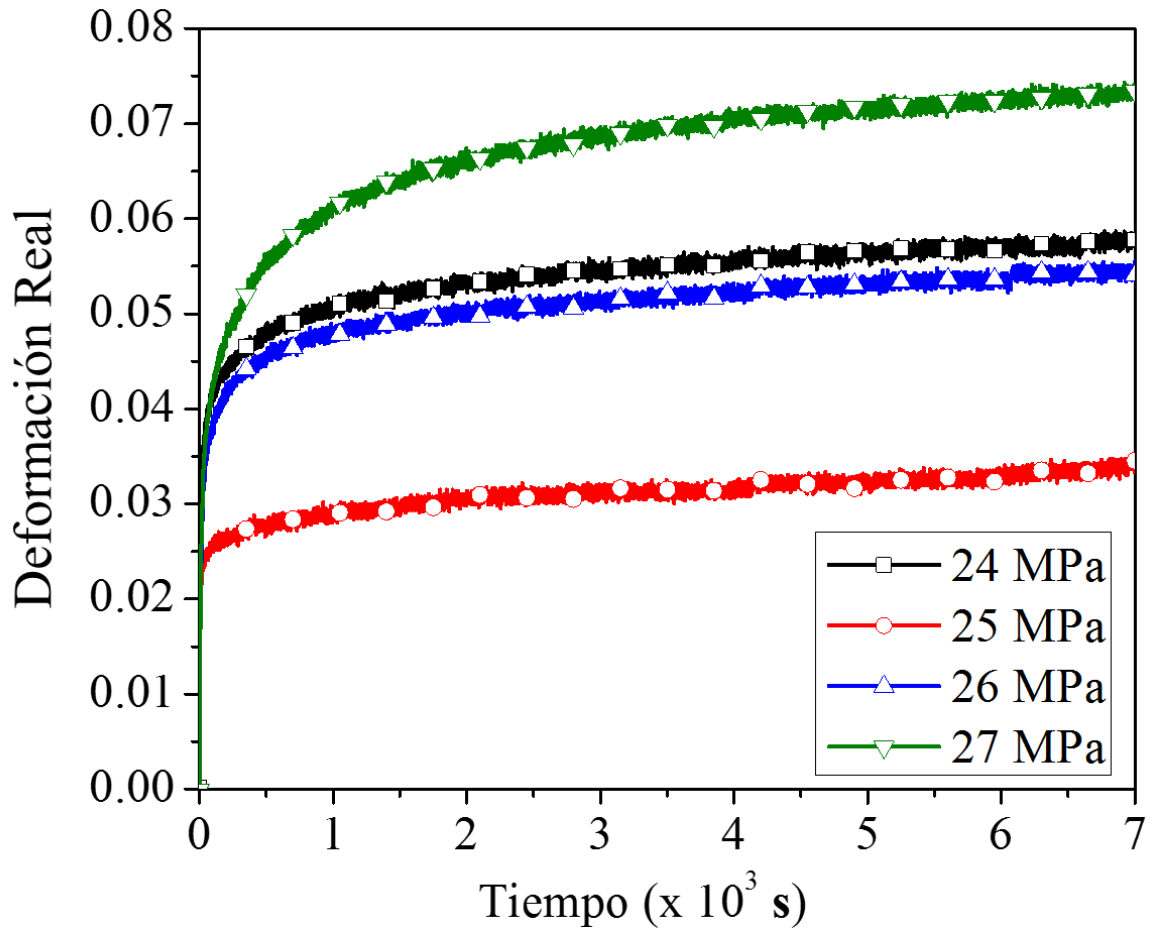


Fig.16. Curvas de deformación real en función del tiempo para ensayos bajo esfuerzo constante a 1123 K , correspondientes a muestras de polvos molidos 30 h y extruidos, de composición nominal Cu-5 %vol. TaC.

Tabla. 7. Velocidad de deformación en estado estacionario para los ensayos de creep a 1123 K.

