



UNIVERSIDAD DE CHILE
FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICAS Y MATEMÁTICAS
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA MECÁNICA

**COMPORTAMIENTO MECÁNICO EN COMPRESIÓN EN CALIENTE Y
CREEP DE ALEACIONES Cu-V-C y Cu-V-Al-C**

MEMORIA PARA OPTAR AL TÍTULO DE INGENIERO CIVIL MECÁNICO

JUAN PABLO LOZANO CELEDÓN

**PROFESOR GUÍA:
RODRIGO PALMA HILLERNS**

**MIEMBROS DE LA COMISIÓN:
AQUILES SEPÚLVEDA OSSES
ALEJANDRO ZÚÑIGA PÁEZ**

**SANTIAGO DE CHILE
OCTUBRE 2008**

UNIVERSIDAD DE CHILE
FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICAS Y MATEMÁTICAS
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA MECÁNICA

**COMPORTAMIENTO MECÁNICO EN COMPRESIÓN EN CALIENTE Y
CREEP DE ALEACIONES Cu-V-C y Cu-V-Al-C**

JUAN PABLO LOZANO CELEDON

COMISIÓN EXAMINADORA	NOTA (Nº)	CALIFICACIONES (Letras)	FIRMA
PROFESOR GUÍA: RODRIGO PALMA HILLERNS	: _____	_____	_____
PROFESOR CO-GUÍA: AQUILES SEPÚLVEDA OSSES	: _____	_____	_____
PROFESOR INTEGRANTE: ALEJANDRO ZÚÑIGA PÁEZ	: _____	_____	_____
NOTA FINAL EXAMEN DE TÍTULO	: _____	_____	_____

MEMORIA PARA OPTAR AL TÍTULO DE INGENIERO CIVIL MECÁNICO

SANTIAGO DE CHILE
OCTUBRE 2008

Llega el momento final de este gran periodo que fue en mi vida la Universidad. Este espacio se me hace pequeño para poder agradecer a todas las personas que me ayudaron durante mi estadía en la Escuela. Primero debe agradecer la ayuda de mis padres, Juan y Nury y a mis hermanas, Jeanette y Valery, sin la cual nada de esto hubiera pasado, siempre me apoyaron en las buenas y en las malas, exigiéndome siempre para ser mejor como persona y estudiante, espero me apoyen ahora con las mismas ganas y amor en mi futuro profesional. Debo agradecer también a mis profesores y al personal del departamento de Ingeniería Mecánica, de forma especial a los miembros de mi comisión. Al profesor Rodrigo Palma por su constante ayuda, guía y compromiso con mi trabajo final. A los profesores Aquiles Sepúlveda y Alejandro Zúñiga por sus comentarios, correcciones y ayuda durante el desarrollo de este trabajo. Christian Ramírez, por su ayuda en los inicios de esta memoria, especialmente en el manejo de los equipos y por estar siempre cuando lo necesité. Al personal del taller de Molina, por su trabajo y disposición. A Héctor Aravena mi 'partner' de memoria, a él y a su familia, por el constante apoyo en la carrera que fue este trabajo. A mis amigos, que hacen del día a día cosas memorables, les agradezco por el apoyo. A mis amigos de primer año Yannet, Beatriz, Claudio y Gonzalo. A mis colegas en mecánica, compañeros de tantas batallas: Roberto Estay, Cristian Egaña, Sebastian Franjola, Sergey Maximov, Wilson Carrasco, Paz Araya, Orlando Venegas, Franco Morales y una mención especial para el curso de máquinas de primavera 2006. A mis amigos de ASI, acción social de ingeniería, noble grupo organizado ya extinto, tardes enteras en la oficina, fines de semanas construyendo, vacaciones de verano e invierno en trabajos, recuerdo que se atesoran.

COMPORTAMIENTO MECANICO EN COMPRESION EN CALIENTE Y CREEP DE ALEACIONES Cu-V-C y Cu-V-Al-C.

El cobre es frecuentemente utilizado por sus buenas propiedades conductoras tanto eléctricas como térmicas. Para aumentar su rango de aplicación, es de interés aumentar su resistencia mecánica a altas temperaturas, pero sin perder sus buenas propiedades conductoras. Lo anterior se puede lograr mediante la dispersión de finas partículas cerámicas en la matriz del cobre.

Este trabajo tiene como objetivo la fabricación y estudio de la deformación en caliente de las aleaciones Cu-5%vol VC y Cu-2,5%vol Al₂O₃-2,5% VC. Se realizaron ensayos de creep y ensayos de creep escalón, con el objetivo de comparar los dos ensayos y validar el ensayo de creep escalón. También se estudió la textura de las moliendas y el efecto que tienen en ella los líquidos de molienda y los elementos aleantes.

Las aleaciones se fabricaron mediante un proceso de pulvimetalurgia conocido como molienda reactiva. Se calculó la cantidad de polvos elementales necesarios para lograr la composición requerida en la molienda reactiva. La molienda se realizó llenando un molino atritor con bolas de acero inoxidable, se empleó tolueno como líquido de molienda para los polvos de Cu-V y hexano para los polvos de Cu-V-Al.

Se realizaron moliendas de 10, 20, 30 h a polvos de Cu y de las aleaciones para compactar; luego se extruyó los polvos a 750° C. Los polvos molidos se caracterizaron mediante análisis químico, difracción de rayos X, microscopía electrónica de transmisión y microdureza. A las aleaciones CuV y CuVAl extruidas, se le realizaron ensayos de resistencia al ablandamiento a temperaturas de 400, 500, 600, 700, 800 y 900°C por 1 h. Los ensayos de compresión en caliente se efectuaron para dos velocidades de deformación, $6 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ y $2 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$, y temperaturas de 20, 400, 500 y 700 °C. También se realizaron ensayos de creep y de creep escalón a temperaturas de 400 y 500 °C, para cargas entre 40 y 100 MPa.

El análisis químico mostró una composición teórica de Cu-4,3%vol VC y Cu-1,91%vol Al₂O₃-2,5% VC. Los difractogramas sólo muestran máximos de Cu. Los polvos molidos de la aleaciones de Cu-V-C presentan textura en el plano (220) y los polvos molidos de Cu-V-Al no presentan textura en ninguno de sus planos. Se detectó una influencia de los elementos aleantes y del líquido de molienda en la textura; en particular el aluminio interfiere eliminando la textura en las moliendas de Cu y de las aleaciones. A través de microscopía electrónica de transmisión se observaron partículas de VC, V₂O₅ y V₂O₃ para la muestra Cu-V-C, en tanto que para la muestra Cu-V-Al-C se encontraron partículas de VC y CuO; no encontrándose Al₂O₃ en la muestra.

En los ensayos realizados al material ya extruido, se encontró que la aleación de CuVAl presenta una mayor resistencia al ablandamiento que la aleación de CuV, si bien ambas aleaciones sufren una caída en la dureza superados los 700°C, alcanzando un mínimo de 170 HV a los 900°C. La aleación CuVAl presento una mayor resistencia a la compresión que la aleación CuV, independiente de la temperatura y de la velocidad del ensayo. Los ensayos de creep muestran que, para una misma carga, la aleación CuVAl presenta velocidades de deformación menores que la aleación CuV independiente de la temperatura. Las aleaciones presentan exponentes de esfuerzo aparente entre 2 y 6. Estos relativamente bajos valores sugieren que no hubo un reforzamiento por dispersoides. Los exponentes de esfuerzo aparente, calculados para el ensayo de creep escalón son siempre superiores a los del ensayo de creep, alcanzando diferencias de hasta un 300%.

Índice General

Índice de Figuras	VIII
Índice de Tablas	XI
1. Introducción	2
1.1. Objetivos	3
1.1.1. Objetivo General	3
1.1.2. Objetivos Específicos	3
2. Antecedentes	4
2.1. Aleación Mecánica	4
2.2. Mecanismo de aleación	5
2.2.1. Molino Atritor	6
2.2.2. Molino Spex	7
2.3. Mecanismo de Endurecimiento	7
2.4. Endurecimiento por Dispersión	7
2.5. Dispersoides de matriz de cobre	7
2.6. Termofluencia (Creep)	8
2.6.1. Mecanismos de Creep	11
2.6.2. Modelo Rösler y Arzt de Creep para aleaciones endurecidas por dispersoides	12
2.7. Caracterización de Materiales	14
2.7.1. Difracción de rayos X[16]	14
2.7.2. Microscopía Electrónica	18

2.7.3.	Dureza	20
2.7.4.	Experiencias Anteriores	21
3.	Metodología	23
3.1.	Molienda de Polvos	23
3.2.	Material extruido	24
3.2.1.	Parámetros de compresión	25
3.2.2.	Parámetros de creep	25
4.	Procedimiento Experimental	26
4.1.	Procedimiento experimental	26
4.1.1.	Materiales	26
4.1.2.	Equipos	27
4.1.3.	Preparación de la mezcla de polvos	27
4.1.4.	Molienda de aleación Cu-5%vol VC	28
4.1.5.	Molienda de aleación Cu-2,5%vol Al ₂ O ₃ -2,5% VC	29
4.1.6.	Compactación y encapsulamiento de polvos	29
4.1.7.	Extrusión	30
4.2.	Caracterización de las aleaciones	31
4.2.1.	Difracción de rayos X	31
4.2.2.	Microscopía electrónica de transmisión (MET)	31
4.2.3.	Composición química	32
4.2.4.	Densidad del material extruido	33
4.2.5.	Resistencia al ablandamiento	33
4.2.6.	Ensayos de compresión en caliente	34
4.2.7.	Ensayos de creep	34
5.	Resultados	36
5.1.	Caracterización de los polvos	36

5.1.1.	Composición química	36
5.1.2.	Difraccion de rayos X	37
5.1.3.	Difractogramas	37
5.1.4.	Microdureza de Polvos	39
5.2.	Material extruido	40
5.2.1.	Microdureza	40
5.2.2.	Ensayos de Compresión	41
5.2.3.	Creep	44
6.	Análisis y Discusión	47
6.1.	Caracterización de los polvos	47
6.1.1.	Composición química	47
6.1.2.	Microscopia electrónica de transmisión	48
6.1.3.	Difraccion de rayos X	53
6.1.4.	Microdureza de Polvos	55
6.2.	Material extruido	56
6.2.1.	Densidad	56
6.2.2.	Microdureza	56
6.2.3.	Ensayos de Compresión	58
6.2.4.	Creep	62
6.2.5.	Cálculo parámetro de Creep.	64
6.2.6.	Comparación ensayos de Creep y Ensayo de Creep Escalón.	67
7.	Conclusiones	69
	Bibliografía	71

Índice de Figuras

2.1. Evolución del tamaño de los polvos en función del tiempo.[3]	5
2.2. Colisión de las bolas con los polvos.	5
2.3. Esquema del contenedor del molino atritor. [3]	6
2.4. Curva de creep.	8
2.5. Variación-esfuerzo.	9
2.6. Gráfico de la variación del logaritmo natural de la tasa de deformación con el recíproco de la temperatura absoluta.	10
2.7. Gráfico del daño acumulado en el creep por medio de cavidades en los bordes de grano.	10
2.8. Ilustración del mecanismo de creep por dislocaciones.	11
2.9. Ilustración del mecanismo de creep por difusión.	12
2.10. Esquema ley de Bragg.	15
2.11. Patrón de análisis de DRX, Cobre puro	15
2.12. Aporte de diferentes fuentes al ensanchamiento del peak de difracción.	16
2.13. (a) Configuración de Alta resolución (b) Configuración Difracción.	20
2.14. Microdureza Vickers.	21
2.15. Ensayos de microdureza para distintas aleaciones de cobre.[17]	22
4.1. Máquina Instron TTDM modificada.	34
5.1. Difractograma Cu-V, molienda 30 [h].	37
5.2. Difractograma Cu-V-Al. molienda 30 [h].	38
5.3. Difractograma Cu, moliendas 10-20-30 [h], utilizando tolueno como medio de molienda.	39
5.4. Difractograma Cu, moliendas 10-20-30 [h], utilizando hexano como medio de molienda.	39

5.5. Microdureza Vicker de la aleación CuV con recocidos a temperaturas de 673-1173 K (400-900°C).	40
5.6. Microdureza Vicker de la aleación CuVAI con recocidos a temperaturas de 673-1173 K (400-900°C).	41
5.7. Ensayos de Compresión, CuV, a temperaturas de 293, 673, 773 y 973 K (20, 400, 500 y 700°C).	41
5.8. Ensayos de Compresión, CuV, a temperaturas de 673, 773 K (400, 500°C), velocidad lenta.	42
5.9. Ensayos de Compresión, CuVAI, a temperaturas de 293, 673, 773 y 973 K (20, 400, 500 y 700°C), velocidad rápida.	43
5.10. Ensayos de Compresión, CuVAI, a temperaturas de 673, 773 K (400, 500°C).	43
5.11. Creep y Creep Escalón para esfuerzos de 40, 60, 75 MPa, a temperaturas de 673 K (400°C).	44
5.12. Creep y Creep Escalón para esfuerzos de 40, 60, 75 MPa, a temperaturas de 773 K (500°C).	45
5.13. Creep y Creep Escalón para esfuerzos de 60, 80, 100, 107 MPa, a temperaturas de 673 K (400°C).	45
5.14. Creep Escalón para esfuerzos de 60, 80,100, 112 MPa, a temperaturas de 773 K (500°C).	46
6.1. Imagen TEM, campo claro, molienda CuV 30 h.	49
6.2. Imagen TEM, campo oscuro, de molienda CuV 30 h. Misma zona de que la imagen 6.1	49
6.3. Patrón de difracción, polvos molienda CuV 30 h. Se indica el anillo de difracción de VC 111	49
6.4. Patrón de difracción, polvos molienda CuV 30 h.	49
6.5. Patrón de difracción, polvos CuV.En la figura se indican los anillos que representan <i>Cu</i> y <i>VC</i> , <i>VO₂</i> , <i>V₂O₅</i>	50
6.6. Imagen MET, campo claro, polvos molienda CuV 30 h.	51
6.7. Imagen MET, campo oscuro de la misma zona que 6.6	51
6.8. Imagen de alta resolución de una partícula de <i>VO₂</i>	51
6.9. Imagen TEM, polvos molienda CuVAI 30 h. Destacan los granos de <i>Cu</i>	52
6.10. Patrón de difracción, polvos molienda CuVAI 30 h.	52
6.11. Patrón de difracción, polvos molienda CuVAI 30 h.Se indican los anillos que representan <i>Cu</i> y <i>VC</i> y <i>CuO</i>	52
6.12. Imagen TEM, campo claro, polvos molienda CuVAI 30 h.	53
6.13. Imagen TEM, campo oscuro, polvos molienda CuVAI 30 h.	53

6.14. Microdureza Vicker de las aleaciones CuV y CuVAI con recocidos a temperaturas de 673-1173 K (400-900°C).	56
6.15. Micrografía de CuV, con recocido a 900°C.	57
6.16. Micrografía de CuV, R. Estay[17], con recocido a 900°C.	57
6.17. Ensayos de Compresión a 293 K para las aleaciones CuV y CuVAI.	59
6.18. Ensayos de Compresión a 673 K para CuV y CuVAI, para las dos velocidades.	59
6.19. Ensayos de Compresión a 773 K CuV y CuVAI, para las dos velocidades.	60
6.20. Ensayos de Compresión a 973 K para las aleaciones CuV y CuVAI, velocidad rápida.	61
6.21. Creep CuV, ajuste lineal, 673 K.	63
6.22. Creep CuV, ajuste lineal, 773 K.	63
6.23. Creep CuVAI, ajuste lineal, 773 K.	64
6.24. Creep CuVAI, ajuste lineal, 673 K.	64
6.25. Comparación del comportamiento de creep de las aleaciones CuV y CuVAI.	66

Índice de Tablas

3.1. Ensayo de creep aleación CuV.	25
3.2. Ensayo de creep aleación CuVAI.	25
4.1. Distribución de tamaño del polvo de cobre.	26
4.2. Polvos molienda CuV 30h.	28
4.3. Polvos molienda CuVAI 30h.	29
4.4. Parámetros del análisis de rayos X.	31
4.5. Densidades teóricas de elemento o compuestos involucrados.	33
5.1. Composición Química de los elementos aleantes-CuV 30 h.	36
5.2. Composición Química de los elementos aleantes-CuVAI 30 h.	36
5.3. Microdureza.	40
5.4. Datos obtenidos Ensayos de Compresión CuV	42
5.5. Datos obtenidos Ensayos de Compresión CuVAI	44
6.1. Composición Química de los elementos aleantes. Polvo molienda CuV 30h.	47
6.2. Composición Química de los elementos aleantes. Polvo molienda CuVAI 30h.	48
6.3. Tamaño de grano de los polvos.	53
6.4. Tamaño de granos observados comparados a los predecidos por difracción de rayos X.	54
6.5. Tamaño de granos observados comparados a los predecidos por difracción de rayos X.	54
6.6. Microdureza.	55
6.7. Densidad.	56
6.8. Esfuerzos $\sigma_{0,1}$ [MPa].	60

6.9. Creep CuV.	62
6.10. Creep Escalonado CuV.	62
6.11. Creep CuVAL.	62
6.12. Creep Escalonado CuVAL.	62
6.13. Creep CuV.	65
6.14. Creep Escalonado CuV.	65
6.15. Creep CuVAL.	65
6.16. Creep CuVAL.	65
6.17. Energía de Activación	67
6.18. Comparacion exponentes de esfuerzo	67
6.19. Comparación ensayos de Creep CuV.	67
6.20. Comparación ensayos de Creep CuV.	68

Capítulo 1

Introducción

Aplicaciones que se desarrollan a altas temperaturas, requiriendo buenas conducciones térmicas y eléctricas, y que además posean buena resistencia mecánica son cada vez más numerosas. Un ejemplo de estas aplicaciones son los electrodos para soldadura por resistencia [1].

Debido a la buena conductividad eléctrica y térmica del cobre, sus aleaciones son unos de los principales materiales estudiados para satisfacer la demanda de los materiales ya descritos. Para mejorar las propiedades mecánicas del cobre a altas temperaturas, se han desarrollado aleaciones de cobre endurecidas por dispersión de nano-cerámicos [2]. Estos dispersoides deben ser insolubles en la matriz del cobre, para mantener las propiedades conductoras eléctricas del cobre.

Los dispersoides son introducidos a través de un proceso conocido como molienda reactiva [2]. La molienda reactiva es un proceso pulvimetalúrgico, donde se produce la aleación mecánica de los materiales, con la ventaja de que en este método, se produce la creación *in-situ* de los dispersoides debido a los choques de las bolas con los polvos.

Para obtener una alta dispersión de carácter nanométrico es necesario que el dispersoide precipite desde una solución sólida, en el proceso de engrosamientos de ellos. Una de las soluciones para evitar la etapa de disolución de los dispersoides al aumentar la temperatura es utilizar elementos poco solubles en la matriz (tales como el vanadio). Para lograr que el elemento poco soluble entre en la matriz en forma de solución sólida, es necesario refinar el tamaño de grano a un nivel nanométrico. Cuando se alcanza un tamaño de partícula muy fino la energía de superficie entre los granos de la matriz y los del elemento insoluble es tan alta que éste último se solubiliza en la matriz para disminuir la superficie intergranular. Tamaños nanométricos de cristalita ya fueron reportados en varios trabajos con aleación mecánica [3], por lo que el método de aleado mecánico es apropiado para la formación de nanodispersoides..

El proceso ha resultado satisfactorio en el caso de aleaciones de Cu-Al-Ti-C [2] donde se obtuvieron conductividades eléctricas satisfactorias alrededor de 65-75 % IACS ¹.

En el tema propuesto, se estudiarán aleaciones de cobre endurecidas por dispersión de nano-cerámicos para conocer los mecanismos de deformación en caliente, específicamente su comportamiento mecánico en compresión en caliente y en fluencia lenta (creep). Para realizar lo anterior se obtendrán dos aleaciones Cu-V y Cu-V-Al, a través de Molienda Reactiva con polvos de Cu, V y Al. Mediante extrusión se obtendrán probetas en las cuales se harán ensayos de compresión en caliente y ensayos de creep.

¹International Annealed Copper Standard. Medida de comparación de la conductividad con cobre recocido (100 % IACS equivale a $58,0m/\Omega mm^2$)

Este tema esta enmarcado en el proyecto FONDECYT N° 1070294, de donde se obtendrán fondos para los materiales necesarios para desarrollar la presente memoria.

1.1. Objetivos

1.1.1. Objetivo General

- Estudio de la deformación en caliente de las aleaciones $Cu - V - C$ y $Cu - V - C - Al$.

1.1.2. Objetivos Específicos

- Mejorar el procedimiento de fabricación de la aleación por el método de pulvimetalurgia.
- Estudiar el efecto de la composición ($Cu - V - C$ y $Cu - V - C - Al$) sobre el comportamiento en creep y compresión en caliente.
- Comparar los ensayos de creep continuo y creep escalonado.
- Estudiar la textura en las moliendas de 10, 20 y 30 h de $Cu - V - C$ y $Cu - V - C - Al$ y el efecto que tiene el líquido de molienda y la incorporación de elementos aleantes.

Capítulo 2

Antecedentes

Al introducir dispersoides insolubles en la matriz de cobre se logra una aleación que conserva la alta conductividad eléctrica del cobre y una mejora en las propiedades mecánicas a altas temperaturas. Si los dispersoides entraran en solución en la matriz del cobre, interrumpirían el desplazamiento de electrones, lo que perjudica las propiedades conductoras de la aleación. Para lograr introducir estos dispersoides insolubles se utiliza la aleación mecánica.

2.1. Aleación Mecánica

La aleación mecánica es el proceso donde una mezcla de polvos es sujeta a colisiones de alta energía por parte de bolas de acero. Los polvos son entonces continuamente mezclados, soldados y fracturados de manera que se forman partículas en forma de hojuelas del material aleado. Ésta técnica más procesos de consolidación y extrusión, permite la producción de materiales homogéneos a partir de la unión de la mezcla de polvos.

El proceso comienza con la mezcla de los polvos, en una proporción adecuada, para luego colocar la mezcla en un molino junto con un medio de atrición (las bolas de acero). Esta mezcla es luego molida por un tiempo determinado, hasta que la composición de cada partícula de polvo es la misma que la proporción de los elementos en la mezcla inicial. El polvo resultante de esta molienda es consolidado compactándolo y luego se aplican tratamientos térmicos para obtener las propiedades y microestructuras deseadas.

Se han desarrollado a partir de la técnica discreta distintas variaciones. Se mencionan a continuación algunas de ellas:

- Molienda reactiva

La molienda reactiva es el proceso de aleación mecánica acompañada por reacciones en estado sólido. En este tipo de molienda se crean dispersiones finas de óxidos y carburos en el material a producir. La dispersión de carburos es lograda por ejemplo añadiendo grafito durante la mezcla, mientras que ajustando la atmósfera (oxígeno, argón, nitrógeno, aire etc.) de molienda se producen los óxidos.

- Molienda criogénica

En este proceso la molienda se realiza en temperaturas muy bajas (criogénicas) o en un medio criogénico como el nitrógeno líquido. Esta molienda en el aluminio produce partículas de 2-10 nm de nitruros de aluminio o óxidos de nitruros que endurecen la matriz de aluminio. Esta técnica no está libre de inconvenientes, se ha reportado en [3], excesiva pérdida de polvos producto de la evaporación del nitrógeno líquido y problemas mecánicos debido a las bajas temperaturas.

- Molienda con rodillos

La molienda con rodillos, usa rodillos en ves de bolas como medio atritor para la molienda de polvos. Este cambio se basa que en un molino de bolas convencional, fuerzas de impacto en las bolas produce ralladuras en estas que luego contaminaban el polvo a ser molido. Si se usaran fuerzas de corte, como las producidas por rodillos, se evita esta contaminación. La contaminación puede llegar a ser un orden de magnitud menos que en la molienda de bolas.

2.2. Mecanismo de aleación

Durante la molienda, las partículas de polvo son repetidamente aplanadas, soldadas en frío, fracturadas y vueltas a soldar. Siempre que dos bolas de acero (el medio atritor) colisionan, parte del polvo es atrapado entre ellas, como se observa en la figura 2.2. La fuerza de impacto deforma plásticamente las partículas de polvo lo que provoca endurecimiento y fracturas. Las nuevas superficies creadas permiten que las partículas nuevamente se solden y esto lleva a un aumento de tamaño de las partículas. Este proceso de soldadura en frío y posterior fractura va reduciendo el tamaño de las partículas, en ausencia de alguna fuerza aglomerante. En esta etapa la tendencia a la fractura predomina sobre la de soldadura y se forman compuestos con estructura laminar, lo que favorece la difusión. Al continuar la atrición, los polvos se endurecen por deformación y se fracturan por fatiga o las hojuelas se fragmentan debido a su fragilidad.

Luego de que la molienda lleva un tiempo en proceso, se alcanza un estado de equilibrio. La razón entre las partículas que se van soldando, aumentado el tamaño de partículas, y la fractura de las partículas, que va disminuyendo el tamaño de estas, llegan a un equilibrio, esto se ve en la figura 2.1[3], donde se observa como va creciendo y disminuyendo el tamaño de las partículas hasta alcanzar un equilibrio en la parte final.