σ [MPa]	24	25	26	27
$\dot{\epsilon}$ [s^{-1}]	5,8E-07	6,9E-07	8,9E-07	9,3E-07

Los valores de la velocidad de deformación obtenidos disminuyen 1 orden de magnitud al aumentar la temperatura del ensayo y disminuir el esfuerzo constante aplicado. Estos resultados podrían indicar, previamente, la existencia de mecanismo que se activa térmicamente.

Ahora, para calcular los valores del exponente de esfuerzo aparente a cada una de las temperaturas estudiadas (773 K, 973 K, 1123 K), se aplicó la ecuación $\dot{\epsilon} = A\sigma^{n_{ap}}$ con los datos de las Tablas 5, 6 y 7, obteniéndose los resultados presentados en la Tabla 8.

Tabla 8. Exponente de esfuerzo aparente para muestra de polvos molidos 30 h y extruidos, de composición nominal Cu-5 %vol. TaC.

Temperatura de ensayo [K]	n_{ap}	A [1/s]
773	14	3,9285E-28
973	8	4,1767E-18
1123	4	8,6159E-13

Los valores encontrados para n_{ap} disminuyen al aumentar la temperatura, lo cual está de acuerdo con el comportamiento de otras aleaciones reforzadas por dispersión [31]. Además, los valores son muy superiores a los reportados para cobre puro a temperaturas idénticas, 773 K (4.1) y 973 K (4.2) por T. G. Langan [32]. Por lo tanto, se confirma la presencia de segundas fases de manera indirecta y que éstas influyen en el comportamiento mecánico de la aleación.

Ahora bien, los resultados de la Tabla 8 son inferiores a los obtenidos por otras aleaciones de cobre reforzadas por dispersión, con un volumen neto inferior o igual a 5 %vol., a temperaturas similares, ver Tabla 9. En particular, es notoria la diferencia observada con la matriz reforzada con 3 %vol. TiC y la que emplea dos tipos de dispersoides (2,5 %vol Al_2O_3 – 2,5%vol TiC), en las cuales los autores adjudican tan altos valores a la interfaz semi-coherente que forma el TiC con la matriz.

Tabla 9. Exponente de esfuerzo aparente y energía de activación para muestras de cobre reforzadas por dispersión con un volumen neto inferior o igual a 5 %vol.

Dispersoide (%vol. nominal)	Temperatura de ensayo [K]	n_{ap}	Q_{act} [kJ/ mol]
[15] Cu – 2,5%vol. Al_2O_3 – 2,5%vol TiC	773	31.2	357.1
	973	14.7	572.2
	1123	6.3	770.7
[23] Cu – 3%vol. TiC	773	> 100	-
[33] Cu – 1%vol. Y_2O_3	923 – 973	7,1 – 8,8	530,0
[33] Cu – 1%vol. ZrO_2	923 – 973	10,1 – 12,2	486,0 – 535,0
[34] Cu – 3%vol. Y_2O_3	773 – 973	22 – 9	-

Se puede afirmar (debido a la alta densidad de dislocaciones calculada) que durante los ensayos de creep debe existir una alta probabilidad de fuertes interacción de dislocaciones con partículas o interacción de éstas en los bordes de grano. Para determinar fenomenológicamente el mecanismo predominante durante el proceso se estimó la energía de activación, (Q_{act}) del proceso de creep para cada temperatura usando la ecuación 1.

En la Tabla 10 se presentan los valores de energía de activación para muestra de polvos molidos 30 h y extruidos de composición nominal Cu-5 %vol. TaC. De estos se puede afirmar que al aumentar la temperatura y disminuir el exponente aparente, crece la respectiva energía de activación aparente.

Tabla 10. Exponente de esfuerzo aparente y energía de activación para muestra de polvos molidos 30 h y extruidos, de composición nominal Cu-5 %vol. TaC.

Temperatura de ensayo [K]	n_{ap}	Q_{act} [kJ/mol]
773	14	140
973	8	290
1123	4	521

Al comparar estos valores de energía de activación con los reportados por Nagorka [33] para cobre puro por medio de autodifusión de vacancias en la red ($Q_{Red} = 197,0$ kJ/mol), difusión de vacancias a través de las dislocaciones ($Q_{Disloc} = 147,4$ kJ/mol), y difusión de vacancias a través de los bordes de grano ($Q_{B.Grano} = 133,9$ kJ/mol), se aprecia que por encima de los 973 K los valores de energía de activación aparente son superiores a los correspondientes a estos tres mecanismos. Lo anterior es coherente con la alta densidad de dislocaciones calculada y su posible interacción con los bordes de grano y con las partículas que refuerzan por dispersión la matriz de cobre. También, sabemos que durante el creep se producen simultáneamente los procesos de recuperación y endurecimiento por deformación; pero, que a las temperaturas ensayadas la densidad de dislocaciones no disminuye significativamente. Por lo tanto, es posible que el aumento de la energía de activación se relacione con la difusión de vacancias a través de las dislocaciones o a través de los bordes de grano en casos de alta temperatura.

Si comparamos los resultados de la Tabla 10, con los reportados para materiales nanocristalinos [35], donde la superficie de los granos es importante, notamos que tanto el n_{ap} y la Q_{act} calculados son superiores, ver tabla 11. Este resultado implica que el tamaño nanométrico de un material en los estudios de creep no es garantía para tener altos valores de n_{ap} y Q_{act} .

Tabla 11. Exponente de esfuerzo aparente y energía de activación para muestras nanocristalinas.

Dispersoide	Tamaño de grano [nm]	Temperatura de ensayo [K]	n_{ap}	Q_{ap} [kJ/ mol]
TiO ₂	40	873 – 1073	3	-
NiP	28	543-573	1.2	68.5
Fe-B-Si	27	733 – 763	1.2	144
Ti-Al-Cr	25-50	1023-1223	2	193

Un modelo de creep que puede ayudar a cuantificar la interacción entre las dislocaciones y los dispersoides presentes en una matriz es el de Rösler-Arzt [20]. Este modelo es aplicable debido a que la matriz de cobre está reforzada por dispersión, tiene una alta densidad de dislocaciones y, de acuerdo a los resultados de la tabla 10, el fenómeno de creep estudiado se caracteriza por tener eventos o mecanismos que se activan térmicamente. Por lo tanto, es posible suponer que el proceso de ascenso de dislocaciones este acompañado del desprendimiento de las dislocaciones desde las partículas y que el parámetro factor de relajación (k) pueda cuantificar ese efecto en las temperaturas estudiadas.

Para calcular los parámetros de Rösler-Arzt, se asume que el creep es controlado por el desprendimiento de las dislocaciones desde los dispersoides y por lo tanto la velocidad de creep en estado estacionario ($\dot{\epsilon}$) y la energía de activación (E_d) para el desprendimiento de dislocaciones corresponden a las ecuaciones 2 y 3 ya descritas

$$\text{ec. 2} \quad \dot{\epsilon} = \dot{\epsilon}_0 \exp \frac{-E_d}{RT}$$

$$\text{ec. 3} \quad E_d = \frac{Gb^2\delta_0}{2} \left[(1-k) \left(1 - \frac{\sigma}{\sigma_d} \right) \right]^2$$

donde σ es el esfuerzo aplicado y σ_d es en esfuerzo de desprendimiento athermal relacionado con el esfuerzo de Orowan como sigue:

$$\text{ec. 4} \quad \frac{\sigma_d}{\sigma_{or}} = \sqrt{1 - k^2}$$

En la Tabla 12 se presentan los valores estimados del parámetro de relajación empleando los valores calculados de Q_{ap} y n_{ap} , y de valores de literatura como la energía de autodifusión de vacancias Q_v y módulo de corte $G(T)$ y del valor experimental encontrado del tamaño de partícula (δ_0).