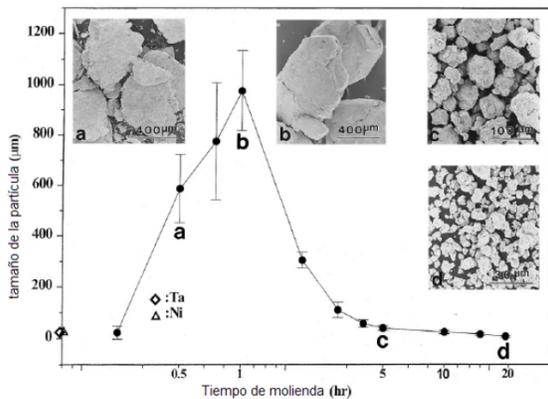


Figura 2.1: Evolución del tamaño de los polvos en función del tiempo.[3]

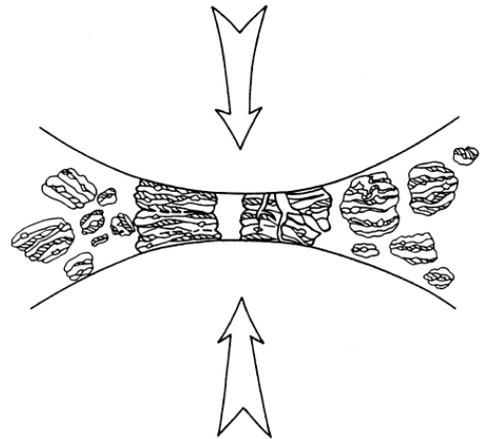


Figura 2.2: Colisión de las bolas con los polvos.

Es claro que durante la molienda, los polvos sufren severas deformaciones. Esto se manifiesta en la presencia de defectos cristalinos tales como dislocaciones, vacancias y un aumento en los bordes de granos. La presencia de estos defectos aumenta la solubilidad de los dispersoides en la matriz del elemento principal.

Los tiempos específicos requeridos para desarrollar una estructura dada son función de las características y tamaños iniciales de los polvos usados así como también de los equipos utilizados para la molienda.

Dentro de las variables del proceso de aleación mecánica más importantes se cuentan:

- Tipo de molino
- Contenedor de molienda
- Velocidad de molienda
- Tiempo de molienda
- Tipo, tamaño y distribución del tamaño del medio de molienda
- Razón de pesos bolas/polvos
- Atmósfera de molienda
- Espacio libre para molienda
- Agente de control
- Temperatura de molienda

Es por lo tanto indispensable conocer el efecto de cada una de estas variables del proceso para así obtener los resultados esperados durante la aleación mecánica. Si bien es cierto estas variables no son independientes, se puede llegar a conocer efectos generales de su participación en el proceso.

2.2.1. Molino Atritor

Un molino atritor consiste en un tambor vertical con un eje en el centro, que tiene una serie de aspas perpendiculares entre sí. Las aspas impulsan las bolas para que golpeen contra los polvos, lo que permite alcanzar niveles mucho mayores de energía. El molino atritor es capaz de procesar grandes cantidades de polvos (entre 0,5 a 40 kg) de una sola vez, para velocidades de rotación superiores a 250 rpm. Otros tipos de molino, como el tipo *Splex*, logran aún mayores niveles de energía, pero sólo pueden procesar pequeñas cantidades de polvos (10 a 20 g) [3]. El contenedor del atritor es, generalmente, de acero inoxidable, el cual puede estar recubierto con alúmina, carburo de silicio, nitruro de silicio, zirconio, goma o poliuretano. Las bolas también pueden ser de distintos materiales, de preferencia del mismo material de los polvos, para evitar la contaminación. El esquema de un molino atritor típico se muestra en la figura 2.3.

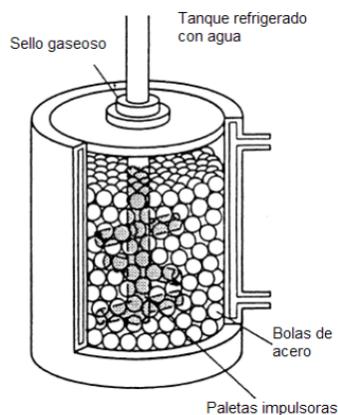


Figura 2.3: Esquema del contenedor del molino atritor. [3]

2.2.2. Molino Spex

Este molino es de más alta energía que el molino atritor, debido a la velocidad de 1200 rpm que gira, pero su limitación se encuentra en el tamaño de los polvos que puede procesar (10 a 20 g) lo que limita las posibilidades del método para ser usado a escala industrial.

2.3. Mecanismo de Endurecimiento

Debido a que las dislocaciones se mueven dentro de la red cristalina de los materiales ocurre la deformación plástica, por ello es necesario impedir ese movimiento para que el esfuerzo necesario sea mayor y ocurra un endurecimiento del material. Los principales mecanismos de endurecimiento son los siguientes[4]:

- Solución solida
- Dispersión y Precipitación
- Refinamiento de tamaño de grano
- Deformación Plastica

De los métodos mencionados, se profundizara en el de Dispersión pues es el que se utilizará en este estudio.

2.4. Endurecimiento por Dispersión

El endurecimiento por dispersión utiliza partículas insolubles, químicamente inertes, generalmente de origen cerámico, distribuidas uniformemente dentro de la matriz metálica. Los dispersoides actúan como barreras que dificultan el movimiento de dislocaciones durante la deformación plástica y también inhiben el crecimiento del grano a temperaturas cercanas a la de recristalización.

Cómo actúa el mecanismo de refuerzo también depende del tipo de interfase entre el dispersoide y la matriz. Si la orientación de la partícula es coherente con la matriz, entonces las dislocaciones cortarán el dispersoide. En cambio si la partícula es incoherente, la dislocación se arqueará para evitar el obstáculo y dejará un anillo de dislocación alrededor de la partícula. El esfuerzo necesario para superar la partícula por arqueado (esfuerzo de Orowan) se rige por la ecuación 2.1:

$$\sigma_{Orowan} = \frac{MGb}{1,18 \cdot 2\pi\sqrt{1-\nu}} \ln\left(\frac{r}{b}\right) \frac{1}{\lambda} \quad (2.1)$$

Donde M es el factor de Taylor, G es el módulo de rigidez, b es el vector de Burgers y n es la razón de Poisson; todos estos parámetros pertenecen a la matriz. El radio de la partícula es r y el espaciado entre ellas es λ . Este modelo se acepta como el predominante a bajas temperaturas en aleaciones endurecidas por dispersión, sin embargo a altas temperaturas su relevancia es menor.

2.5. Dispersoides de matriz de cobre

Los dispersoides ocupados para mejorar las propiedades del cobre deben tener las siguientes propiedades[9]:

- *Estabilidad termodinámica*: las partículas deben ser estables a altas temperaturas, sin transformaciones de fase hasta 1300 K y deben ser compatibles con la matriz.
- *Resistencia Mecánica*: las partículas deben maximizar el esfuerzo a la deformación. Para esto su tamaño debe ser nanométrico, deben estar dispersas uniformemente y su solubilidad y difusividad en el cobre deben ser bajas.
- *Bajo efecto sobre la conductividad*: las partículas no deben permanecer en solución sólida después del tratamiento térmico, ya que esto afecta la conductividad térmica y/o eléctrica de la aleación.
- *Disponibilidad*: se debe considerar la disponibilidad de las materias primas.

2.6. Termofluencia (Creep)

La termofluencia o creep es la deformación plástica de un material sometido a una carga constante, menor al límite de fluencia, en el tiempo y a altas temperaturas, mayores a 0,3 veces la temperatura de fusión. En esta situación, la deformación ya no depende sólo del esfuerzo y pasa a ser una función dependiente del esfuerzo, tiempo y temperatura[4].

Los ensayos de creep, consisten en una probeta en tensión o compresión con una carga constante., mantenida a una temperatura constante. En el ensayo se mide la deformación en función del tiempo. En la figura 2.4 se muestran los resultados típicos de un ensayo de creep. En esta se distinguen las tres zonas de evolución del creep en el tiempo:

1. *Zona primaria*: zona poco relevante. Aquí la deformación puede suponerse elástica.
2. *Zona secundaria*: zona de mayor importancia debido a que se mantiene por largo tiempo.
3. *Zona terciaria*: zona donde se producen cavidades en los bordes de grano, que terminan causando la fractura.

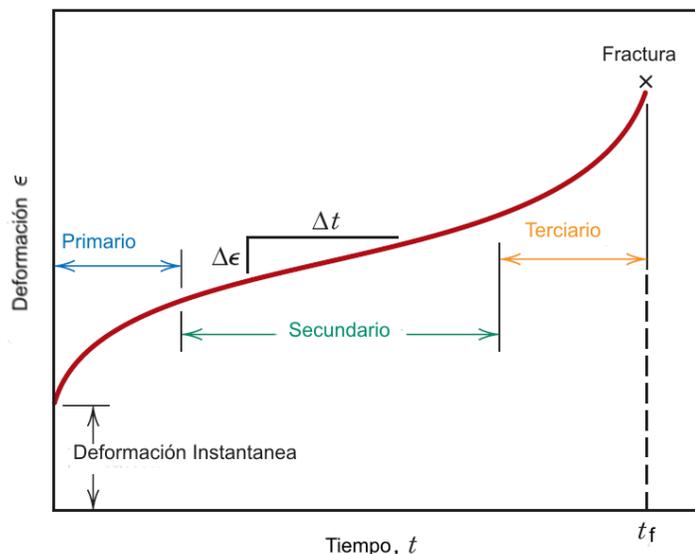


Figura 2.4: Curva de creep.

La zona secundaria de la curva del creep es la más interesante de estudiar. Durante el estado estacionario la curva puede ser descrita por la ecuación 2.2, el gráfico en escala logarítmica se muestra en la figura 2.5:

$$\dot{\epsilon} = B\sigma^n \quad (2.2)$$

Donde $\dot{\epsilon}$ es la tasa de deformación, B es una constante, σ es el esfuerzo y n es el exponente de esfuerzo.

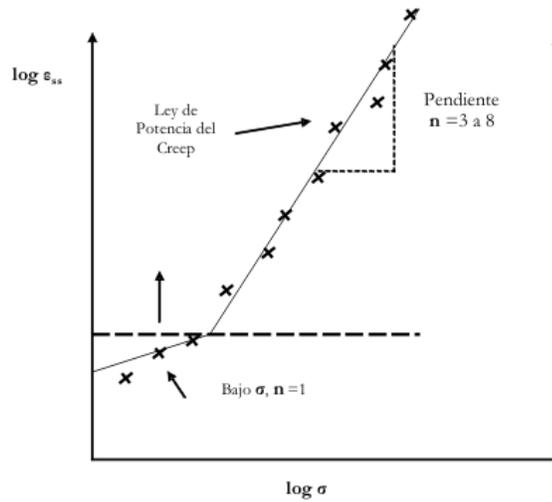


Figura 2.5: Variación-esfuerzo.

Al graficar el logaritmo natural de $\dot{\epsilon}$ versus el recíproco de la temperatura absoluta, presente en la figura 2.6, se puede deducir la ley de Arrhenius que se expresa por la ecuación 6.2, que describe la naturaleza difusional de esta zona.

$$\dot{\epsilon} = C e^{-Q/RT} \quad (2.3)$$

Donde C es una constante, Q es la energía de activación del creep y R es la constante de los gases.

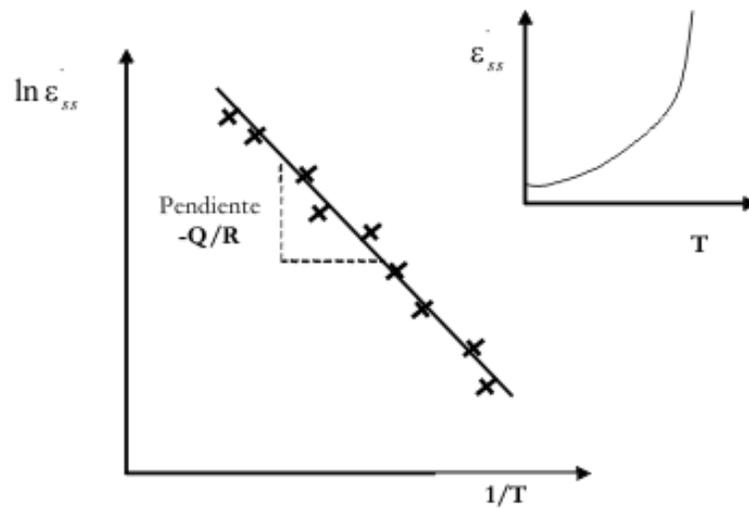


Figura 2.6: Gráfico de la variación del logaritmo natural de la tasa de deformación con el recíproco de la temperatura absoluta.

Combinando las ecuaciones anteriores se obtiene la ecuación 2.4 y que describe la tasa de deformación del creep en la zona secundaria.

$$\dot{\epsilon} = A\sigma^n e^{-Q/RT} \quad (2.4)$$

Donde A es una constante.

El daño que produce el creep es acumulativo y se origina mediante cavidades en los bordes de grano. El inicio de este proceso empieza en el creep terciario y va aumentando hasta la fractura final como se aprecia en la figura 2.7 [4]:

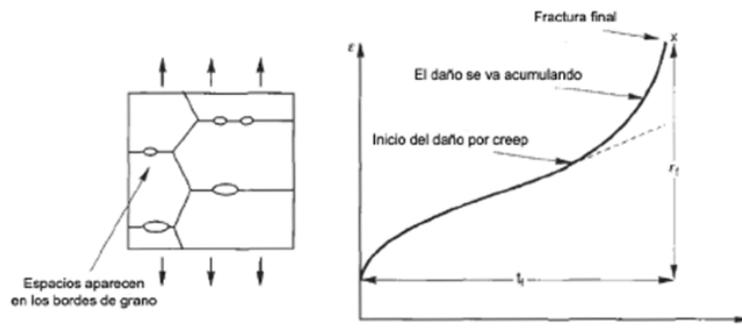


Figura 2.7: Gráfico del daño acumulado en el creep por medio de cavidades en los bordes de grano.

2.6.1. Mecanismos de Creep

Existen dos mecanismos de creep: por dislocaciones y por difusión. Ambos están controlados por la difusión, por ende siguen la ley de Arrhenius.

Creep por dislocaciones

Este mecanismo ocurre por la difusión de los átomos de los planos superiores o inferiores al plano de deslizamiento de una dislocación. La figura 2.8 muestra una dislocación la cual no puede avanzar por un precipitado bloquea el paso. Es muy poco probable que la dislocación lo impacte en la mitad (lo que balancearía la fuerza de corte con la reacción del precipitado), por lo que existe una componente de la reacción que empuja la dislocación fuera del plano de deslizamiento. AL aumentar la temperatura aumenta la cantidad de vacancias, que permiten que los átomos difundan, y se generan los espacios necesarios para el ascenso de dislocaciones. La dependencia con el esfuerzo se explica por su relación con la componente de la reacción del precipitado que fuerza el ascenso de la dislocación. Como este proceso requiere la difusión de los átomos solo puede ocurrir sobre $0.3 T_f$ (T_f temperatura de fusión).

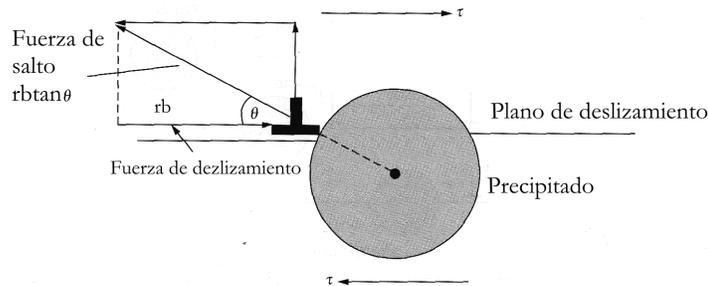


Figura 2.8: Ilustración del mecanismo de creep por dislocaciones.

Para que la dislocación pueda ascender debe producirse una diferencia de concentración que incite la difusión atómica (ley de Fick), para así producir vacancias y la dislocación podrá esquivar el precipitado. El coeficiente de difusión de vacancias se puede calcular con la ecuación 2.5.

$$D = D_0 e^{-Q/RT} \quad (2.5)$$

Creep por difusión

Al reducirse el esfuerzo, el creep por dislocaciones decrece rápidamente (disminuye el valor de n) y un nuevo mecanismo comienza a operar, el creep por difusión. Cuando el grano se deforma por un esfuerzo aplicado, se produce una difusión atómica dentro del cristal hacia las caras traccionadas [4].

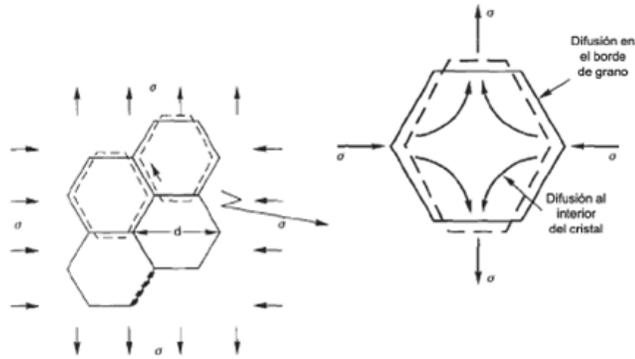


Figura 2.9: Ilustración del mecanismo de creep por difusión.

La tasa de creep es proporcional al coeficiente de difusión D y al esfuerzo σ , que actúa como la fuerza impulsora de la difusión. También depende del tamaño del grano d , ya que en un grano mayor los átomos tienen que difundir más. La tasa de deformación queda descrita por la ecuación 2.6:

$$\dot{\epsilon} = C \frac{D\sigma}{d^2} = \frac{C' \sigma e^{Q/RT}}{d^2} \quad (2.6)$$

Donde C y $C' = CD_0$ son constantes.

2.6.2. Modelo Rösler y Arzt de Creep para aleaciones endurecidas por dispersoides

Ya se explicó el comportamiento de Creep para aleaciones sin dispersoides, descrito por la ecuación 2.2. Para poder caracterizar el comportamiento de Creep en aleaciones endurecidas por dispersoides, Rösler y Arzt [12], propusieron el siguiente modelo de Creep, el cual fue utilizado por Espinoza [13] en una aleación de Cu-Ti-Al.

El modelo está basado en la interacción atractiva de las dislocaciones de las partículas. En este modelo, el proceso que controla el creep es la dislocación de la superficie de una partícula activada térmicamente de las dislocaciones contenida dentro de un grano, y está dado por:

$$\dot{\epsilon} = \dot{\epsilon}_0 \cdot \exp\left(-\frac{Gb^2r}{k_B T} \cdot \left[(1-k) \left(1 - \frac{\sigma}{\sigma_d}\right)\right]^{3/2}\right) \quad (2.7)$$

Con:

$$\dot{\epsilon}_0 = \frac{6D_v L \rho}{b} \quad (2.8)$$

En las dos ecuaciones anteriores, D_v es el coeficiente de difusión de masa, L es el espacio entre partícula, r es la densidad de dislocaciones, b es el vector de Burger, G es el módulo de corte dependiente de la temperatura, r es el radio de la partícula (dispersoide o precipitado), y k_B es la constante de Boltzmann. Adicionalmente, el parámetro k es el factor de relajación de la energía de la línea de dislocaciones en la

interfase de la partícula, y σ_d es el esfuerzo de desprendimiento, el cual representa la atracción entre las dislocaciones y partículas a través de la ecuación:

$$\sigma_d = \sigma_{Or} \sqrt{1 - k^2} \quad (2.9)$$

Donde σ_{Or} es el esfuerzo de Orowan . Si la interfase es coherente, entonces la dislocación no es atraída por la partícula, y $k = 1$ y sd es cero. Por otro lado, si la interfase es semicoherente o incoherente, $k < 1$ y un esfuerzo sd , distinto de cero, es necesario aplicar para separa la dislocación de la partícula.

El esfuerzo de Orowan, puede ser calculado como [12]:

$$\sigma_{Or} = 0,84 \cdot \frac{M}{2\pi\sqrt{1-\nu}} \cdot \frac{Gb}{d_p} \cdot \sqrt{\frac{6f_v}{\pi}} \cdot \ln\left(\frac{d_p}{2b}\right) \quad (2.10)$$

Donde M es el factor de Taylor, ν el coeficiente de Poisson, f_v es el volumen total de la fracción de dispersoides y d_p es el diámetro promedio ($d_p = 2r$).

El modelo RA permite el cálculo del factor de relajación, k , y el esfuerzo de desprendimiento, sd , ambos relacionando a través de la Eq. 2, como sigue [12].

$$k = 1 - \left(\frac{2k_B T}{3Gb^2 r} \cdot \frac{n_{ap}}{\left(1 - \frac{\sigma}{\sigma_d}\right)^{1/2} \left(\frac{\sigma}{\sigma_d}\right)} \right) \quad (2.11)$$

$$\frac{\sigma}{\sigma_d} = \left(\frac{3(Q_{ap} - Q_v)}{2RT n_{ap} \left(1 - \frac{\partial G}{\partial T} \cdot \frac{T}{G}\right)} + 1 \right)^{-1} \quad (2.12)$$

Donde Q_v es la energía de activación para el movimiento de vacancias en la matriz.

El modelo RA es exitoso en explicar los exponente de esfuerzo observados en ensayos de creep a temperaturas medias para aleaciones reforzadas con dispersoides[12].

Sin embargo, en materiales reforzados con dispersoides de grano ultra finos ensayados a altas temperaturas, la razón de deformación por creep puede ser controlado por creep difusional, y el modelo RA no puede explicar los altos valores de los exponentes de esfuerzo observados en esos casos. De esta manera, Rösler, Joos and Arzt (RJA) [14], (Rösler-1992), motivados por las observaciones experimentales de creep en aleaciones de Aluminio reforzados por óxidos en dispersión, propusieron un modelo alternativo (modelo RJA) para el caso cuando el mecanismo que controla la razón de creep es el desprendimiento de las dislocaciones de borde grano desde los precipitados situados en los bordes mismos

Assumiendo que el bypass del proceso es, como si fuera dentro de los granos, controlado por el desprendimiento térmicamente activado de las dislocaciones, una ecuación fue derivada, $\dot{\epsilon}_{Dif}$ [12]:

$$\dot{\epsilon}_{Dif} = \dot{\epsilon}_{0,Dif} \cdot \exp\left(-\frac{Gb_{gb}^2 r}{k_B T} \cdot \left[(1-k) \left(1 - \frac{\sigma}{\sigma_d}\right)\right]^{3/2}\right) \quad (2.13)$$

Con:

$$\dot{\epsilon}_{0,Dif} = \frac{4D_{gb}L\rho_{gb}}{d_g b_{gb}} \quad (2.14)$$

Donde D_{gb} es el coeficiente de autodifusión en los bordes de grano, ρ_{gb} es la densidad de dislocaciones en los bordes de grano, b_{gb} es el vector de Burgers de una dislocación de borde de grano, típicamente estimada como .5 a 0.3 b [14], y d_g es tamaño de grano de la matriz.

En un estudio de creep en cobre con grano ultrafino reforzado con dispersoides óxidos preparados por molienda criogénica, Kudashov *et al.* (Kudashov-2004) propusieron el uso de un coeficiente, D_{eff} , en la Eq. 2,14, en ves del coeficiente estándar D_{gb} . Entonces, D_{eff} también incorpora los efectos simultáneos del volumen de difusión (D_v) y la difusión de tubo (D_c) en el movimiento de dislocaciones:

$$D_{eff} = D_v + \frac{t\pi D_{gb}}{d_{gb}} + \rho_{gb} D_c \quad (2.15)$$

Donde t es espesor del borde de grano.

2.7. Caracterización de Materiales

Es de suma importancia la importancia la caracterización del material a estudiar para ver como los distintos procesos en la creación de la aleación afectan las propiedades de esta, así como también analizar como afectan los distintos dispersoides a las propiedades mecánicas del material.

2.7.1. Difracción de rayos X[16]

La difracción de rayos-x (DRX) es uno de los principales y más antiguos mecanismos para el estudio detallado de la estructura de materiales cristalinos. El procedimiento consiste en irradiar rayos-x sobre la muestra en un rango angular de incidencia y recolectando la información de la radiación refractada por la muestra.

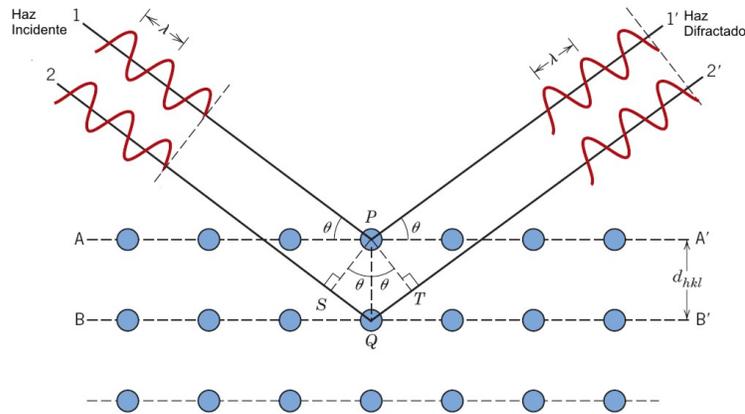


Figura 2.10: Esquema ley de Bragg.