De la Tabla 12 podemos destacar, que a los 773 K el factor de relajación tiene un valor alto para cuando se usa el mecanismo de difusión por borde de grano y no tiene representación cuando se emplean los otros dos mecanismos. Lo anterior, puede significar que bajo los 973 K existan otros mecanismos dominantes como el creep difusional, o que, dada la dependencia del factor de relajación con el tipo de interface, esta sea de carácter coherente y por tanto se hace necesario investigar la interfaz matriz-partícula, usando microscopía electrónica de transmisión en alta resolución.

Tabla 12. Valores estimados del parámetro de relajación del modelo de Rösler-Arzt

Temperatura de ensayo [K]	n_{ap}	Q_{ap} [kJ/mol]	Mecanismo de difusión					
			$Q_{Red} = 197$ kJ/mol		$Q_{Disloc} = 148$ kJ/mol		$Q_{BG} = 134$ kJ/mol	
			k	σ_d [MPa]	k	σ_d [MPa]	k	σ_d [MPa]
773	14	140	-		-		0,93	78
973	8	290	0,91	78	0,88	91	0,88	94
1123	4	521	0,76	94	0,73	120	0,73	120

Los valores calculados de k implican que al disminuir la temperatura su estimación tiende a crecer, de tal forma que el esfuerzo de separación (desprendimiento) disminuye para los tres mecanismos de difusión. Lo anterior podría significar, que la interacción que impide el desprendimiento de las dislocaciones es menos efectiva al disminuir la temperatura y que, por lo tanto, el mecanismo que podría predominar a esa temperatura es el ascenso de dislocaciones.

Ahora bien, si se desea aumentar la resistencia al creep a los 973 K y 773K, una estrategia podría ser aumentar la fracción en volumen de dispersoides para que exista una mayor probabilidad de interacción con las dislocaciones y alcanzar la propiedad mecánica deseada.

Los resultados del parámetro de relajación obtenidos a 973 K son muy similares para cada mecanismo de difusión y lo mismo pasa a los 1123 K; pero, al analizar sus respectivos σ_d se nota que los valores son iguales o ligeramente mayores para el mecanismos de difusión de borde de grano. Lo anterior podría significar, la presencia preferencialmente de dispersoides en la frontera de granos que eviten su crecimiento y mejoren la resistencia al creep, o una combinación con el mecanismo de creep por dislocaciones para evitar el movimiento de las dislocaciones al interior del grano.

Finalmente, con respecto a la resistencia mecánica a temperatura ambiente y la resistencia al creep de las probetas estudiadas se puede afirmar que:

- El material estudiado presenta la incorporación de dispersoides en la matriz de cobre, los cuales cumplen con la función de endurecerla por dispersión y ayudan a tener mejor resistencia mecánica que una probeta de cobre fabricada en idénticas condiciones al ser sometidas a ensayos de esfuerzo – deformación. Incluso, el material mejora mas su resistencia mecánica a temperatura ambiente al recibir tratamientos térmicos de recocido.
- La respuesta experimental obtenida durante los ensayos de creep y los valores obtenidos de los parámetros de Rösler-Arzt confirman el papel que pueden desempeñar los dispersoides cuando las probetas son sometidas a ese tipo de deformaciones. Esto es, fenomenológicamente los dispersoides podrían evitar el

ascenso o desprendimiento de dislocaciones, disminuir su movimiento anclándolas en la red, obstaculizar su desplazamiento en los granos, evitar el movimiento de los bordes de grano ante la difusión de vacancias.

CAPÍTULO V. CONCLUSIONES

5.1 CONCLUSIONES

Al aumentar el tiempo del aleado mecánico se genera un incremento en la microdeformación y la densidad de dislocaciones producto de la gran deformación plástica experimentada por la aleación; la cual, también induce la fragmentación y la desaglomeración de las partículas produciendo así la distribución uniforme del tantalio en la matriz de cobre.

Al aumentar el tiempo de molienda la incorporación de carbono en la matriz de cobre crece, por tanto, se dispone de una mayor cantidad de carbono libre para formar partículas nanométricas de carburo de tantalio en la matriz de cobre por medio del proceso de molienda reactiva y su posterior extrusión en caliente.