La ecuación que explica este fenómeno es la llamada Ley de Bragg, que indica a que ángulo la estructura cristalina creará interferencia constructiva en la señal recibida. Esto ocurrirá cuando las ondas emitidas por los átomos de una red cristalina estén en fase, creando interferencia constructiva y generando un peak en la señal. La ley de Bragg indica cuándo ocurre este peak en la señal.

$$n\lambda = 2d\sin(\theta) \quad (2.16)$$

En donde n es un entero positivo, λ es la longitud de onda, d es la distancia interplanar y θ es el ángulo incidente de la radiación.

Análisis de perfil de DRX

Los perfiles de difracción presentan forma de peaks ubicados en los ángulos que predice la ley de Bragg (por la geometría del experimento, los resultados se muestran en función del ángulo 2θ), los cuáles varían en posición, intensidad y ancho dependiendo de la muestra analizada.

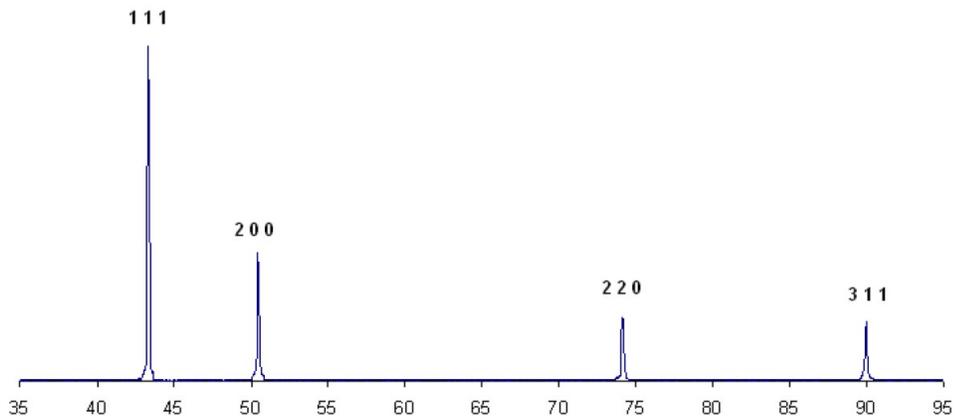


Figura 2.11: Patrón de análisis de DRX, Cobre puro

Un corrimiento del centro de los peaks en el ángulo θ indica que las distancias interplanares d se han modificado. En el caso de este estudio, dicho fenómeno se atribuiría principalmente a la inserción de partículas en solución sólida a la matriz de Cu, lo que generaría una distorsión en la red cristalina.

El ancho de dichos peaks provee la mayoría de la información acerca de la estructura cristalina de la muestra, ya que se ve afectado tanto por el tamaño de cristalita promedio L , como la microdeformación de las distancias interplanares, $e \approx \Delta d/\bar{d}$. El ancho de los peaks se mide (en radianes y en la escala 2θ) como el ancho equivalente de un triángulo isóceles a media altura, cuyo centro corresponde al centro del peak y cuya área sea igual a la integral de éste. Esta medida se conoce como el ancho integral o *Integral Breadth* (IB) y es la que predice de mejor forma la contribución de los distintos anchos de los perfiles.

Antes de analizar la contribución de ambos factores al ancho del peak, es muy importante notar que el ancho medido directamente de los resultados está afectado por un error experimental, ya que inevitablemente el equipo aporta a dicho parámetro, dándole un tamaño más alto del esperado. Para detectar este error se realiza primero un análisis de DRX a una muestra patrón (en este caso, una muestra de Cu recocido), y luego el ancho medido de ésta B_{ins} es restado del valor medido de las demás muestras B_{exp} , para obtener el ancho «verdadero» de la muestra a analizar β . Sin embargo, la manera en que ambas contribuciones afectan al resultado final no es necesariamente una lineal, ya que depende de que curva se asume representa el perfil de difracción.

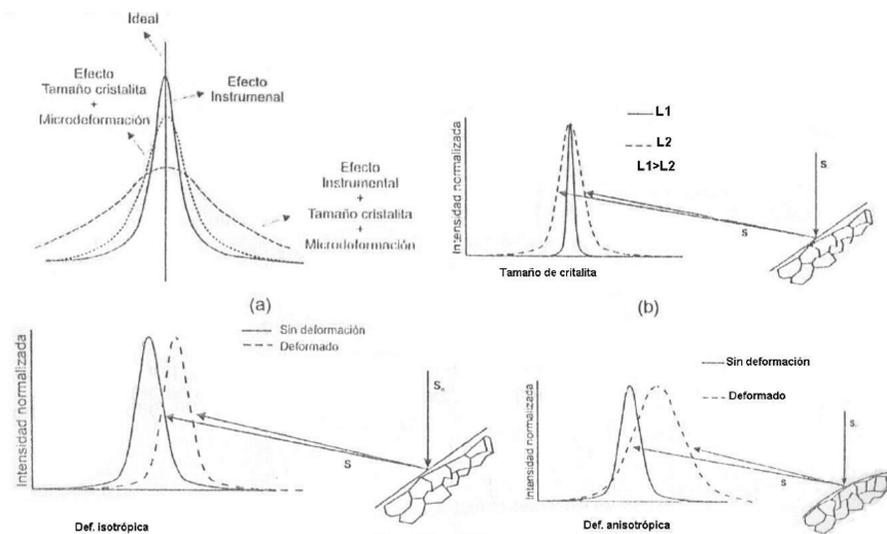


Figura 2.12: Aporte de diferentes fuentes al ensanchamiento del peak de difracción.

Existen 3 tipos de distribuciones asumidas comúnmente para describir estos perfiles, cada uno de los cuáles se han derivado de la manera en que distintos fenómenos afectan el ensanchamiento, como el ensanchamiento por efecto Doppler y por colisión, entre otros. Dichas distribuciones son (con su función de distribución de probabilidades o PDF):

Gaussiana o normal:

$$f(x, x_0, \sigma) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left(\frac{-(x-x_0)^2}{2\sigma^2}\right) \quad (2.17)$$

En donde x_0 corresponde al centro del peak (promedio) y σ^2 a la varianza.

Lorentziana o Cauchy:

$$f(x, x_0, \gamma) = \frac{1}{\pi} \left(\frac{\gamma}{(x - x_0)^2 + \gamma^2} \right) \quad (2.18)$$

En donde x_0 corresponde al centro del peak y γ al ancho del peak a la mitad de su altura total (FWHM).

Pseudo-Voigt: Esta distribución es una simplificación de la distribución de Voigt, cuya PDF es la convolución de una curva Gaussiana y una Lorentziana. Esta distribución asume entonces que el ancho del perfil total está compuesto por una combinación de dos aportes, cada uno con su distribución correspondiente. Debido a que esta distribución queda definida con una integral complicada de computar rápidamente, es poco práctica a la hora de manipular datos, por lo que se definió a la pseudo-Voigt simplemente como una combinación lineal de ambas distribuciones:

$$f(x, x_0, \sigma) = \eta \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left(\frac{-(x - x_0)^2}{2\sigma^2}\right) + (1 - \eta) \frac{1}{\pi} \left(\frac{\gamma}{(x - x_0)^2 + \gamma^2} \right) \quad (2.19)$$

con $0 < \eta \leq 1$

Asumiendo estas distribuciones, las contribuciones del ancho de cada término a la hora de corregir el error instrumental quedan como:

- Tanto β como B_{ins} siguen una distribución de Cauchy, por lo que Bexp también se debe parametrizar mediante esta distribución (caso CC):

$$B_{exp} = \beta + B_{ins} \quad (2.20)$$

- Tanto β como B_{ins} siguen una distribución de Gauss, por lo que Bexp también se debe parametrizar mediante esta distribución (caso GG):

$$B_{exp}^2 = \beta^2 + B_{ins}^2 \quad (2.21)$$

- β sigue una Gaussiana y B_{ins} sigue una distribución de Cauchy (caso CG), por lo que B_{exp} se debe parametrizar mediante una distribución pseudo-Voigt:

$$\frac{\beta}{B_{exp}} = 1 - \left(\frac{B_{ins}}{B_{exp}} \right)^2 \quad (2.22)$$

Determinación del tamaño medio de cristalita y la microdeformación

Una vez obtenido el valor de β , se pueden determinar las contribuciones a éste por parte del tamaño de cristalita L y por la microdeformación de la distancias interplanares e . El primer factor influye ya que a menor tamaño de cristalita hay una mayor dispersión en el ángulo de difracción, lo que genera un ensanchamiento de los peaks correspondientes. La contribución de dicho factor al ensanchamiento es la llamada ecuación de Scherrer:

$$B_S = \frac{K\lambda}{L \cos(\theta_b)} \quad (2.23)$$

En donde K es un factor de forma, que en el cobre alcanza un valor de 0,9 y θ_b corresponde al ángulo de difracción del peak correspondiente o ángulo de Bragg.

Por otra parte, el aporte de la microdeformación es:

$$B_D = 4e \tan(\theta_b) \quad (2.24)$$

En donde $e \approx \Delta d / \bar{d}$ es un límite superior aproximado para la distorsión de las distancias interplanares. Este valor se relaciona con el módulo raíz del promedio de la deformación como:

$$e = 1,25 < \epsilon^2 > \quad (2.25)$$

Método de Williamson-Hall La metodología de Williamson-Hall asume que ambas contribuciones siguen una distribución de Cauchy y que existe un ensanchamiento de los peaks que es independiente del tamaño de cristalita y de la microdeformación [18] por lo que el ancho total queda simplemente determinado por:

$$\beta \cos(\theta_b) = \frac{K\lambda}{L} + 4e \sin(\theta_b) \quad (2.26)$$

Luego, mediante una regresión lineal, tomando $Y = \beta \cos(\theta)$ y $X = \cos(\theta)$ se pueden obtener los valores de L y e a partir de la pendiente de la recta y su intersección con el eje Y.

Método de Klug-Alexander Similarmente, la metodología propuesta por Klug y Alexander asume que β_S y β_D siguen una distribución de Gauss y Cauchy respectivamente. El valor resultante de β queda entonces determinado por:

$$\frac{\beta^2}{\tan^2(\theta_b)} = \frac{K\lambda}{L} \left(\frac{\beta}{\tan(\theta_b) \sin(\theta_b)} \right) + 16e^2 \quad (2.27)$$

El cambio de variables correspondiente para este caso es $Y = (\beta / \tan(\theta))^2$ y $X = (\beta / \tan(\theta) \sin(\theta))$.

Se ha estudiado la correspondencia entre el tamaño de cristalita predecidos por estos dos métodos con los valores medidos mediante observaciones en TEM de muestras de polvos de Al molidos criogénicamente [19]. Dichos polvos resultaron tener tamaños de cristalita nanométricos, y se encontró que el método que tenía mejor correspondencia con las observaciones por TEM era el método de Klug y Alexander.

2.7.2. Microscopia Electrónica

La microscopia electrónica fue desarrollada debido a las limitaciones que tienen los microscopio ópticos, los cuales tienen una resolución máxima de 0.2 micrómetros. Para observar la microestructura y

defectos cristalinos, los cuales sirven para poder explicar las propiedades del material, se necesitan mayores resoluciones por lo que el uso de los microscopio electrónicos son de vital importancia para poder caracterizar estos nuevos materiales.

Los pasos involucrados en la microscopia electrónica son:

- Un flujo de electrones es formado por una fuente de electrones y acelerado hacia a la muestra usando un potencial positivo
- El flujo es confinado y enfocado usando aperturas metálicas y lentes magnéticas. Esto es para lograr un rayo de electrones monocromático delgado y enfocado.
- El rayo es enfocado en la muestra usando lentes magnéticas
- Ocurre interacción entre la muestra afectando el rayo de electrones

Estas interacciones y los efectos producidos por esta son detectados y transformados a una imagen. Los pasos descritos ocurren en todos los tipos de microscopios electrónicos. En este trabajo se harán análisis con dos tipos distintos microscopios.

- Microscopio electrónico de transmisión (MET)

La microscopía electrónica de transmisión (MET), fue el primer tipo de microscopía electrónica en ser desarrollado. Este microscopio esta modelado de forma muy parecida al microscopio óptico y utiliza un rayo de electrones en vez de luz para ver la muestra y obtener información de su estructura y composición. Dependiendo de la configuración de los lentes en el microscopio se pueden obtener dos tipos de imágenes:

- Imagen de alta resolución: El rayo producido por la fuente de electrones es colimado por un sistema de lentes condensadoras y dispersado por la muestra a examinar. Una imagen es formada en el plano de los lentes objetivos. La apertura permite seleccionar un área de la imagen el cual es aumentado por los lentes intermedios. Los lentes intermedios son enfocados en el plano de la imagen de los lentes objetivos y una imagen intermedia es formada en el plano de la imagen de los lentes intermedios. Esta imagen es el objetivo para los lentes proyectores los cuales forman una imagen final en la pantalla fluorescente.

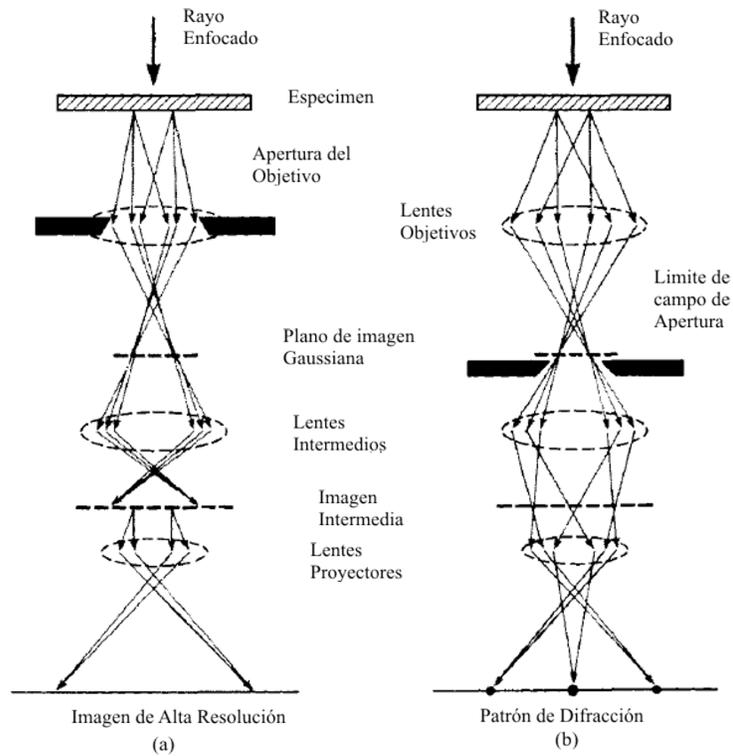


Figura 2.13: (a) Configuración de Alta resolución (b) Configuración Difracción.

- Difracción: En el modo de difracción, las lentes intermedias son debilitadas, de modo que la distancia focal es agrandada, de tal manera que plano focal trasero de los lentes objetivos coincide el plano objetivo de los lentes proyectores. Una representación magnificada del patrón de difracción es producida en la pantalla fluorescente.
- Microscopio electrónico de transmisión (SEM): El microscopio electrónico de barrido es uno de los instrumentos de rayo de electrones mas usados. Esto es debido a los varios modos de imágenes posibles, su excelente resolución espacial. En un extremo de su rango de operaciones, las imágenes producidas pueden ser comparadas rápidamente a imágenes obtenidas por microscopios ópticos, mientras que al otro extremo se pueden obtener resoluciones de 0,5 nm. Otra ventaja es que el tamaño de las muestras pueden ser relativamente grandes y de preparación más simple en comparación con las del microscopio electrónico de transmisión.

2.7.3. Dureza

La dureza es una medida de la deformación plástica localizada. Esta consiste en un pequeño indentador el cual es forzado en la superficie del material a ser ensayado, bajo condiciones controladas de carga. La profundidad o tamaño de la indentación resultante son medidos, éstos son relacionando a un dureza, entre más blando el material, más grande y profunda es la indentación, y más bajo es el numero de dureza. Las medidas de dureza son solo relativas y no absolutas.

Microdureza Vickers

Para obtener la dureza de áreas pequeñas de las muestras, como es el caso de los polvos, se utiliza la medición de microdureza Vickers. En este ensayo un pequeño indentador de forma piramidal es forzado en la superficie de la muestra. Las cargas aplicadas son mucho menores que para las mediciones Rockwell y Briell y van desde 1 a 100 g. El resultado de la impresión del indentador es medido en un microscopio y luego es convertido a un número de dureza.

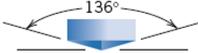
<i>Ensayo</i>	<i>Indentador</i>	<i>Vista Lateral</i>	<i>Vista Superior</i>	<i>Carga</i>	<i>Número de dureza</i>
Microdureza Vickers	Diamante piramidal			P	$HV = 1.854P/d_1^2$

Figura 2.14: Microdureza Vickers.

2.7.4. Experiencias Anteriores

La obtención de volúmenes específicos de dispersoides apunta a las experiencias anteriores [2],[6],[7],[8], las cuales se han obtenido aleaciones entre 2.5 %vol y 5 %vol de dispersoide cerámico. Para este caso se obtendrán porcentajes iguales de volumen y luego comparar con estas experiencias, y explicar posibles diferencias de cantidades necesarias para tener los dispersoides necesarios. Todas estas aleaciones se obtendrán mediante moliendas reactivas.

Existen estudios de la variación de la microdureza de aleaciones de cobre endurecidas por dispersión en función de la temperatura de recocido [2]. Las aleaciones obtenidas por molienda reactiva presentan tres tipos de reforzamiento: por la dispersión de carburos de titanio (interfase semicoherente), por la dispersión de óxido de aluminio (interfase semicoherente) y la mezcla de ambos dispersoides. Los resultados de la microdureza Vickers para diferentes temperaturas de recocido 2.15 muestran como las aleaciones endurecidas con TiC y Al_2O_3 resisten mejor al ablandamiento que el cobre puro y que las aleaciones que tienen sólo un tipo de dispersoide.

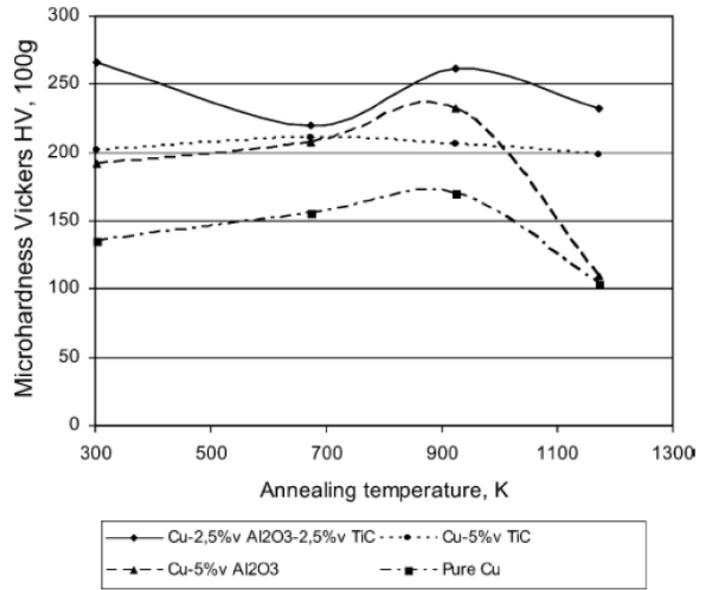


Figura 2.15: Ensayos de microdureza para distintas aleaciones de cobre.[17]

Capítulo 3

Metodología

La metodología específica a seguir será la siguiente:

3.1. Molienda de Polvos

Se procederá a realizar una molienda reactiva de 30 h. en el molino atritor con los polvos de cobre y demás elementos aleantes y una relación de bolas de 20:1. Los polvos de cobre, vanadio y aluminio se obtendrán de la cámara de guantes donde se preservan en una atmósfera inerte para evitar su oxidación. Para la formación de carburo vanadio (*VC*) se realizará la molienda con hexano o tolueno, variando la cantidad de carbono presente en estos líquidos. Para formar alúmina (Al_2O_3) se utilizará hexano como líquido de molienda. Luego, para la formación de la aleación ternaria se realizará una molienda primero y otra después.

La aleación será finalmente consolidada a través de una extrusión, la cual es realizada a 1023 K.

Luego, se realizarán ensayos de creep y compresión en caliente. Las temperaturas variarán y las cargas variarán registrando las diferentes curvas de creep.

En este capítulo se describe la metodología usada en cada una de las etapas del trabajo, en particular, durante la molienda, consolidación, extrusión y la caracterización de materiales.

La fabricación de las aleaciones se realizó en un molino atritor. Se produjeron 2 muestras de polvos, que involucran los siguientes parámetros:

- Razón de pesos bolas/polvos = 20:1
- Bolas de acero al carbono
- Velocidad de molienda = 500 rpm.
- Razón de Extrusión = 10:1.
- Temperatura de Extrusión = 1123 K.
- Atmósfera de Molienda = Nitrogeno - Aire.
- Composición de las Aleaciones:
 - Cu-5 %vol *VC*
 - Cu-2,5 %vol Al_2O_3 -2,5 % *VC*

- Tiempo de molienda = 30h.
- Líquido de Molienda:
 - Tolueno: Cu-5 %vol VC
 - La molienda de la aleación: Cu-2,5 %vol Al_2O_3 -2,5 % VC se realiza en dos etapas:
 - 1 hora de molienda en Metanol. En esta etapa se muelen los polvos de Cu y Al, no se utiliza atmosfera de nitrógeno, esto es para aumentar el contenido de oxígeno y formar alúmina.
 - 29 horas de molienda en Hexano. Se añaden a los polvos molidos en la etapa anterior polvos de Vanadio, se realizada la molienda con atmosfera de nitrógeno.

Luego de obtenidas las moliendas, se procede a caracterizar los polvos obtenidos. Para esto se realizan los siguiente análisis.

- Análisis de difracción de rayos-X: se realizará para analizar la evolución de la microestructura de la molienda, determinando el tamaño del cristal y presencia de fases.
- Análisis Químico. Para detectar los elementos: C, O, V, Al presentes en los polvos.
- Análisis de microscopía electrónica TEM: Análisis del tamaño del cristal y dispersoides, distribución de las fases y dislocaciones.
- Análisis de microscopía electrónica SEM: Análisis de estructuras morfológicas.
- Ensayos de microdureza: Las probetas se someten a una medición de microdureza Vickers. La carga que se aplica es de 100[g] y actúa durante 10[s].

Los polvos obtenidos se compactaron uniaxialmente y luego se extruyeron usando los siguientes parámetros:

- Razón de extrusión: 10 : 1.
- Temperatura y tiempo de calentamiento para extrusión:
 - Cápsula: 1023K por 20 minutos.
 - Matriz: 923K por 60 minutos.
 - Guía y punzón: 423K por 60 minutos.

3.2. Material extruido

Luego de obtenida la extrusión, se procede a caracterizar la aleación extruida con los siguientes análisis:

- Análisis de microscopía electrónica TEM: Análisis del tamaño del cristal y dispersoides, distribución de las fases y dislocaciones.

- Ensayos de microdureza: Las probetas se someten a una medición de microdureza Vickers. Ésta se hará con probetas con tratamientos térmicos (1 hora de recocido a temperaturas 400-900°C, enfriamiento al aire). Con esto se evaluará su comportamiento a altas temperaturas. La carga que se aplica es de 100[g] y actúa durante 10[s].

Del material extruido se preparan probetas para someterles a ensayos de compresión en caliente y de fluencia lenta (creep). Estos ensayos se realizarán bajo los siguientes parámetros.

3.2.1. Parámetros de compresión

- - ($\dot{\epsilon} = 6 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$) = Velocidad lenta de deformación = VL
 - ($\dot{\epsilon} = 2 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$) = Velocidad rápida de deformación = VR
- Temperaturas de ensayo: $T = 293\text{K}, 673\text{K}$ y 773K

3.2.2. Parámetros de creep

Los ensayos de creep se realizarán con los siguientes parámetros.

Tabla 3.1: Ensayo de creep aleación CuV.

Temperatura	673 K	773 K
Carga 1 [MPa]	40	40
Carga 2 [MPa]	60	60
Carga 3 [MPa]	75	75

Tabla 3.2: Ensayo de creep aleación CuVAL.

Temperatura	673 K	773 K
Carga 1 [MPa]	60	60
Carga 2 [MPa]	80	80
Carga 3 [MPa]	100	100
Carga 4 [MPa]	107	107

Capítulo 4

Procedimiento Experimental

4.1. Procedimiento experimental

4.1.1. Materiales

A continuación se describen los materiales usados para la fabricación de las aleaciones.

Polvos de Cobre

Polvos de morfología dendrítica producidos por la empresa Ecka Granules. Las características entregadas por el fabricante son:

- Granulometría se muestra en la tabla 4.1.

Tabla 4.1: Distribución de tamaño del polvo de cobre.

Malla	Porcentaje
> 80 μm	0,0 %
> 63 μm	0,8 %
> 40 μm	14,0 %
< 40 μm	85,2 %

- Contenido de oxígeno: 0,07 %
- Densidad aparente: 1,86 g/ml

Polvos de Vanadio

Los polvos fueron producidos por la empresa Alfa Aesar. Las características entregadas por el fabricante son:

- Granulometría: bajo malla 325 ($< 45 \mu\text{m}$)
- Contenido de Vanadio: 99,5 %

Polvos de Aluminio

Los polvos fueron producidos por la empresa Alfa Aesar. Las características entregadas por el fabricante son:

- Granulometría: bajo malla 325 ($< 45 \mu\text{m}$)
- Contenido de titanio: 99,5 %

4.1.2. Equipos

Para la molienda y extrusión de las aleaciones se utilizó los siguientes equipos:

- Molino Atritor basado en el modelo Szegvari Attritor Grinding Mill.
- Horno Nabertherm modelo N21/H.
- Horno tubular Adamel T2HT de resistencia eléctrica.
- Horno eléctrico Brasimet Platinum.
- Variac Manutanga modelo MFG
- Prensa hidráulica Buehler de 5 Ton de capacidad.
- Prensa hidráulica de 3400 psi de capacidad.
- Microdurómetro Leitz Weitzler.
- Máquina de tracción modificada Instron modelo TTDM.

4.1.3. Preparación de la mezcla de polvos

Para determinar la masa correcta de polvos se usaron las siguientes ecuaciones:

$$X_{Cu} = \frac{(\rho \cdot \alpha)_{Cu}}{(\rho \cdot \alpha)_{Total}} \quad (4.1)$$

$$X_C = \frac{(\rho \cdot \alpha)_{VC}}{(\rho \cdot \alpha)_{Total}} \frac{1}{a+1} \quad (4.2)$$

$$X_V = \frac{(\rho \cdot \alpha)_{VC} \cdot a}{(\rho \cdot \alpha)_{Total} \cdot a + 1} \quad (4.3)$$

$$a = \frac{PA_V}{PA_C} \quad (4.4)$$

$$(\rho \cdot \alpha)_{Total} = \rho_{Cu} \cdot \alpha_{Cu} + \rho_{VC} \cdot \alpha_{VC} \quad (4.5)$$

$$M_i = X_i \cdot M_{Total} \quad (4.6)$$

Donde:

- X_i es la fracción en peso del elemento i.
- ρ_i es la densidad del elemento i en g/ml.
- α_i es la fracción volumétrica del elemento i.
- PA_i es el peso atómico del elemento i en g/mol.
- M_{Total} es la masa total de la mezcla en g.
- M_i es la masa del elemento i en g.

Las ecuaciones para el cálculo del porcentaje en peso de la aleación Cu-5%vol VC son análogas a las usadas para la aleación Cu-2,5%vol Al_2O_3 -2,5% VC.

Los polvos se pesaron en una balanza digital Ohaus modelo S200, dentro de una cámara de guantes en atmósfera de argón para evitar la oxidación. Luego se introdujeron en un frasco de doble tapa y se homogenizaron montándolo en un torno en ángulo de 45°, girando a 50 rpm por una hora.

4.1.4. Molienda de aleación Cu-5%vol VC

Se realizó en un molino tipo Atritor. Antes del llenado del molino con los polvos, se realiza la limpieza del contenedor y las bolas de molienda. Para esto se llena el contenedor con metanol y se hace funcionar el molino por una hora a una velocidad constante de 500rpm. El proceso de limpieza se repite hasta que el contenedor quede visiblemente limpio.

Para aumentar el ingreso de los elementos aleantes en la aleación, se tomaron en cuenta los porcentajes obtenidos de dispersoides teóricos logrados por el trabajo de R. Estay[17]. Se aumento proporcionalmente la cantidad de polvo, tomando en cuenta cuanto porcentaje no ingresó en las moliendas de R. Estay[17]. En la tabla 4.2 están detallados la cantidad de polvos teóricos y los corregidos.

Tabla 4.2: Polvos molienda CuV 30h.

Aleación	Cantidad Teórica [g]	Cantidad Corregida [g]
Cu	145,9	144,8
V	4	5

Después de limpiar todo, se llena con la mitad de las bolas el vaso del atritor, se agrega el tolueno y luego los polvos previamente homogeneizados. A continuación se introducen el resto de las bolas y se termina de llenar con tolueno. Se regula el caudal del gas inerte (N_2) dentro del contenedor, para que se produzca una sobrepresión y no ingrese aire que pueda contaminar los polvos. Finalmente se aprietan los pernos cuidando que el contenedor quede bien sellado y se acciona el sistema de refrigeración. Cuando finaliza la molienda se vacía el contenido sobre un colador puesto sobre un contenedor apropiado para separar las bolas de los polvos, que luego se secan evaporando el tolueno mediante una luz halógena para luego dejarlos en un horno a 40° C.

4.1.5. Molienda de aleación Cu-2,5 % vol Al_2O_3 -2,5 % VC

Para el cálculo de la cantidad de polvos se siguió el mismo procedimiento que en la molienda de CuV, ya descrito. En la tabla 4.3 están las cantidades de polvos teóricas y las corregidas.

Tabla 4.3: Polvos molienda CuVAI 30h.

Aleación	Cantidad Teórica [g]	Cantidad Corregida [g]
Cu	145,9	144,8
Al	0,9	1,11
V	2	2,5

Esta molienda se realiza en dos etapas; la primera, que consiste en moler durante 1 hora en el molino Atritor los polvos de Cu y Al con Metanol, que previamente fueron homogeneizados.

Estos polvos son secados y luego se homogeneizan junto con los polvos de V para pasar a la segunda etapa, que consiste en moler la mezcla durante el tiempo preestablecido usando Hexano bajo una atmosfera de Nitrógeno. Finalmente estos polvos son secados usando el procedimiento descrito en la molienda anterior.

4.1.6. Compactación y encapsulamiento de polvos

La compactación es un paso determinante, ya que de su correcta ejecución depende la densidad obtenida por la extrusión. Para compactar los polvos se siguió el siguiente procedimiento:

1. Se fabricó una cápsula a partir de cañería de cobre de 19,05 mm de diámetro interior y 35 mm de altura. A ella se le soldó una tapa inferior de cobre circular de 1,5 mm de espesor con soldadura TIG. De este modo, la cápsula adquirió la forma de un vaso. Se fabricó una tapa superior con un placa circular de cobre de 1,5 mm de espesor, la cual se perforó en el centro para soldar un vástago de cobre recocido de 6,4 mm de diámetro exterior y 100 mm de largo. La tapa superior se soldó después de la compactación.
2. Para limpiar la cápsula se sumergió en ácido clorhídrico diluido al 30% por 15 minutos. Posteriormente se retiró, se lavó con agua por 5 minutos y luego se seco.
3. Se determinó la cantidad óptima de polvos, en base a pruebas preliminares. Se pesaron los polvos en una balanza digital Sartorius BL310 y se introdujeron dentro de la cápsula, agitándolos para mejorar la densificación.
4. Se colocó el punzón dentro de la matriz y se montó todo el conjunto en una prensa hidráulica Buehler de 5 Ton de capacidad. Se accionó la prensa hasta alcanzar una presión máxima de 6000 psi. Debido a

la alta presión la cápsula se expandió dentro de la matriz, quedando atascada. Para sacarla se ubicó la matriz sobre una sufridera y se montó nuevamente en la prensa. Los polvos compactados quedaron a 1 mm del borde superior de la cápsula, para facilitar la soldadura de la tapa superior.

5. Se soldó la tapa superior con el vástago.
6. Los gases atrapados al interior de la cápsula se extrajeron usando una bomba de vacío Edwards RV3 conectada al vástago. La cápsula se ubicó sobre una placa calefactora Nuova Thermolyne a 80°C y se aplicó vacío durante una hora o hasta alcanzar una presión inferior a 2 Pa. Luego se estranguló el vástago para mantener el vacío al interior de la cápsula.

4.1.7. Extrusión

El proceso de extrusión se realizó usando un nuevo diseño ideado por la empresa 3CIngenieros. La extrusión es básicamente la misma, la diferencia consiste en las piezas, las cuales poseen un mecanismo para remover el punzón cuando se atasca en la matriz. Este hecho implicaba horas de esfuerzo para removerlo, además se dañaban la matriz y la cabeza del punzón. Las piezas usadas en la extrusión se detallan a continuación:

- Matriz, punzón y guía, fabricados de acero SAE H13. El punzón fue templado en aceite a 1050°C y revenido a 600°C durante una hora.
- Sufridera de acero SAE 1045.
- Conjunto botador fabricado de acero SAE 4340 bonificado.
- Guía de extrusión fabricada de acero SAE 1045.

El procedimiento seguido fue el siguiente:

1. Primero se fijaron las condiciones de operación:
 - a) La cápsula se bañó en grafito y se colocó en un horno tubular Adamel de resistencia eléctrica a 1023K por 20 minutos.
 - b) La matriz se lubricó con grafito y se colocó en un horno 923 K por una hora como mínimo.
 - c) El punzón y la guía se bañaron en grafito y se calentaron en un horno a 423K por una hora como mínimo.
 - d) La presión máxima de la prensa se fijó en 1500 psi y la velocidad del pistón en 5 mm/s.
2. Para dar inicio a la extrusión se sacaron todas las piezas de los hornos y se realizó el montaje lo más rápido posible para evitar el enfriamiento. Dentro de la matriz se vertió una cucharada de grafito y se colocó la cápsula dentro, luego se posicionó la guía y el punzón sobre la matriz y se ubicó todo el conjunto en la prensa hidráulica sobre la guía de extrusión.
3. Se accionó la prensa, deteniéndola cuando el borde inferior de la cabeza del punzón tocó la guía.
4. Se llevó el conjunto atascado (matriz, guía y punzón) con la barra extruída colgando a una prensa de tornillo, donde se cortó la barra de material con una sierra.

5. El conjunto atascado se posicionó nuevamente en la prensa sobre la sufridera y se instaló el conjunto botador, previamente lubricado con grafito. Se accionó la prensa hasta que el conjunto botador separó el punzón de la matriz.
6. Finalmente se retiró el remanente de material que quedó dentro de la matriz.

4.2. Caracterización de las aleaciones

4.2.1. Difracción de rayos X

Los estudios de rayos X se realizaron en el departamento de Física de la Universidad de Chile, usando un equipo Siemens D5000 de geometría Bragg-Vrentano, el cual posee un detector puntual. El haz generado a partir del ánodo de cobre tiene una longitud de onda de $1,5405 \text{ \AA}$, producido por un voltaje de 40 kV e intensidad de 30 mA. Los parámetros usados en el ensayo se resumen en la tabla 4.4.

Tabla 4.4: Parámetros del análisis de rayos X.

Temperatura [°C]	Ángulo inicial [°]	Ángulo final [°]	Paso [°]	Tiempo de paso [s]
25	40	100	0,02	2

4.2.2. Microscopía electrónica de transmisión (MET)

Los equipos usados pertenecen a la red nacional de programas de doctorado en ciencias de los materiales de la universidad de Chile, de Santiago y Católica de Chile. El laboratorio cuenta con un microscopio electrónico de transmisión de alta resolución (MET) marca Fei modelo Tecnai G2 F20 S-Twin capaz de producir un haz de electrones de 2 μm de diámetro y un voltaje entre 80 y 200 kV. El microscopio cuenta con una cámara digital CCD marca Gatan modelo 794, un módulo de barrido STEM y un sistema de espectroscopía y microanálisis de rayos X marca Edax. La resolución de punto que se puede alcanzar es de 2,4 \AA , un límite de información de 1 \AA^{-1} y una resolución de 2 \AA en modo STEM.

Debido a que el microscopio es extremadamente complejo y delicado, sólo se prepararon las muestras, mientras que la manipulación y análisis los realizó el profesor Alejandro Zúñiga.

Las muestras que se analizaron con MET fueron:

- Cu-5 %vol VC: polvos de molienda 30 horas.
- Cu-2,5 %vol Al_2O_3 -2,5 % VC: polvos de molienda de 30 horas.

El procedimiento usado en la elaboración de las muestras fue el siguiente:

1. Se mezclaron 10 gotas de resina Gatan G-1 con una gota de endurecedor Gatan G-1 en un pocillo de teflón. Después de revolver la mezcla hasta quedar homogénea, se agregaron los polvos correspondientes (2 g aproximadamente).
2. El tubo de bronce se montó en un portamuestras de teflón, de modo que quedara en posición vertical, y se introdujo la mezcla resina con polvos.

3. Se colocó el portamuestras con el tubo sobre una placa calefactora marca Ikamag RCT a 100°C hasta que la resina solidificó, después de 10 minutos.
4. El tubo con resina se cortó en láminas usando un disco de corte de diamante Buehler serie L5 HC Diamond o un disco de alúmina marca Struers 357CA. Se seleccionó una lámina con suficiente cantidad de polvo y se pulió con lija 1200 hasta alcanzar un espesor inferior a 150 μm .
5. Para darle la concavidad a la muestra, y a la vez reducir el espesor hasta 30 μm , se montó en el Dimpling Grinder marca Fishione Instruments modelo 200. Este equipo consiste en una rueda, la cual gira según el eje horizontal, desgastando la muestra, la que a su vez rota según el eje vertical. El medio de abrasión usado fue pasta de diamante Buehler Metadi de 9 μm hasta alcanzar un espesor de 40 μm , y pasta de 3 μm hasta lograr el espesor final. La muestra se limpió cada media hora para aplicar una nueva dosis de pasta de diamante, y además se debió lubricar constantemente con agua destilada. La carga usada durante todo el proceso fue de 25 g.
6. Para finalizar, la muestra se introdujo dentro del equipo Ion Milling marca Fishione Instruments modelo 1010, que produce un haz de iones de argón capaz de reducir el espesor de la muestra a una tasa de 3 $\mu\text{m/hr}$. El sistema se configuró usando un voltaje de 3,5 kV, intensidad 3 mA y ángulo de impacto de 12°. Cuando se formó un orificio en la muestra se dió por terminado el proceso.

4.2.3. Composición química

Se realizaron tres tipos de análisis químicos dependiendo del elemento que se deseaba examinar.

Análisis de C

Para determinar el contenido de C se utilizó un equipo LECO CS-600 perteneciente a la empresa Molymet. El proceso consistió en una combustión a elevada temperatura, generada por un horno de inducción, en una cámara altamente oxigenada (su pureza debe ser superior a 99,5%). Durante la combustión se generó CO_2 que se filtró para eliminar los interferentes (vapor de agua y ceniza), y luego los gases pasaron por la celda de detección por absorción infraroja (IR).

Análisis de O

Para medir el contenido de O en las muestras se usó un equipo LECO TCH-600, también de la empresa Molymet. En el proceso se empleó el principio de fusión de gas inerte, en que se fundió la muestra sobre un crisol de grafito de alta pureza bajo una corriente de helio. De esta manera se liberó O que reaccionó con el C del crisol para formar CO y CO_2 . El contenido de O se midió por absorción IR al pasar los gases por detectores de CO y CO_2 , posteriormente los gases pasaron por un módulo de cobre calentado capaz de convertir el CO en CO_2 y se reingresaron al módulo IR para detectar el CO_2 restante.

Análisis de Fe, V y Al

Para cuantificar el contenido de V, Al y Fe de las muestras se empleó un equipo Perkin Elmer P-400 Secuencial perteneciente al departamento de Geología de la Universidad de Chile. La técnica usada se denomina espectroscopía de emisión atómica por plasma acoplado inductivamente (ICP-AES) y permite determinar la concentración de los elementos presentes.

La preparación de la muestra consistió en diluir la mezcla de polvos metálicos en una solución de agua, ácido nítrico (1 %) y ácido clorhídrico (3 %). Después se agregó 1 g de fundente (tetraborato de litio $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ y carbonato de sodio Na_2CO_3 en proporción 1 : 2) en un crisol de platino, se fundió, y para finalizar, se incorporaron 20 ml de agua y 3 ml de ácido nítrico.

La muestra diluida se ingresó al equipo, capaz de fundirla mediante una antorcha de plasma. Esto elevó a un estado excitado los átomos de las partículas microscópicas en la muestra, y a medida que los átomos excitados retornaron a su estado natural, la energía absorbida se liberó como radiación. Un procesador comparó la longitud de onda con una base de datos para determinar los elementos presentes, y la intensidad para calcular la concentración cuantitativamente.

4.2.4. Densidad del material extruído

El análisis de densidad es necesario para llevar un control de la porosidad del material consolidado, y por lo tanto de sus propiedades mecánicas. La barra extruída se refrentó con un torno y se cortó con sierra para obtener probetas de 6,5 mm de diámetro y 10 mm de alto.

Para determinar la masa de las muestras se usó una balanza digital Sartorius BL310 y para calcular las dimensiones se ocupó un micrómetro. Las densidades obtenidas se compararon con las densidades teóricas de cada aleación, según la ecuación 4.7:

$$\rho_{teorica} = \sum_i \alpha_i \rho_i \quad (4.7)$$

Donde α_i es la fracción en volumen del compuesto o elemento i y ρ_i es su densidad teórica.

Las densidades teóricas usadas se muestran en la tabla 4.5.

Tabla 4.5: Densidades teóricas de elemento o compuestos involucrados.

Elemento	Densidad teórica [g/ml]
Cu	8,96
V	5,77
Al_2O_3	3,9

El número de probetas para estimar la densidad relativa será de 3 para cada una de las aleaciones, lo que disminuyó el error asociado a la dispersión de los datos.

4.2.5. Resistencia al ablandamiento

Antes de realizar los ensayos de resistencia al ablandamiento es necesario seleccionar probetas de dureza similar para que los resultados sean comparables. Por ello, todas las probetas se pulieron con lija al agua y posteriormente con solución de alúmina de 0,3 μm sobre un paño de pulido. La dureza se midió a temperatura ambiente (20°C) con un microdurómetro Leitz Weitzlar con una carga de 100 g. Se realizan cinco indentaciones para cada probeta, con lo que se obtuvo el promedio de dureza y el error asociado, según la ecuación 4.8:

$$Error = \frac{2\sigma}{\sqrt{n}} \quad (4.8)$$

Donde σ es la desviación estándar y n es el número total de medidas.

Posteriormente se realizan los recocidos en un horno tubular Lindberg Heviduty modelo 50344 perteneciente al departamento de Física de la Universidad de Chile. Los recocidos duran una hora dejando enfriar las probetas dentro del horno, y se realizaron a temperaturas de 400, 500, 600, 700, 800 y 900°C. Después, las probetas recocidas se pulieron nuevamente y se volvió a medir su microdureza para determinar cómo había sido afectada por el tratamiento térmico.

4.2.6. Ensayos de compresión en caliente

Los ensayos de compresión en caliente se ejecutaron en un equipo Instron modelo TTDM modificado perteneciente al departamento de Ingeniería Mecánica de la Universidad de Chile. Las modificaciones del equipo consisten en la incorporación de un horno tubular de resistencia eléctrica acoplado al punzón inferior y todos los componentes de control y refrigeración asociados. En la figura 4.1 se observa el montaje del equipo.



Figura 4.1: Máquina Instron TTDM modificada.

El objetivo de la compresión en caliente es determinar el rango de esfuerzos a los cuales realizar los ensayos de creep y tener una estimación del comportamiento del material ante los fenómenos de creep.

4.2.7. Ensayos de creep

Los ensayos de creep se realizarán en la máquina Instron TTDM modificada, al igual que la compresión en caliente. La diferencia en el montaje del equipo radica en que durante el creep se debe controlar la carga instantáneamente leyendo la respuesta del ensayo. Esto se logró mediante un motor Maxon de corriente continua cuya velocidad estaba controlada por modulación por pulsos. Mediante un programa computacional se capturan los datos, con los cuales se puede calcular la deformación real ϵ_{real} y la carga real σ_{real} . Con estos valores se determina el voltaje que se debe suministrar al motor para mover los cabezales.

Se realizaron dos tipos de ensayos de Creep:

- Creep: Éste es el ensayo normal de creep, donde se utilizó para cada esfuerzo a medir, una probeta de 6 mm ϕ diámetro y de 10 mm de largo.
- Creep Escalón: En este ensayo, a la misma probeta se le aplican los esfuerzos a medir, en forma creciente e ininterrumpidamente. La probeta es de igual características que para el ensayo de creep.

Capítulo 5

Resultados

En el siguiente capítulo se presentan los resultados de las distintas técnicas empleadas en la caracterización de las aleaciones, $Cu - V - c$ y $Cu - V - Al - C$. Se muestran los resultados de las dos etapas de fabricación de la aleación: caracterización de los polvos después de la molienda y caracterización del material ya extruido.

5.1. Caracterización de los polvos

5.1.1. Composición química

Los resultados de la composición química se muestran en las tablas 5.1 y 5.2. La composición nominal corresponde a la cantidad en porcentaje peso del elemento necesario para lograr una composición de $Cu-5\%vol VC$ y $Cu-2,5\%vol Al_2O_3-2,5\% VC$.

Tabla 5.1: Composición Química de los elementos aleantes-CuV 30 h.

Composición Química		
Aleacion CuV 30 h	Presente trabajo	Nominal
V%	2,650	2,660
C%	0,543	0,628
O%	0,304	-
N%	0,012	-

Tabla 5.2: Composición Química de los elementos aleantes-CuVAI 30 h.

Composición Química		
Aleacion CuVAI 30 h	Presente trabajo	Nominal
V%	1,310	1,300
Al%	0,460	0,600
C%	0,800	0,316
O%	1,110	0,527
N%	0,020	-

5.1.2. Difraccion de rayos X

Se muestran los resultados de los análisis de los patrones de difracción de rayos X, realizados a los polvos tras molienda de 30 h. También se muestran los difractogramas de moliendas de Cu puro: 10, 20, 30 h en los dos medios de molienda: Tolueno y Hexano.

5.1.3. Difractogramas

Los difractogramas se muestran en las figuras: 5.1, 5.2.

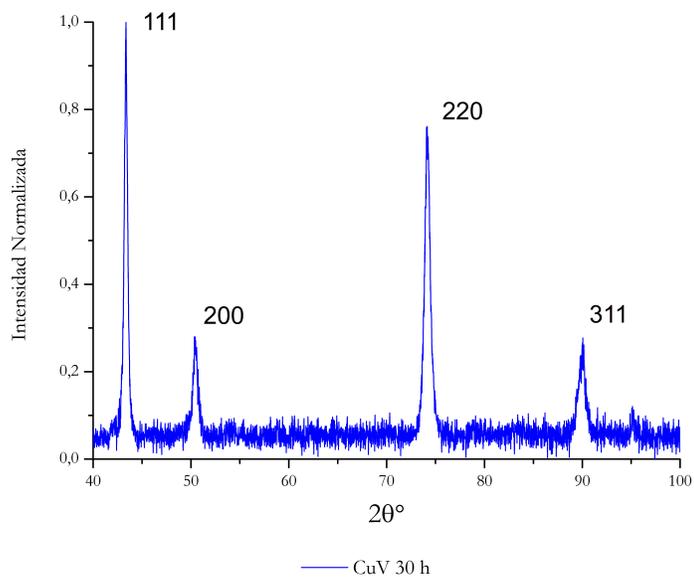


Figura 5.1: Difractograma Cu-V, molienda 30 [h].

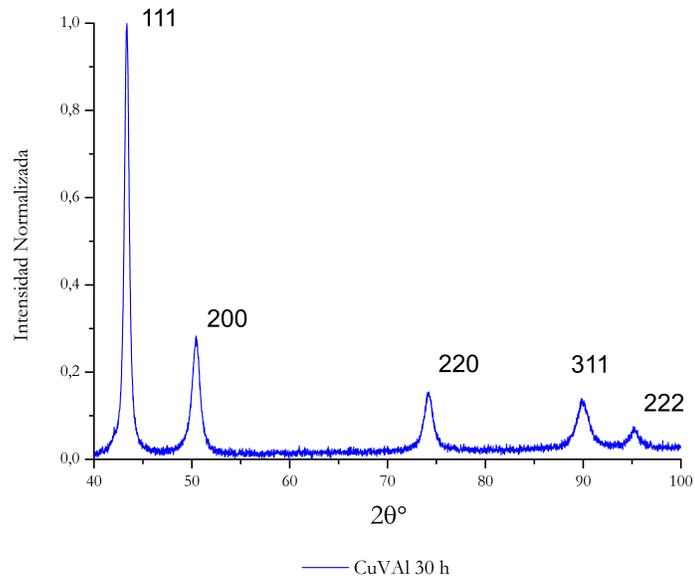


Figura 5.2: Difractograma Cu-V-Al. molienda 30 [h].

Los difractogramas sólo muestran distintos planos del cobre y no muestra la presencia de otros componentes. Esto puede ser debido a que el equipo que realiza el análisis detecta compuestos que estén presentes sobre un 3 % en peso en la muestra o que los elementos aleantes estén en solución sólida en el cobre.

Se observa que el difractograma de Cu-V, muestra mucho más ruido que la muestra de Cu-V-Al, esto puede ser debido a las distintas morfologías de los polvos resultantes en cada muestra. En el caso de la muestra de Cu-V los polvos resultantes de la molienda tienen forma de hojuelas, en cambio el polvo de la muestra Cu-V-Al la morfología es mucho más fina y sin forma de hojuelas.