El modelo microestructural de Ungart-Borbely permitió la descripción del carácter nanocrystalino del material compuesto y la anisotropía elástica asociada a la microdeformación. La anisotropía elástica es una consecuencia de la reducción de tamaño de los cristalitos y el aumento de los defectos (densidad de dislocaciones, maclas) al aumentar el tiempo de molienda.

El material compuesto de matriz de cobre tiene una alta resistencia al ablandamiento (2GPa) superior a la del cobre puro debido a la presencia de dispersoides nanométricos distribuidos homogéneamente en la matriz.

La formación in situ de nanopartículas de Ta_4C_3 en una aleación de cobre-tantalio es posible por medio de molienda reactiva, extrusión en caliente y usando hexano como líquido de molienda y suministrador del carbono para la reacción.

El proceso de extrusión en caliente permitió la formación del carburo de tantalio (Ta_4C_3), debido al hecho de que el Ta reacciona con el C incorporado dentro de la matriz. El proceso de formación de carburo puede ser asistido por el flujo de plástico a alta temperatura y la energía conferida al material a través del proceso de molienda.

El comportamiento en creep de la aleación Cu-5 vol.% TaC. a los 773 K-973 K- 1123 K mostró una disminución del exponente aparente del esfuerzo al aumentar la temperatura de 14-8-4 y un aumento en la energía de activación de 140 MPa- 290 MPa- 521MPa respectivamente. Estos valores de exponente aparente y energía de activación sugieren que la aleación fue endurecida por dispersión y que los dispersoides podrían evitar el ascenso o desprendimiento de dislocaciones, disminuir su movimiento anclándolas en la red, obstaculizar su desplazamiento en los granos y evitar el movimiento de los bordes de grano ante la difusión de vacancias.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] F. Otto, G.B. Viswanathan, E.J. Payton, J. Frenzel, G. Eggeler, On the effect of grain boundary segregation on creep and creep rupture, *Acta. Mater.* 60 (2012) 2982–2998.
- [2] D.G. Morris, The origins of strengthening in nanostructured metals and alloys, *Rev. Metal. Madrid.* 46 (2010) 173–186.
- [3] J. Ružić, J. Stašić, V. Rajković, D. Božić, Strengthening effects in precipitation and dispersion hardened powder metallurgy copper alloys, *Mater. Design.* 49 (2013) 746–754.
- [4] R. Sule, P.A. Olubambi, B.T. Abe, O. Johnson, Synthesis and characterization of sub-micron sized copper–ruthenium–tantalum composites for interconnection application, *Microelectron. Reliab.* 52 (2012) 1690–1698.
- [5] V. Rajkovic, D. Bozic, M.T. Jovanovic, Properties of copper matrix reinforced with nano and micro-sized Al_2O_3 particles, *J. Alloy. Compd.* 459 (2008) 177–184.
- [6] H. Zhang, L. Chen, Y. Liu, Y. Li, Experimental study on heat transfer performance of lotus-type porous copper heat sink, *Int. J. Heat. Mass. Tran.* 56 (2013) 172–180.
- [7] N.C. Wire, N. Banno, T. Takeuchi, Enhancement of electrical conductivity of cooper/carbon-nanotube composite wire, *J. Jpn. I. Met.* 73 (2009) 651–658.
- [8] D.W. Lee, B.K. Kim, Nanostructured $\text{Cu-Al}_2\text{O}_3$ composite produced by thermochemical process for electrode application, *Mater. Lett.* 58 (2004) 378–383.
- [9] V. Rajkovic, D. Bozic, M.T. Jovanovic, Effects of copper and Al_2O_3 particles on characteristics of $\text{Cu - Al}_2\text{O}_3$ composites, *Mater. Design.* 31 (2010) 1962–1970.
- [10] C. Suryanarayana, N. Al-Aqeeli, Mechanically alloyed nanocomposites, *Prog. Mater.Sci.* 58 (2013) 383–502.
- [11] P. Susila, D. Sturm, M. Heilmaier, B.S. Murty, V. Subramanya Sarma, Effect of yttria particle size on the microstructure and compression creep properties of nanostructured oxide dispersion strengthened ferritic ($\text{Fe-12Cr-2W-0.5Y}_2\text{O}_3$) alloy, *Mat. Sci. Eng. A.* 528 (2011) 4579–4584.
- [12] A.H. Monazzah, A. Simchi, S.M.S. Reihani, Creep behavior of hot extruded $\text{Al-Al}_2\text{O}_3$ nanocomposite powder, *Mat. Sci. Eng. A.* 527 (2010) 2567–2571.
- [13] T. Frolov, K. A. Darling, L.J. Kecskes, Y. Mishin, Stabilization and strengthening of nanocrystalline copper by alloying with tantalum, *Acta. Mater.* 60 (2012) 2158–2168.
- [14] K.A. Darling, A.J. Roberts, Y. Mishin, S.N. Mathaudhu, L.J. Kecskes, Grain size stabilization of nanocrystalline copper at high temperatures by alloying with tantalum, *J. Alloy.Comp.* 573 (2013) 142–150.