Para el caso de Cu puro, se obtuvieron los siguientes difractogramas, figuras 5.3, 5.4:

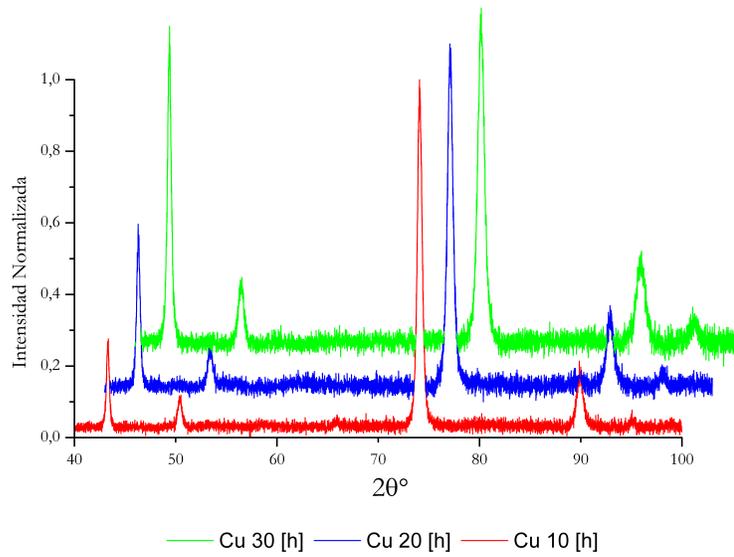


Figura 5.3: Difractograma Cu, moliendas 10-20-30 [h], utilizando tolueno como medio de molienda.

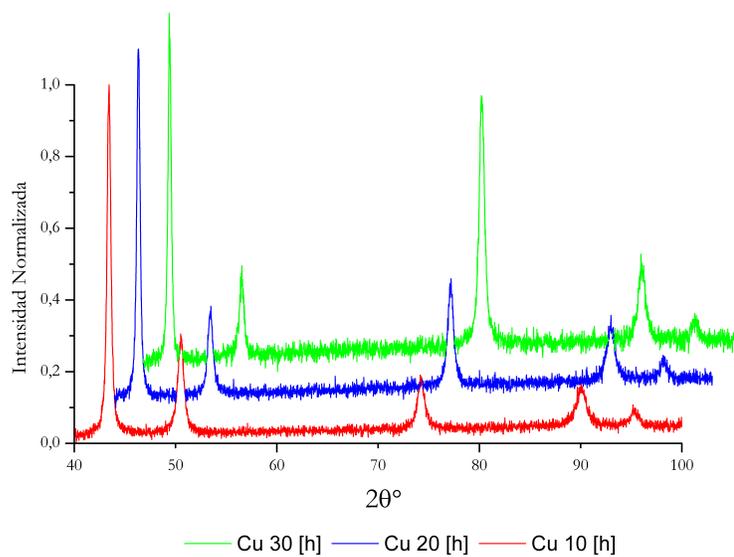


Figura 5.4: Difractograma Cu, moliendas 10-20-30 [h], utilizando hexano como medio de molienda.

El objetivo de realizar estas difracciones a moliendas de cobre puro, es estudiar como afectan los elementos aleantes (Vanadio y Aluminio) y los líquidos de molienda (Tolueno para la aleación CuV, Hexano para la aleación CuVAI) la texturización de los planos del cobre durante las moliendas.

5.1.4. Microdureza de Polvos

Se realizó mediciones de microdurezas, con los siguientes resultados:

Tabla 5.3: Microdureza.

Microdureza Vickers HV		
	Medición	Error
Cu-V	168	21
Cu-V-Al	156	23

Se realizaron 10 medidas de durezas a los polvos, obteniendo la aleación binaria una mejor dureza que la ternaria.

5.2. Material extruido

Se presentan los resultados para las dos aleaciones extruidas de polvos de 30 [h] de molienda de CuV y CuVAl.

5.2.1. Microdureza

Se realizaron mediciones de microdureza Vickers a probetas de las aleaciones extruidas y a probetas de las aleaciones con recocidos de una hora, con enfriamiento al aire, a temperaturas de 673-1173 K (400-900°C).

CuV

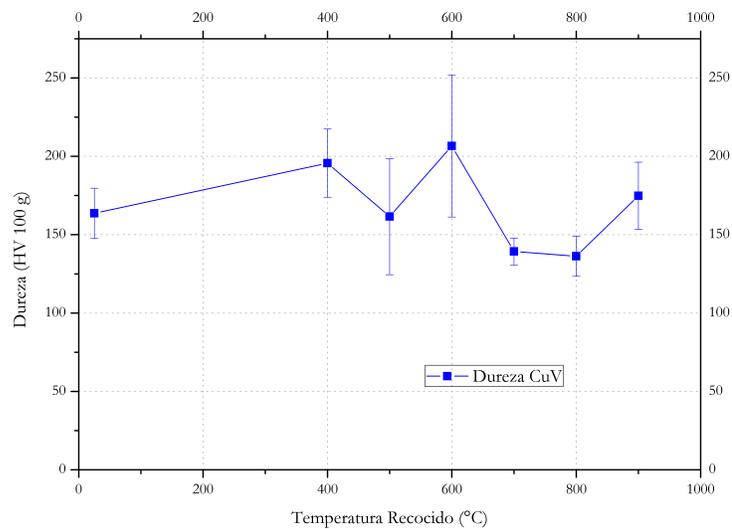


Figura 5.5: Microdureza Vicker de la aleación CuV con recocidos a temperaturas de 673-1173 K (400-900°C).

CuVAl

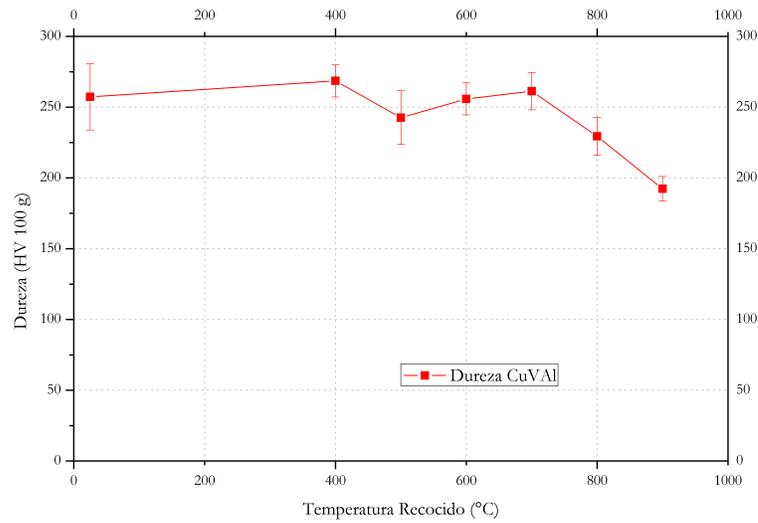


Figura 5.6: Microdureza Vicker de la aleación CuVAl con recocidos a temperaturas de 673-1173 K (400-900°C).

5.2.2. Ensayos de Compresión

Los ensayos de compresión se realizaron a 4 temperaturas: 293, 673, 773 y 973 K (20, 400, 500 y 700°C) y a dos velocidades: velocidad lenta ($\dot{\epsilon} = 6 \times 10^{-5}$) y velocidad rápida ($\dot{\epsilon} = 2 \times 10^{-4}$).

CuV

En la fig. 5.7 se muestra los resultados para los ensayos de compresión a velocidad rápida.

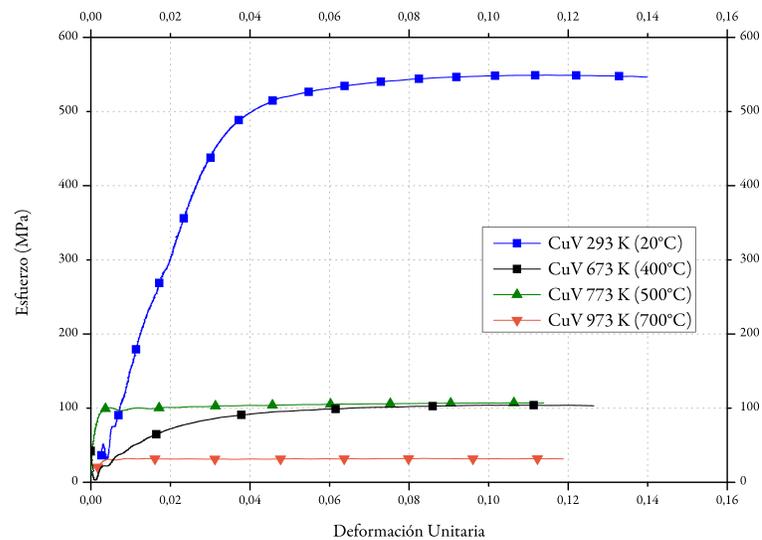


Figura 5.7: Ensayos de Compresión, CuV, a temperaturas de 293, 673, 773 y 973 K (20, 400, 500 y 700°C).

En la fig: 5.8 están los resultados a velocidad lenta. En esta velocidad sólo se realizaron ensayos a 673, 773 K (400, 500°C).

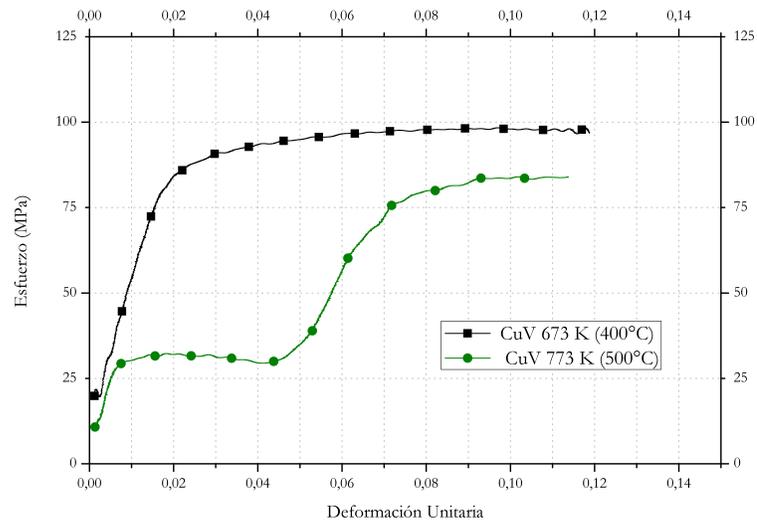


Figura 5.8: Ensayos de Compresión, CuV, a temperaturas de 673, 773 K (400, 500°C), velocidad lenta.

Tabla 5.4: Datos obtenidos Ensayos de Compresión CuV

Temperatura ensayo K	Velocidad [s^{-1}]	σ_y [MPa]	$\sigma_{0,1}$ [MPa]
293	2×10^{-4}	300	548
673	2×10^{-4}	72	103
773	2×10^{-4}	100	107
973	2×10^{-4}	30	33
673	6×10^{-5}	84	98
773	6×10^{-5}	32	84

CuVAI

En la figura 5.9 se muestra los resultados para los ensayos de compresión a velocidad rápida.

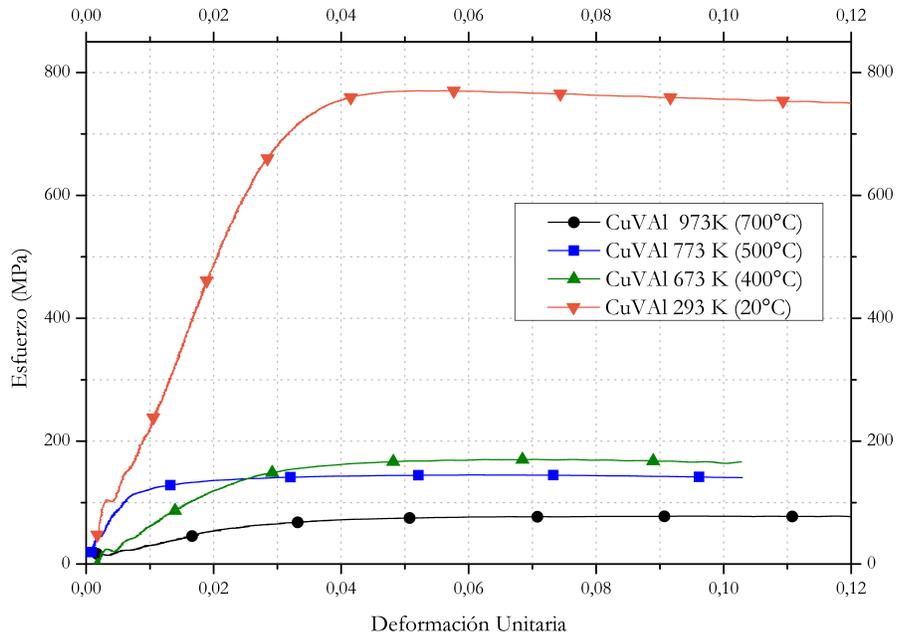


Figura 5.9: Ensayos de Compresión, CuVAI, a temperaturas de 293, 673, 773 y 973 K (20, 400, 500 y 700°C), velocidad rápida.

En la figura 5.10 muestra los resultados a velocidad lenta. En esta velocidad sólo se realizaron ensayos a 673, 773 K (400, 500°C).

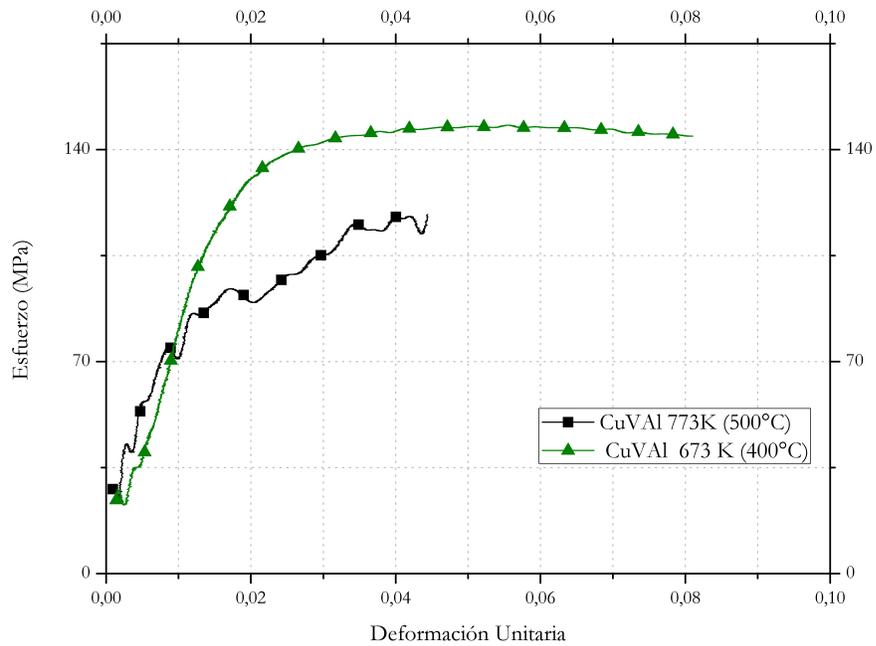


Figura 5.10: Ensayos de Compresión, CuVAI, a temperaturas de 673, 773 K (400, 500°C).

Tabla 5.5: Datos obtenidos Ensayos de Compresión CuVAI

Temperatura ensayo K	Velocidad [s^{-1}]	σ_y [MPa]	$\sigma_{0,1}$ [MPa]
293	2×10^{-4}	487	759
673	2×10^{-4}	118	164
773	2×10^{-4}	136	145
973	2×10^{-4}	55	79
673	6×10^{-5}	90	140
773	6×10^{-5}	130	117

5.2.3. Creep

Se realizaron ensayos de Creep a probetas de las dos aleaciones. Las temperaturas de ensayos fueron 673, 773 K (400, 500°C). Dos tipos de ensayos de Creep fueron realizados: Creep y Creep Escalón, estos fueron explicados en el capítulo anterior.

CuV

Los esfuerzos elegidos para realizar los ensayos de Creep, fueron tomados de los resultados obtenidos de las compresiones.

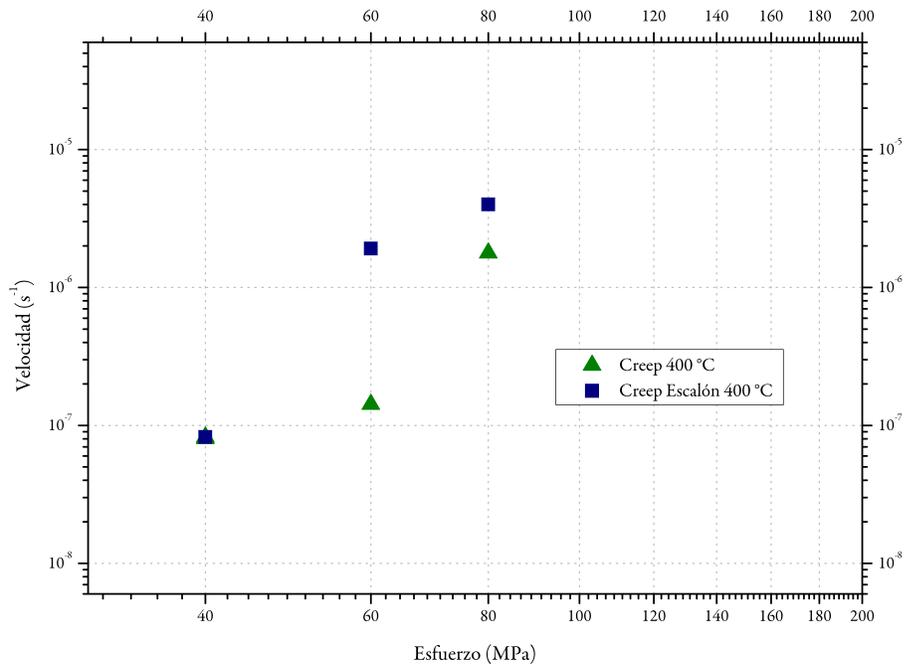


Figura 5.11: Creep y Creep Escalón para esfuerzos de 40, 60, 75 MPa, a temperaturas de 673 K (400°C).

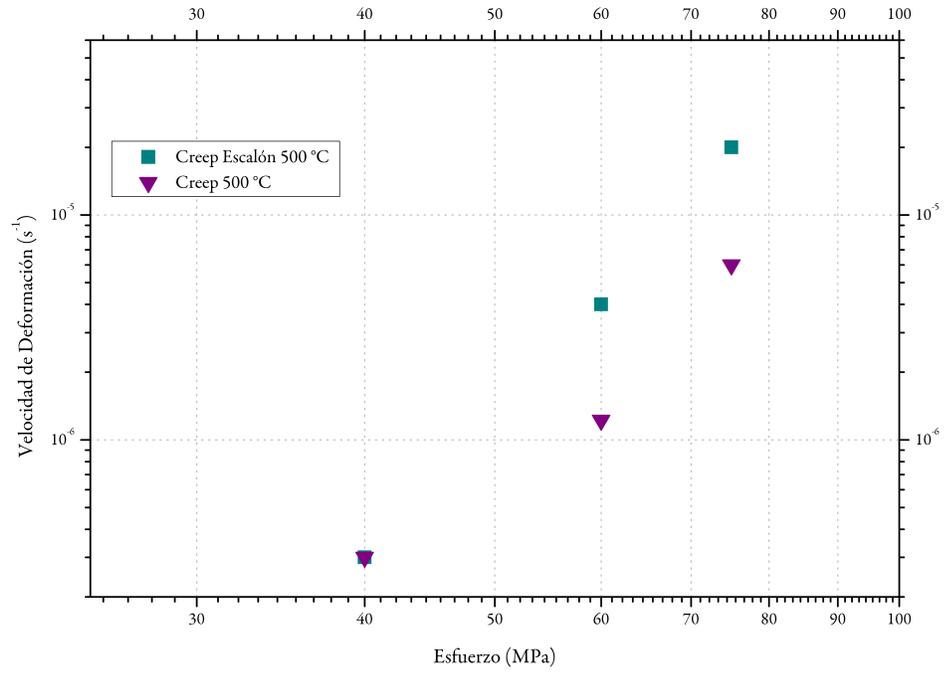


Figura 5.12: Creep y Creep Escalón para esfuerzos de 40, 60, 75 MPa, a temperaturas de 773 K (500°C).

CuVAI

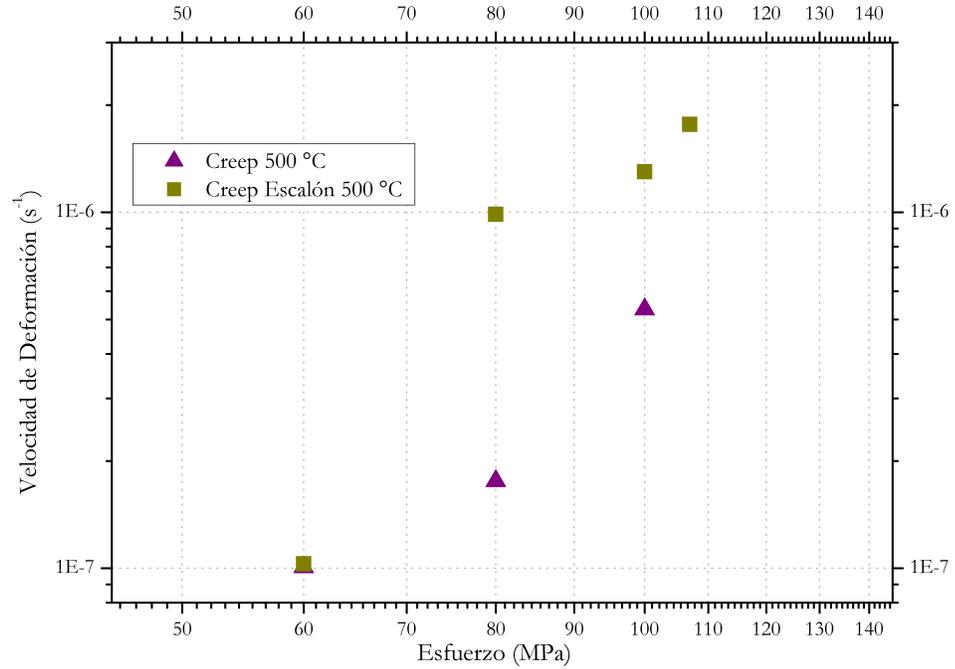


Figura 5.13: Creep y Creep Escalón para esfuerzos de 60, 80, 100, 107 MPa, a temperaturas de 673 K (400°C).

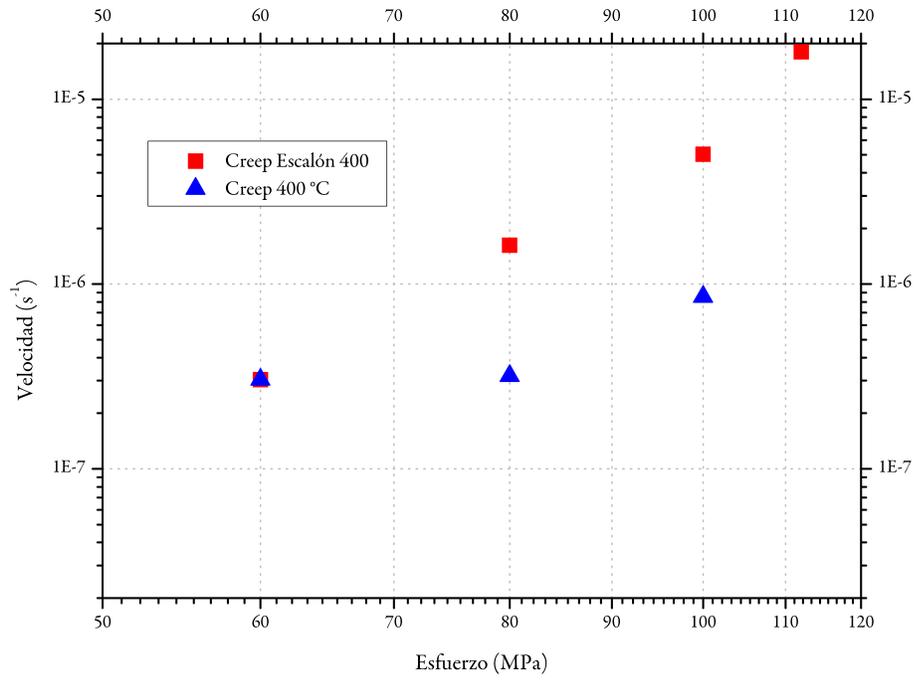


Figura 5.14: Creep Escalón para esfuerzos de 60, 80, 100, 112 MPa, a temperaturas de 773 K (500°C).

Capítulo 6

Análisis y Discusión

6.1. Caracterización de los polvos

6.1.1. Composición química

Los resultados de la composición química son el primer paso para saber si es posible formar las aleaciones requeridas: Cu-5 %vol VC y Cu-2,5 %vol Al_2O_3 -2,5 % VC, con la molienda en el atritor. Se realizaron análisis para los elementos de vanadio, aluminio, carbono, oxígeno y nitrógeno. Se presentan los resultados logrados en este trabajo y los obtenidos por R. Estay[17] en aleaciones de igual características y los porcentajes nominales para lograr teóricamente las cantidades de dispersoides requeridos.

Los resultados de la composición química se encuentran en las siguientes tablas, tabla 6.1 y 6.2:

Aleación CuV

Tabla 6.1: Composición Química de los elementos aleantes. Polvo molienda CuV 30h.

Composición Química			
Aleacion Cu-V 30 h	Presente trabajo	Estay[17]	Nominal
V%	2,650	2,600	2,660
C%	0,543	0,431	0,628
O%	0,304	0,388	-
N%	0,012	0,014	-

Los polvos contienen mayor contenido de los elementos aleantes, V y C, respecto a la aleación preparada por R. Estay[17]. El porcentaje de vanadio aumentó levemente, acercándose al 100%. El porcentaje de carbono también aumentó llegando al 86%, superando al 68% de R. Estay[17], del porcentaje nominal a ingresar. El aumento del porcentaje introducido de V, es debido a que se aumento la cantidad de vanadio en la composición de la aleación. Este aumento se hizo en proporción tomando en cuenta el porcentaje no ingresado por R. Estay [17] en sus aleaciones. Este procedimiento también se realizo para la aleación de CuVAI.

Respecto al oxígeno y al nitrógeno, el porcentaje de nitrógeno no varió mucho respecto al trabajo anterior [17], pero sí hubo una variación importante en el contenido de oxígeno. El oxígeno disminuyó en un 20% respecto a lo realizado por R. Estay [17]. Lo anterior puede implicar que al haber menos oxígeno en los polvos, se produjeran más carburos de vanadio, ya que al haber menor presencia de oxígeno, el vanadio

tiene menos oportunidades de oxidarse formando óxidos de vanadio.

El aumento en el ingreso de los elementos aleantes es producto de una mejora en el proceso de preparación y técnica de la molienda de los polvos. Esta mejora se basa en la experiencia aprendida de los trabajos anteriores. La cantidad de polvos a moler, cantidad nominal, se aumento en un porcentaje basado en los trabajos anteriores, para poder aumentar la cantidad ingresada de los elementos aleantes.

Aleación CuVAl

Tabla 6.2: Composición Química de los elementos aleantes. Polvo molienda CuVAl 30h.

Composición Química			
Aleacion Cu-V-Al 30 h	Presente trabajo	Estay[17]	Nominal
V %	1,310	1,130	1,300
Al %	0,460	0,400	0,600
C %	0,800	0,768	0,316
O %	1,110	0,805	0,527
N %	0,020	0,013	-

La mayor incorporación de elementos aleantes es más notoria en la aleación ternaria. Se obtuvo un aumento de un 15 % en la incorporación de vanadio a la aleación, superando levemente al 100 % del contenido nominal. También hubo un aumento en la incorporación en el contenido de aluminio, pero sólo se logró un 77 % de contenido de aluminio requerido. El ingreso de carbono también superó lo requerido para formar la cantidad teórica de carburos de 2,5 % VC. El menor ingreso de aluminio a la aleación limita la formación de alúmina, ya que la cantidad de oxígeno supera la cantidad nominal requerida. La cantidad de oxígeno que ingresa es el doble de la cantidad requerida, esto puede llevar a la formación de óxidos en este aleación en desmedro de la formación de carburos.

6.1.2. Microscopia electrónica de transmisión

Se realizaron observaciones por microscopía electrónica de transmisión (MET) a las moliendas de CuV y CuVAl, ambas de 30 h, en estas se busca encontrar el tamaño de grano de los polvos y buscar dispersoides a través de difracción de electrones.

Molienda CuV 30 h

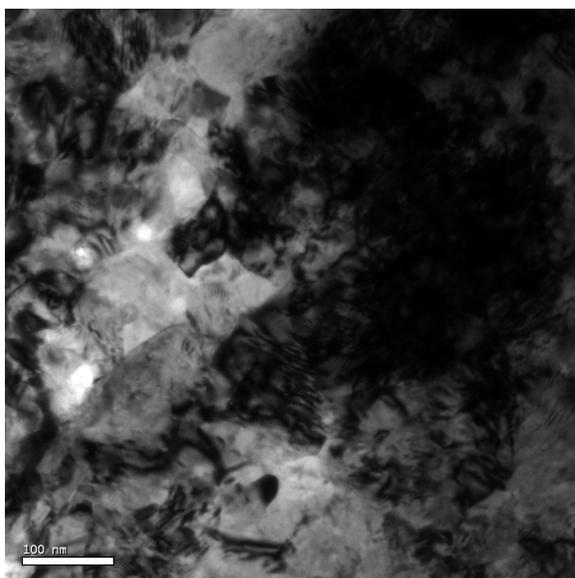


Figura 6.1: Imagen TEM, campo claro, molienda CuV 30 h.

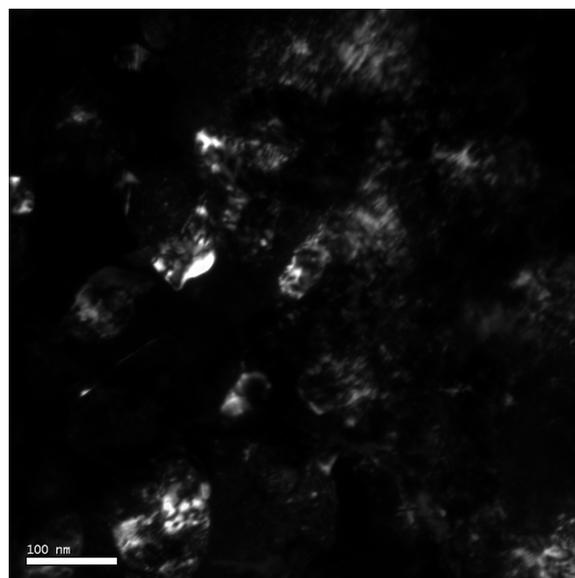


Figura 6.2: Imagen TEM, campo oscuro, de molienda CuV 30 h. Misma zona de que la imagen 6.1

En las figura 6.1 y 6.2, se muestran la imágenes de campo claro y campo oscuro de granos de cobre de la aleación CuV. El tamaño de los granos de cobre es de aproximadamente 75 nm. El cálculo fue realizado midiendo el área de varios granos, luego se calcula el diámetro de estos granos asumiendo que son de sección circular.

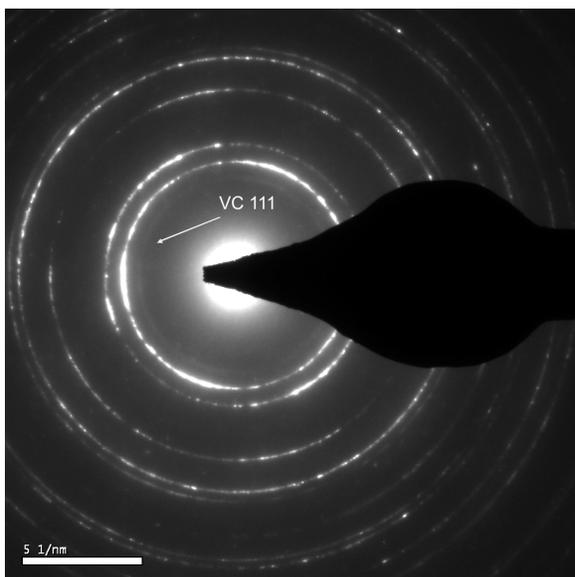


Figura 6.3: Patrón de difracción, polvos molienda CuV 30 h. Se indica el anillo de difracción de VC 111

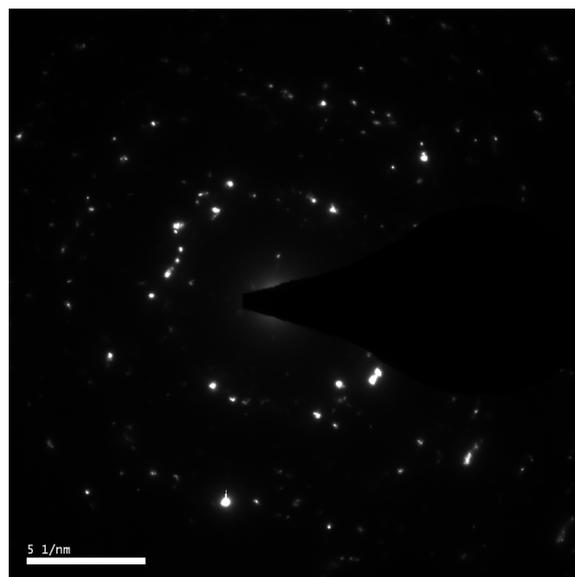


Figura 6.4: Patrón de difracción, polvos molienda CuV 30 h.

Se realizaron dos difracciones a la muestra analizada. La figura 6.3, muestra los anillos del cobre, los más intensos y también muestra un anillo, de menor intensidad de cobre vanadio VC (111). Es en esa

distancia donde el VC tiene una intensidad relativa de 991, por lo que es esperable la presencia de un anillo de difracción.

La figura 6.4 también es una difracción de la misma muestra de CuV, la cual no está tan definida como la figura anterior, pero sí muestra más elementos que cobre. La figura 6.5 muestra los elementos a los cuales corresponderían los anillos de difracción.

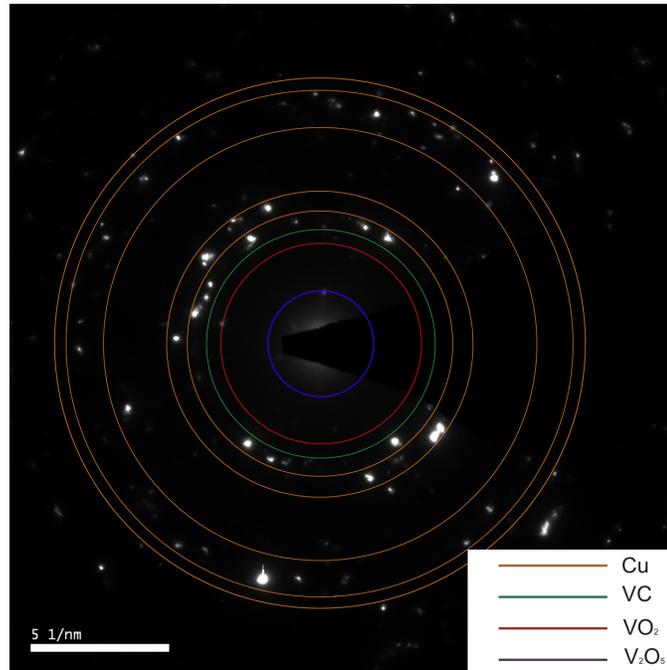


Figura 6.5: Patrón de difracción, polvos CuV. En la figura se indican los anillos que representan *Cu* y *VC*, *VO₂*, *V₂O₅*.

Se observan en la figura 6.5, varios puntos agrupados en forma de anillos. La mayoría de estos puntos representan a los anillos de difracción de los planos de *Cu*. También hay presente *VC* (111), *VO₂* (102) y *V₂O₅* (102), pero se aprecian con menor intensidad que los anillos de *Cu*.

La presencia de *VC*, confirma que se producen carburos en la molienda de 30 h de CuV, esto se había observado en el trabajo anterior de R. Estay[17]. La presencia de óxidos de vanadio, indica que a pesar de que la molienda se realiza en una atmósfera de nitrógeno, no se puede evitar la formación de estos óxidos. Estos óxidos pueden afectar negativamente el comportamiento mecánico de la aleación, especialmente a altas temperaturas, ya que algunos de los óxidos de vanadio como el *V₂O₅*, tienen puntos de fusión relativamente bajos, 670°C [20].

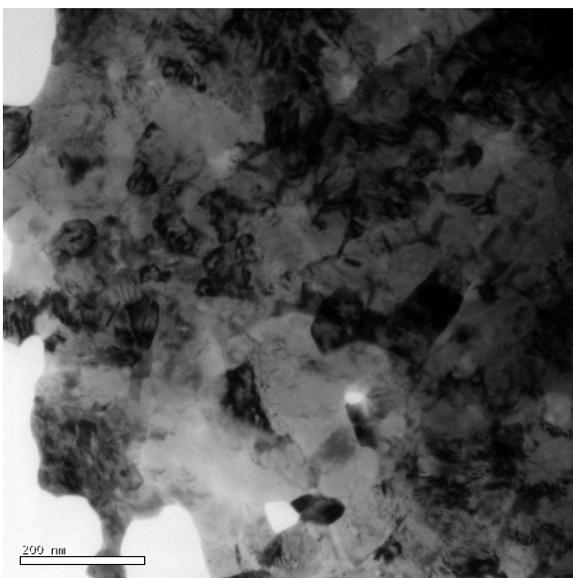


Figura 6.6: Imagen MET, campo claro, polvos molienda CuV 30 h.

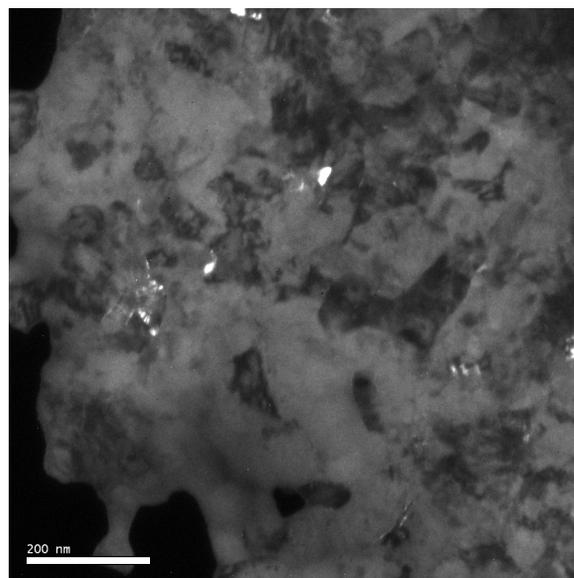


Figura 6.7: Imagen MET, campo oscuro de la misma zona que 6.6 .

En la figura 6.7 se muestran partículas de óxido de vanadio. El tamaño de estas partículas es en promedio de 25 nm.

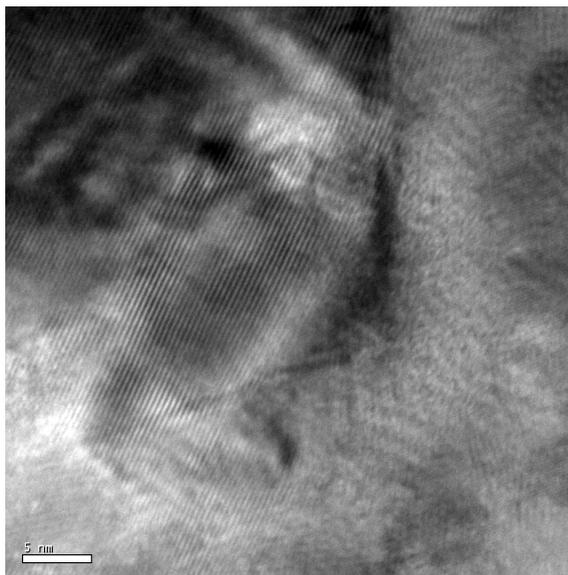


Figura 6.8: Imagen de alta resolución de una partícula de VO_2 .

La figura 6.8, es una imagen de alta resolución de una de las partículas observadas en la figura 6.7. Se aprecian la distancia entre planos, la cual es de 0,374 nm, que correspondería a VO_2 (111).

Molienda CuVAI 30 h

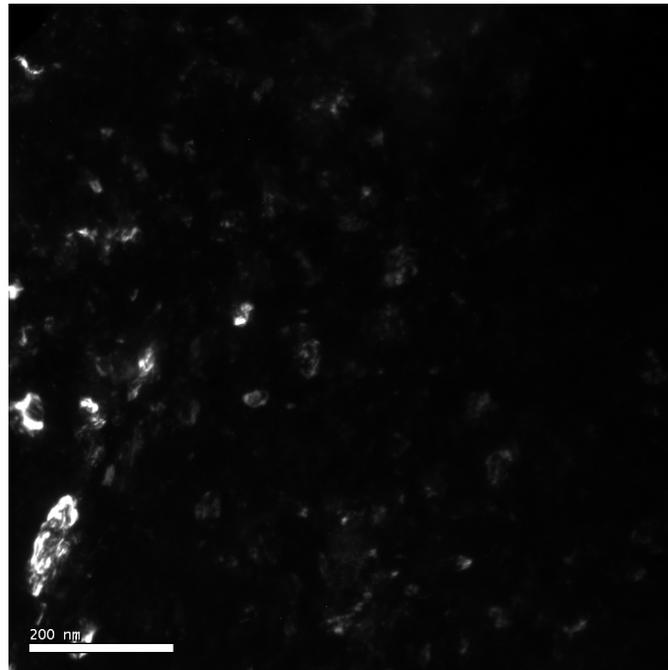


Figura 6.9: Imagen TEM, polvos molienda CuVAI 30 h. Destacan los granos de Cu.

En la figura 6.9, de campo oscuro, se destacan los granos de cobre. Su tamaño es de aproximadamente de 60 nm.

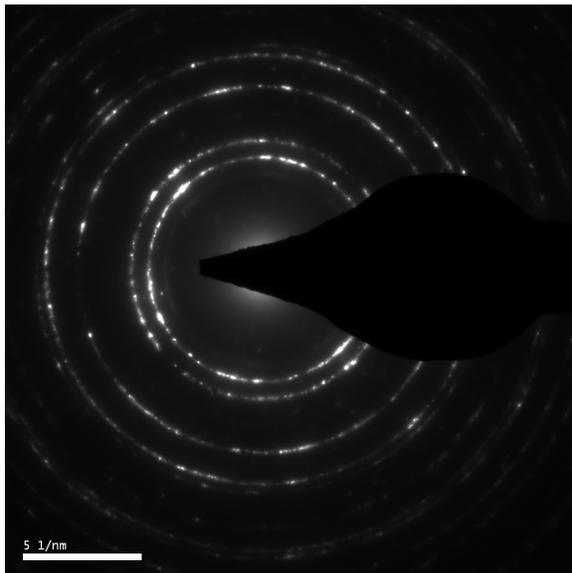


Figura 6.10: Patrón de difracción, polvos molienda CuVAI 30 h.

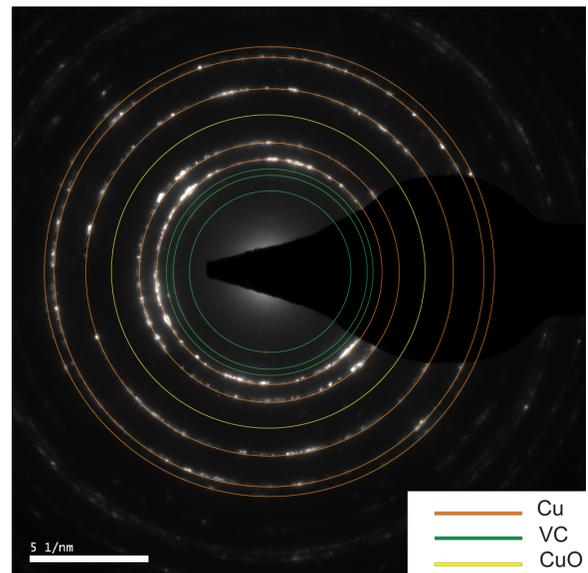


Figura 6.11: Patrón de difracción, polvos molienda CuVAI 30 h. Se indican los anillos que representan Cu y VC y CuO.

En la figura 6.10 se muestra el patrón de difracción obtenido de los polvos de la aleación CuVAI.

En la figura 6.11 se indican los anillos encontrados y los compuestos a los que pertenecen. Los anillos con más intensidad siguen siendo los generados por el cobre, pero también hay presencia de VC, CuO. No se encontró Al_2O_3 en la difracción. A pesar de no encontrar Al_2O_3 , no se puede descartar su presencia en los polvos ya que sólo se observó una muestra.

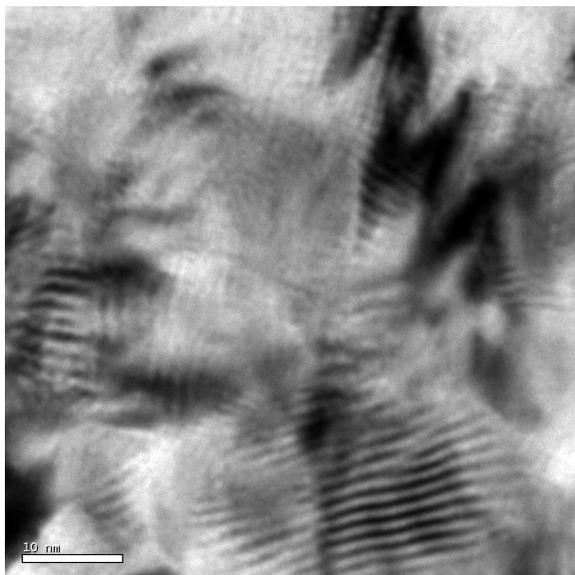


Figura 6.12: Imagen TEM, campo claro, polvos molienda CuVAI 30 h.

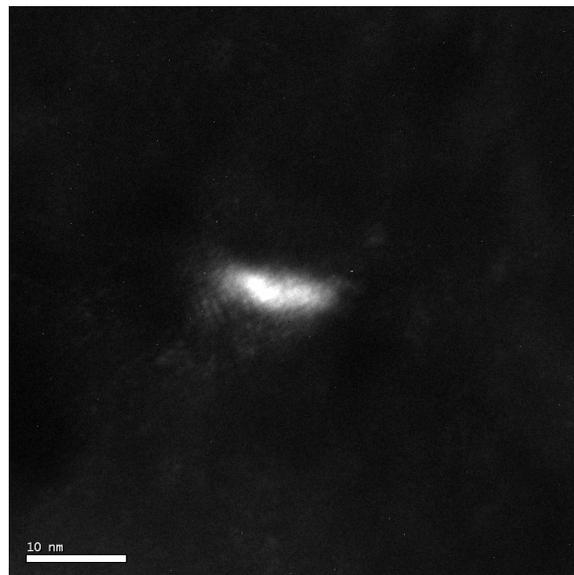


Figura 6.13: Imagen TEM, campo oscuro, polvos molienda CuVAI 30 h.

En las figura 6.13, se muestra una partícula de VC (111). La partícula tiene un largo aproximado de 10 nm.

6.1.3. Difraccion de rayos X

A continuación, en la tabla 6.3, se muestran el tamaño de grano alcanzado por las aleaciones y también se muestran los resultados anteriores.

Tabla 6.3: Tamaño de grano de los polvos.

	Presente trabajo		R. Estay[17]	
	Williamson-Hall	Klug-Alexander	Williamson-Hall	Klug-Alexander
Cu-V	65	41	50	23
Cu-V-Al	59	11	48	11

Se han obtenidos tamaños de granos nanométricos y de magnitud similar a trabajos anteriores. De las dos aleaciones, es la ternaria la que muestra tamaños de grano menores. En la tabla 6.4 se comparan el tamaño de grano de los polvos predecidos por la difracción y los observados por TEM.

Tabla 6.4: Tamaño de granos observados comparados a los predecidos por difracción de rayos X.

Aleación	Williamson-Hall [nm]	Klug-Alexander [nm]	Observado en TEM [nm]
Cu-V 30 h	65	41	75
Cu-V-Al 30 h	59	11	60

De los dos métodos utilizados, es el de Williamson-Hall, el que más se acerca a los tamaños de grano observados en el TEM. Esto ocurre para los polvos de las dos aleaciones. La aleación ternaria presenta los granos de menor tamaño, lo que sugiere una mejor dureza que los polvos de la aleación binaria.

Textura

En trabajos anteriores (R. Estay[17], S. Franjola[9]), se ha encontrado que en las moliendas de 10, 20 y 30 h de los polvos de las aleaciones se producen texturizaciones y distintas morfologías de los polvos. Un material presenta textura cuando la orientación de los planos cristalográficos no es aleatoria. Esto se observa en los difractogramas, a medida que aumentan las horas de molienda los planos se van orientan preferentemente en uno u otro plano. En la tabla 6.5, se muestran las intensidades normalizadas para moliendas de 10, 20 y 30 h de cobre, CuV y CuVAI. También se encuentran en la tabla 6.5 moliendas de cobre puro. Éstas fueron realizadas en medio de molienda de tolueno y hexano, esto fue realizado para saber el efecto de los elementos aleantes y del liquido de molienda en la texturización.

Tabla 6.5: Tamaño de granos observados comparados a los predecidos por difracción de rayos X.

Aleación	Planos Cristalinos				
	111	200	220	311	222
Cu puro	1,00	0,427	0,171	0,156	-
CuVAI Hexano 30 h Presente Trabajo	1,00	0,28	0,16	0,13	0,06
CuV Tolueno 30 h Presente Trabajo	1,00	0,27	0,76	0,27	0,11
Cu Tolueno 10 h	0,26	0,10	1,00	0,02	0,07
Cu Tolueno 20 h	0,50	0,17	1,00	0,26	0,10
Cu Tolueno 30 h	0,95	0,25	1,00	0,32	0,16
Cu Hexano 10 h	1,00	0,27	0,17	0,15	0,09
Cu Hexano 20 h	1,00	0,26	0,33	0,23	0,23
Cu Hexano 30 h	1,00	0,29	0,72	0,32	0,32
CuV Tolueno 10 h [17]	1,00	0,28	0,60	0,25	-
CuV Tolueno 20 h [17]	0,62	0,17	1,00	0,20	-
CuV Tolueno 30 h [17]	1,00	0,23	0,21	0,12	-
CuVAI Hexano 20 h [17]	1,00	0,26	0,16	0,12	0,07
CuVAI Hexano 30 h [17]	1,00	0,26	0,15	0,14	0,08

En las moliendas de cobre puro, con tolueno como medio de molienda, el plano preferente es el (220), el cual sigue siendo preferente durante las 30 h de moliendas. El plano (111) a las 30 h de molienda adquiere mayor intensidad, lo que implica que los cristales empiezan a orientarse en ese plano también. La texturización del cobre en el plano (220) en la molienda puede ser debido a los procesos de laminación producidos en la molienda (S. Franjola[9]).

En las moliendas de cobre puro, con hexano como medio de molienda, hay un cambio notorio en

las texturizaciones respecto al mismo material pero con medio de molienda tolueno. Lo anterior demuestra que aparte de los procesos mecánicos, el medio donde se produce la molienda afecta de gran manera la texturización. En esta molienda, el plano que presenta mayor intensidad es el (111), y permanece de esa manera durante las 30 h de molienda. Hay un aumento del plano (220), que se puede atribuir a los procesos mecánicos que ocurren en la molienda, específicamente el laminado. Esta texturización va aumentando con las horas de molienda.