- [15] R.G. Espinoza, R.H. Palma, A.O. Sepúlveda, A. Zúñiga, Creep behavior of a dispersion-strengthened Cu–Ti–Al alloy obtained by reaction milling, *Mat. Sci. Eng. A.* 498 (2008) 397–403.
- [16] T. Takahashi, Y. Hashimoto, Preparation of dispersion-strengthened coppers with NbC and TaC by mechanical alloying. *Mater. T. Jim.* 32 (1991) 389-397.
- [17] T. Venugopal, K. Prasad Rao, B.S. Murty, Mechanical and electrical properties of Cu–Ta nanocomposites prepared by high-energy ball milling, *Acta. Mater.* 55 (2007) 4439–4445.
- [18] E. Orowan, Problems of plastic gliding, *Proc. Phys. Soc. Lond.*, 52 (1940) 8-22.
- [19] H. Nabarro, H. Villiers, *The Physics of Creep*, Taylor & Francis, (1995) 91- 93.
- [20] J. Rosler, E. Arzt, A new model –based creep equation for dispersion strengthened materials, *Acta metallurgica et Materialia*, 38 (1990) 671-683.
- [21] J. Wadsworth, O. A. Ruano, and O. D. Sherby, Denuded zones, diffusional creep, and grain boundary sliding, *Metallurgical and Materials Transaction A*, 33A (2002) 219-229.
- [22] E. M. Salleh and H. Zuhailawati, Characterization of tantalum carbide reinforced copper composite developed using mechanical alloying, *Key Engineering Materials*, 471 (2011) 798-803.
- [23] C. Sauer, T. Webgärber, G. Dehm, J. Mayer, W. Pusche, Dispersion strengthening of copper alloys, *Z. Metallkd.* 89 2 (1988) 119- 125.
- [24] S. Saji, T. Kadukura, H. Anada, K. Notoya, Solid solubility of carbon in copper during mechanical alloying, *Materials transactions, JIM.* (1998) 778-781.
- [25] G.K. Williamson, W.H. Hall. X-Ray Line Broadening From Filed Aluminium and Wolfram. *Acta. Metall. Mater.* 1 (1953) 22-26.
- [26] A. Revesz, T. Ungár, A. Borbély, J. Lendvai, Dislocations and grain size in ball-milled iron powder, *Nanostruct. Mater.* 7 (1996) 779-788.
- [27] B.D Cullity, *Elements of X-Ray Diffraction*, Second Edition, Addison-Wesley, Reading, MA (1978) 102-114.
- [28] T. Ungár, I. Dragomir, Á. Révész, A. Borbély, The contrast factors of dislocations in cubic crystals: the dislocation model of strain anisotropy in practice, *J. Appl. Cryst.* 32 (1999) 992-1002.
- [29] F.A. Costa, A.G.P. Silva, J.F. Silva Júnior, U.U. Gomes, Composite Ta–Cu powders prepared by high energy milling, *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 26 (2008) 499-503.
- [30] S. Roy, S Suwas, The influence of temperature and strain rate on the deformation response and microstructural evolution during hot compression of a titanium alloy Ti–6Al–4V–0.1B,