En las moliendas de CuV realizadas por R. Estay[17], con tolueno como liquido de molienda, las primeras 10 horas de molienda muestran intensidades muy iguales a las de Cu puro. Luego a las 20 horas, las intensidades son similares a las de Cu puro con toluenos a las mismas 20 horas. Nuevamente el plano (220) presenta una texturización, que puede relacionarse a los procesos mecánicos de la molienda. Finalmente a las 30 horas, se pierde la texturización del plano (220) y posiblemente se encuentren los planos orientados al azar. La perdida de textura a las 30 horas del plano (220) puede confirmarlo la molienda de CuV 30 horas de este trabajo, donde también después de haber sido molido 30 horas, presenta otra intensidad en este plano.

Los difractogramas de CuVAl no presentan texturización, incluso los difractogramas muestran mucho menos ruido que los producidos por el CuV. Lo anterior debe estar relacionando con los elementos aleantes y con el medio de molienda. El hexano y el aluminio deben afectar la molienda evitando la texturización en el plano (220) que ocurre en las moliendas de CuV. Ya que la texturizacion en el plano (220) proviene del laminado, el aluminio debe interferir o acelerar el proceso de tal manera que ya pasadas las 10 horas, se haya terminado la texturizacion del plano (220).

El efecto que tienen los líquidos de molienda es difícil de explicar, su misión en la molienda aparte de aportar carbono, es de lubricar los polvos para que no se suelden en exceso entre ellos. Es posible que el hexano produzca una mayor lubricación durante la molienda lo que produce una menor soldadura entre los polvos y se logren polvos con morfologías más finas que las de hojuelas, que es el caso del tolueno.

6.1.4. Microdureza de Polvos

Se realizaron mediciones de microdurezas, con los siguientes resultados:

Tabla 6.6: Microdureza.

Microdureza Vickers HV		
	Medición	Error
Cu-V	168	21
Cu-V-Al	156	23

Las dos aleaciones presentan una dureza mayor que el cobre, y la aleación binaria tiene una mayor dureza que la ternaria. Esto puede ser que en la aleación ternaria quedan una mayor cantidad de elementos sin alear por lo que no se forman suficientes dispersoides que afecten la dureza. Lo anterior se confirma con los resultados de la microscopia electrónica, donde se encontraron carburos de vanadio en las dos aleaciones pero no se encontró alúmina en la aleación ternaria.

6.2. Material extruido

6.2.1. Densidad

Se realizaron mediciones de la densidad del material extruido. Los resultados están en la tabla 6.7

Tabla 6.7: Densidad.

Aleación	Densidad g/cm^3	Desviación estandar	Densidad relativa	Densidad R. Estay[17] g/cm^3
CuVAI	8,07	1,641	93 %	8,25
CuV	8,29	0,013	94 %	7,69

Los resultados obtenidos son similares a las aleaciones obtenidas por R. Estay[17]. Hay una disminución menor en la aleación de CuVAI, de un 2%. Respecto a la aleación de CuV hay una mejora en la densidad de la aleación. Este aumento es de 7%, por lo que podría explicar un mejor comportamiento mecánico respecto a la aleación del trabajo anterior. Este aumento en las densidad relativa es un claro indicador de las mejoras introducidas en el procesos de fabricación, especialmente en lo referido a las soldaduras de las capsulas de extrusión, ya que se alcanzaron niveles más altos niveles de vacío, sin ser necesario volver a soldar las capsulas, lo que evitó la introducción de gases que disminuyeran la densidad. Esto es especialmente notorio para el caso del CuV, donde se aumento la densidad respecto al trabajo de R. Estay[17].

6.2.2. Microdureza

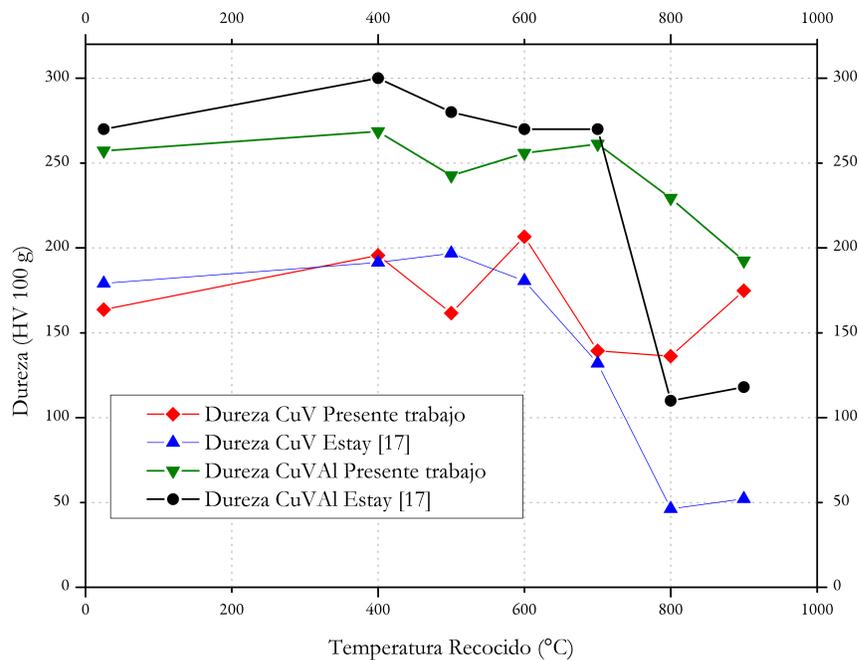


Figura 6.14: Microdureza Vicker de las aleaciones CuV y CuVAI con recocidos a temperaturas de 673-1173 K (400-900°C).

En la figura 6.14, las aleaciones realizadas en este trabajo se comparan con las realizadas por R. Estay[17]. Las presentes aleaciones tienen un mejor comportamiento respecto a las de R. Estay[17], espe-

cialmente a las temperaturas de 800°C y 900°C. Se observa que las aleaciones tienen un comportamiento más estable en comparación con las del trabajo anterior.

CuV

La aleación CuV, tienen su máximo de dureza a los 600 °C, luego cae hasta quedar por debajo de los 150 HV, y a los 900 °C aumenta su dureza hasta 175 HV. La aleación de R. Estay[17] se comporta de manera similar, excepto que la caída en términos de dureza que ocurre a los 800-900°C es mucho más pronunciada que la aleación de este trabajo.

Para saber el por que de esta diferencia, se realizaron micrografías a las probetas recocidas, para compararlas con micrografías realizadas en el trabajo anterior.

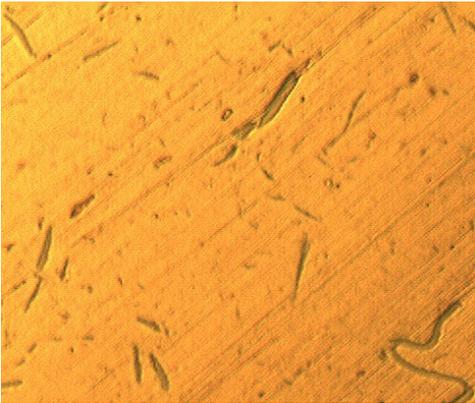


Figura 6.15: Micrografía de CuV, con recocido a 900°C.

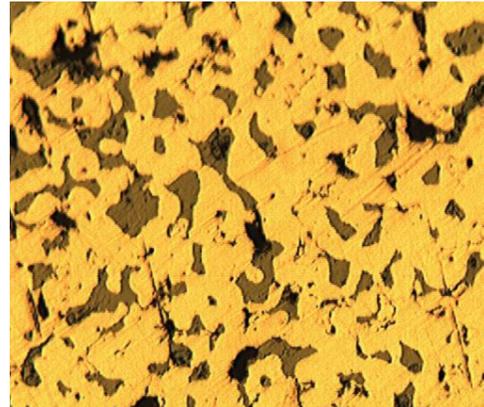


Figura 6.16: Micrografía de CuV, R. Estay[17], con recocido a 900°C.

En las figuras 6.15, 6.16, se aprecian la diferencia entre las microestructuras de las dos aleaciones, a pesar de tener una composición muy similar. En la realizada por R. Estay[17], se aprecian poros y una mayor presencia de una fase, que fue identificada como Cu-V, con distintos porcentajes, en una matriz de cobre. En la aleación CuV del presente trabajo, se observa una segunda fase, alargada, pero en una proporción mucho menor que el de Estay[17]. La mayor dureza de la presente aleación de CuV, puede indicar que en la matriz, sí hubo algún tipo de reforzamiento dispersoides. La gran diferencia entre estas dos aleaciones, es posiblemente debido a un mejoramiento en el proceso de manufactura de la aleación, especialmente en la soldadura. Este semestre fue realizada por un experto, lo que no ocurrió con las aleaciones de Estay[17], requiriendo varias soldaduras a las capsulas de extrusión, lo cual puede haber afectado negativamente a la aleación, por que al estar mal selladas las capsulas, requiriendo varias soldaduras, expuso a los polvos a oxígeno y a altas temperaturas, produciendo óxidos en el material.

CuVAI

En el caso de la aleación CuVAI del presente trabajo, también su comportamiento es más estable que la de R. Estay[17]. A las temperaturas de 400-700°C, se tienen valores similares para las dos aleaciones, pero a las temperaturas de 800-900°C, hay una caída en las durezas, para las dos aleaciones. La aleación CuVAI R.Estay, sufre una mayor caída en la dureza que la de este trabajo. Esto puede ser producto de la mejora en la fabricación de la aleación y que se haya producido efectivamente un reforzamiento por dispersoides.

En las dos aleaciones (CuV y CuVAl), su dureza cae a temperaturas mayores a 800 °C. Esta caída puede estar asociada al vanadio, ya que en aleaciones producidas de igual manera, CuVTi y CuTiAl [2], con cantidades similares de dispersoides, estas aleaciones son más estables en la resistencia al ablandamiento. Lo anterior explica el por que la aleación binaria CuV tiene menor dureza comparada con el aleación ternaria CuVAl. El CuV sólo tienen al vanadio como elemento aleante, lo que aumenta su resistencia al ablandamiento hasta los 700 °C, para luego bajar su dureza. La aleación ternaria al tener un tipo más de dispersoide aumenta su dureza en general respecto a la binaria pero también cae la dureza pasado los 700 °C, pero en menor cantidad que la aleación binaria.

Otro posible factor que aumenta la resistencia al ablandamiento de la aleación CuVAl, es la formación de alúmina. El aluminio podría actuar captando el oxígeno, formando alúmina y reduciendo la formación de óxidos de vanadios. Algunos de estos óxidos tienen bajos puntos de fusión, lo que reduciría la resistencia al ablandamiento, ya sea por el crecimiento de la fase de cobre vanadio que es lo que pasa con la aleación de CuV de Estay[17] (figura 6.16) o la creación de poros producto de la fusión del óxido.

6.2.3. Ensayos de Compresión

Se realizaron ensayos de compresión a temperatura ambiente, 293 K (20°C) y a temperaturas de 673, 773 y 973 K (20, 400, 500 y 700°C). Los ensayos a altas temperaturas son un primer acercamiento a los ensayos de creep que se realizaran a las probetas. Con los resultados obtenidos en estos ensayos se obtienen los rangos de esfuerzos a los cuales se realizaran los ensayos de creep.

Debido a problemas en el equipo, la velocidad de compresión no pudieron ser reguladas directamente de la máquina, por lo que no se pudieron usar las velocidades de compresión utilizadas en trabajos anteriores. Para solucionar este problema se utilizó el mismo motor que realiza los ensayos de creep, a una velocidad constante. Luego se tomó la velocidad de deformación de los ensayos y se definieron dos velocidades aplicadas a los ensayos.

- ($\dot{\epsilon} = 6 \times 10^{-5}$) = Velocidad lenta de deformación = VL
- ($\dot{\epsilon} = 2 \times 10^{-4}$) = Velocidad rápida de deformación = VR

A continuación se analizan los resultados de la compresión, separando por aleación y por las dos variables involucradas: Temperatura y Velocidad de deformación.

- Ensayos realizados a 293 K (20°C).

En la 6.17, se presenta la comparación de los resultados obtenidos a 293 K. Estos ensayos fueron realizados sólo en velocidad rápida. Se observa que la aleación de CuVAl tienen un mayor $\sigma_{0,1}$ que la aleación CuV. Esta diferencia ya es una indicación que la aleación CuVAl tendrá una mayor resistencia a la deformación en caliente que la aleación de CuV.

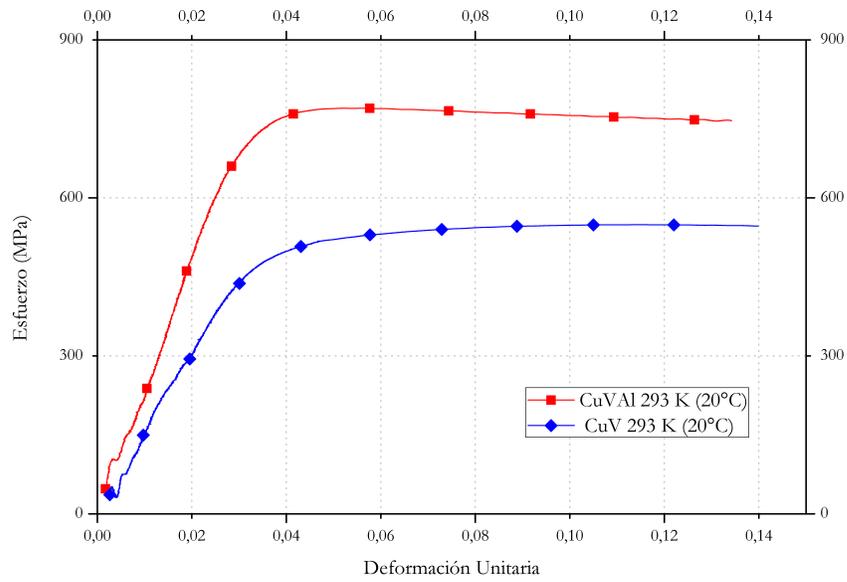


Figura 6.17: Ensayos de Compresión a 293 K para las aleaciones CuV y CuVAI.

- Ensayos realizados a 673 K y 773 K .

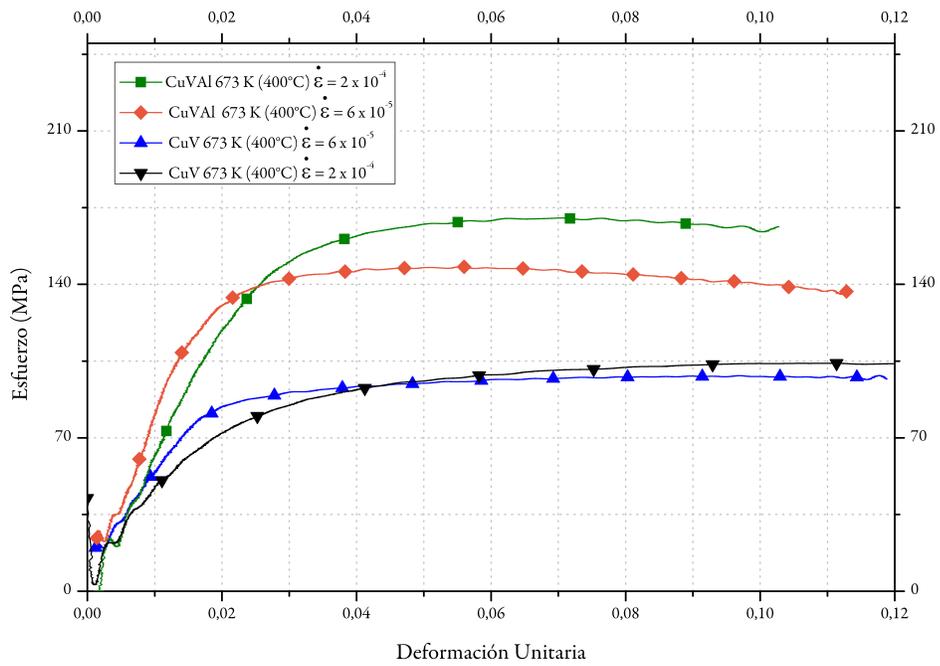


Figura 6.18: Ensayos de Compresión a 673 K para CuV y CuVAI, para las dos velocidades.

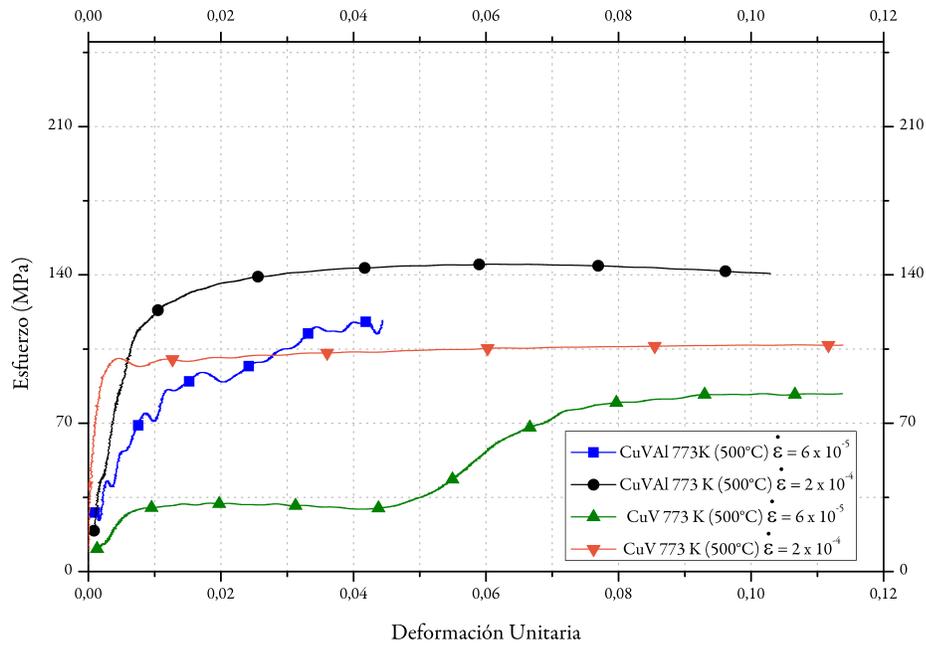


Figura 6.19: Ensayos de Compresión a 773 K CuV y CuVAI, para las dos velocidades.

Las figuras 6.18 y 6.19 muestra los resultados para las dos aleaciones en estudio. El ensayo de compresión de CuVAI, realizado a 773 K a velocidad lenta $6 \times 10^{-5} [s^{-1}]$, presenta una anomalía, esta es debido a la puesta en marcha de un equipo de soldadura en el laboratorio que afecto la medición en el equipo. No se pudo repetir este ensayo debido a la falta de material y priorizar los ensayos de creep.

Tabla 6.8: Esfuerzos $\sigma_{0,1}$ [MPa].

Velocidad rápida $2 \times 10^{-4} [s^{-1}]$	673 K	773 K	Velocidad lenta $6 \times 10^{-5} [s^{-1}]$	673 K	773 K
CuVAI	164	145	CuVAI	140	117*
CuV	103	107	CuV	98	84

*Este ensayo no pudo ser repetido por falta de material, la razón de la falla fue la puesta en marcha de un equipo de soldadura durante el ensayo.

La tabla 6.8 resume los esfuerzos alcanzados a una deformación $\epsilon_{0,1}$. El aumento de las temperaturas de ensayo disminuye la resistencia a la compresión. Para la aleación de CuVAI la temperatura de ensayo tiene un efecto mayor que para la aleación de CuV. Se aprecia una diferencia de 20 MPa en promedio entre los ensayos realizados para el caso del CuVAI, en cambio para el CuV la diferencia es de 10 MPa promedio, e incluso para el caso de la velocidad rápida la aleación de CuV, el esfuerzo para la temperatura de 773 K es ligeramente superior que para los 673 K.

La disminución de la resistencia a la compresión con la temperatura, era esperable, ya que en los ensayos de resistencia al ablandamiento se observa un descenso en la dureza pasados los 673 K.

En los gráficos 6.18 y 6.19, se puede observar el efecto que tiene la velocidad de compresión en el comportamiento mecánico. Para las dos aleaciones, los ensayos a velocidad rápida, ($\dot{\epsilon} = 2 \times 10^{-4}$), se obtienen mayores esfuerzos máximos que los realizados a velocidad lenta. Esto se explica por que en los ensayos de velocidad lenta, los procesos de difusión, recrystalización y crecimiento de grano tienen más tiempo para actuar en el material, lo que lleva a una disminución en la resistencia a la compresión.

La aleación CuV presenta en menor cantidad el fenómeno anterior que la aleación CuVAI, esto se observa al revisar los esfuerzos en la tabla 6.8. La diferencia entre los esfuerzos alcanzados para la aleación CuVAI es de 26 MPa, en cambio para la aleación de CuV es de 14 MPa.

■ Ensayos realizados a 973 K .

Se realizaron ensayos de compresión a 973 K. Los resultados se muestran a continuación en la figura 6.20

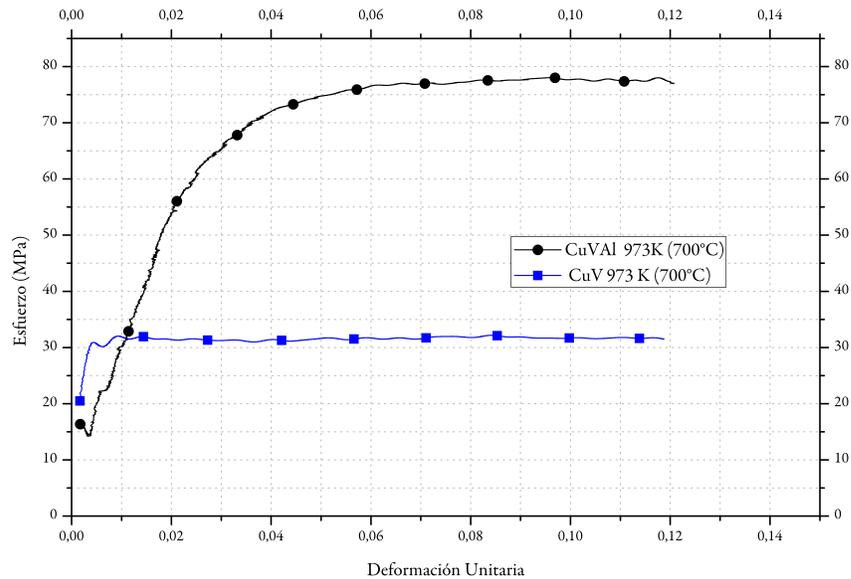


Figura 6.20: Ensayos de Compresión a 973 K para las aleaciones CuV y CuVAI, velocidad rápida.

Hay una gran disminución en los esfuerzos alcanzados a 973 K. Este descenso es menor en la aleación CuVAI, que concuerda con los resultados a temperaturas menores.

De los resultados obtenidos se puede concluir que la aleación ternaria, CuVAI, obtiene un esfuerzo $\sigma_{0,1}$ mayor que la aleación binaria, independiente de la velocidad de compresión.

Esto se puede explicar por la cantidad y tipo de precipitados que posee la aleación ternaria versus la binaria. La aleación CuVAI, al ser una aleación ternaria, puede generar dos tipos de precipitados, los cuales actuando en conjunto evitarían el crecimiento de grano del material, así como el deslizamiento por dislocaciones. La aleación binaria CuV sólo puede generar un tipo de dispersoides, lo que implicaría menores esfuerzos $\sigma_{0,1}$. Esto concuerda con los resultados obtenidos en los ensayos de microdurezas, donde la aleación CuVAI tiene una mayor resistencia al ablandamiento que la aleación binaria. Es posible también que la cantidad de óxidos presentes en la aleación de CuVAI sea menor que para la aleación CuV, debido a la presencia de aluminio, formando alúmina y de esta manera disminuyendo la cantidad de oxígeno para formar óxidos.

Los ensayos de compresión a velocidad rápida, obtienen mayores esfuerzo $\sigma_{0,1}$, que los ensayos a velocidad lenta de compresión. Este resultado concuerda con trabajos anteriores ([9]), muestran que a velocidades mayores de compresión, se obtienen mayores esfuerzos máximos que a velocidades más lentas. Esto se debe a que en el caso de los ensayos realizados a velocidad más baja, existe más tiempo para que

ocurra la recristalización y por lo tanto una hay reducción en los esfuerzos máximos alcanzados por las aleaciones.

6.2.4. Creep

Se presenta los resultados de Creep para las aleaciones CuV y CuVAL en términos del esfuerzo aplicado σ y de la tasa de deformación en la etapa de creep secundario $\dot{\epsilon}$, para distintas temperaturas de ensayo. Se muestran los resultados para Creep y para Creep escalonado. Las tablas 6.9 y 6.10 muestran los resultados para CuV y las tablas 6.11 y 6.14 para CuVAL

Tabla 6.9: Creep CuV.

Temperatura °C	σ [MPa]	$\dot{\epsilon}$ [s^{-1}]
400	40	8,25E-08
	60	1,42E-07
	80	1,78E-06
500	40	3,00E-07
	60	1,22E-06
	75	6,00E-06

Tabla 6.10: Creep Escalonado CuV.