- J. Alloy.Compd. 548 (2013) 110–125.
- [31] S. E. Broyles, K. R. Anderson, J. R. Groza, and J. C. Gibeling, Creep deformation of dispersion-strengthened copper, *Metall. Mater. Trans. A.* 27 (1996) 1217-1227.
- [32] S.V. Raj, T. G. Langdon, Creep of copper at intermediate temperature, *Acta Metall.* 37 (1989) 843–852.
- [33] M. S. Nagorka, G. E. Lucas, and C. G. Levi, Novel oxide-dispersion-strengthened copper alloys from Rapidly Solidified Precursors: Part 2. Creep Behavior, *Metall. Mater. Trans. A.* 26 (1995) 873-881.
- [34] D.V. Kudashov, H. Baum, U. Martin, M. Heilmaier, H. Oettel, Creep behaviour of ultrafine-grained oxide dispersion strengthened copper prepared by cryomilling, *Mater. Sci. Eng. A*, 387–389 (2004) 639–642.
- [35] F. Mohamed, Y. Li, Creep and superplasticity in nanocrystalline materials: current understanding and future prospects, *Mater. Sci. Eng. A.* 527, 298 (2001)1–15.

ANEXOS

ANEXO A. Artículo Científico Derivado de la Tesis

Journal of Alloys and Compounds 598 (2014) 126–132



Contents lists available at ScienceDirect

Journal of Alloys and Compounds

journal homepage: www.elsevier.com/locate/jalcom



In situ production of tantalum carbide nanodispersoids in a copper matrix by reactive milling and hot extrusion



Milton Manotas-Albor^{a,b,*}, Alejandro Vargas-Uscategui^c, Rodrigo Palma^b, Edgar Mosquera^c

^aGrupo de Investigación en Física Aplicada, Departamento de Física, Universidad del Norte, Km. 5 vía a Puerto Colombia, Barranquilla, Colombia

^bDepartamento de Ingeniería Mecánica, Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas, Universidad de Chile, Beauchef 850, Santiago, Chile

^cLaboratorio de Materiales a Nanoescala, Departamento de Ciencia de los Materiales, Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas, Universidad de Chile, Tupper Av. 2069, Santiago, Chile

ARTICLE INFO

Article history:

Received 1 November 2013

Received in revised form 23 January 2014

Accepted 24 January 2014

Available online 2 February 2014

Keywords:

Tantalum carbide

Copper

Reactive mechanical alloying

Softening resistance

Transmission electron microscopy

ABSTRACT

This paper presents a study of the in situ production of tantalum carbide nanodispersoids in a copper matrix. The copper matrix composites were produced by means of reactive milling in hexane (C_6H_{14}) followed by hot extrusion. The composite materials were characterized by means of optical emission spectroscopy (OES), X-ray fluorescence (XRF), scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction (XRD), transmission electron microscopy (TEM) and Vickers micro-hardness. The effect of milling time was analyzed in 10, 20 and 30 h in a composite with a nominal composition Cu-5 vol.% TaC. A systematic increase of the dislocations density and the carbon concentration were observed when the milling time was increased, whereas the crystallite size of the composite matrix decreased. The material milled for 30 h and hot-extruded showed a density of 9037 kg m^{-3} (98.2% densification) and a softening resistance of 204 HV; however the latter value showed an abrupt drop after an annealing treatment at 923 K for 1 h. Finally, the TEM analysis showed the presence of tantalum carbide (Ta_4C_3) nanodispersoids.

© 2014 Elsevier B.V. All rights reserved.