Temperatura °C	σ [MPa]	$\dot{\epsilon}$ [s^{-1}]
400	40	8,25E-08
	60	1,91E-06
	80	4,00E-06
500	40	3,00E-07
	60	4,00E-06
	75	2,00E-05

Tabla 6.11: Creep CuVAL.

Temperatura °C	σ [MPa]	$\dot{\epsilon}$ [s^{-1}]
400	60	3,04E-07
	80	3,18E-07
	100	8,53E-07
500	60	1,01E-07
	80	1,76E-07
	100	5,34E-07

Tabla 6.12: Creep Escalonado CuVAL.

Temperatura °C	σ [MPa]	$\dot{\epsilon}$ [s^{-1}]
400	60	3,04E-07
	80	1,62E-06
	100	5,04E-06
	112	1,80E-05
500	60	1,03E-07
	80	9,86E-07
	100	1,30E-06
	107	1,77E-06

Los valores de las tablas 6.9 a la 6.14, se grafican en escalas logarítmica. Las figuras 6.21, 6.22, 6.23 y 6.24 muestran los gráficos obtenidos, se aprecia una relación lineal de los valores obtenidos para cada temperatura y aleación.

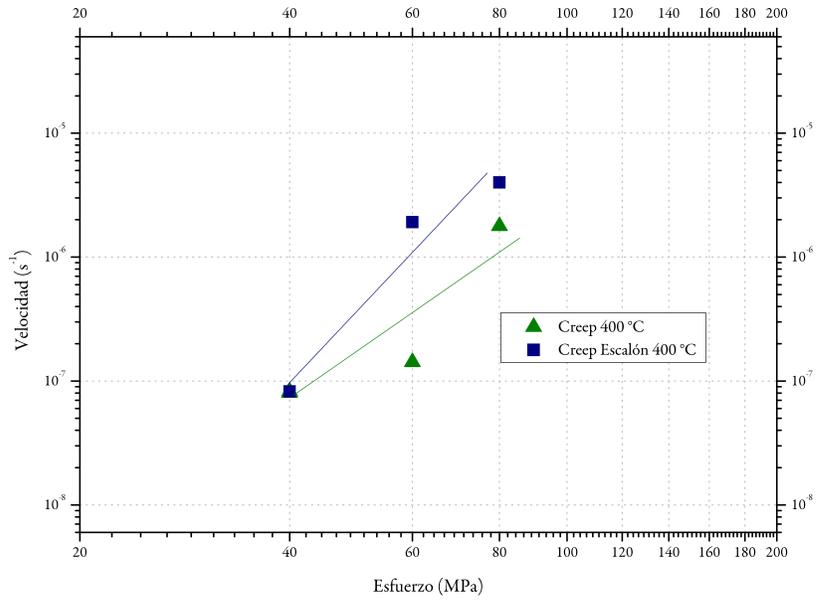


Figura 6.21: Creep CuV, ajuste lineal, 673 K.

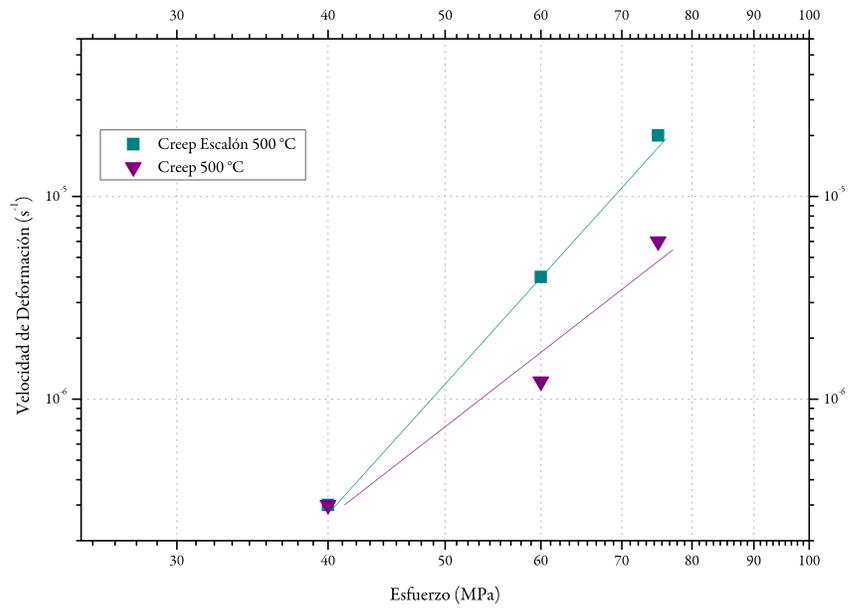


Figura 6.22: Creep CuV, ajuste lineal, 773 K.

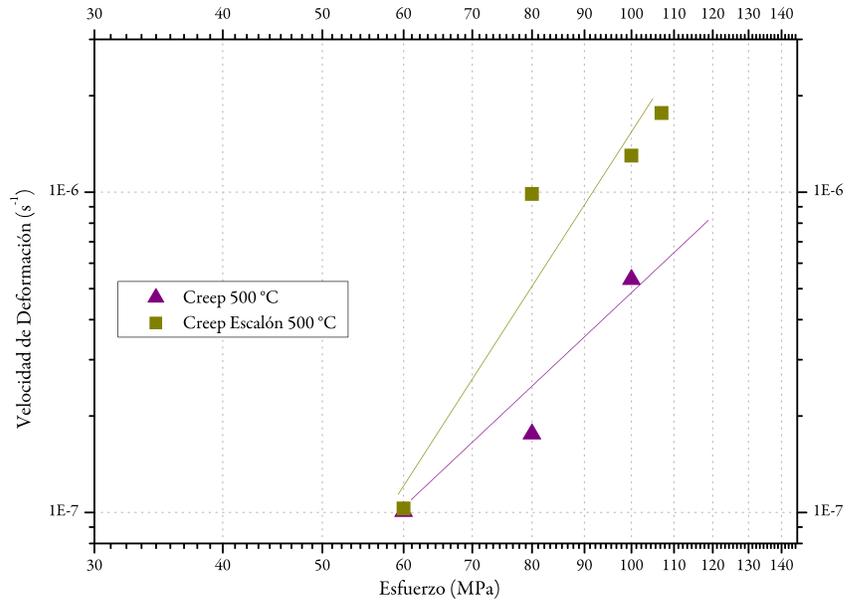


Figura 6.23: Creep CuVAI, ajuste lineal, 773 K.

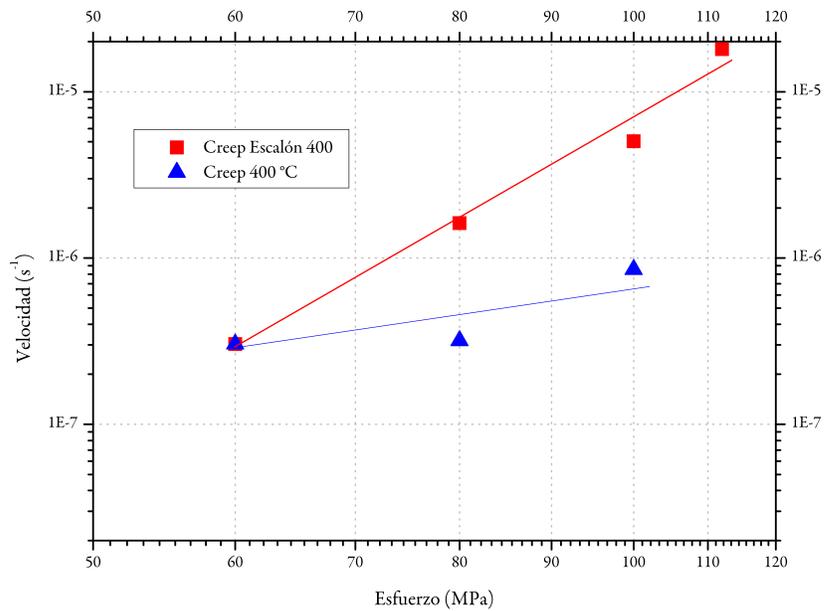


Figura 6.24: Creep CuVAI, ajuste lineal, 673 K.

6.2.5. Cálculo parámetro de Creep.

En las figuras anteriores, se observa que los datos siguen una tendencia lineal, por lo que se procederá a calcular el exponente de esfuerzo aparente

$$\dot{\epsilon} = A\sigma^{n_{ap}} \quad (6.1)$$

Donde A [s^{-1}] es un constante del material. Lo anterior lleva a que:

$$n_{ap} = \frac{\delta \ln \dot{\epsilon}}{\delta \ln \sigma} \quad (6.2)$$

Para calcular n_{ap} , se realiza una regresión lineal a los valores linealizados. Los valores obtenidos, por aleación y por temperatura se muestran en la tablas 6.13-6.16: El valor de A [s^{-1}] que se muestra en las tablas 6.13-6.16, es un valor promedio de los A obtenidos para cada esfuerzo.

Tabla 6.13: Creep CuV.

Creep CuV		
Temperatura K	n_{ap}	A [s^{-1}]
673	4,22	1,18E-14
773	4,6	1,17E-14

Tabla 6.14: Creep Escalonado CuV.

Creep Escalonado CuV		
Temperatura K	n_{ap}	A [s^{-1}]
673	5,92	3,39E-17
773	6,35	2,16E-17

Tabla 6.15: Creep CuVAI.

Creep CuVAI		
Temperatura K	n_{ap}	A [s^{-1}]
673	2	7,31E-11
773	3,2	7,09E-07

Tabla 6.16: Creep CuVAI.

Creep Escalonado CuVAI		
Temperatura K	n_{ap}	A [s^{-1}]
673	6,24	2,30E-18
773	4,7	6,50E-16

Se observan que los n_{ap} , van cambiando con la temperatura. No se tiene una tendencia clara, ya que para el CuV, estos van aumentando su valor con el aumento de temperatura. Para el caso del CuVAI, para el creep normal, los valores de n_{ap} , también aumenta su valor con el aumento de temperatura, para el caso del creep escalón se tiene lo contrario, a medida que aumenta la temperatura el n_{ap} disminuye.

Comparación comportamiento creep: CuV y CuVAI

La 6.25 muestra la comparación entre los resultados de fluencia lenta, creep, entre las dos aleaciones. Se utilizaron los ensayos de creep normales y no los ensayos de creep escalonados.

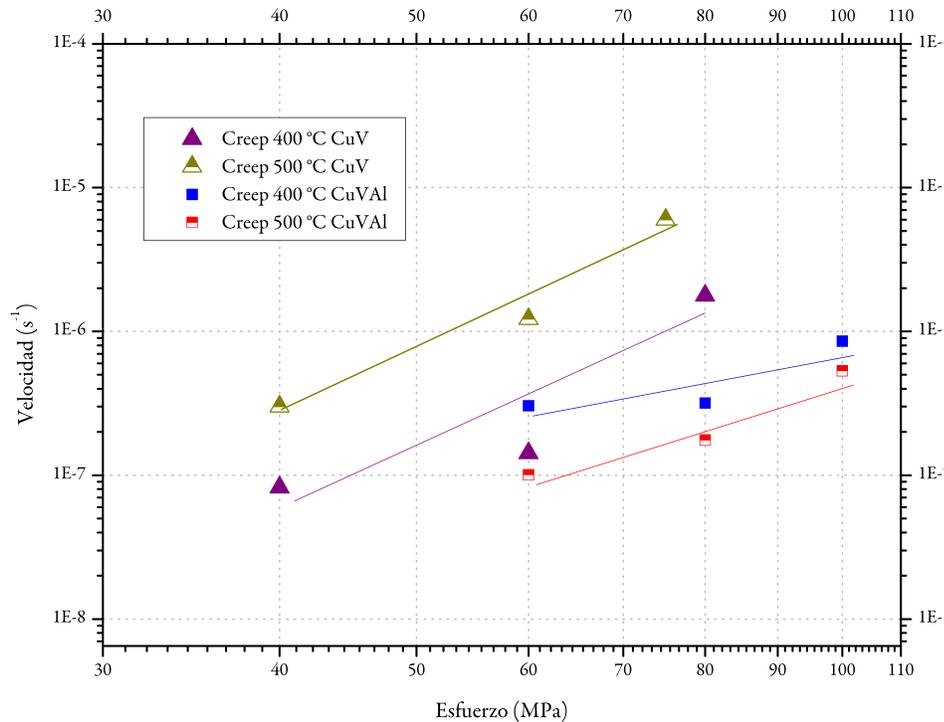


Figura 6.25: Comparación del comportamiento de creep de las aleaciones CuV y CuVAI.

La aleación CuVAI muestra velocidades de deformación más bajas que las de CuV a iguales esfuerzos. Esto sucede en las dos temperaturas de ensayo, 673 y 773 K. Lo anterior concuerda con los resultados obtenidos en la resistencia al ablandamiento y la compresión en caliente. Los ensayos de dureza y compresión en caliente resultan ser buenos predictores del comportamiento en creep de las aleaciones, ya que la aleación CuVAI que obtuvo una mayor dureza y esfuerzos más altos que la aleación CuV también obtuvo velocidades más bajas de deformación.

Existe un comportamiento anómalo en la aleación CuVAI, era de esperar que los resultados de creep a 773 K exhibieran mayores velocidades de deformación que los ensayos realizados a 673 K, pero no ocurre así. Esto podría explicarse por la creación de nuevos dispersoides a la temperatura de ensayo, pero esto no se respalda con los resultados de la resistencia al ablandamiento, donde superados los 673 K, hay una baja en la dureza.

Energía de Activación

Obtenidos los valores de A y de n_{ap} , se calculará la energía de activación para la aleación CuV, se utilizará ésta aleación debido al comportamiento anómalo que presentó la aleación CuVAI en los resultados de creep.

El cálculo de la energía de activación se hará según lo establecido por Ashby [4]. Los resultados se muestran en la tabla 6.17.

Tabla 6.17: Energía de Activación

Aleación	Esfuerzo MPa	Q kJ/molK
CuV	40	56
	60	93
	80	53

Se deben considerar los parámetros de energías de activación del cobre las cuales son: autodifusión de $197 \frac{kJ}{molK}$, de ascenso de dislocaciones de $147 \frac{kJ}{molK}$ y de bordes de grano de $134 \frac{kJ}{molK}$. Tomando los valores de energía de activación del cobre y comparándolos con los obtenidos en la tabla 6.17, se observa que los obtenidos en éste trabajo son inferiores a los parámetros del cobre.

A continuación se comparan los resultados de n_{ap} obtenidos en trabajos anteriores.

Tabla 6.18: Comparacion exponentes de esfuerzo

Aleacion	n_{ap} 500°C	Autor
Cu-2,5%vol Al_2O_3 -2,5% VC	3,2	Este trabajo
Cu-2% VC	4,6	Este trabajo
Cu-2,5%vol NbC	4,1	S. Franjola[9]
Cu-2,5%vol TiC	4,4	S. Franjola[9]
Cu-2,5%vol Al_2O_3 -2,5% Ti	31,2	Espinoza[14]

Los valores obtenidos de n_{ap} caen dentro del rango de materiales sin dispersoides (entre 3 y 5). A pesar de las observaciones de los polvos a través de MET (microscopio electrónico de transmisión) indican la formación de dispersoides, es probable que se hayan formado en muy poca cantidad, o que el material sea muy propenso a la formación de óxidos, los cuales también muestran las imágenes MET. La aleación ternaria a pesar de tener mejor comportamiento mecánico en las compresiones que la binaria, tiene un comportamiento similar a la aleación binaria, siendo sus n_{ap} muy similares. En comparación con trabajos anteriores, los valores de n_{ap} aumentan respecto al trabajo de Franjola[9], pero no lo suficiente para hablar de reforzamiento por dispersoides, especialmente si se comparan con los resultados de Espinoza[14].

6.2.6. Comparación ensayos de Creep y Ensayo de Creep Escalón.

Los dos ensayos de creep realizados, Creep y Creep escalón, muestran resultados no muy similares pero que no llevan a conclusiones muy distintas. Los resultados se comparan en las tablas 6.19 y 6.20.

Tabla 6.19: Comparación ensayos de Creep CuV.

CuV			
Temperatura K	n_{ap} Creep	n_{ap} Creep Escalón	Diferencia
673	4,22	5,92	140%
773	4,6	6,35	138%

Tabla 6.20: Comparación ensayos de Creep CuV.

CuVAI			
Temperatura K	n_{ap} Creep	n_{ap} Creep escalón	Diferencia
673	2	6,24	312 %
773	3,2	4,7	146 %

Si se toman en cuenta los dos ensayos, en ninguno de los ensayos se obtienen n_{ap} en el rango de materiales endurecidos por dispersoides, por lo que el ensayo de creep escalón no lleva a conclusiones erróneas. La diferencia entre los ensayos era esperable ya que el ensayo de creep escalón, al someter a una sola probeta a todas las cargas del ensayo, la duración del ensayo aumenta considerablemente en comparación con el ensayo de creep. Los procesos de difusión y recristalización actúan por mayor tiempo que para el ensayo de creep, lo que resulta en n_{ap} mayores para los ensayos de creep escalón que para los ensayos de creep normales. La diferencia entre los ensayos esta en el rango entre el 130-140%, excepto para el caso de 673 K de la aleación CuVAI donde hay una diferencia del 300%. Esta diferencia es casi constante entre las dos temperaturas, para el caso del CuV, pero debido a que son pocos los ensayos realizados no se puede hablar de un factor de corrección.

Capítulo 7

Conclusiones

Se fabricaron dos aleaciones base cobre endurecidas por dispersión mediante molienda reactiva de polvos elementales. El material se consolidó por extrusión en caliente para obtener composiciones nominales de Cu-5 %vol VC y Cu-2,5 %vol Al_2O_3 -2,5 % VC. Se estudió el proceso de manufactura, la microestructura de las aleaciones, la texturización que se produce en la molienda de polvos, la resistencia al ablandamiento, la deformación en caliente y su resistencia al creep. También se estudió un ensayo alternativo de creep, comparándolo con el ensayo de creep. De acuerdo a los resultados obtenidos se formulan las siguientes conclusiones:

- Se logró incorporar vanadio y aluminio a la matriz de cobre, pero no en las cantidades requeridas, logrando una composición teórica de Cu-4,3 %vol VC y Cu-1,91 %vol Al_2O_3 -2,5 % VC. La menor cantidad de carburos en la aleación binaria está limitada por la cantidad de carbono ingresado. En la aleación ternaria la menor cantidad de aluminio está limitada por el menor ingreso de aluminio a los polvos de molienda.
- Se lograron tamaños nanométricos de cristalita. Para la aleación CuV se obtuvieron tamaños de 75 nm, luego de 30 h de molienda. Para la aleación CuVAl se obtuvieron tamaños de 60 nm luego de 30 h de molienda, ambos evaluados por TEM.
- La aleación CuV, con tolueno como líquido de molienda, presenta textura en el plano (220) a las 20 horas de molienda. Esta texturización también está presente en la molienda de cobre puro, con tolueno como líquido de molienda. El proceso de laminado que ocurre durante la molienda es el que produce esta texturización.
- La aleación CuVAl, con hexano como líquido de molienda, no presenta textura, lo que si ocurre con la molienda de cobre puro, con hexano como líquido de molienda. El aluminio interfiere o acelera el proceso de texturización producido por el proceso de laminado que ocurre durante la molienda, de tal manera que a las 10 horas de molienda ya no observa texturización del plano (220).
- La aleación CuVAl tienen una mayor resistencia al ablandamiento que la aleación CuV. Las dos aleaciones tienen una resistencia mayor que el cobre puro hasta los 750°C. A temperaturas mayores cae su dureza, aun así la aleación CuVAl es superior al cobre en todo el rango de temperaturas medido.
- Las dos aleaciones tienen mayores esfuerzos $\sigma_{0,1}$ en los ensayos de compresión con una mayor velocidad de deformación, independiente de la temperatura de ensayo. La resistencia a la deformación en caliente disminuye con la temperatura de ensayo.

- La aleación CuVAI tiene una mayor resistencia al ablandamiento, a la compresión y al creep que la aleación CuV. Probablemente por una menor formación de óxidos de vanadio y una dispersión fina de óxidos de aluminio.
- Los exponentes de esfuerzo aparente obtenidos de los ensayos de Creep, indican la formación de dispersoides pero en un muy bajas cantidades, no suficiente para lograr el reforzamiento deseado. La aleación CuVAI a pesar de tener mayor resistencia al ablandamiento y a la deformación que el CuV, obtuvo exponentes de esfuerzo similares a la aleación CuV.
- El ensayo de Creep y el ensayo de Creep escalonado muestran diferencias de hasta un 300 % aproximadamente en los exponentes de esfuerzo. En los ensayos realizados el exponente de esfuerzo aparente es mayor para los ensayos de Creep escalonado que para el ensayo de Creep.

Bibliografía

- [1] R. Palma, A. Sepúlveda, R. Espinoza, Roberto C. Montiglio *Performance of Cu-TiC alloy electrodes developed by reaction milling for electric-resistance welding. Journal of Materials Processing Technology vol. 169*, pp. 62-66 (2005).
- [2] R. Palma, A. Sepúlveda, R. Espinoza, A. Zúñiga, M. Diáñez, J. Criado, M. Sayáguéz. *High temperature mechanical behavior of Cu-Ti-C, Cu-Al and Cu-Ti-Al-C alloys obtained by reaction milling, Materials Science and Engineering A 384 (2004)*, pp. 262-269.
- [3] C. Suryanarayana. *Mechanical Alloying and milling. Progress Materials Science vol. 46 (2001)*, pp. 1-184.
- [4] M. Ashby, D. Jones. *Engineering Materials 1: An Introduction to their Properties and Applications*, Segunda Edición, Editorial BH. Capítulos 17, 18 y 19.
- [5] Gao Haiyan et al. *Effect of Ag on the microstructure and properties of Cu-Fe in situ composites. Scripta Materialia vol. 53 (2005)*, pp. 1105-1109.
- [6] S. Zamorano. *Fluencia lenta de aleaciones en base cobre endurecidas por dispersión, obtenidas por molienda reactiva*. Memoria para optar al título de Ingeniero Civil Mecánico e Ingeniero Civil en Materiales, Universidad de Chile (2006).
- [7] R. Espinoza, R. Palma, A. Sepúlveda, V. Fuenzalida, G. Solórzano, A. Craievich, D. Smith, T. Fujita, M. López. *Microstructural characterization of dispersion-strengthened Cu-Ti-Al alloys obtained by reaction milling, Materials Science and Engineering A (2007)*, pp. 454-455.
- [8] D. Pincheira. *Deformación en caliente de aleaciones de Cu endurecidas por dispersión de TiC y ZrO₂*, Memoria para optar al título de Ingeniero Civil Mecánico, Universidad de Chile (2003).
- [9] S. Franjola. *Molienda reactiva de aleaciones Cu-Nb-C y Cu-Ti-C.*, Memoria para optar al título de Ingeniero Civil Mecánico, Universidad de Chile (2007).
- [10] V. Nardone, J. Tien *Pinning of Dislocations on the departure side of strengthening dispersoids, Scripta Metallurgica, vol 17, Issue 4, (April 1983)*, pp.467-470.
- [11] R. Gonzales. *Comportamiento mecánico a alta temperatura de aleaciones de cobre endurecidas por dispersión*, Tesis para optar al grado de Doctor de Ciencia de la Ingeniería mención Ciencia de los Materiales, Universidad de Chile, 2006.
- [12] J. Rosler, E. Arzt. *A new model-based creep equation for dispersion strengthened materials. Acta metallurgica et Materialia, vol. 38, Issue 4, (April 1990)*, pp.671-683.
- [13] D. Pincheira. *Deformación en caliente de aleaciones de Cu endurecidas por dispersión de TiC y ZrO₂*, Memoria para optar al título de Ingeniero Civil Mecánico, Universidad de Chile (2003).

- [14] R. Espinoza. *Creep behavior of a dispersion-strengthened Cu-Ti-Al alloy obtained by reaction milling*.
- [15] Rösler, R. Joos, E. Arzt, *Metall. Trans. 23A (1992) 1251-1539*.
- [16] F. Figueroa. *Estudio de la Evolución de la Microestructura y Dureza de Aleaciones Cu-Al y Cu-Al-Ti Durante su Fabricación por Molienda Reactiva y Extrusión*, Memoria para optar al título de Ingeniero Civil Mecánico, Universidad de Chile (2008).
- [17] R. Estay. *Estudio de la Evolución de la Microestructura y Dureza de Aleaciones Cu-V Y Cu-V-Al Durante su Fabricación por Molienda Reactiva y Extrusión*, Memoria para optar al título de Ingeniero Civil Mecánico, Universidad de Chile (2008).
- [18] Serguey Maximov. *Análisis calorimétrico y de difracción de rayos x de aleaciones base cobre, obtenidas por aleado mecánico*. Memoria para optar al título de Ingeniero Civil Mecánico, Universidad de Chile. Marzo 2008.
- [19] Z. Zhang, F. Zhou, y E.J. Lavernia. *On the analysis of grain size in bulk nanocrystalline materials via x-ray diffraction*, Metallurgical and Materials Transactions A, 34A, June 2003.
- [20] R. Ressel, M. Hochenhofer, H. Antrekowitsch. *Processing of vanadiferous residues to ferrovanadium*, EPD Congress 2005, TMS (The Minerals, Metals Materials Society) 2005.